

Degradación fotocatalítica de verde de malaquita mediante dióxido de titanio soportado en arcilla

Photocatalytic degradation of malachite green by clay-supported titanium dioxide

Christian David Ladino Moreno: Eliana Trejos Cadavid
Escuela de química, Universidad Tecnológica de Pereira, Pereira, Colombia
cdladino@utp.edu.co eltrejos@utp.edu.co

Resumen— Se evalúa la acción fotocatalítica del TiO_2 , arcilla activada y arcilla impregnada con TiO_2 por medio espectrofotométrico, determinando así los porcentajes de degradación para el colorante verde de malaquita y a partir de esta información se determina el orden de reacción.

Palabras clave— adsorción, arcilla, catalizador, degradación, fotocatalisis, TiO_2 , verde de malaquita.

Abstract— The photocatalytic action of TiO_2 , activated clay and TiO_2 impregnated clay is evaluated by means of spectrophotometric, thus determining the percentages of degradation for the green dye of malachite and from this information the reaction order is determined.

Key Word — adsorption, catalyst, clay, degradation, malachite green, photocatalytic, TiO_2 ,

I. INTRODUCCIÓN

La contaminación del agua se ha convertido en un problema ambiental importante en los últimos años, debido al rápido crecimiento de las industrias en todo el mundo. Los colorantes juegan un papel importante en nuestra vida, la mayoría de estos podría causar varios problemas de salud tales como dermatitis alérgica, irritación de la piel, cáncer y mutación en humanos [1]. La degradación de contaminantes orgánicos altamente tóxicos, es importante en el contexto de la protección del medio ambiente, salud pública y economía social. [2]

El verde de malaquita es un colorante trifenilmetano catiónico que se utiliza ampliamente en diversos campos como parasiticida; y puede controlar las infecciones por protozoos ataques de hongos y algunas otras enfermedades causadas por helmintos [1]. Sin embargo, el uso de verde de malaquita fue muy controvertido debido a los riesgos que supone para las personas que consumen los productos acuáticos contaminados con este colorante [3]. Para controlar este tipo de contaminación actualmente en Colombia está entrando en vigencia el decreto 3930 de 2010 el cual estipula límites de vertimientos permitidos para las industrias generadoras de residuos contaminantes [4], lo que hace indispensable la búsqueda de nuevos tratamientos que sean económicos y eficientes, es aquí donde la fotocatalisis entra a jugar un papel fundamental en la implementación de procesos para la degradación de compuestos.

La fotocatalisis es una técnica ampliamente estudiada la cual emplea generalmente, dióxido de titanio, dispersado en la fase líquida mediante agitación mecánica o inmovilizada sobre una superficie, tal como la pared del reactor, o soportado sobre partículas que forman un lecho catalítico. [5] Investigadores han estado interesados en la modificación de las propiedades electrónicas y ópticas de TiO_2 , extendiendo su foto-respuesta a la luz visible. Diferentes estrategias se han adoptado para mejorar la eficacia fotocatalítica del TiO_2 , incluyendo las modificaciones morfológicas y / o químicas. [6] El dopaje de tierras con catalizadores es un nuevo campo que se está abriendo paso en la degradación de compuestos debido a que la composición de la tierra puede potencializar el efecto del catalizador. Por medio de esta nueva técnica y dopando con TiO_2 se espera lograr una buena remoción de la cantidad de colorante presente en el agua. [7] Los enfoques morfológicos

tratan de controlar el tamaño de partícula y crear una estructura porosa adecuada, evitando la agregación de las partículas que se presenta comúnmente en suspensiones que limita la aplicación potencial de la tecnología fotocatalítica. En este sentido, grandes ofertas están actualmente enfocados en el diseño de los fotocatalizadores mejorados mediante, por ejemplo, el apoyo a nanoestructurados TiO_2 en sólidos porosos, la preparación de películas delgadas sobre sustratos o sintetizar nanoestructurados tridimensionales de titanio. [6]

II. CONTENIDO

2.1 METODOLOGIA.

Este trabajo de grado está basado en otro realizado en el grupo de investigación GIFES, por lo que se procede aplicar la misma metodología. [8]

2.1.1 Recolección de la muestra.

La muestra de tierra se recolectó de un yacimiento de la región de Armenia, Quindío (sendero ecológico de la universidad del Quindío), cuyas coordenadas $4^{\circ}38' 12.88'' \text{ N}$, $74^{\circ} 5' 1.73'' \text{ W}$.

2.1.2 Purificación de la arcilla.

Para eliminar las impurezas de la muestra se siguió un proceso de purificación mediante decantación controlada; se maceró y tamizó la muestra hasta obtener un tamaño de partícula de $425 \mu\text{m}$, posteriormente se sumergieron 50 gramos de la arcilla en 1000mL de agua desionizada dejándose en agitación por 3 días, por decantación se separó la arcilla suspendida de los sólidos insolubles, el proceso se realizó por duplicado.

La suspensión se centrifugó a 3000 rpm en una centrifuga EBA 20 durante 5 min, se eliminó el líquido sobrenadante y se secó la arcilla húmeda a 60°C durante 24 horas para su posterior pulverización.

2.1.3 Activación de la arcilla natural.

La arcilla se colocó a reflujo con una solución de ácido clorhídrico 2N, en una relación de 10 ml de ácido/g de arcilla durante 2 horas, a una temperatura de 90°C y con agitación constante. Posteriormente se lavó el material hasta la eliminación total de cloruros,

(empleando nitrato de plata 0.1M) luego se secó a 60°C por 24 horas. Finalmente se maceró y calcinó la arcilla a 200°C por 2 horas en una mufla NEY modelo 2-1350.

2.1.4 Impregnación de la arcilla natural activada con TiO_2

Se sumergieron 4 g de arcilla activada dentro de 150mL de solución HCl 2N mas TiO_2 en concentración de (5, 10, 15) g TiO_2 /100 g de arcilla, las mezclas se colocaron en agitación y posteriormente fueron sometidas a ultrasonido en un equipo marca VWR international y modelo P250HT por 1 hora respectivamente a temperatura ambiente, ya impregnada la muestra se filtró y se secó a 60°C .

2.1.5 Curva de calibración verde de malaquita.

Se realiza curva de calibración de verde de malaquita empleando soluciones de concentración conocida desde 0 ppm a 10 ppm

2.1.6 Determinación de la concentración máxima de partida para la degradación del verde de malaquita

Se colocó 0.025g de arcilla natural activada y de arcilla natural impregnada con TiO_2 (5, 10,15g TiO_2 /100 g de arcilla) en recipientes de vidrio de 25mL con disolución acuosa de colorante verde de malaquita de concentraciones conocidas (4ppm, 8ppm, 10ppm), para este sistema se hizo pruebas a pH de 6.9, se agitó y se mantuvo en la oscuridad a temperatura ambiente hasta alcanzar el equilibrio para luego leer absorbancias por fotometría UV-Vis en un espectrofotómetro GENESYS 20 a una longitud de onda de 640nm.

2.1.7 Comparación de la degradación de verde de malaquita entre TiO_2 , la arcilla natural activada y la arcilla natural impregnada con TiO_2 en un reactor batch

La operación de remoción del colorante verde de malaquita se realizó en un reactor batch, con 25 ml

de la solución del colorante de la concentración óptima resultante, utilizando TiO_2 , la arcilla natural activada y la arcilla natural impregnada con TiO_2 de forma separada. Cada sistema se dejó en agitación durante 100 min a temperatura ambiente sin luz UV, luego con luz UV y se tomaron muestras cada 20 min hasta que las mediciones en los sistemas fueran constantes, se tomaron alícuotas de 2.5mL, se filtraron y posteriormente se midieron absorbancias por fotometría UV-VIS.

2.1.8 Determinación de la cinética de la reacción para los sistemas empleados.

Se realizó de la misma manera que el numeral anterior solo que se tomaron muestras hasta que la concentración de verde de malaquita fuera constante en los tres sistemas, se midió absorbancias y de determinó el orden de la reacción gráficamente.

III. RESULTADOS.

Se realiza curva de calibración de verde de malaquita desde 0 ppm a 10 ppm a una longitud de onda de 620nm.

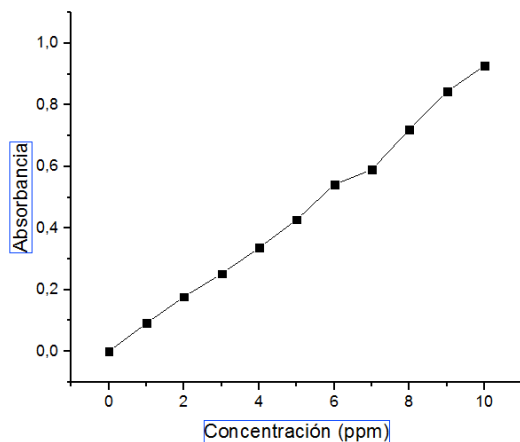


Fig 1. Curva de calibración verde de malaquita

3.1 Determinación de la concentración máxima de partida para la degradación del verde de malaquita.

Se somete a agitación en oscuridad soluciones de verde de malaquita a concentraciones de 4 ppm, 8ppm y 10 ppm con 0.1 g de arcilla impregnada con TiO_2 a concentraciones de 5,

10 y 15 g TiO_2 / 100 g de arcilla. Después de un tiempo de adsorción de 91 minutos los sistemas alcanzaron el equilibrio, en la figura # 2 se muestran las concentraciones en equilibrio para el sistema de 10g TiO_2 / 100g de arcilla con las soluciones de verde de malaquita, la solución de 10ppm tiene la concentración más alta en equilibrio de adsorción respecto a las otras soluciones haciéndola ideal para los siguientes ensayos, la cual permite un intervalo lo suficientemente amplio para apreciar la fotodegradación del colorante.

Se observa también que la arcilla activada presenta una adsorción similar a la impregnada con diferencias relativamente pequeñas en las concentraciones en estado de equilibrio para todos los sistemas, esta diferencia hace que la arcilla impregnada tenga un mejor efecto para la degradación del colorante.

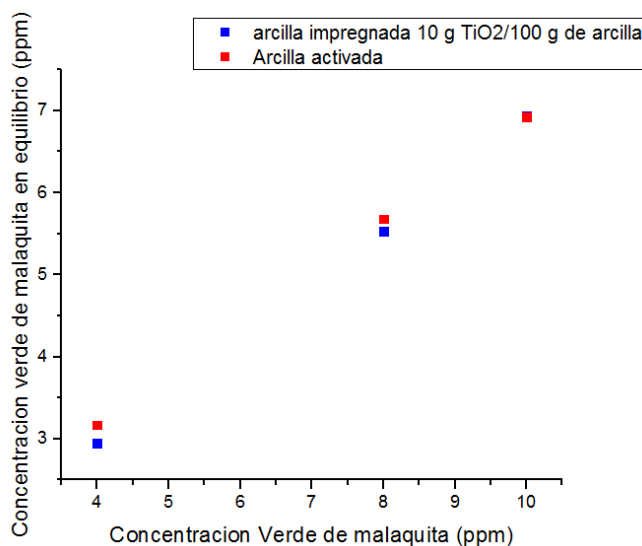


Fig. 2. Relación entre diferentes concentraciones de verde de malaquita y concentración en estado de equilibrio después de un tiempo de adsorción de 91 min entre arcilla impregnada (azul) y arcilla activada (rojo).

Para determinar la concentración máxima de partida, se someten muestras de concentraciones de 10 ppm de verde de malaquita con arcilla impregnada con TiO_2 de 5, 10, 15 g TiO_2 /100g arcilla. Se determinó que la adsorción del colorante con la muestra de 15 g TiO_2 / 100g arcilla es muy alta por lo cual no se generarían mediciones confiables al momento de iniciar un proceso de degradación, el ensayo realizado con 5 g TiO_2 /100g arcilla, presenta una adsorción muy baja con respecto a las otras muestras implicando así altas concentraciones del colorante provocando de esta forma que el proceso de degradación sea más lento y menos eficiente, por último la muestra catalizada con 10 g TiO_2 / 100g arcilla,

muestra una buena adsorción del colorante sin ser excesiva dejando la solución con una concentración moderada de este, permitiendo mediciones más confiables al momento de someter la degradación con luz UV. En la Figura # 3 se muestra los comportamientos para los sistemas.

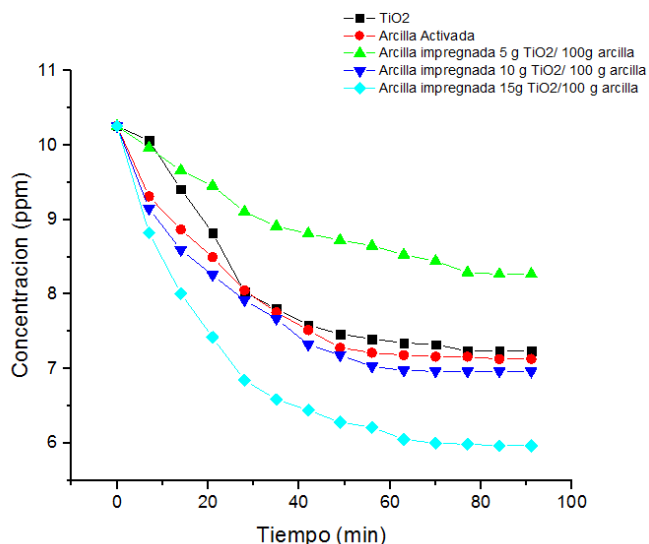


Fig 3. Comparación de adsorción de verde de malaquita con arcilla activa, TiO₂ comercial y arcilla impregnada a diferentes concentraciones

Se inicia comparación de degradación de los sistemas ahora empleando luz ultravioleta para arcilla impregnada, arcilla activada, TiO₂ comercial y el colorante verde de malaquita a una concentración de 10ppm, los comportamientos exhibidos por los sistemas se muestra en la figura # 4.

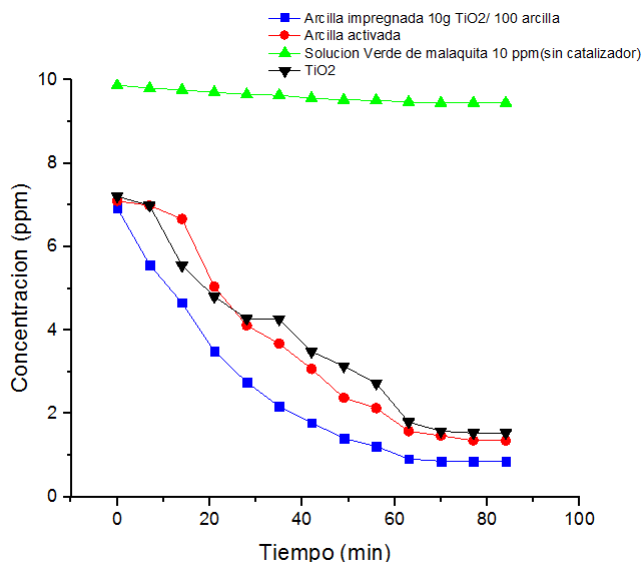


Fig 4. Comparación degradación para los sistemas con luz UV.

Con base a estos resultados después de que las soluciones alcanzan el equilibrio en un tiempo de 91 min, excepto la solución de verde de malaquita de 10 ppm ya que esta no se sometió a proceso de adsorción, se enciende la luz UV generando degradación en todos los sistemas en un tiempo de 87 min para un total de tiempo de adsorción y degradación de 2,91 horas, con el TiO₂ comercial se evidencia una degradación de 84.7 % del colorante, la arcilla activada muestra una degradación del 86.5 %, demostrando así que los catalizadores por si solos generan una buena degradación del verde de malaquita, la solución de 10ppm del colorante no muestra una variación significativa al ser expuesta a luz UV, este resultado es de bastante importancia, ya que comprueba que la arcilla activada genera degradación del colorante al estar bajo luz UV por lo cual la arcilla presenta propiedades que ayudan a la degradación del colorante sin requerir necesariamente un catalizador adicional, por su parte cuando se impregna la arcilla con TiO₂ se mejora la acción catalítica, teniendo para este sistema una degradación del 91.5% del colorante empleado.

Comparando los resultados obtenidos del trabajo de grado de Yudy Vanesa Cardona realizado en junio del 2013 titulado evaluación de la incidencia de TiO₂ soportado en una arcilla natural de tipo anfíbol sobre la fotodegradación del 2-clorofenol, se evidencia una mejora ya que los porcentajes de degradación obtenidos para la degradación de este compuesto utilizando el catalizador TiO₂ degussa es de 79.6% , para la arcilla activada se reportó una degradación de 82.4 % y para el sistema de la arcilla impregnada se logró una degradación de 92.8% en un tiempo total de 5.7 horas aproximadamente , en comparación con los resultados obtenidos para la degradación de Verde de malaquita se muestra una mejora en cuanto la utilización de los catalizadores TiO₂ comercial y la arcilla activada ya que los porcentajes de degradación son mayores, pero para el sistema de arcilla impregnada en la degradación de verde de malaquita el porcentaje de degradación es un poco menor al obtenido en la degradación de 2 clorofenol ya que para este compuesto la degradación fue del 92.8% empleando una arcilla impregnada con 15g TiO₂ /100 g de arcilla mientras que para la degradación de verde de malaquita la concentración de la arcilla impregnada fue de 10g TiO₂ / 100 g de arcilla.

Los tiempos de degradación para el colorante verde de malaquita son mucho menores a los empleados en la degradación del 2-clorofenol puesto que se tiene una degradación en 2.91 horas para una solución 10 ppm

mientras que el 2-clorofenol emplea un tiempo de 5.7 horas para una solución de 50 ppm.

Muestra	% de degradación
TiO ₂ Comercial	84.7
Arcilla Activada	86.5
Arcilla Impregnada	91.5

Tabla 1. Porcentajes de degradación para los tres sistemas.

3.2 Determinación de la cinética

En la figuras 5, 6, 7 se muestra el orden de reacción para los tres sistemas (TiO₂ comercial, arcilla activada y arcilla impregnada) presentando un r² próximo a 1, indicando que el orden de reacción para el verde de malaquita es de primer orden para todos los sistemas.

La constante k de velocidad con respecto al cambio en la concentración de los sistemas es mayor para la arcilla impregnada k=0,0273, mientras que para las soluciones de TiO₂ Comercial k=0,0204 y para la arcilla activada con un valor de k=0,0231 esto se debe a que este sistema tiene una mayor velocidad de degradación frente a los otros dos sistemas.

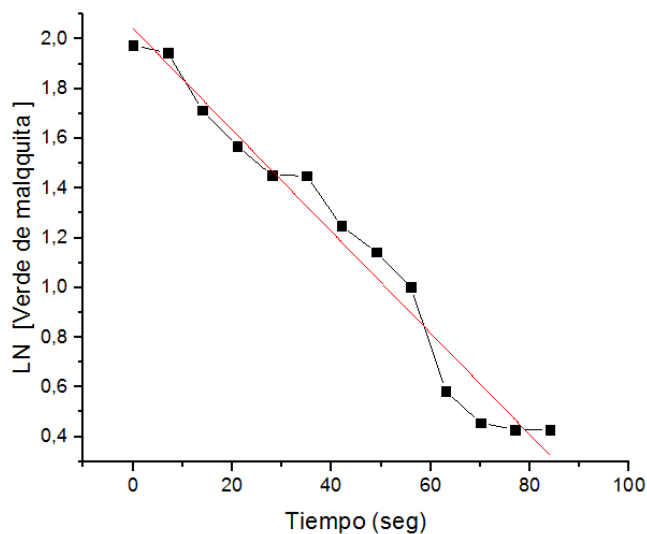


Fig 5. Orden de reacción para TiO₂ y luz UV.

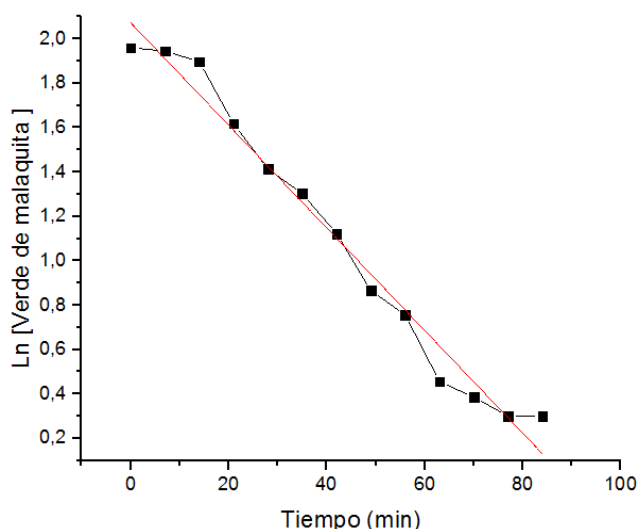


Fig 6. Orden de reacción para la arcilla activada y luz UV.

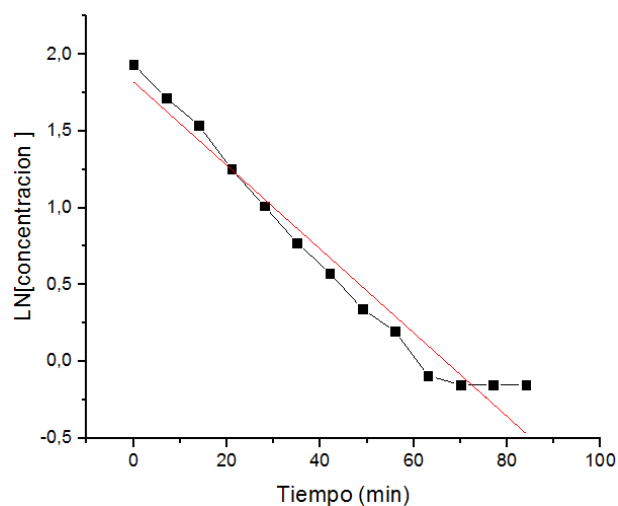


Fig 7.orden de reacción para la arcilla impregnada y luz UV.

En los anexos I, II, y III se presentan los gráficos correspondientes a $[VM]$, $\ln [VM]$, $1/[VM]$, $1/[VM]^2$ mediante los cuales fue hallado el orden de reacción, y en el anexo IV se muestran las variables halladas para cada uno de los tres sistemas.

IV. CONCLUSIONES

La fotocatalisis heterogénea con TiO₂ soportado en Arcilla muestra que es una técnica útil para la degradación de contaminantes en el agua superando el 90% de degradación del compuesto.

La degradación con el TiO₂ muestra un porcentaje de degradación del 84.7%, la arcilla activada del 86.5% y la arcilla impregnada con TiO₂ degradó el 91.5 % en un tiempo de 2.9 horas siendo esta la degradación más eficiente que se logró, demostrando así que el tener el catalizador sobre un soporte este presenta mejor acción catalítica.

Por medio gráfico se determinó el orden de reacción de degradación para los tres sistemas el cual fue de orden uno. Mediante la pendiente de la gráfica se calculó la constante de velocidad para cada uno de ellos obteniendo una k más alto para la arcilla impregnada con un valor de 0.0273 por lo que la velocidad del cambio de la concentración para este sistema se da de manera más significativa.

Se demuestra que los contaminantes en este caso verde de malaquita sometido a un factor como luz UV por si solo no se degrada, requiere de un soporte para este caso una arcilla y un catalizador para obtener una buena degradación, de esta manera también se pudo observar que la arcilla por si sola presenta propiedades que ayudan a la eliminación del colorante.

REFERENCIAS

[1] Sharma, S; Metha, S.K; Kansal, S.K. 2016; N doped ZnO/C- dots nanoflowers as visible light driven photocatalyst for the degradation of malachite green dye in aqueous phase, journal of Alloys and Compounds. Vol. 699. Page 323.

[2]. Kulsi, C; Ghosh, A; Mondal, A; Kargupta, K, Ganguly, S; Banerjee, D. 2017; Remarkable photo-catalytic degradation

of malachite green by nickel doped bismuth selenide under visible light irradiation, Applied Surface Science. Vol. 392. Page 541.

[3] Rong,X; Qui, F; Qin,J; Yan,J; Zhao,H; Yang, D.2013; Removal of malachite Green from the contaminated water using a water- soluble melamine/ maleic anhydride sorbent. Journal of Industrial and Engineering Chemistry. Vol. 20. Page 3810.

[4] Ministry of Environment, V.y.D.T., Decree number 3930. 2010; Republic of Colombia.

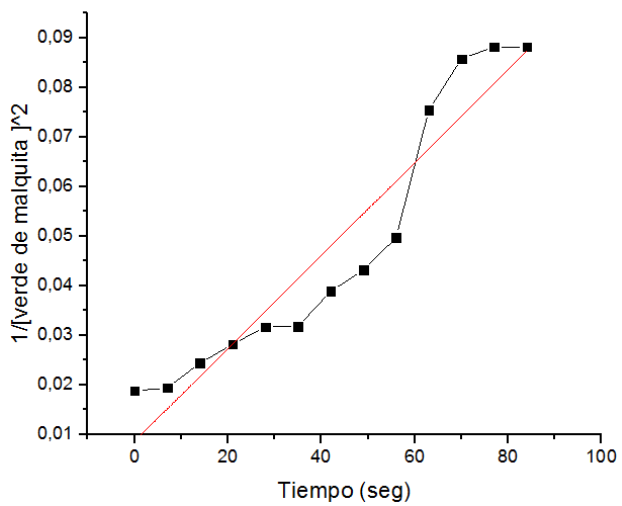
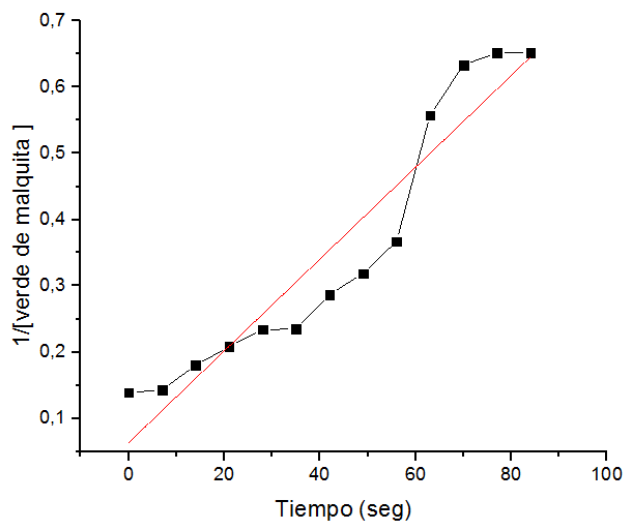
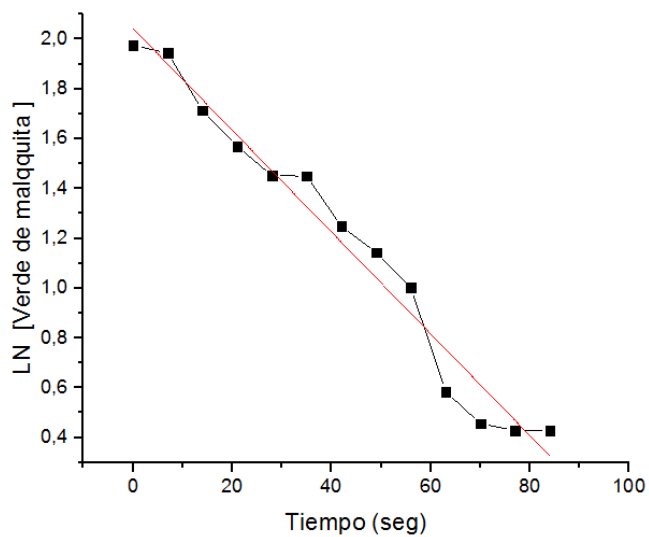
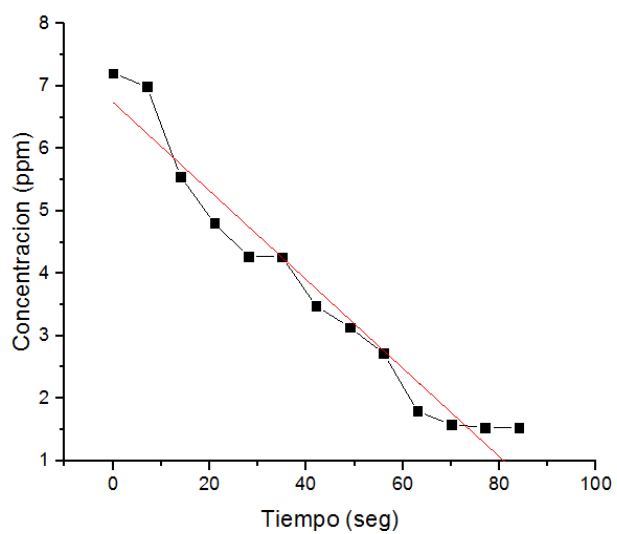
[5] Chiou, M.S. 2003; Behavior of reactive dye adsorption in aqueous solution on chemical crosslinked chitosan beads, Chemosphere. Vol 50. Page 1095

[6] Sandoval,A; Hernandez, C; Klimova, T. 2016; Titanate nanotubes for removal of methylene blue dye by combined adsorption and photocatalysis, Catalysis Today. Vol. 282. Page 141.

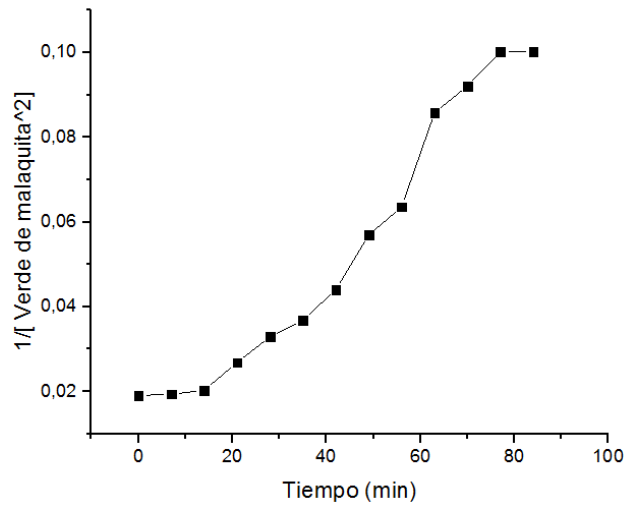
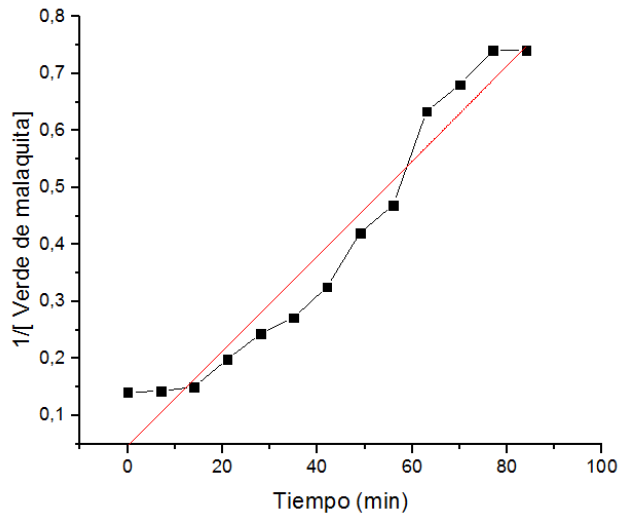
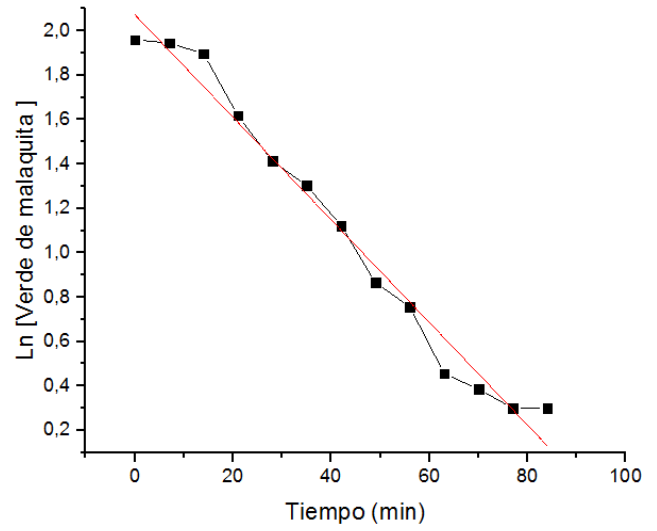
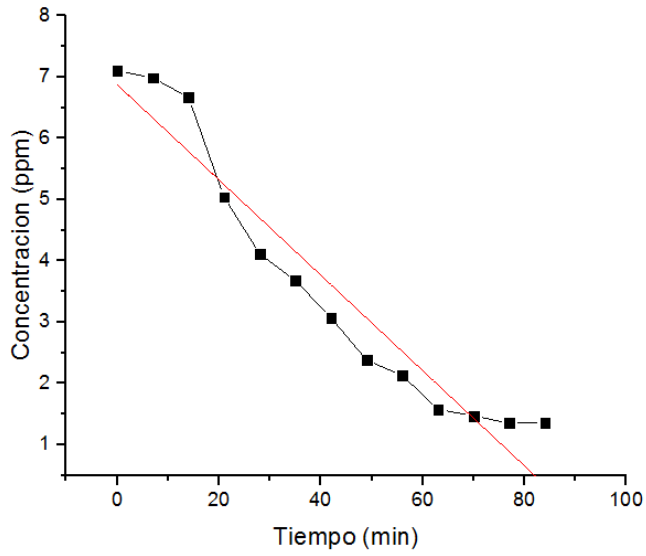
[7] Chiou, M.S.; Lij, H.Y. 2003; The equilibrium and kinetic modeling of reactive dye adsorption on crosslinked chitosan beads; Hazard. Mater. Ed. 93. Page 233.

[8] Cardona, Y.D. 2013; Evaluation of the incidence of TiO₂ supported on a natural amphibole clay on the photodegradation of 2-chlorophenol; Technological University of Pereira. Page 14.

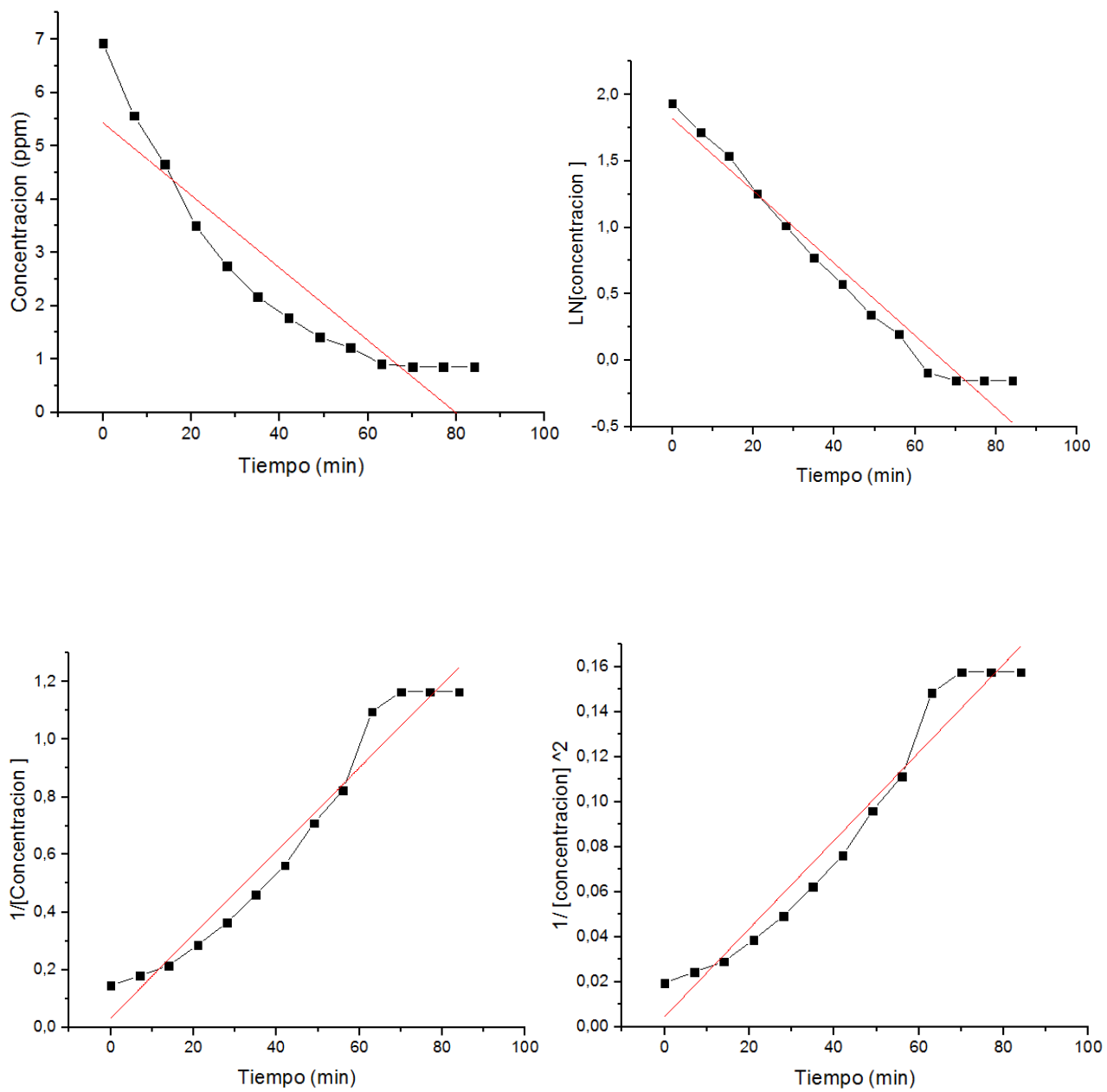
ANEXOS



Anexo 1. Modelo cinética química de reacción de degradación verde de malaquita utilizando TiO₂ comercial y luz UV.



Anexo 2. Modelo cinética química de reacción de degradación verde de malaquita utilizando arcilla activada y luz UV.



Anexo 3. Modelo cinética química de reacción de degradación verde de malaquita utilizando arcilla impregnada y luz UV.

Variable estadística		Coeficiente de correlación	R ² (%)	Ecuación de línea de tendencia	K
Muestra					
TiO₂ Comercial	Orden 0	-0.97599	0.9526	[A] =6,7404-0,071t	-0,071
	Orden 1	-0.98474	0.9697	Ln[A] =2,043-0,0204t	-0,0204
	Orden 2	0.9513	0.905	1/[A]=0,0069t + 0,0632	0,0069
	Orden 3	0.9513	0.905	1/[A]2 =0,0009t + 0,0086	0,0009
Arcilla Activada	Orden 0	-0.96348	0.9283	[A] =6,8755-0,0778t	-0,0778
	Orden 1	-0.98928	0.9797	Ln[A] =2,0727-0,0231t	-0,0231
	Orden 2	0.97352	0.9477	1/[A]=0,0083t + 0,0469	0,0083
	Orden 3	0.97352	0.9477	1/[A]2 =0,0011t + 0,0064	0,0011
Arcilla impregnada	Orden 0	-0.92109	0.8484	[A] =5,434-0,0681t	-0,0681
	Orden 1	-0.98244	0.9652	Ln[A] =1,8218-0,0273t	-0,0273
	Orden 2	0.97896	0.9584	1/[A]=0,0145t + 0,0328	0,0145
	Orden 3	0.97896	0.9584	1/[A]2 =0,002t + 0,0044	0,002

Anexo 4. Datos estadísticos de las gráficas de orden de reacción cero, uno, dos y tres de cada uno de los sistemas utilizados para realizar la degradación del verde de malaquita.