

EVALUACIÓN EXPERIMENTAL DE LA DEGRADACIÓN FOTOCATALÍTICA DEL COLORANTE CIBACRON NAVY H-2G EMPLEANDO NANOPARTÍCULAS INDUSTRIALES DE TiO₂

Elizabeth Deza Martí^a, Ana Osorio Anaya^a, Joaquín J. Manrique Fajardo^a

RESUMEN

En el presente trabajo se evaluó experimentalmente la degradación del colorante azul, Cibacron Navy-H2G a través de la acción fotocatalítica de nanopartículas industriales de TiO₂ de la empresa española Avanzare. Las nanopartículas corresponden a la fase anatasa caracterizada por DR-X, tienen un tamaño aproximado de 26,6 nm, medidos con TEM y 20,4 nm, medidos con DLS. La degradación fotocatalítica se evaluó en función a la masa del fotocatalizador desde 0,1 g hasta 1,0 g; a la concentración del colorante desde 20 ppm hasta 100 ppm; y a pH desde 2 hasta 10. El tiempo de degradación fotocatalítica del colorante se monitoreo con espectrofotometría UV-Visible. Los mejores resultados del proceso se obtuvieron con una masa de 0,6 g de nanopartículas de TiO₂, concentración de colorante de 20 ppm y a un pH de 4.

Palabras clave: degradación fotocatalítica, nanopartículas de TiO₂, Cibacron Navy H-2G

EXPERIMENTAL EVALUATION OF THE DYE PHOTOCATALYTIC DEGRADATION CIBACRON NAVY H-2G USING INDUSTRIAL NANOPARTICLES OF TiO₂

ABSTRACT

In the present work the degradation of the blue dye, Navy H-2G cibacron was evaluated experimentally through the photocatalytic action of TiO₂ industrial nanoparticles of the Spanish company Avanzare. The nanoparticles correspond to the anatase phase characterized by DR-X, have an approximate size of 26.6 nm measured with TEM and 20.4 nm measured with DLS. The photocatalytic degradation was evaluated as a function of various masses of the photocatalyst from 0.1g to 1.0g; Depending on the concentration of the dye from 20 ppm to 100 ppm; And depending on the pH from 2 to 10.5. The time of photocatalytic degradation of the dye was monitored by UV-Visible spectrophotometry. The optimal results

^a Laboratorio de Nanotecnología e Innovación Tecnológica, Facultad de Química e Ingeniería Química, Universidad Nacional Mayor de San Marcos. Calle Germán Amezaga 375, Lima, Perú, lizdeza@yahoo.com.

of the process were observed with a mass of 0.6 g of nanoparticles of TiO_2 , concentration of dye of 20 ppm and at a pH of 4.

Key words: photocatalytic degradation, TiO_2 nanoparticles, Cibacron Navy H-2G

INTRODUCCIÓN

El colorante azul, Cibacron Navy H-2G, forma parte de la gama de colorantes reactivos utilizados en la industria textil. Se calcula que aproximadamente, entre el 1% a 15% del colorante se pierde durante los procesos de teñido y estos se liberan en las aguas residuales¹⁻³, generando contaminación ambiental debido a los grupos azo, al dibromopropionil, monoclorotriazina, entre otros, tal como se muestra en la figura 1.

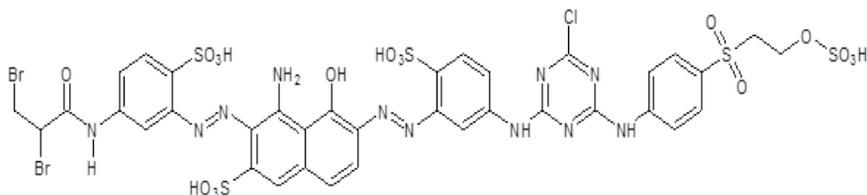
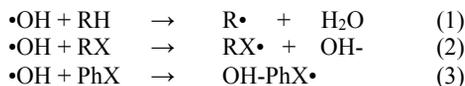


Figura 1. Estructura química del colorante Cibacron Navy H-2G.

Existen diversos métodos de descontaminación de aguas, para aplicar algún método de tratamiento se debe tener en cuenta, principalmente, la naturaleza y las propiedades fisicoquímicas de las aguas o efluentes a tratar⁴. Las aguas contaminadas, generalmente, pueden ser tratadas eficientemente mediante métodos biológicos, adsorción con carbón activado u otros adsorbentes, tratamientos químicos convencionales (oxidación térmica, cloración, ozonización, uso de oxidantes fuertes como el permanganato de potasio, entre otros.). En algunos casos, estos procedimientos resultan inadecuados, pues no logran alcanzar el grado de descontaminación final requerido por ley, es por eso que se recurre al uso de procesos o tecnologías avanzados de oxidación (PAOs, TAOs). Los PAOs se basan en procesos fisicoquímicos que pueden degradar la estructura química de los contaminantes orgánicos, generando principalmente el radical hidroxilo ($\text{HO}\cdot$) el cual es muy efectivo para oxidar compuestos orgánicos. Este radical puede ser generado por medios fotoquímicos (incluida la luz solar) o por otras formas de energía. Algunos PAOs, como la fotocatálisis heterogénea, la radiólisis y otras técnicas avanzadas, pueden transformar a contaminantes poco susceptibles a la oxidación, como iones metálicos y compuestos halogenados.

Los contaminantes orgánicos (representados por RH, RX y PhX) pueden ser oxidados por el radical hidroxilo, de acuerdo con tres mecanismos básicos: abstracción de hidrógeno, transferencia electrónica y adición electrofílica, conforme a las ecuaciones (1-3), respectivamente.



El radical hidroxilo $\text{HO}\bullet$ posee propiedades que le permiten atacar a los compuestos orgánicos y reaccionar 10^6 - 10^{12} veces más rápido que algunos oxidantes alternativos como el O_3 . Después del flúor, el $\text{HO}\bullet$ es el oxidante más enérgico, presenta mayor velocidad de degradación con respecto al ozono (O_3)⁵, tal como se muestra en la siguiente tabla.

Tabla 1. Comparación de la velocidad de reacción entre el radical $\text{HO}\bullet$ y el O_3

Compuesto orgánico	Velocidad de reacción ($\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$)	
	$\text{HO}\bullet$	O_3
Alquenos clorados	$10^9 - 10^{11}$	$10^{-1} - 10^3$
Fenoles	$10^9 - 10^{10}$	10^3
Aromáticos	$10^8 - 10^{10}$	$1 - 10^2$
Cetonas	$10^9 - 10^{10}$	1
Alcoholes	$10^8 - 10^9$	$10^{-2} - 1$
Alcanos	$10^6 - 10^9$	10^{-2}

Fuente: García Ortiz, J. (2013)⁵

La fotocatalisis es un proceso que se basa en la absorción directa o indirecta de energía radiante (visible o UV) por un sólido (el fotocatalizador heterogéneo, que normalmente es un semiconductor de banda prohibida ancha).

Los fotocatalizadores más investigados hasta el momento son los óxidos metálicos semiconductores de banda ancha y, particularmente, el dióxido de titanio (TiO_2), el cual presenta una elevada estabilidad química que lo hace apto para trabajar en un amplio rango de pH, al mismo tiempo que es capaz de producir transiciones electrónicas por absorción de la luz en el ultravioleta cercano (UV-A).

El proceso de fotocatalisis heterogénea degrada exitosamente contaminantes presentes en diversos tipos de efluentes⁶⁻¹¹ y constituye uno de los métodos existentes, los que se reportan en la tabla 2.

Tabla 2. Procesos de oxidación avanzados (PAOs)

Procesos no fotoquímicos	Procesos fotoquímicos
Ozonización alcalina (O_3/OH^-)	Fotólisis UV de vacío
Ozonización con H_2O_2 (O_3/H_2O_2)	UV/ H_2O_2
Procesos fenton (Fe^{+2}/H_2O_2)	UV/ O_3
Oxidación electroquímica	Foto-fenton
Radiólisis γ	UV/ peryodato
Plasma no térmico	Fotocatálisis heterogénea
Ultrasonido	
Ferrioxalato y otros complejos Fe(III)	

Fuente: Doménech X., Jardim W., Litter M. (2001)⁴

En el presente trabajo, se evalúa la eficiencia fotocatalítica de nanopartículas de TiO_2 de estructura anatasa del sistema tetragonal registrada en la figura 2, se considera que su estudio es un tema emergente de las nuevas tecnologías¹²⁻¹⁴.

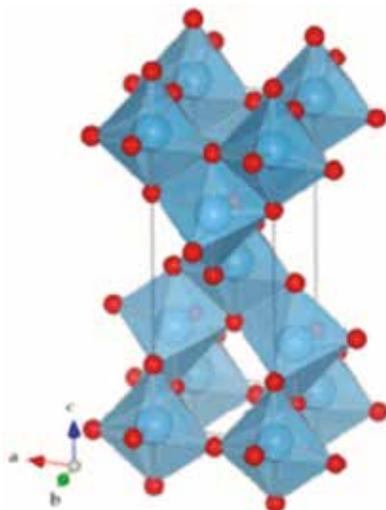


Figura 2. Estructura cristalina de la Anatasa, Sistema tetragonal
($a = b = 3,78 \text{ \AA}$; $c = 9,51 \text{ \AA}$)

PARTE EXPERIMENTAL

Caracterización de la fase cristalina de las NPs- TiO_2 por difracción de rayos X

Las fases cristalinas de las nanopartículas de TiO_2 fueron identificadas por difracción de rayos-X (DR-X) empleando el difractor XPERT-PRO modelo X'Pert MPD, de la marca PANalytical, usando una fuente de $CuK\alpha$ medio de $\lambda = 1.54069 \text{ \AA}$. El rango de la medida fue realizado en 5 a 80° (2θ) con un paso de $0,03$ grados y un tiempo de 50 segundos por paso, con un tiempo aproximado de 16 minutos a temperatura ambiente. La caracterización

fue realizada en el Centro de Apoyo a la Investigación (CAI) de Difracción de Rayos X de la Universidad Complutense de Madrid.

Medición del tamaño de nanopartículas de TiO_2 por TEM y DLS

La distribución del tamaño de partícula se caracterizó por microscopía electrónica de transmisión (TEM) con el equipo JEOL, modelo JEM-2100HT. Todas las mediciones TEM se realizaron con una suspensión de 100 mg/L para cada medición, 1 mL de la solución coloidal se colocó sobre una rejilla de cobre recubierta de carbono y se dejaron secar durante 5 minutos. La medición se realizó en el Centro Nacional de Microscopía Electrónica de la Universidad Complutense de Madrid.

Respecto al método de la dinámica de dispersión de luz (DLS), es una técnica fisicoquímica empleada para la determinación de la distribución de tamaños de partículas en suspensión, el equipo utilizado es el Nicomp N3000, la medición se realizó en el Laboratorio de Nanotecnología e Innovación Tecnológica de la Facultad de Química e Ingeniería Química de la Universidad Nacional Mayor de San Marcos.

Metodología experimental de la degradación del colorante por fotocatalisis

Se emplearon diferentes pesos de nanopartículas de TiO_2 (NPs- TiO_2) en polvo, según referencia de la tabla 3.

Tabla 3. Masas de fotocatalizador empleadas en la parte experimental

NPs- TiO_2	M1	M2	M3	M4	M5	M6	M7
Masa (g)	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5	0,6	1,0

Las NPs- TiO_2 o fotocatalizador se colocó dentro de un reactor conteniendo 1L de solución 20ppm del colorante azul Cibacron Navy-H2G e irradiados con luz UV de una lámpara de mercurio de 250 W marca Tungram, con burbujeo de oxígeno con agitación constante y a temperatura ambiente hasta la observación de la decoloración, el sistema de trabajo se aprecia en la figura 3.

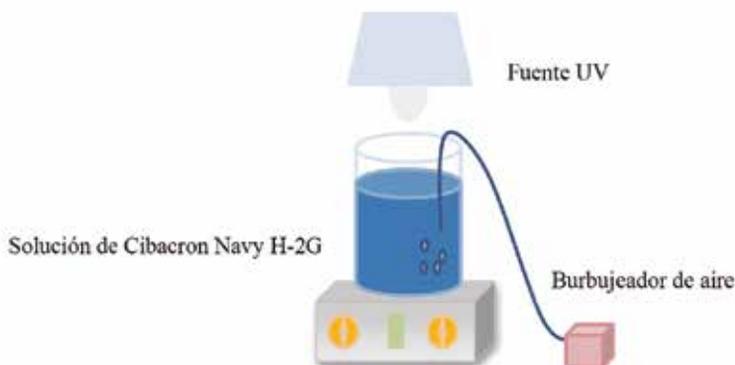


Figura 3. Reactor empleado en el desarrollo experimental de la fotocatalisis

Una vez evaluada la eficiencia del sistema en función al peso de las NPs-TiO₂, se tomó como variable la concentración del colorante según se especifica en la tabla 4.

Tabla 4. Concentraciones del colorante azul empleadas en el desarrollo experimental

Colorante	C1	C2	C3	C4	C5
Concentración (ppm)	20	40	60	80	100

Luego de evaluar los resultados en función a la concentración de la solución del colorante azul Cibacron Navy H-2G, se evaluó la acción fotocatalítica en función al pH de valores: 2, 4, 6, 8 y 10.

Monitoreo de la degradación fotocatalítica con mediciones en el rango de UV-Visible.

Las mediciones de la degradación fotocatalítica del colorante se realizó en el equipo espectrofotómetro PG INSTRUMENTS modelo T80+, las mediciones se realizaron cada 10 minutos hasta la observación de la decoloración completa del colorante azul.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En la figura 4 se observa el difractograma de las nanopartículas de TiO₂ Avanzare, se muestran claramente las líneas de difracción en los ángulos $2\theta = 25^\circ, 48^\circ, 54^\circ, 55^\circ, 62^\circ, 71^\circ$ y 75° , característicos de la fase anatasa (tetragonal) del óxido de titanio, y también los ángulos pertenecientes a la fase rutilo en los ángulos $2\theta = 27^\circ, 36^\circ, 41^\circ, 44^\circ$ y 57° que se encuentran en menor porcentaje. Se comprueba que las dos fases están presentes, en un porcentaje de 85% y 15% registrado en la tabla 5.

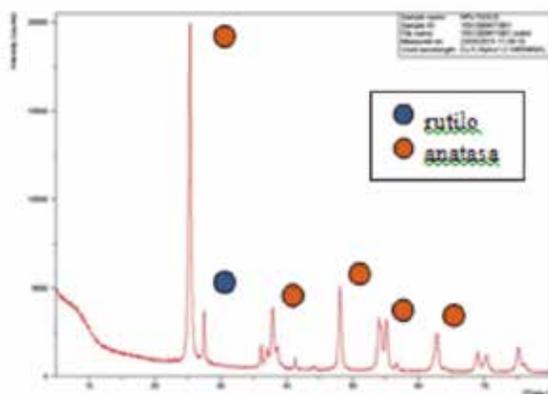


Figura 4. Difractograma de las nanopartículas de TiO₂ Avanzare

La anatasa como el rutilo presentan el mismo sistema cristalino, la diferencia entre la anatasa y el rutilo radica en el parámetro c de sus celdas, siendo el de la anatasa tres veces mayor que la del rutilo.

Tabla 5. Composición porcentual de las NPs- TiO₂ medido con el difractor XPERT-PRO

Código de referencia	Nombre de mineral	Fórmula química	Semicuantificación (%)
PDF 00-021-1272	Anatasa	TiO ₂	85
PDF 00-021-1276	Rutilo	TiO ₂	15

Con respecto a la medición del tamaño de las nanopartículas de TiO₂ se realizó directamente de las microfotografías del TEM, midiendo las partículas con la escala de la resolución y se analizó alrededor de 80 nanopartículas para su evaluación estadística.

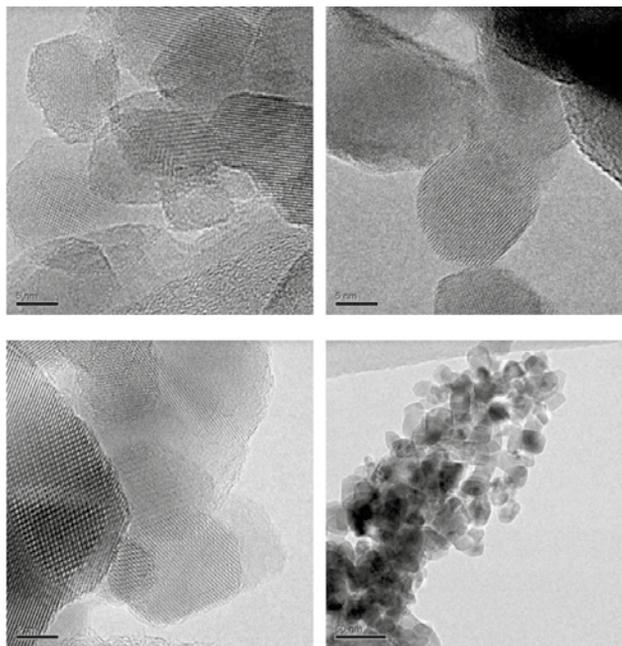


Figura 5. Medición del tamaño por distribución de NPs de TiO₂ de la empresa Avanzare.

TEM (microscopio electrónico de transmisión)	Tamaño de partícula (nm)
TiO ₂ Avanzare	26,64 ± 6,23

Por otro lado, las mediciones realizadas por DLS indican que las nanopartículas de TiO₂ presentan en cuanto a la intensidad de tamaño de partículas dos distribuciones en promedio de 21,2 nm y 250,5 nm, tal como se aprecia en la figura 6 (a). En cuanto a la distribución del volumen se presenta igualmente dos distribuciones a 20,4 nm y la otra de 239 nm registradas en la figura 6 (b). Respecto a la distribución del número de partículas se observa monodispersidad en 20,1 nm correspondiente al tamaño hidrodinámico de las nanopartículas de TiO₂ apreciadas en la figura 6 (c).

De acuerdo a las mediciones realizadas, se puede concluir que existe un mínimo de partículas correspondientes al tamaño entre 250,5 nm y 239 nm que representan un porcentaje de 0,5% en tanto que las nanopartículas de tamaños entre 20,4 nm y 20,1 nm representan el 99,5%.

Con los resultados obtenidos se puede apreciar que las partículas son monodispersas en un alto porcentaje.

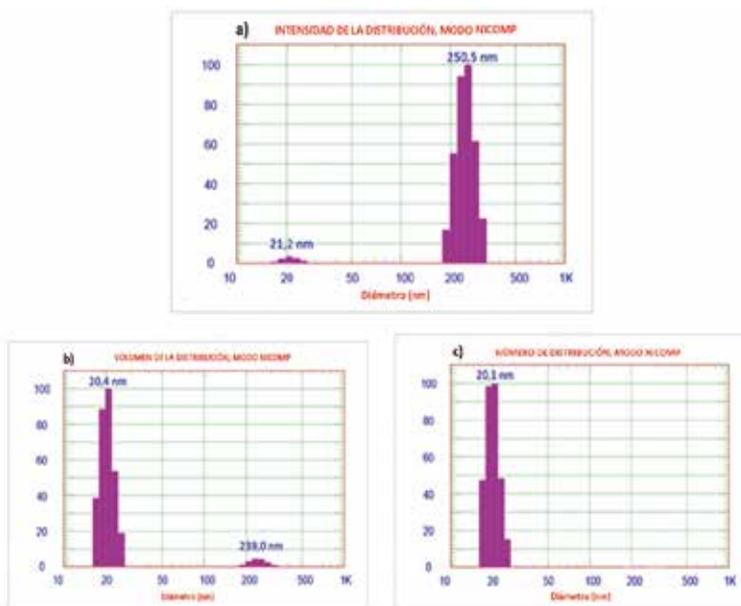


Figura 6. Determinación de la dispersión de nanopartículas: (a) intensidad, (b) volumen y (c) número de nanopartículas de TiO₂ Avanzare.

La fotodegradación, empleando sólo radiación UV, es casi nula en ausencia del catalizador, como se puede apreciar en la figura 7.

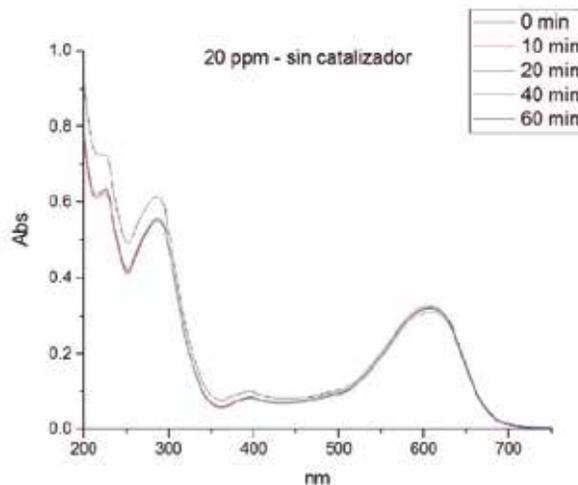


Figura 7. Espectro de absorción UV-Visible del colorante Cibacron Navy H-2G de concentración 20 ppm sin empleo de fotocatalizador.

Al evaluar la influencia del peso del fotocatalizador se obtiene mayor velocidad de degradación al utilizar 0,6 g de TiO_2 con una decoloración a los 10 minutos y a la desaparición de las bandas presentes en el rango ultravioleta a los 30 minutos como se aprecia en la figura 8.

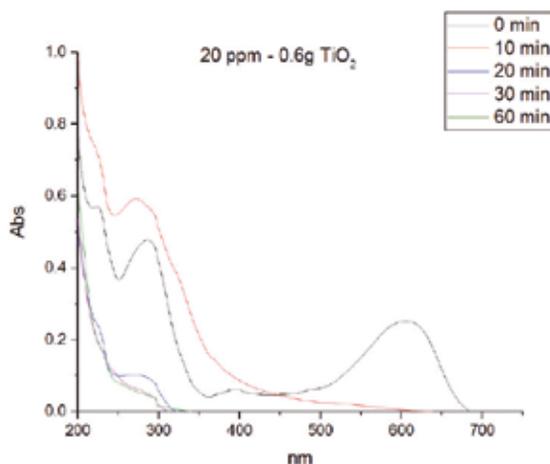


Figura 8. Espectro de absorción UV-Visible del colorante Cibacron Navy H-2G de concentración 20 ppm en presencia de 0,6 g de fotocatalizador.

En la figura 9 se observa que a medida que se aumenta la concentración de colorante el tiempo de decoloración aumenta a los 130 minutos y las bandas que se encuentran en la región ultravioleta se degradan lentamente por lo que se requiere más de 3 horas para degradarse completamente.

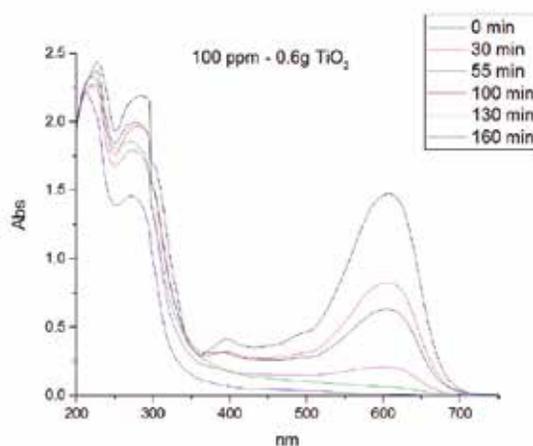


Figura 9. Espectro de absorción UV-Visible de 100 ppm de colorante Cibacron Navy H-2G con 0,6 g nanopartículas de TiO₂ Avanzare.

La última evaluación experimental fue en función al pH, comprobándose que a medida que disminuye el pH, la degradación fotocatalítica aumenta, lo contrario sucede a pH básico, se determinó que la velocidad de degradación aumenta a pH 4, se observó que a los 20 minutos la solución estaba decolorada y los componentes cuyas bandas de absorción están en el rango ultravioleta se degradaron en 40 minutos, tal como se observa en la figura 10.

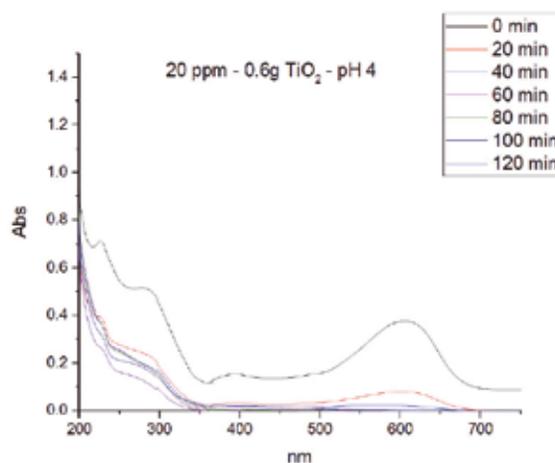


Figura 10. Espectro de absorción UV-Visible de 20 ppm de colorante Cibacron Navy H-2G con 0,6 g nanopartículas de TiO₂ Avanzare a pH 4.

En la figura 11 se observa que a pH básico la velocidad de degradación disminuye observándose la decoloración a los 100 minutos y a los 120 minutos la desaparición de las bandas del rango del ultravioleta.

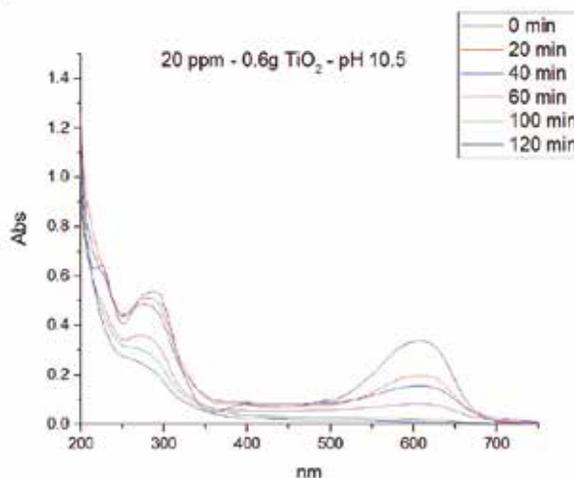


Figura 11. Espectro de absorción UV-Visible de 20 ppm de colorante Cibacron Navy H-2G con 0,6 g nanopartículas de TiO_2 Avanzare a pH 10,5.

En las figuras 8, 9, 10 y 11 se observa que es mayor la velocidad de decoloración, debido principalmente a la ruptura de los enlaces azo, pero los grupos aromáticos que absorben en la región del UV, toman mayor tiempo en degradarse.

Las bandas que se encuentran a 208 y 286 nm corresponden a la presencia de anillos bencénicos en la molécula del colorante Cibacron Navy H-2G. Estas bandas desaparecen más rápidamente a pH ácido como se observa en la figura 10.

Como se sabe, al inicio de la reacción de fotocatalisis ocurre la adsorción del colorante en la superficie del TiO_2 . La cantidad de colorante adsorbido es mayor en medio ácido, esto se puede atribuir a la influencia del pH de la solución tanto en la superficie del TiO_2 como en el grado de ionización de la molécula orgánica del colorante. En general se puede correlacionar la disminución del pH con el aumento de la cantidad de TiOH_2^+ el cual es responsable de la adsorción del colorante en la superficie del fotocatalizador¹⁵. Uno de los mecanismos propuestos, que describen cómo se degradan los compuestos orgánicos, indica que los huecos fotogenerados (h_{bv}^+) oxidan directamente a los compuestos adsorbidos en la superficie del semiconductor¹⁶. A pH ácido se favorece la formación de huecos¹⁷, y estos huecos en la superficie del TiO_2 provocan la fijación de la molécula del colorante, ello explica que la degradación en el rango UV ocurra en menor tiempo a pH ácido. Los anillos aromáticos que absorben en el UV se fijan a la superficie mediante un ataque electrofílico como se observa en las figuras 12 y 13.

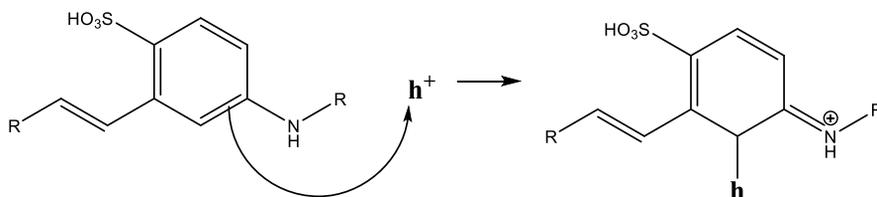


Figura 12. Fijación del anillo aromático sobre la superficie del TiO_2 . Ataque electrofílico sobre los huecos fotogenerados (h^+_{bv})

La etapa subsiguiente podría ser la ruptura de la estructura cíclica resultante (no aromática) debido a la acción de los radicales $\bullet\text{OH}$ sobre el enlace señalado, perdiéndose irreversiblemente los anillos aromáticos que dan origen las bandas del UV.

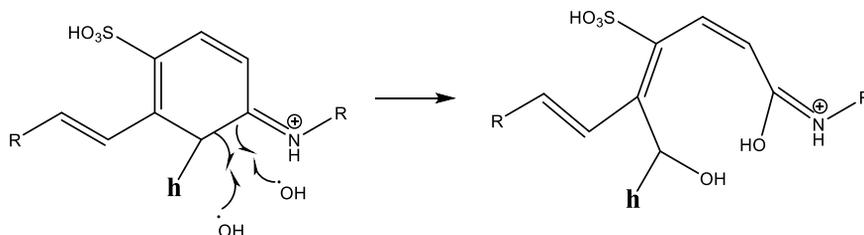
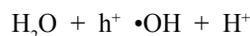


Figura 13. Ruptura del anillo aromático por acción de radicales $\bullet\text{OH}$

Por otro lado, los radicales $\bullet\text{OH}$ se obtienen debido a que los huecos oxidan el agua adsorbida según la siguiente ecuación:



En general, se supone que en solución alcalina es más fácil generar radicales $\bullet\text{OH}$ oxidando los iones hidróxido de mayor disponibilidad en la superficie del TiO_2 , mejorando la eficiencia del proceso, pero se debe notar que en solución alcalina hay una repulsión coulombica entre la superficie negativa del fotocatalizador y los aniones hidróxido. Este hecho puede retrasar la formación del $\bullet\text{OH}$ y así disminuir la actividad fotocatalítica, como se ve en los resultados de la figura 11. Se presume que los productos finales de la degradación, además de CO_2 , H_2O , podría contener aniones¹⁸ como NO_3^- , SO_4^{2-} , entre otros, menos dañinos al ambiente que los grupos orgánicos del colorante.

CONCLUSIONES

A través de la evaluación experimental de la degradación fotocatalítica del colorante textil azul, Cibacron Navy H-2G empleando como fotocatalizadores nanopartículas de TiO_2 de la fase anatasa, con un tamaño promedio de 24 nm, medidos por TEM, y con controles de UV-Visible en función al tiempo de la decoloración y degradación del colorante se determina que los parámetros que aumentan la velocidad del proceso corresponde a 0,6 g de nanopartículas de TiO_2 , 20 ppm de colorante y pH 4.

AGRADECIMIENTO

Agradecemos a INNOVATE PERÚ, CONVENIO N° 134-FINCYT-IA-2013. Los ensayos fueron realizados en los laboratorios de Nanotecnología en Innovación Tecnológica (LabNanoInTec-FQIQ-UNMSM) y en el Laboratorio de Catálisis y Medio Ambiente de la Facultad de Química e Ingeniería Química de la Universidad Nacional Mayor de San Marcos.

BIBLIOGRAFÍA

1. Rani B, Kumar V, Singh J, Bisht S, Teotia P, Sharma S, Kela R. Bioremediation of dyes by fungi isolated from contaminated dye effluent sites for bio-usability. *Braz J Microbiol.* 2014; 45(3):1055-63.
2. Dutta AK, Maji SK, Adhikary B. $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ nanoparticles: An easily recoverable effective photo-catalyst for the degradation of rose bengal and methylene blue dyes in the wastewater treatment plant. *Mater Res Bull.* 2013; 49: 28-34.
3. Predescu A, Nicolae A. Adsorption Of Zn, Cu And Cd From Waste Waters By Means Of Maghemite Nanoparticles. *UPB Sci Bull. Series B: Chemistry and Materials Science.* 2012; 74: 255-264.
4. Peral J, Domenech X, Ollis DF. Heterogeneous Photocatalysis for Purification, Decontamination and Deodorization of Air. *J Chem Technol Biotechnol.* 70; 1997: 117-140.
5. García Ortiz J. Depuración de aguas contaminadas con plaguicidas empleados en cultivos de caña de azúcar en Colombia. [tesis para optar el grado de Master en tratamientos de aguas]. Valencia: Universidad Politécnica de Valencia; 2013.
6. Duarte CJ, Forerp VF. Evaluación de un sistema de oxidación por fotocatalisis para la degradación del plaguicida thiodan 35 ec (i.a. Endosulfán) a nivel de laboratorio. [tesis para optar el grado de ingeniero ambiental y sanitario]. Bogotá: Universidad de la Salle; 2008.
7. Al-Rasheed, Radwan. Water treatment by heterogeneous photocatalysis, an overview. Saline Water Desalination Institute and Saline Water Conversion Corporation, Arabia Saudita; 2005.
8. Blanco J, Rodríguez SM, Estrada CA, Bandala ER, Gelover S, Leal T. Purificación de aguas por fotocatalisis heterogénea. Cap 3. Almería; 2005.

9. Mills A, Le Hunte S. An overview of semiconductor photocatalysis. *J Photochem Photobiol A*. 1997; 108:1-35.
10. Degremont G. *Water Treatment Handbook*. 6th Ed. París: Lavoisier Publishing; 1991.
11. Ramesh BB, Parande AK, Raghu S, Prem Kumar T. Cotton Textile Processing: Waste Generation and Effluent Treatment. *J. Cotton Sci*. 2007, 11, 141–153.
12. Ram C, Kant R, Singh V. Photocatalytic Degradation of Textile Dye by Using Titanium Dioxide Nanocatalyst. *Int J Theor & Appl Sci*. 2012, 4(2): 82-88.
13. Renge VC, Khedkar SV, Bhoyar KS. Micropollutant removal from waste water treatment plant – a review. *IJAET*. 2012; 3(4): 27-30.
14. Blanco Gálvez, Julián; Malato Rodríguez, Sixto. Purificación de aguas por fotocátalisis heterogénea: estado del arte. [Internet]; 2003. [citado el 11 de noviembre del 2016] Disponible en: <http://www.cnea.gov.ar/sites/default/files/08cap03>.
15. Barka N, Qourzal S, Assabbane A. Photocatalytic Degradation of an Azo Reactive Dye, Reactive Yellow 84, in Water Using an Industrial Titanium Dioxide Coated Media *Arabian J Chem*. 2010; 3: 279–283.
16. Gerischer H, Heller A. The role of oxygen in photooxidation of organic molecules on semiconductor particles. *J Phys Chem*. 1991; 95(13): 5261–5267.
17. Minero C, Pelizzetti E, Piccini P, Vincenti M. *J Phys Chem B*. 1999; 103: 6400.
18. Clavijo Penagos J. Sobre las reacciones de eliminación de compuestos contaminantes de aguas por fotocátalisis con TiO₂ / UV: caso azul de metileno. *Revista Elementos*. 2013; 3: 149-156.