
Degradación fotocatalítica de azul de metileno en aguas residuales utilizando TiO₂ como catalizador

R. E. Contreras-Bermúdez^{1*}, R. García-Alamilla², G. Sandoval-Robles², G. del C. Burgueño-Vazquez¹, A. García-Hernández¹, E. Moctezuma-Velázquez³, D. A. Perea-Carmona¹

¹ Facultad Ciencias Químicas de la Universidad Veracruzana, sección Poza Rica, Ver. México

² División De Estudios de Posgrado del ITCM, J. Rosas y J. Urueta S/N Col. Los Mangos, Cd. Madero, Tam. México.

³ Facultad de Ciencias Químicas de la Universidad Autónoma de San Luis Potosí, Av. Manuel Nava # 6. San Luis Potosí, México.

Photocatalytic degradation of methylene blue from wastewater using TiO₂ as catalyst

Abstract

In this work, we report the degradation of methylene blue (M.B.) in the presence of TiO₂ degussa P25 (TiO₂-d), TiO₂ prepared by sol gel method (TiO₂-sg), TiO₂-d and TiO₂-sg sulphated (TiO₂-d-SO₄ and TiO₂-sg-SO₄) catalysts using UV light and O₂ or air as oxidant. DRX analysis of TiO₂-d and TiO₂-sg materials showed a mixture of anatase and rutile phases, while that, anatase was the unique phase present in TiO₂-sg-SO₄. The concentration of catalysts was varied from 0.7 g/l to 1.3 g l⁻¹. The photolysis effect over the M.B degradation was negligible. The degradation of M.B. reached 100% in 6 h of the reaction with TiO₂-d and TiO₂-sg-SO₄ catalysts. The optimal catalysts concentration was 0.9 g l⁻¹.

Key words: TiO₂, Sol-Gel, Degradation, Methylene Blue.

Resumen

En este trabajo se reporta la degradación de azul de metileno (A.M) en presencia de TiO₂ degussa P25 (TiO₂-d), TiO₂ preparada por el método sol-gel (TiO₂-sg), TiO₂-d y TiO₂-sg sulfatados (TiO₂-d-SO₄ y TiO₂-sg-SO₄) usando luz ultravioleta y O₂ o aire como oxidantes. El TiO₂-d y TiO₂-sg están constituidos por una mezcla de fases anatasa y rutilo, mientras que la fase anatasa fue la única estructura cristalina de TiO₂-sg-SO₄. El efecto de la concentración de catalizador se estudio entre 0.7 y 1.3 g l⁻¹. El efecto de fotólisis en la degradación del A. M fue mínimo. A las 6 h de reacción se alcanzó el 100% de degradación del A. M con TiO₂-d y TiO₂-sg-SO₄. La concentración óptima de catalizador para alcanzar este grado de degradación fue de 0.9 g l⁻¹.

Palabras clave: TiO₂, Sol-Gel, Degradación, Azul de Metileno.

Introducción

Las aguas residuales generadas por la industria textil contienen considerables cantidades de colorantes, Grzechulska *et al.*, 2002 han reportado que la presencia de algunos colorantes en concentraciones de alrededor de 1 ppm o en menor concentración son claramente visibles, de forma que remover el color al agua es en ocasiones más

importante que la remoción de otro tipo de compuestos. La descarga de este tipo de efluentes en los mantos freáticos ha traído considerables daños a la flora y la fauna silvestre debido a la toxicidad y gran resistencia a la biodegradabilidad (Garcés y Peñuela, 2005). Entre los métodos que se han empleado para remover colorantes se tienen los procesos químicos convencionales como la coagulación-floculación así como procesos

* Autor de correspondencia

E-mail: rgalamilla@aol.com, raul295@hotmail.com.

biológicos aunque realmente no son completamente efectivos en la destrucción de estos compuestos (Arslan-Alaton *et al.*, 2007). La principal desventaja de los métodos tradicionales está asociada con su carácter no destructivo por lo cual su acción se limita a transferir los contaminantes de una fase a otra, esto ha motivado el desarrollo de tecnologías más eficientes para la eliminación de colorantes de las corrientes de aguas residuales. Los procesos avanzados de oxidación (PAO) han sido propuestos como métodos alternativos para la purificación de agua. Se ha mostrado que muchos semiconductores, como el dióxido de titanio (TiO_2), cuando adsorben un fotón con mayor o igual energía que la energía de banda prohibida, un electrón de la banda de valencia se desplaza a la banda de conducción, entonces el electrón y hueco positivo generado emigran a la superficie del catalizador en donde participan en reacciones oxido-reductoras con las especies adsorbidas llevando a éstas a la degradación y en ocasiones a su completa mineralización (Sung-Yeon *et al.*, 2007). El interés que ha despertado la fotocatalisis heterogénea usando TiO_2 está relacionada con el hecho de que el proceso de degradación de compuestos orgánicos se puede llevar a cabo a condiciones suaves de reacción, no requiere oxidantes caros y el catalizador es económico, no es tóxico y se activa con la luz UV.

Lachheb *et al.*, 2002 ha reportado la degradación y mineralización total de soluciones acuosas de azul de metileno (5 a 30 ppm), rojo congo, alizarin S, naranja G, y rojo de metilo empleando 0.5 g l^{-1} de TiO_2 degussa P25 como fotocatalizador y luz ultravioleta (1 lámpara de 125 W), en todos los casos se observó la transformación de la parte orgánica de las moléculas colorantes en CO_2 , en el caso del azul de metileno, el azufre ligado a su estructura se eliminó como sulfato y el nitrógeno se transformó lentamente en un nitrato. La mineralización (CO_2) total del azul de metileno se obtuvo en 6 horas de iluminación con luz UV. Garcés y Peñuela, 2005 estudiaron la degradación de una solución acuosa con 340 mg l^{-1} del colorante naranja reactivo 84 con 40 mg l^{-1} de TiO_2 y 2 ml de H_2O_2 observando que en 8 horas de iluminación solar se obtuvo una degradación de 88% y una mineralización de 45%. Adicionalmente se observó que en las experiencias en la que se inyectó aire al medio de reacción la degradación del colorante fue

menor. Sung-Yeon *et al.*, (2007) reportaron la degradación total de una solución acuosa con 0.05 mM de azul de metileno en 6 horas de iluminación con luz UV usando como catalizador nanopartículas de TiO_2 preparado a partir de TiCl_4 las cuales fueron más activas que un TiO_2 comercial.

En este trabajo se reporta la actividad fotocatalítica de TiO_2 (Degussa P25) y TiO_2 preparado por el método sol-gel en forma pura y sulfatados en la degradación de azul de metileno.

Material y método

Síntesis de TiO_2 Sol-Gel (TiO_2 -sg)

TiO_2 sol-gel se preparó de la siguiente forma: inicialmente, se pesó el precursor de titanio (Butóxido de titanio IV, 97% Aldrich) en una cámara en atmósfera inerte. Se mezcló el alcóxido con $\frac{3}{4}$ partes del peso total del alcohol (etanol anhidro, Analytyka) en un reactor de vidrio de 1000 ml y se agitó durante 1 hora. Finalizada la etapa de homogenización, se inició la hidrólisis, adicionando gota a gota el remanente de alcohol y ácido nítrico con una relación (1/16) (V/V) (HNO_3 , 69.2% Productos Químicos Monterrey), la mezcla resultante se agitó por 10 minutos, el gel resultante se añejo por 24 horas y se secó a 120°C durante 12 horas y se calcinó a 500°C por 3 horas (Sánchez, 2003).

El TiO_2 Degussa P25 (TiO_2 -d) y del hidróxido de titanio preparado por sol-gel se impregnó con 3% peso de SO_4 a partir de ácido sulfúrico (H_2SO_4 , 97.2% Productos Químicos Monterrey) por el método de coimpregnación a humedad incipiente. Finalmente, el sólido impregnado con el ácido sulfúrico se secó y calcinó a las mismas condiciones que TiO_2 -sg, el catalizador obtenido se denominó TiO_2 -sg- SO_4 . Los catalizadores se caracterizaron por difracción de rayos X en un equipo Bruker con filtro de níquel y monocromador de grafito. El área específica se determinó por adsorción de nitrógeno a 77 K aplicando el método BET en un equipo ASAP 2000. La energía de banda prohibida, Eg, se determinó en un equipo Shimadzu UV 240.

Degradación de azul de metileno

En todas las pruebas de degradación se utilizó como molécula sonda el colorante azul de metileno (A. M) de la marca SIGMA con el cual se preparó una solución madre de 1000 ppm. Para determinar el

efecto de la concentración de catalizador sobre la degradación del A. M se usó el TiO₂-d. Todos los foto-catalizadores se evaluaron en la degradación de A. M usando un reactor intermitente de vidrio pyrex de 1000 ml agitado magnéticamente, la irradiación fue provista por una lámpara UV (24 μw cm⁻²) marca Viqua colocada a 15 cm del reactor foto catalítico. La concentración de la solución a degradar en todos los casos fue de 30 ppm. La reacción se llevó a cabo a temperatura ambiente y presión atmosférica durante 6 horas. La evolución de la reacción se analizó en un espectrofotómetro Milton Roy 21D a 665 nm (Sung-Yeon *et al.*, 2007).

Resultados y discusión

En la tabla 1 se reporta los resultados de la energía de banda prohibida para TiO₂-d, TiO₂-sg y TiO₂-sg-SO₄. El TiO₂-d tiene una energía de banda prohibida (E_g) de 3.1234 eV por lo cual requiere para su activación luz con una longitud de onda (λ) de alrededor de 397 nm, mientras que TiO₂-sg requiere para su activación luz con una longitud de onda de 406 nm, la introducción de ión sulfato en la titania preparada por sol gel (TiO₂-sg) modifico la E_g de 3.0543 eV a 3.1313eV para TiO₂-sg-SO₄ por lo cual la longitud de onda requerida para la activación del catalizador es de 396 nm, esto sugiere que los iones sulfatos modificaron la estructura del dióxido de titanio a niveles de la banda de energía.

Tabla 1. Energía de banda prohibida (E_g) para el dióxido de titanio puro y sulfatado

Catalizador	λ _g (nm)	E _g (eV)
TiO ₂ -d	397	3.1234
TiO ₂ -sg	406	3.0543
TiO ₂ -sg- SO ₄	396	3.1313

Colon *et al.*, 2003 preparó TiO₂ puro y modificado con sulfatos por sol-gel determinando que el dióxido de titanio constituido de un 100% de fase anatasa tiene una E_g de 3.5 eV y de 3.2 eV cuando el contenido de anatasa es de aproximadamente 82%. Por otra parte Herrmann *et al.*, 1999 reportó que para el TiO₂ con E_g de 3.02 se requiere radiación con λ ≤ 400 nm para efectuar reacciones fotoasistidas. Los valores de E_g de los materiales preparados en este trabajo están dentro de lo

reportado en la literatura por lo cual se requiere para su activación de luz ultravioleta. La modificación causada por la introducción de los iones sulfato tiene influencia sobre el área específica del catalizador como se reporta en la tabla 2. El área del TiO₂-d es de 50 m² g⁻¹ mientras que el del TiO₂-sg es de 52 m² g⁻¹, esencialmente no existe diferencia entre estos materiales con respecto a este parámetro, sin embargo, el material preparado por sol-gel y sulfatado con 3% de iones SO₄ (TiO₂-sg-SO₄) tiene un área específica de 91 m² g⁻¹ lo cual equivale aproximadamente a un incremento del 75% respecto a TiO₂-sg.

Tabla 2. Áreas específicas de la titania y titania sulfatada

Catalizador	Área (m ² /g)
TiO ₂ -d	50
TiO ₂ -sg	52
TiO ₂ -sg-SO ₄	85

En la figura 1, se muestra el patrón de difracción de rayos X del dióxido de titanio puro (TiO₂-sg), obtenido por el método sol-gel. El material presenta una mezcla de dos fases cristalinas, predominando la fase anatasa identificada a través de los picos característicos de esta fase cristalográfica a 25.3, 38, 47.9, 54, 55.3 y 62.5 de la escala 2θ, adicionalmente se identifico en menor proporción la fase rutilo. La fase anatasa es la estructura más activa del dióxido de titanio en reacciones fotocatalíticas (Hyun Yoon *et al.*, 2006). Por otra parte se observa que el TiO₂ degussa P25 esencialmente está constituido por una mezcla de fases rutilo y anatasa, el mismo comportamiento estructural es observado para TiO₂-sg preparado por sol-gel, sin embargo, en este material ya sulfatado (TiO₂-sg-SO₄ ver figura 1 c) únicamente se observa la existencia de la fase anatasa, lo cual es consecuencia de la introducción de los iones sulfatos.

En la figura 2 se muestra el efecto de la luz ultravioleta sobre la degradación de la solución de 30 ppm de azul de metileno, en la figura se aprecia que el efecto fotolítico es poco significativo, en estas condiciones, se alcanzó sólo 5.8% de degradación en las 6 horas de iluminación con la luz ultravioleta a la que fue sometida la solución. En la misma figura se aprecia que la unión de la luz ultravioleta y agente oxidante (50 ml min⁻¹ de O₂) esencialmente tiene el mismo comportamiento.

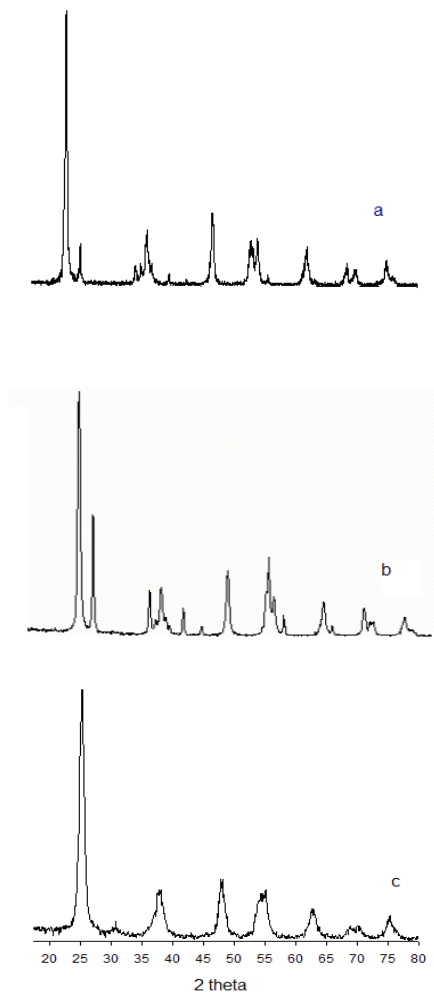


Figura 1. Patrones de difracción de a) $\text{TiO}_2\text{-d}$, b) $\text{TiO}_2\text{-sg}$, c) TiO_2

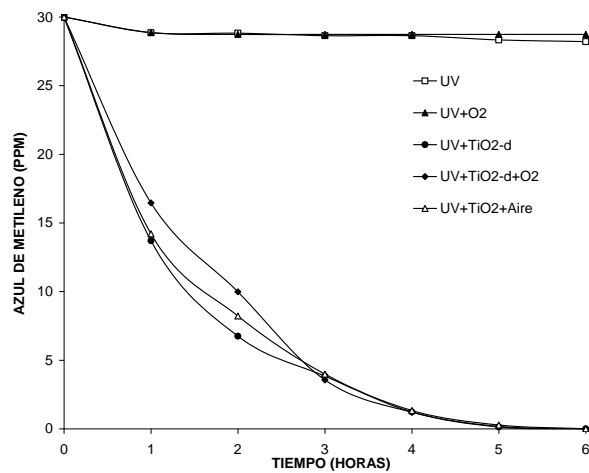


Figura 2. Degradación de A. M. empleando $\text{TiO}_2\text{-d}$ y O_2 u aire como agente oxidante.

Sin embargo, la introducción del catalizador ($\text{TiO}_2\text{-d}$) junto con luz UV llevaron a la degradación total del A. M. en aproximadamente 6 h confirmando que el proceso es fotocatalítico. La adición de aire u oxígeno junto con $\text{TiO}_2\text{-d}$ y luz UV no causaron ninguna mejora respecto a la degradación del A.M. Garcés y Peñuela, 2005 reportaron incluso que la introducción de aire durante la degradación de naranja 64 causó una reducción en la degradación del colorante.

En la figura 3 se presentan el efecto de la concentración del catalizador sobre la degradación de A. M. empleando para esta serie de pruebas desde 0.7 hasta 1.3 g l^{-1} de $\text{TiO}_2\text{-d}$ y luz UV.

La degradación total del azul de metileno se obtuvo a partir de 0.9 g l^{-1} de $\text{TiO}_2\text{-d}$ aproximadamente en 6 horas de reacción, con 0.7 g l^{-1} de catalizador se obtuvo aproximadamente 88% de degradación de A.M., el incremento posterior en la concentración de catalizador de 0.9 a 1.3 g l^{-1} llevo a la degradación total del colorante, sin embargo, a las concentraciones de 1.1 y 1.3 g l^{-1} de catalizador se observo el mismo comportamiento en la degradación que con 0.9 g l^{-1} sin producirse la reducción en el tiempo de degradación que indicara un incremento en la velocidad de reacción con el aumento de concentración de catalizador, esto indica que a estas condiciones, el paso de la luz a

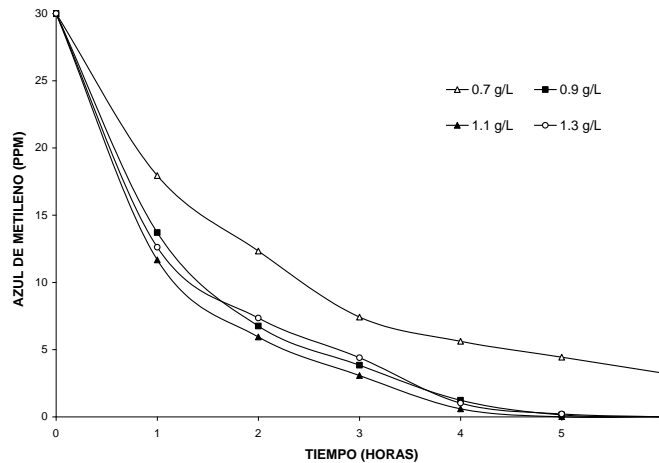


Figura 3. Efecto de la masa de catalizador ($\text{TiO}_2\text{-d}$) en la degradación de A. M. en presencia de luz UV.

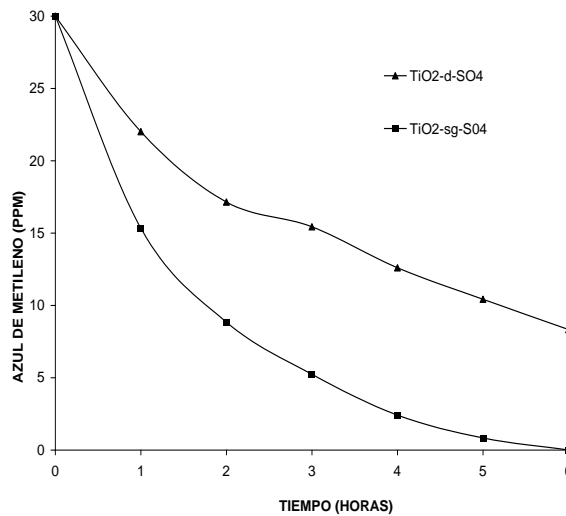


Figura 4. Degradación de A. M. en presencia de luz UV, $\text{TiO}_2\text{-d-SO}_4$ y $\text{TiO}_2\text{-sg-SO}_4$.

través de la suspensión está bloqueado por la alta concentración de partículas de catalizador.

En la figura 4 se representan los resultados obtenidos de la degradación de A.M. con los materiales sulfatados, $\text{TiO}_2\text{-d-SO}_4$ y $\text{TiO}_2\text{-sg-SO}_4$.

El efecto del ión sulfato sobre la degradación del A. M es evidente, en el caso del $\text{TiO}_2\text{-sg}$ se obtiene un incremento sustancial en la degradación del colorante, al grado de igualar a las 6 horas de reacción el porcentaje de degradación obtenido con el catalizador $\text{TiO}_2\text{-d}$, este comportamiento puede ser explicado por el incremento en el área del material por efecto de la introducción de los iones sulfato, Colon *et al.*, 2003 han reportado que efectivamente la introducción de iones sulfatos promueve el incremento en el área específica de la titania y adicionalmente se estabiliza la estructura anatasa, la cual es más activa que la fase rutilo. Por otra parte, la introducción de los iones sulfatos en el catalizador $\text{TiO}_2\text{-d}$ tiene un efecto detrimental sobre la degradación del A. M. ya que se redujo del 100% obtenido con el catalizador sin sulfato a sólo 70% con el catalizador dopado con sulfato.

Conclusiones

El efecto de fotólisis en la degradación del A. M es despreciable obteniéndose únicamente 5.8 % de degradación en las 6 horas de iluminación con la luz UV. Sin embargo, la combinación de ésta con TiO_2 (Degussa P25) causó un incremento considerable en la degradación del A. M obteniéndose el 100% de degradación con la concentración de 0.9 g l^{-1} . La titania pura preparada por sol - gel es menos activa que la titania degussa P25 esto es consecuencia esencialmente del tamaño de partícula. Por otra parte, la presencia del ión sulfato en la titania preparada por sol gel tiene un efecto benéfico sobre la degradación del A. M. debido a que los iones sulfatos promueven la estabilización de la estructura anatasa y un incremento importante sobre el área específica de la titania.

Agradecimientos

Al proyecto DGEST 615.07-P por el apoyo económico concedido para la realización de este trabajo y al Cosnet por la beca no. 052007022-FP otorgada a Raúl E. Contreras para sus estudios de doctorado en ingeniería química.

Bibliografía

- Arslan-Alaton, I., Hande Gursoy, B., Schmidt, J. 2007. Advanced oxidation of acid and reactive dyes: Effect of Fenton treatment on aerobic, anoxic and anaerobic processes. *Dyes and Pigments*, 78, 117-130.
- Colon, G., Hidalgo, M. C., Navío, J. A. 2003. Photocatalytic behaviour of sulphated TiO_2 for phenol degradation. *Applied Catalysis B.*, 45, 39-50.
- Garcés Giraldo, L. F., Peñuela Mesa, G. A. 2005. Cinética de degradación y mineralización del colorante naranja reactivo 84 en aguas. *Revista Lasillista de investigación*, 2, 21-25.
- Grzechulska, J., Waldermar Morawski, A. 2002. Photocatalytic decomposition of azo-dye acid black 1 in water over modified titanium dioxide. *Applied Catalysis B.* 26, 45-51.
- Herrmann, J.M. 1999. Heterogeneous photocatalysis: fundamentals and applications to the removal of various types of aqueous pollutants. *Catalysis Today*, 53, 115-129.
- Hyun Yoon K., Ki., Sok Noh, J., Han Kwon, C.; Muhammed, M. 2006. Photocatalytic behaviour of TiO_2 thin film prepared by sol-gel process. *Materials Chemistry and Physics* 95, 79-83.
- Lachheb, H., Puzenat, E., Houas, A., Ksibi, M., Elaloui, E., Guillard, C., Herrmann J. 2002. Photocatalytic degradation of various types of dyes (Alizarin S, Crocein Orange G, Methyl Red, Congo Red, Methylene Blue) in water by UV-irradiated titania. *Applied Catalysis B.*, 1025, 1-16.
- Sánchez Cárdenas, M. 2003. Tesis de Maestría, ITA, Aguascalientes, Aguascalientes.
- Sung-Yeon K., Lim, T., Chang, T., Chae-Ho Shin, C. 2007. Photocatalysis of methylene blue on titanium dioxide nanoparticles synthesized by modified sol-hydrothermal process of TiCl_4 . *Catalysis Letters*, 117, 3-4.