

ESTUDIO CINÉTICO DE LA FOTODEGRADACIÓN DEL NARANJA DE METILO EN PRESENCIA DE TiO_2 : EFECTO DE LA FUENTE DE RADIACIÓN U.V., CONCENTRACIÓN DEL AZO-COLORANTE Y DEL CATALIZADOR

KINETIC STUDY OF METHYL ORANGE PHOTODEGRADATION IN PRESENCE OF TiO_2 : EFFECT OF U.V. RADIATION SOURCE, AZO-COMPOUND AND CATALYST CONCENTRATION

Juan M. Hernández¹, Luz A. García¹, Ricardo García², Arturo Cueto³, Juan A. Carmona⁴

(1) Instituto Politécnico Nacional, Escuela Superior de Ingeniería Textil, Av. Instituto Politécnico Nacional s/n, Edificio #8, Col. Lindavista, Delegación Gustavo A. Madero, C.P. 07738 México, D.F. - México

(2) Instituto Tecnológico de Ciudad Madero, División de Estudios de Posgrado e Investigación, Juventino Rosas y Jesús Urueta s/n, Col. Los Mangos, C.P. 89440 Ciudad Madero, Tam. - México.

(3) Universidad Autónoma Metropolitana-Azcapotzalco, Av. San Pablo #180, Col. Reynosa Tamaulipas, Delegación Azcapotzalco, C.P. 02200 México, D.F. - México.

(4) Universidad Valle de México, Campus Lomas Verdes, Paseo de las Aves #1, Col. San Mateo Nopala, C.P. 53220 México, D.F. - México
(e-mail: jmanuelher@hotmail.com)

Recibido: 05/03/2011 - Evaluado: 12/04/2011 - Aceptado: 20/06/2011

RESUMEN

En este trabajo se estudió la degradación fotocatalítica de soluciones acuosas de naranja de metilo con óxido de titanio (Degussa P-25) iluminado con luz ultravioleta artificial y/o solar. Se realizaron experimentos para investigar el efecto de variables de operación tales como fuente de radiación U.V., concentración del azo-colorante y concentración del catalizador. Los resultados mostraron que la velocidad de degradación se vio afectada por parámetros experimentales tales como la concentración del colorante y/o la concentración del catalizador. La cinética de degradación cambia cuando se difiere en la fuente de radiación U.V., siendo de orden 0.5 en el caso de la radiación U.V. proporcionada por una lámpara de 150 W y de orden cero cuando se utilizó radiación U.V. solar. La degradación del azo-compuesto alcanzó el 100% en todos los casos.

ABSTRACT

In this work, the photocatalytic degradation of aqueous methyl orange solutions with titanium oxide (Degussa P-25) illuminated with ultraviolet light (artificial and/or solar) was investigated. Several experiments were carried out to investigate the effect of the reaction parameters such as dye and catalyst concentration, and the source of U.V. irradiation. Results showed that the degradation rate was affected by experimental parameters such as dye and/or catalyst concentration. The current research revealed that the degradation kinetic reaction changes when U.V. irradiation is modified, being 0.5 when a 150 W lamp is used, and zero order reaction when the natural sun light is used as U.V. irradiation source. The azo-compound degradation reached 100% in all cases.

Palabras clave: azo-compuesto; fotodegradación; óxido de titanio; radiación U.V.
Keywords: azo-compound; photodegradation; titanium oxide; U.V. irradiation

INTRODUCCIÓN

Los efluentes de la industria textil presentan un gran potencial de impacto sobre el medio ambiente, debido a los grandes volúmenes de agua residual generados con un alto contenido de materia orgánica y una fuerte coloración. A causa de la gran estabilidad de los colorantes (azo-compuestos), los procesos convencionales para el tratamiento de aguas residuales tales como adsorción, floculación y procesos de lodos activados no son eficientes para la decoloración de tales efluentes, ya que no pueden remover eficientemente los compuestos orgánicos o generan contaminantes secundarios que pueden ser tóxicos para el medio ambiente y que requieren de un tratamiento adicional (Pintar *et al.*, 2001; Velegraki *et al.*, 2006; Wawrzyniak & Morawski, 2006). Una alternativa al tratamiento convencional de las aguas residuales es la oxidación fotocatalítica (fotocatálisis), la cual, ha despertado un gran interés debido a que las investigaciones han mostrado la degradación de contaminantes orgánicos a bajas y medianas concentraciones con una generación baja en contaminantes secundarios. La fotocatalisis heterogénea consiste en la degradación del contaminante a través de la utilización de catalizadores (óxidos semiconductores), radiación ultravioleta y/o solar, generando con ello radicales ($O_2^{\bullet-}$, HO_2^{\bullet} y/o OH^{\bullet}) los cuales son responsables de la oxidación de dichos contaminantes (Su *et al.*, 2008; Xing *et al.*, 2008).

Los azo-compuestos como el naranja de metilo, se caracterizan por la presencia de uno o más azo enlaces ($-N=N-$) en asociación con uno o más sistemas aromáticos, los cuales también pueden contener grupos ácido-sulfónicos. El naranja de metilo es una sustancia orgánica utilizada como colorante en la industria textil y además como un indicador ácido-base. Se han realizado estudios que han demostrado que esta sustancia no es biodegradable cuando está presente como contaminante en las aguas residuales debido a su baja solubilidad y es por esta razón que la fotocatalisis heterogénea se propone como alternativa para su eliminación de dichos efluentes (Guettai & Amar, 2005; Marín *et al.*, 2007).

Muchos semiconductores como óxidos y sulfuros son adecuados para promover o catalizar un amplio rango de reacciones químicas. Algunos de estos semiconductores que pueden utilizarse como fotocatalizadores son el TiO_2 , ZnO , CeO_2 , CdS , ZnS , etc. (Poulios *et al.*, 2003; Daneshvar *et al.*, 2006; Jang *et al.*, 2006). De entre ellos, el óxido de titanio (TiO_2) es uno de los semiconductores más investigados en los procesos de oxidación avanzada, debido a que éste posee propiedades fotoconductoras y fotocatalíticas que lo presentan como uno de los óxidos de mayor impacto en la degradación de azo-colorantes, oxidación de compuestos orgánicos volátiles (COV's) y degradación de compuestos orgánicos clorados, entre otras (Fabbri *et al.*, 2006; Bouazza *et al.*, 2008; Zhu *et al.*, 2008). Además de sus propiedades fotoconductoras, el óxido de titanio es química y biológicamente inerte, no es tóxico, es estable a la corrosión fotoquímica, es abundante y barato.

Numerosos estudios han observado que la velocidad de degradación de ciertos compuestos orgánicos por fotocatalisis heterogénea sigue el modelo cinético de Langmuir-Hinshelwood (L-H) (Herrmann, 1999; Ibhaddon *et al.*, 2008a; Kumar *et al.*, 2008). También, la mayoría de los estudios realizados acerca de la oxidación de azo-compuestos utilizando TiO_2 como catalizador, consideran que el proceso de degradación fotocatalítica del naranja de metilo sigue una cinética de primer orden y se ajusta al modelo cinético antes mencionado (Augugliaro *et al.*, 2002; Marci *et al.*, 2003; Chen *et al.*, 2006; Rashed & El-Amin, 2007; Ibhaddon *et al.*, 2008b). Sin embargo Junbo *et al.* (2008), determinaron la existencia de dos regimenes cinéticos de reacción durante la degradación del naranja de metilo estudiada a baja y altas concentraciones de azo-colorante. Los resultados revelaron que la reacción de decoloración es de pseudo-primer orden cuando la concentración del reactivo es menor a 20 mg/L y que la reacción de decoloración es de orden cero cuando la concentración del reactivo es superior a 100 mg/L, mostrando que el modelo cinético no describe el modelo Langmuir-Hinshelwood.

Con el objetivo de dilucidar si la degradación fotocatalítica del naranja de metilo presenta una cinética de primer orden, acoplada a un modelo Langmuir-Hinshelwood o si el orden de reacción es dependiente de las condiciones de operación a las que se someta dicho experimento, el presente trabajo propone estudiar la fotodegradación

de distintas concentraciones de este azo-colorante mediante radiación U.V. artificial y/o solar, utilizando como catalizador al TiO_2 Degussa P-25, así como una variación en la concentración del catalizador.

METODOLOGÍA

En todas las pruebas de fotodegradación se utilizó como contaminante modelo el naranja de metilo, el cual es conocido químicamente como 4-[4-(dimetil-amino)-fenil-azo]]-bencen-sulfonato de sodio, representado por la fórmula $\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{N}_3\text{O}_3\text{SNa}$ y conocido también como naranja ácido 52. El naranja de metilo es un compuesto estable y un típico representante de los azo-compuestos utilizados por la industria textil. El óxido de titanio (TiO_2) utilizado como catalizador fue donado por la compañía Degussa Corporation.

La actividad fotocatalítica del óxido de titanio se evaluó en la degradación del naranja de metilo cuya concentración inicial se estableció en 20, 35, 50, 65 y 80 mg/L. La reacción se llevó a cabo en un reactor cilíndrico tipo semi-batch con recirculación, situando en el centro del mismo, una lámpara tubular de mercurio con una potencia de 150 W (254 nm) utilizada como fuente de radiación ultravioleta. El fotocatalizador (0.25, 0.5 y 1.0 g) se suspendió mediante agitación magnética en la solución problema (1 L) dentro de un contenedor y ambos fueron alimentados al reactor mediante una bomba a razón de 1.5 L/min (Figura 1). Las concentraciones del colorante en función del tiempo de reacción se analizaron en un espectrofotómetro U.V.-visible (Spectronic 21D, Milton Roy). El catalizador se separó de la alícuota de reacción mediante membranas Millipore de acetato de celulosa con diámetro de poro de 0.1 μm . También se realizaron experiencias con luz solar, cuyo índice de radiación U.V. estuvo comprendido en el intervalo de 10-12 durante un período de 3 h, esto con la finalidad de analizar el efecto de la fuente de luz U.V. sobre la actividad fotocatalítica (Figura 2). En esta segunda serie de reacciones se analizó una concentración del azo-colorante de 20 mg/L y concentraciones de catalizador de 0.5 y 1.0 g/L, respectivamente.

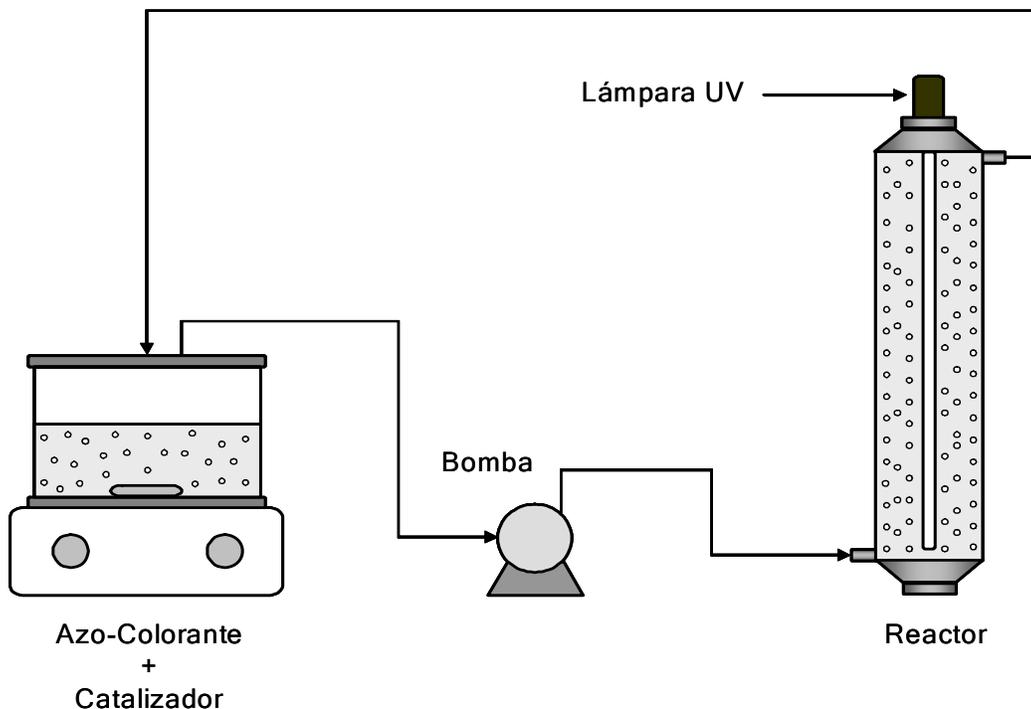


Fig. 1: Esquema del equipo experimental utilizado en la degradación del naranja de metilo con luz U.V. artificial

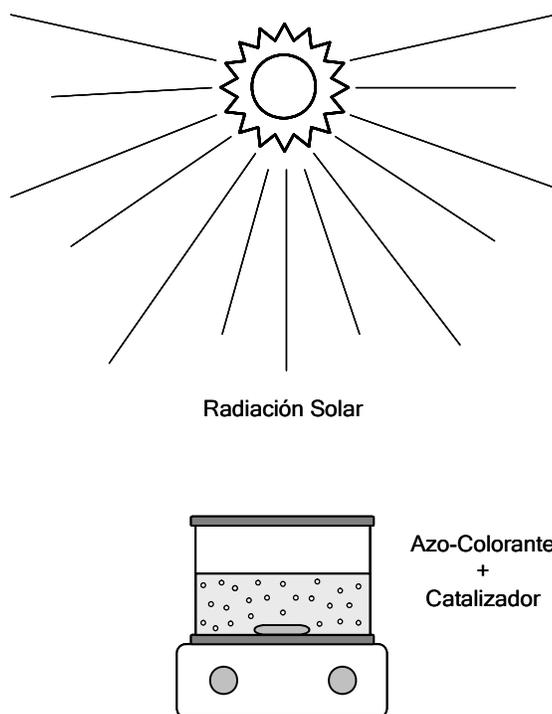


Fig. 2: Esquema del equipo experimental utilizado en la degradación del naranja de metilo con luz U.V. solar

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Se realizaron experimentos de fotodegradación del naranja de metilo para analizar la actividad catalítica del TiO_2 Degussa P-25. Como primer paso, una alícuota de la solución problema se analizó en el espectrofotómetro U.V.-visible en el intervalo de longitud de onda de 400-600 nm, lo anterior con la finalidad de determinar la máxima absorción del azo-colorante, tal como se muestra en la Figura 3a. De este modo, la máxima absorción del azo-compuesto establecida a 460 nm se utilizó para realizar la curva de calibración mostrada en la Figura 3b, a partir de la cual se determinó el cambio de concentración en la solución del naranja de metilo durante el proceso fotocatalítico.

La reacción de fotodegradación del naranja de metilo se estudió analizando tres variables experimentales: (i) concentración del colorante, (ii) concentración del catalizador y (iii) fuente de luz U.V.

En la primera serie de reacciones la concentración del catalizador se fijó en 0.5 g/L, con el propósito de analizar solamente el efecto de la concentración del azo-colorante sobre la velocidad de degradación. Como se muestra en la Figura 4, solo un pequeño decremento en la concentración de la solución problema pudo observarse cuando ésta es irradiada con luz ultravioleta artificial en ausencia de catalizador. El proceso de fotólisis directa al cual es atribuido éste decremento, contribuye con menos del 10% de la degradación total del colorante después de 3 h de reacción. El experimento realizado en ausencia de luz ultravioleta utilizando como catalizador al óxido de titanio comercial no mostró resultados significativos, en este caso sólo se alcanza una degradación del 3%. Este último resultado puede estar asociado con una pobre adsorción del colorante sobre la superficie del catalizador.

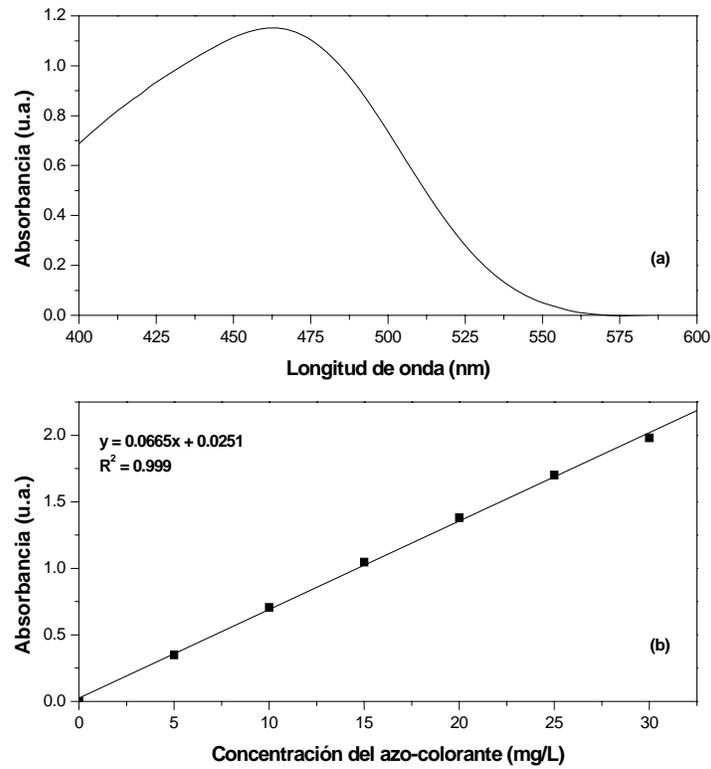


Fig. 3: Espectro U.V.-visible (a) y curva de calibración del naranja de metilo (b)

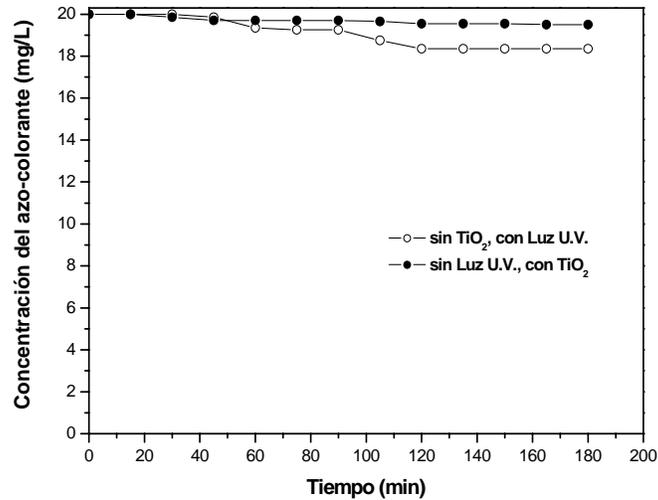


Fig. 4: Fotodegradación del naranja de metilo: reacciones preliminares
Condiciones experimentales: concentración inicial del colorante 20 mg/L, concentración de TiO₂ 0.5 g/L y Luz U.V. artificial

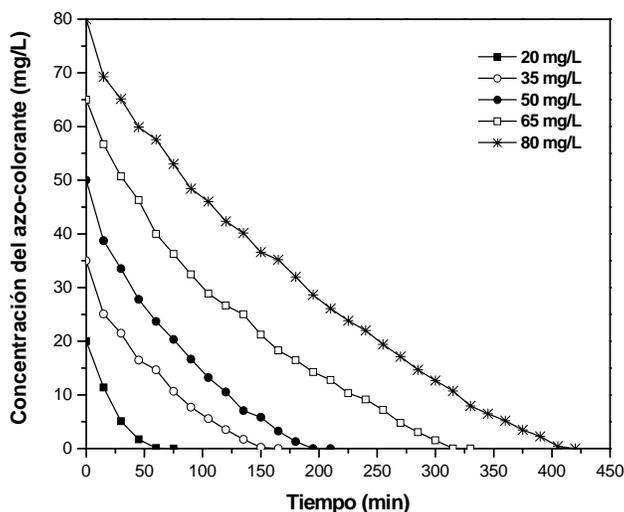


Fig. 5: Fotodegradación del naranja de metilo: efecto de la concentración del colorante
Condiciones experimentales: concentración inicial del colorante variable, concentración de TiO_2 0.5 g/L y Luz U.V. artificial

En la Figura 5 se observa que la concentración del colorante decrece en función del tiempo de irradiación, sin embargo, el tiempo de degradación total se incrementa con el aumento en la concentración inicial del naranja de metilo. La explicación al hecho anterior puede ser asociada con un mecanismo de fotodegradación superficial. Cuando la concentración inicial se incrementa, más moléculas del azo-colorante son adsorbidas sobre la superficie del TiO_2 y una gran cantidad de moléculas de reactante adsorbidas sobre la superficie del catalizador, tiende a reducir la fotogeneración de huecos y/o radicales hidroxilo ($\text{OH}\bullet$). También, con el incremento en la concentración inicial, existe mayor probabilidad de que una cantidad significativa de radiación U.V. pueda ser adsorbida por las moléculas del colorante, antes de que esta pueda ser interceptada por las partículas del catalizador, conllevando a una disminución en la eficiencia de la fotodegradación (Zhu *et al.*, 2000; Epling & Lin, 2002; Konstantinou & Albanis, 2004).

Para el estudio del efecto de la concentración de catalizador sobre la velocidad de degradación, se eligió la concentración más alta de naranja de metilo (80 mg/L), mostrándose los resultados obtenidos durante la experimentación en la Figura 6. Los experimentos desarrollados con las diferentes concentraciones de TiO_2 , mostraron que la eficiencia de la fotodegradación decrece con un aumento en la concentración del catalizador, encontrando un óptimo de catalizador para la reacción de 0.25 g/L bajo las condiciones experimentales citadas. Como resultado del incremento en la concentración de catalizador, se genera una turbidez en la suspensión colorante-catalizador, causando un decremento en la penetración de la luz U.V. al sistema, lo que conllevó a una disminución en la fotoactividad (Velegraki *et al.*, 2006), la cual fue medida con un espectrofotómetro U.V.-visible, tal como se indica en la parte experimental.

Para los experimentos realizados con luz U.V. solar, se estableció una concentración inicial de naranja de metilo en 20 mg/L. Los resultados obtenidos en estos experimentos se muestran en la Figura 7. A diferencia de las pruebas experimentales desarrolladas con luz U.V. artificial, la degradación del colorante inducida por la radiación U.V. solar, mostró que la eficiencia de la reacción se incrementa con un aumento en la concentración del TiO_2 , resultando como concentración óptima la de 1.0 g/L de solución bajo las condiciones experimentales empleadas. Esto puede ser explicado en términos de disponibilidad de sitios activos en la superficie del catalizador. El incremento de la concentración de catalizador en el sistema aumenta el número de sitios activos,

con lo cual se incrementa el número de radicales hidroxilos producidos ($\text{OH}\bullet$), lo que origina mayor eficiencia en la reacción. La explicación a la diferencia en tiempos de degradación total entre el experimento realizado con luz U.V. artificial y el experimento realizado con luz U.V. solar puede radicar en la cantidad e intensidad de la luz recibida por el fotocatalizador, factor del cual dependen la generación de pares electrón-hueco, la concentración de radicales hidroxilo y por ende la eficiencia del catalizador usado (Rashed & El-Amin, 2007).

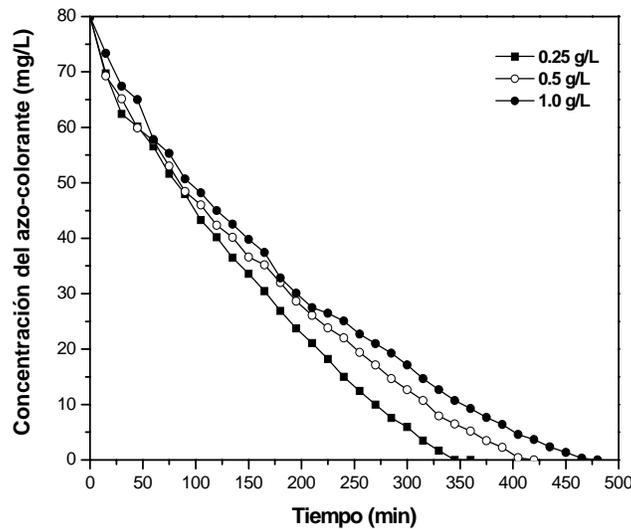


Fig. 6: Fotodegradación del naranja de metilo: efecto de la concentración del catalizador
Condiciones experimentales: concentración inicial del colorante 80 mg/L, concentración de TiO_2 variable y Luz U.V. artificial

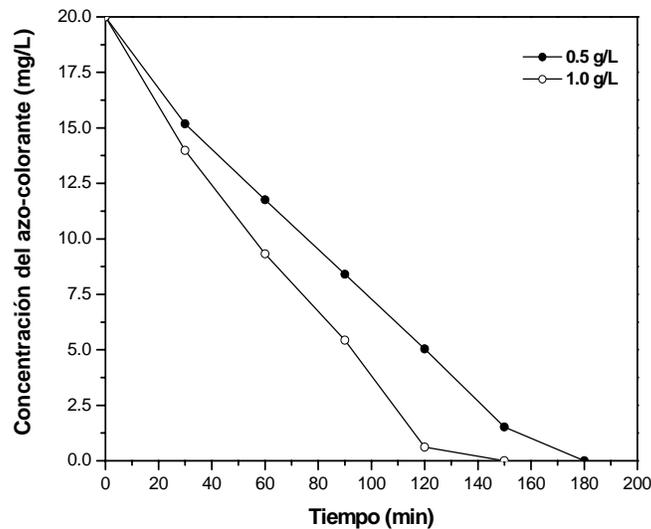


Fig. 7: Fotodegradación del naranja de metilo: efecto de la concentración del catalizador
Condiciones experimentales: concentración inicial del colorante 20 mg/L, concentración de TiO_2 variable y Luz U.V. solar

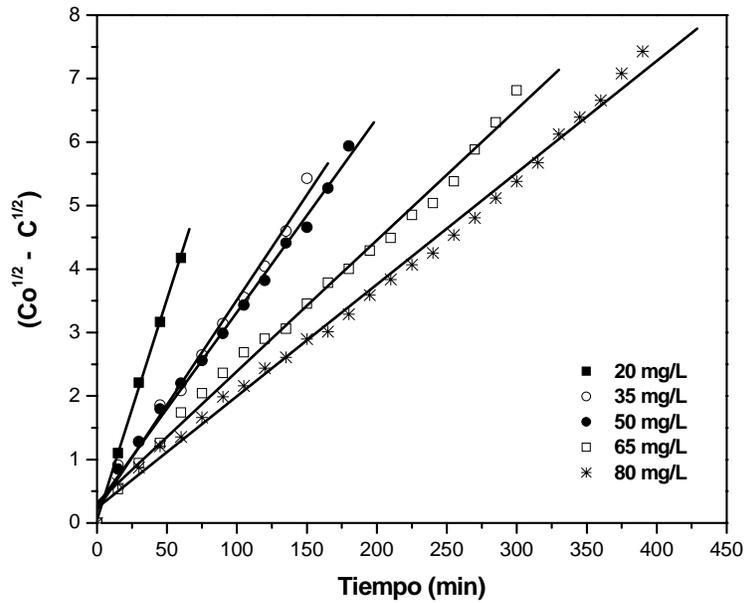


Fig. 8: Cinética de reacción con Luz U.V. artificial
Condiciones experimentales: concentración inicial del colorante variable, concentración de TiO_2 0.5 g/L

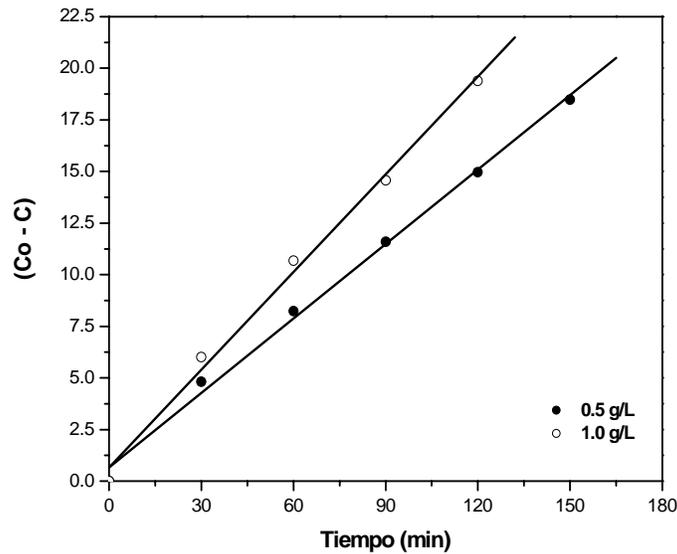


Fig. 9: Cinética de reacción con Luz U.V. solar
Condiciones experimentales: concentración inicial del colorante 20 mg/L, concentración de TiO_2 variable

Para las condiciones experimentales reportadas, la investigación reveló que la cinética de degradación cambia cuando se difiere en la fuente de radiación U.V., siendo de orden 0.5 en el caso de la radiación U.V. proporcionada por una lámpara de 150 W (Figura 8) y de orden cero cuando se utilizó radiación U.V. solar (Figura 9).

CONCLUSIONES

Se concluye que la eficiencia del proceso de degradación fotocatalítica de un azo-colorante (naranja de metilo) depende fuertemente de las condiciones experimentales de trabajo tales como: concentración de la solución problema, concentración del catalizador y fuente de radiación ultravioleta. Se comprobó que la velocidad y eficiencia de la reacción fotocatalítica disminuyen con el incremento en la concentración inicial del colorante, además, que la velocidad y eficiencia de la reacción dependen de una concentración adecuada de catalizador siendo esta de 0.25 g/L para el experimento realizado con luz U.V. artificial y de 1.0 g/L cuando se utilizó como fuente de radiación U.V. la energía solar. Las velocidades de degradación fotocatalítica más altas se obtuvieron al utilizar una lámpara de luz ultravioleta de 150 W. Los resultados mostraron que la reacción de fotodegradación del naranja de metilo no sigue una cinética de primer orden en ninguno de los casos de estudio. En todos los experimentos realizados se obtuvo el 100% de degradación del azo-compuesto.

REFERENCIAS

1. Augugliaro, V., Baiocchi, C., Bianco, A., Brussino, M.C., García, E., Loddo, V., *et al.* (2002). Sunlight photocatalytic degradation of azo-dyes in aqueous suspension of polycrystalline TiO₂. *Fresenius Environmental Bulletin*: 11(8), 459-465.
2. Bouazza, N., Lillo, M.A. & Linares A. (2008). Enhancement of the photocatalytic activity of pelletized TiO₂ for the oxidation of propene at low concentration. *Applied Catalysis B: Environmental*: 77, 284-293.
3. Chen, J.Q., Wang, D., Zhu, M.X. & Gao, C.J. (2006). Study on degradation of methyl orange using pelagite as photocatalyst. *Journal of Hazardous Materials B*: 138, 182-186.
4. Daneshvar, N., Rasoulifard, M.H., Khataee, A.R. & Hosseinzadeh, F. (2006). Removal of C.I. Acid orange 7 from aqueous solution by U.V. irradiation in the presence of ZnO nanopowder. *Journal of Hazardous Materials*: 77, 264-271.
5. Epling, G.A. & Lin, C. (2002). Photoassisted bleaching of dyes utilizing TiO₂ and visible light. *Chemosphere*: 46, 561-570.
6. Fabbri, D., Bianco, A. & Pramauro, E. (2006). Effect of surfactant microstructures on photocatalytic degradation of phenol and chlorophenols. *Applied Catalysis B: Environmental*: 62, 21-27.
7. Guettai, N. & Amar, H.A. (2005). Photocatalytic oxidation of methyl orange in presence of titanium dioxide in aqueous suspension. Part I: Parametric study. *Desalination*: 185, 427-437.
8. Herrmann, J.M. (1999). Heterogeneous photocatalysis: fundamentals and applications to the removal of various types of aqueous pollutants. *Catalysis Today*: 53(1), 115-129.
9. Ibhaddon, A.O., Greenway, G.M. & Yue, Y. (2008a). Photocatalytic activity of surface modified TiO₂/RuO₂/SiO₂ nanoparticles for azo-dye degradation. *Catalysis Communications*: 9, 153-157.
10. Ibhaddon, A.O., Greenway, G.M., Yue, Y., Falaras, P. & Tsoukleris, D. (2008b). The photocatalytic activity of TiO₂ foam and surface modified binary oxide titania nanoparticles. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*: 197, 321-328.

11. Jang, Y.J., Simer, C. & Ohm, T. (2006). Comparison of zinc oxide nanoparticles and its nano-crystalline particles on the photocatalytic degradation of methylene blue. *Material Research Bulletin: 41*, 67-77.
12. Junbo, Z., Di, M., Hong, Z., An, L., Jiao, L.M., Shengtian, H., *et al.* (2008). Photocatalytic decolorization of methyl orange solution with potassium peroxydisulfate. *Central European Journal of Chemistry: 6(2)*, 245-252.
13. Konstantinou, I.K. & Albanis, T.A. (2004). TiO₂-assisted photocatalytic degradation of azo dyes in aqueous solution: Kinetic and mechanistic investigation: A review. *Applied Catalysis B: Environmental: 49(1)*, 1-14.
14. Kumar, K.V., Porkodi, K. & Rocha, F. (2008). Langmuir-Hinshelwood kinetics-A theoretical study. *Catalysis Communications: 9*, 82-84.
15. Marci, G., Augugliaro, V., Bianco, A., Baiocchi, C., García, E., Loddo, V., *et al.* (2003). Photocatalytic oxidation of methyl-orange in aqueous suspension: comparison of the performance of different polycrystalline titanium dioxide. *Annali di Chimica: 93*, 639-644.
16. Marín, J.M., Montoya, J., Monsalve, E., Granda, C.F., Rios, L.A. & Restrepo, G. (2007). Degradación del naranja de metilo en un nuevo fotorreactor solar de placa plana con superficie corrugada. *Scientia Et Technica: 13(34)*, 435-440.
17. Pintar, A., Besson, M. & Gallezot, P. (2001). Catalytic wet air oxidation of Kraft bleaching plant effluents in the presence of titania and zirconia supported ruthenium. *Applied Catalysis B: Environmental: 30*, 123-139.
18. Poullos, I., Micropoulou, E., Panou, R. & Kostopoulou, E. (2003). Photooxidation of eosin Y in the presence of semiconducting oxides. *Applied Catalysis B: Environmental: 31*, 345-355.
19. Rashed, M.N. & El-Amin A.A. (2007). Photocatalytic degradation of methyl orange in aqueous TiO₂ under different solar irradiation sources. *International Journal of Physical Sciences: 2(3)*, 073-081.
20. Su, W., Chen, J., Wu, L., Wang, X., Wang, X. & Fu, X. (2008). Visible light photocatalysis on praseodymium (III)-nitrate-modified TiO₂ prepared by an ultrasound method. *Applied Catalysis B: Environmental: 77*, 264-271.
21. Velegraki, T., Poullos, I., Charalabaki, M., Kalogerakis, N., Samaras, P. & Montzavinos, D. (2006). Photocatalytic and sonolytic oxidation of acid orange 7 in aqueous solution. *Applied Catalysis B: Environmental: 62*, 159-168.
22. Wawrzyniak, B. & Morawski, A. (2006). Solar-light-induced photocatalytic decomposition of two azo dyes on new TiO₂ Photocatalyst containing nitrogen. *Applied Catalysis B: Environmental: 62*, 150-158.
23. Xing, J., Shan, Z., Li, K., Bian, J., Lin, X., Wang, W. & Huang, F. (2008). Photocatalytic activity of Nb₂O₅/SrNb₂O₆ heterojunction on the degradation of methyl orange. *Journal of Physics and Chemistry of Solids: 69*, 23-28.
24. Zhu, C., Wang, L., Kong, L., Yang, X., Zheng, S., Chen, F., *et al.* (2000). Photocatalytic degradation of azo dyes by supported TiO₂ + UV in aqueous solution. *Chemosphere: 41*, 303-309.
25. Zhu, M.X., Wang, Z. & Zhou, L.Y. (2008). Oxidative decolorization of methylene blue using pelagite. *Journal of Hazardous Materials: 150*, 37-45.