

Evaluación del TiO₂ soportado en vidrio PYREX para degradación fotocatalítica de compuestos orgánicos.

TiO₂ assessment for supported in glass PYREX photocatalytic degradation

Hoover Albeiro Valencia Sánchez^{1*}, Deisy Calle Pérez², Marcela Arias Yepes³

¹Docente Asociado, Escuela de Química, Grupo de Investigación en Fotocatálisis y Estado Sólido (GIFES), Universidad Tecnológica de Pereira, Pereira, Colombia

hvalencia@utp.edu.co

^{1,2}Estudiante de Química industrial, Escuela de Química, Universidad Tecnológica de Pereira, Pereira, Colombia

deisybcallep@hotmail.com

marcearias.y@gmail.com

Resumen— Se evaluó el TiO₂ soportado en vidrio PYREX para degradación fotocatalítica de compuestos orgánicos. El soporte se obtuvo por el método de suspensión de TiO₂ prefabricado (STPF). Se evaluaron los porcentajes de degradación obtenidos para el TiO₂ soportado y en suspensión en un reactor tipo batch y un reactor solar tubular. El reactor solar fue empaquetado con vidrio soportado con TiO₂. La evaluación se realizó utilizando como contaminante el colorante azul de metileno. Se obtuvieron porcentajes de degradación del 34.47% con dióxido de titanio suspendido, y 10.52% con dióxido de titanio soportado en vidrio PYREX cuando se usó el reactor tipo batch. Para el reactor solar los resultados fueron del 100% con dióxido de titanio suspendido y 97.95% con dióxido de titanio soportado en vidrio PYREX.

Palabras clave— Azul de metileno, Degradación fotocatalítica, Fotocatalizador soportado, Fotoreactor tipo batch, Fotoreactor solar, TiO₂ soportado.

Abstract— Photocatalytic degradation was evaluated to TiO₂ supported PYREX glass. The support was obtained by precast TiO₂ suspension (STPF) method. The degradation percentages were evaluated for the TiO₂ supported and suspended in a batch type reactor and tubular reactor. The solar reactor was packed with glass TiO₂ supported. The evaluation was performed using as contaminant methylene blue dye. Percentages were 34.47% of degradation by suspended titanium dioxide, and 10.52% by titanium dioxide supported on glass PYREX when the photoreactor type batch was used. For the solar reactor, the results were 100% by suspended titanium dioxide and 97.95% by titanium dioxide supported on Pyrex glass.

Key Word — Methylene blue, photocatalytic degradation, Photocatalyst supported, Batch type Photoreactor, Solar Photoreactor, TiO₂ supported.

I. INTRODUCCIÓN

El agua es un recurso de gran importancia para el planeta, además de vital para los seres vivos. Todos los seres humanos en mayor o menor proporción hacen uso de ella, pero desafortunadamente la actividad humana es su principal fuente de contaminación [1].

Muchos de los contaminantes que llegan a las fuentes hídricas pueden ser removidos en plantas de tratamientos de aguas residuales (PTAR), estos materiales son biodegradables. Estas plantas usan la degradación por la acción bacteriana, pero hay compuestos conocidos como recalcitrantes que son imposibles de remover por este medio [2].

Por lo tanto la gran cantidad de compuestos recalcitrantes presentes en el agua, hacen importante estudiar la viabilidad de ejecutar tecnologías nuevas como los procesos de oxidación avanzada, entre ellas, la degradación fotocatalítica. Este proceso presenta una ventaja sobre las técnicas comúnmente utilizadas (biodegradación), al destruir contaminantes recalcitrantes. Estos tratamientos permiten entonces disminuir la carga orgánica alta bajando la demanda química de oxígeno (DQO) y la demanda bioquímica de oxígeno (DBO) de los efluentes. En este tipo de remediaciones fotocatalíticas, una de las más usadas es la fotocatálisis heterogénea. En esta, el TiO₂ es el fotocatalizador usado con mayor frecuencia. En este trabajo se escogió el TiO₂ (Dióxido de titanio comercial) Degussa P- 25 conocido en el medio como el de mayor actividad fotocatalítica.

La importancia de la frecuencia con que es usado el TiO₂ como catalizador, radica en que este es una especie bastante estable termodinámicamente, además de su inocuidad al ataque químico y biológico, no tóxico, no selectivo, insoluble y con una energía de activación ó banda gap relativamente baja (3,02 eV) [3].

Aunque la fotocatalisis heterogénea con TiO_2 como catalizador ha mostrado ser un mecanismo efectivo en la degradación de numerosos compuestos contaminantes, presenta una gran desventaja en aplicaciones a nivel industrial, como lo son; la fase de separación o recuperación por medio de filtración del TiO_2 [4]. Por esta razón se han diseñado soportes para el TiO_2 , para que de esta manera se pueda suprimir la fase de filtración del proceso fotocatalítico.

Para el desarrollo de este trabajo se eligió soportar el TiO_2 en vidrio "PYREX". Esta es una marca comercial de vidrio borosilicato con contenido bajo de álcalis. Resiste los ataques del agua y de casi todos los ácidos en el campo de temperatura general de trabajo. Su contenido relativamente bajo de álcalis mantiene el valor pH de los medios prácticamente invariable [4] siendo además, transparente en aproximadamente un 80% a longitudes de onda mayores de 350 nm. Estas propiedades hacen que el vidrio PYREX sea un soporte adecuado en el proceso fotocatalítico.

II. PARTE EXPERIMENTAL.

Para la parte experimental se eligieron trozos de vidrio PYREX, que serían tratados con ácido, con el fin de crear porosidad y aumentar su área superficial. Esta mayor área y los poros, pueden asegurar una mayor y mejor adherencia del fotocatalizador (TiO_2) en el momento del tratamiento de soporte. De esta manera, una vez encontrado el mejor método para soportar el fotocatalizador sobre el vidrio, se procedió a su evaluación por medio de la comparación, en una reacción de degradación de azul de metileno, usando el material soportado y Degussa P-25 (TiO_2) en suspensión.

A. Preparación y lavado del vidrio.

El material que se utilizó durante el desarrollo de esta investigación para soportar el catalizador TiO_2 fue vidrio PYREX en forma cilíndrica (anillos) cuyo diámetro fue de 1.5 cm y su longitud osciló entre 1.5 y 1.8 cm.

La limpieza del vidrio de las dimensiones descritas, se llevó a cabo para garantizar la ausencia de grasa y algunas otras posibles partículas adheridas. Esta limpieza inició en un primer lavado con agua y jabón; posteriormente se realizaron enjuagues sucesivos con etanol y acetona en su orden respectivo, finalizando con el secado en la estufa a 105°C durante media hora.

2. Porosidad del vidrio

El vidrio se sometió durante dos horas y media a un tratamiento con ácido fluorhídrico concentrado comercial (98% en peso), con el fin de generar poros en su superficie, para crear una mejor adherencia del dióxido de titanio. Para

ello se ejecutó el montaje de la figura 1 donde el vidrio solo está en contacto con el vapor de ácido fluorhídrico (HF).

Después del tratamiento mencionado, se procedió a lavar el vidrio nuevamente con abundante agua para eliminar los residuos de ácido, posteriormente se secó en la estufa a 105°C . Para finalizar se dejó reposar el vidrio en el desecador durante media hora, con el fin de prevenir la ganancia de humedad. Posteriormente, se pesaron los anillos y se repitió hasta una variación menor al 5%.

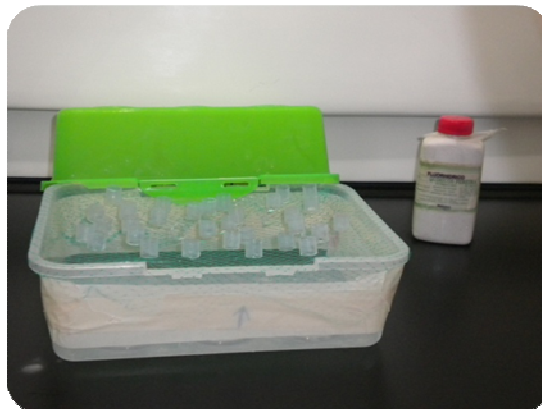


Figura 1. Montaje para porosidad del vidrio pyrex

B. Proceso de soporte del TiO_2 sobre el vidrio.

1. Preparación de la solución de TiO_2 dispersado

La solución utilizada para la dispersión se preparó con 25 mL de HCl 12 M (mol/L) ajustando a un volumen final de 150 mL de solución. Obteniendo, de esta forma, una concentración final de 2 M. Se adicionaron 2 g aproximadamente de dióxido de titanio con el fin de garantizar la saturación de la solución. A continuación, la dispersión se sometió a ultrasonido por un periodo de 30 min para alcanzar la homogeneidad de la misma (figura 2) y fracturar los gránulos del fotocatalizador.



Figura 2. Montaje para suspensión coloidal de TiO_2 en ultrasonido.

- Obtención del TiO_2 soportado en vidrio por el método de suspensión de TiO_2 prefabricado (STPF) [5].

Después de 30 min de permanencia de la solución de TiO_2 en el ultrasonido, se procedió a realizar las inmersiones del vidrio aún con el equipo en funcionamiento para evitar la precipitación de las partículas de TiO_2 .

Las inmersiones se realizaron de forma manual, y la cantidad se definió luego de varios ensayos experimentales [8]. Se seleccionaron los dos números de inmersiones que presentaron los mejores resultados. Se replicaron, con el fin de escoger la mejor opción para garantizar la confiabilidad del procedimiento a seguir. El mejor resultado fue para 90 inmersiones.

Luego de realizadas las inmersiones, se llevó el vidrio a la estufa y se sometió a una temperatura de 105°C para asegurar la evaporación del agua y obtener una fijación más fuerte del semiconductor en el vidrio (figura 3).

Posteriormente, el vidrio con el TiO_2 fue llevado al desecador y finalmente se tomaron las mediciones de peso después de media hora [10].



Figura 3. Vidrio soportado con TiO_2

Una porción del vidrio con fotocatalizador soportado fue empaquetado en un tubo de vidrio PYREX de 50 cm de largo, 4 cm de diámetro interno y 4 mm de espesor. La solución a degradar (solución de azul de metileno) fue impulsada a través del tubo empaquetado por medio de una bomba peristáltica y, sometido a radiación solar (figura 4). La otra porción de vidrio con fotocatalizador soportado fue usada en los análisis de degradación realizados en el reactor tipo batch. Este reactor cuenta con tres lámparas de luz negra de 15 w cada una [9].

- Degradación fotocatalítica de soluciones de azul de metileno.

Para las pruebas de degradación fotocatalítica, se realizaron diversos ensayos con soluciones de azul de metileno a diferentes concentraciones [5].

Se preparó una solución de 1 ppm para el ensayo de degradación, y se sometió a radiación en el reactor tipo batch de la figura 5 durante 3 horas. Esta degradación se siguió, midiendo la variación de la absorbancia a 666 nm. Con los datos recolectados se estableció la cinética de degradación, obteniendo una remoción significativa del reactivo (azul de metileno).



Figura 4. Empaquetamiento del tubo de reactor solar con el sustrato

Una vez obtenida la información correspondiente a la degradación del contaminante en el reactor tipo batch, se procedió a realizar los ensayos para la degradación en el reactor solar tubular empaquetado con TiO_2 soportado sobre vidrio PYREX. Inicialmente, en la degradación usando radiación solar, se utilizó una solución preparada de azul de metileno de concentración 1 ppm. De la misma manera que en el reactor tipo batch. En el transcurso de este ensayo, se pudo notar que la degradación fue demasiado rápida, debido a la mayor intensidad de la radiación solar en comparación con la emitida por las lámparas usadas en el reactor tipo batch. Por lo tanto, se optó por realizar un nuevo ensayo con una concentración superior (5 ppm), que garantizara un tiempo adecuado para la realización del estudio cinético en la degradación mediada por luz solar.

- Evaluación del soporte

Una vez establecida la concentración de trabajo, se procedió a montar los ensayos mediante los cuales se evaluó, simultáneamente, la degradación con TiO_2 Degussa P-25 en suspensión y el TiO_2 soportado sobre vidrio PYREX en el reactor tipo batch (figura 5) [11]. Además, se realizó una tercera prueba sin catalizador (blanco).

Por último se realizó un montaje simultáneo en el reactor solar tubular con TiO_2 Degussa P-25 en suspensión y TiO_2 soportado sobre vidrio PYREX (figura 6), para obtener datos del comportamiento de ambos ensayos a condiciones similares de operación (intensidad lumínica, tiempo y concentración).

Las mediciones de absorbancia de todos los ensayos se realizaron en un espectrofotómetro Thermo Scientific Genesys 20.

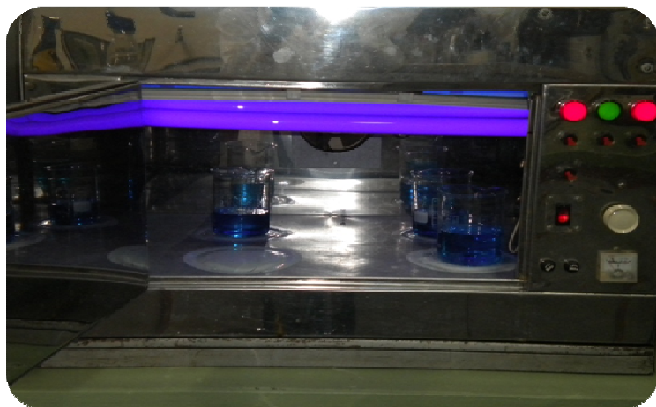


Figura 5. Montaje de degradación en reactor Batch.

A.



B.

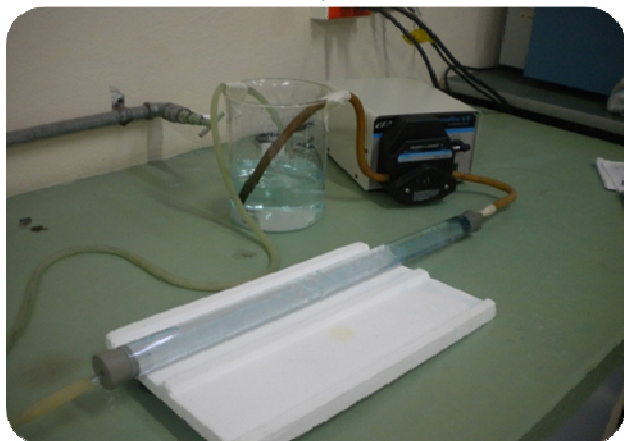


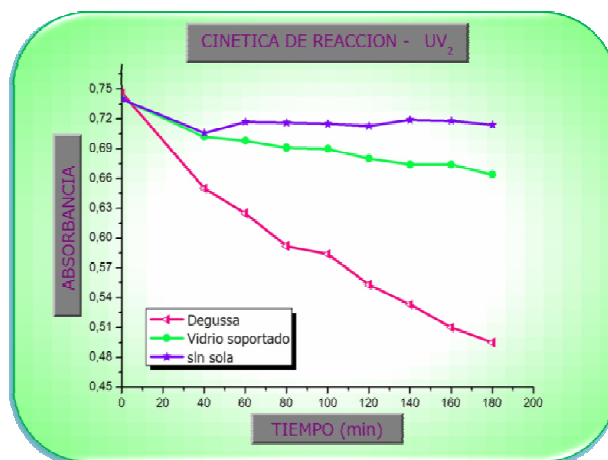
Figura 6. Montaje Reactor solar tubular empacutado con vidrio soportado con TiO_2 antes (A) y después (B) de la degradación.

III. RESULTADOS Y ANALISIS DE RESULTADOS

Una vez obtenida la curva de calibración y la concentración inicial establecida para el azul de metileno, se procedió a realizar la cinética de degradación. Los resultados obtenidos en el reactor tipo batch son reportados en la tabla 1 y representados en la gráfica 1.

Tabla 1. Porcentajes de degradación en el reactor tipo batch.

	% de degradación
Degussa P – 25	34.47
TiO_2 soportado en vidrio	10.52
Solución sola (blanco)	0.026



Gráfica 1. Absorbancias obtenidas a 666 nm del azul de metileno durante 3 horas de degradación.

Los porcentajes de degradación (tabla 1) confirman los resultados esperados basados en la bibliografía especializada, en la cual establece el soporte de un fotocatalizador como una disminución de la efectividad en el proceso de degradación. Una de las explicaciones para este fenómeno es la disminución en el área superficial, disminuyendo así el contacto entre fotocatalizador/contaminante.

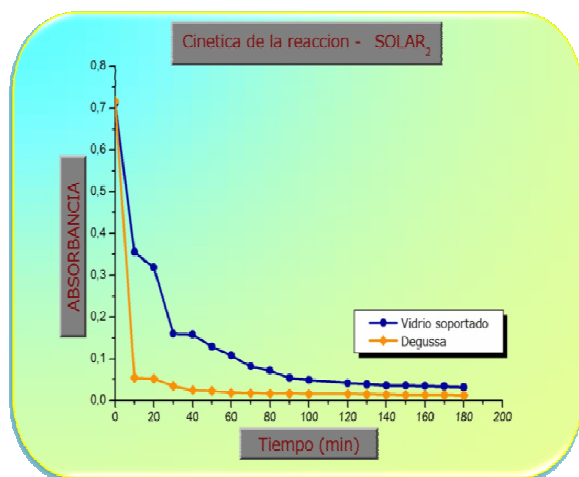
Con los resultados obtenidos se puede predecir un tiempo de 182 horas para llegar a un 100% de degradación, usando el vidrio con TiO_2 soportado. Mientras que, para el fotocatalizador en suspensión se predice un tiempo de 55 horas para llegar al mismo porcentaje de degradación. El blanco presentó una degradación muy pobre con tan solo el 0.026 %. Demostrando que la degradación solo sucede en presencia del fotocatalizador.

El ensayo de degradación del azul de metileno en el reactor solar empacutado con TiO_2 soportado sobre vidrio PYREX, se realizó entre las 10:40 am y la 1:20 pm simultáneamente con el uso de TiO_2 en suspensión. Período de mayor intensidad de

radiación solar. Los datos recolectados en este intervalo de tiempo son reportados en la tabla 2 y representados en la gráfica 2.

Tabla 2. Porcentajes de degradación Reactor Solar durante aproximadamente 3 horas.

	% de degradación
Degussa P- 25 suspendido	100
TiO₂ soportado sobre vidrio	97.95



Gráfica 2. Absorbancias obtenidas para el azul de metileno. Reactor solar tubular empacutado con TiO₂ soportado sobre vidrio Pyrex.

Los porcentajes de degradación de la tabla 2 ya no son tan diferentes, lo que muestra un potencial uso del material soportado en este tipo de procesos en que se usa una fuente de energía renovable con una alta intensidad como es el sol.

Estos porcentajes de degradación siguen la proporcionalidad entre la velocidad de reacción y el flujo radiante, lo que confirma la naturaleza fotoinducida de la activación del proceso catalítico. Esto implica la participación de cargas eléctricas generadas mediante la excitación del electrón desde su banda de valencia hasta su banda de conducción (electrones y huecos) en el mecanismo de reacción. En cualquier dispositivo fotocatalítico, la utilización óptima de la energía de la luz corresponde al dominio dentro del cual la velocidad es proporcional al flujo radiante.

IV. CONCLUSIONES

Los porcentajes de degradación obtenidos en el reactor tipo batch fueron de 34.47 y 10.52 %, para el Degussa P- 25 suspendido y el TiO₂ soportado sobre vidrio PYREX

respectivamente. El TiO₂ suspendido presenta un porcentaje de degradación que equivale a casi tres veces el porcentaje de degradación correspondiente al TiO₂ soportado sobre vidrio PYREX, usando este tipo de reactor. Pero, en la utilización de luz solar las diferencias entre el TiO₂ suspendido y soportado se minimizan a tal manera de llegar a ser insignificantes.

Utilizar el TiO₂ suspendido en las soluciones a degradar presenta más eficiencia que soportarlo en el vidrio, cuando se usan lámparas como fuente de radiación, debido a la disminución de su área superficial, lo cual es una de las desventajas de soportar un fotocatalizador. Pero, esto no se hace tan evidente al usar el reactor solar. Este resultado hace pensar en montajes a gran escala en el cual, usar el sol como fuente de radiación y, soportar el dióxido de titanio sobre vidrio, evitando así el paso extra de la filtración en el proceso, genera un gran potencial con buenos resultados esperados para la degradación.

REFERENCIAS

- [1] [En Línea] <http://www.solociencia.com/ecologia/problematika-global-agua-datos-importantes.htm>. Consulta Febrero 2013.
- [2] PEIRÓ, Ana María. Eliminación fotocatalíticas de contaminantes fenólicos. En: Tesis Doctoral Nuevas aportaciones al desarrollo de metodologías en química verde: Departamento de química de la Universitat Autònoma de Barcelona, 2003.
- [3] Sasaki, T.; Watanabe, M.; Fujiki, Y. y Kitami, Y. 1994. Synthesis, structural characterizations and some chemical properties of a fibrous titanate with a novel layer/tunnel intergrown structure. Chem. Mater, 6: 1749-1756.
- [4] Rodríguez Santiago, A. "Regeneración de TiO₂ (DEGUSSA P25) proveniente del proceso de degradación fotocatalítica de colorantes comerciales en medio acuoso" [En línea] <http://cdigital.uv.mx/bitstream/123456789/29540/1/RodriguezSantiago.pdf>. Consulta febrero 2013.
- [5] Bautista Suarez, L. Degradación de Colorantes (azul de metileno) por Métodos Electroquímicos. Tesis (Ingeniería Química). Universidad Veracruzana Facultad de Ciencias Químicas.
- [6] Grupo de Investigación de Procesos Avanzados para Tratamientos Químicos y Biológicos. GAOX. Universidad del Valle. Presentación. [En Línea]. <http://gaox.univalle.edu.co/paginas/investigaciones.html>
- [7] Rosales García, A. materiales para fotocatalisis y electrofotocatalisis. Tesis (Ingeniería Química). Universidad Veracruzana Facultad de Ciencias Químicas

- [8] Grela, A. Los mecanismos de Destrucción de Contaminantes Orgánicos. En: Blesa, Miguel A. y Sánchez, Benigno. Eliminación de Contaminantes por Fotocatálisis Heterogénea. Madrid: Editorial CIEMAT, 2004. Capítulo 5.
- [9] Salazar Martín, L., González Beltrán, P., Fotocatálisis solar para descontaminación de aguas. Máster universitario (Ingeniería del Agua) Universidad de Sevilla.
- [10] Pizarro de Oro, P. “Desarrollo de Materiales Basados en TiO_2 Mesoestructurado con Aplicaciones Fotocatalíticas” Tesis doctoral. Universidad rey Juan Carlos, México. 2005
- [11] Martínez Vera, R. L., “Síntesis y Caracterización de Semiconductores Nanoestructurados de Titanio y su Actividad en la Degradación Fotocatalítica del Colorante Azul de Metileno con luz UV y UV-vis”. Cumaná, 2010 Universidad de Oriente. Núcleo de sucre escuela de ciencias, departamento de Química.