

## Fotodegradación del azul de metileno con soles de TiO<sub>2</sub>

Angel Ramos<sup>1</sup>, Wilson Carhuapoma<sup>2</sup>, Alcides López<sup>2,3</sup>, Julio Santiago<sup>1,3,\*</sup>

<sup>1</sup> Departamento de Química Orgánica, Facultad de Química e Ing. Química, Universidad Nacional Mayor de San Marcos, Av. Venezuela S/N, Lima 1, Perú

<sup>2</sup> Facultad de Ciencias, Universidad Nacional de Ingeniería, Av. Túpac Amaru 210, Lima 25, Perú

<sup>3</sup> Dirección de Investigación y Desarrollo, Instituto Peruano de Energía Nuclear, Av. Canadá 1470, Lima 41, Perú

### Resumen

Se prepararon soles de nanopartículas de TiO<sub>2</sub> mediante el proceso de precipitación-peptización, a partir del isopropóxido de titanio en medio de ácido nítrico. Estos soles fueron caracterizados por microscopía electrónica de transmisión observándose nanopartículas esféricas de TiO<sub>2</sub> de fase broquita. La actividad fotocatalítica de estos soles fue determinada estudiando la fotodegradación del colorante Azul de metileno. El proceso se llevó a cabo con y sin burbujeo de aire, siendo más efectivo el último caso. Se determinó el pH y la concentración óptima del sol de TiO<sub>2</sub> para la fotodegradación del colorante.

### Abstract

Sols of TiO<sub>2</sub> nanoparticles were prepared by precipitation-peptization process from titanium isopropoxide in nitric acid solution. These sols were characterized by transmission electron microscopy showing spherical brookite TiO<sub>2</sub> nanoparticles. The photocatalytic activity of these sols was studied with methylene blue dye. The process was carried out with and without air bubbling, and the last one was the most effective process. The optimal conditions, PH and concentration, of the TiO<sub>2</sub> sol for the dye photodegradation were determined.

### 1. Introducción

La contaminación del agua por efluentes de diversas industrias es un tema que preocupa a todo el mundo. Las técnicas avanzadas de oxidación están siendo muy estudiadas para tratar de mitigar el impacto ambiental causado por dichos efluentes. Dentro de estas técnicas, la fotocatalisis heterogénea es muy estudiada en diversas aplicaciones [1]. En muchos casos, el TiO<sub>2</sub> es el material utilizado por sus características inherentes. Existen numerosos trabajos de degradación de contaminantes en superficies de TiO<sub>2</sub> [1-8].

La mayoría de los sistemas utilizados son soluciones coloidales de TiO<sub>2</sub> y películas de TiO<sub>2</sub>, obtenidas a partir de sistemas coloidales o *soles*, soportados en sustratos de vidrio o cerámicos por tratamiento térmico a elevadas temperaturas. Este último sistema es el más empleado para aplicaciones en fotocatalisis. Los *soles* de TiO<sub>2</sub> se obtienen por el método *sol gel* el cual involucra los siguientes pasos: i) Hidrólisis del precursor con formación de grupos OH terminales, ii) condensación por formación de uniones Ti-O-Ti con pérdida de agua, iii) condensación cruzada con formación de polímeros o partículas submicrométricas, iv) gelificación

con formación de una estructura tridimensional, v) deshidratación y densificación por calentamiento. Existen dos alternativas para el proceso de hidrólisis: i) hidrólisis controlada en medio alcohólico con cantidades estequiométricas o sub estequiométricas de agua, que da lugar a la formación de polímeros inorgánicos [2-3], ii) hidrólisis con un exceso de agua seguida de peptización en medio ácido o básico que da lugar a partículas submicrométricas [4-5]. El tamaño de partícula y las características depende de las condiciones de síntesis del *sol*. La obtención de soles transparentes evidencia la presencia de partículas de tamaño nanométrico.

Existen numerosos métodos para la obtención de soles transparentes [6-9], pero muy pocos acerca de su actividad fotocatalítica [10-12]. La ventaja que tiene este sistema es que puede ampliar su rango de aplicación, ya que a diferencia de las nanopartículas soportadas, el sol permite el paso de luz posibilitando un incremento de su actividad fotocatalítica, en cambio tiene la desventaja de incluir una etapa adicional en el proceso de descontaminación para su recuperación.

\* Correspondencia autor: jsantiago@ipen.gob.pe

Numerosos estudios han demostrado que la adsorción de compuestos químicos en la superficie de semiconductores sigue la isoterma de adsorción de Langmuir. También se ha observado que la velocidad de degradación de compuestos químicos por fotocatalisis heterogénea sigue el modelo cinético de Langmuir-Hinshelwood. En el caso de los soles de  $\text{TiO}_2$  se establece un sistema de fotocatalisis homogénea; sin embargo, es un campo en el que modelo cinético aun no está bien definido.

En este trabajo se estudia los parámetros que influyen la preparación de soles de  $\text{TiO}_2$  y se evalúa la acción fotocatalítica del sol con mejores características frente al colorante azul de metileno.

## 2. Experimental

### *Preparación de los soles de $\text{TiO}_2$*

A 45 mL de agua se adicionó 0,45 mL de ácido nítrico cc. (Merck), luego bajo agitación se agregó gota a gota 3,75 mL de isopropóxido de titanio (Aldrich), y se dejó bajo agitación vigorosa a temperatura ambiente por 48 h hasta obtener una solución transparente ligeramente azulada. Las nanopartículas obtenidas por evaporación de los soles fueron estudiadas en un microscopio electrónico de transmisión (MET) Philips EM 400 operando, en sus formas imagen y difracción de electrones de área selecta, a 80 kV.

### *Fotodegradación de azul de metileno*

Los ensayos para determinar la concentración óptima de *sol* y las mejores condiciones de pH para la fotocatalisis, se llevaron a cabo en viales de vidrio borosilicato. Se trabajó con 20 mL como volumen final de la mezcla conteniendo azul de metileno (5 ppm), *Sol*  $\text{TiO}_2$  a diferentes concentraciones y agua bidestilada. Los recipientes utilizados se sumergieron en agua hasta la medida del contenido de cada envase, para evitar pérdida de solución por evaporación. La irradiación (lámpara Ultravitalux de 300W, Osram) de las soluciones se iniciaron minutos después de encendida la lámpara, para obtener radiación constante. La lámpara se colocó a 30cm de la superficie de la solución a tratar. El burbujeo de aire en las soluciones se inició junto con la irradiación de las mismas.

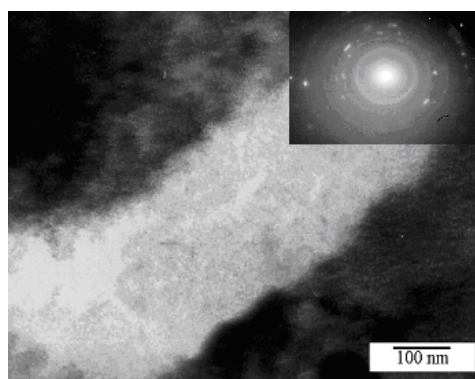
La cuantificación de la decoloración de la solución de azul de metileno, tanto de las muestras como de los blancos, se realizó

midiendo la absorbancia de la solución en cada intervalo de tiempo establecido utilizando un espectrofotómetro Biochrom Libra S22.

## 3. Resultados y Discusión

### *Preparación del Sol*

El sol obtenido presenta pH  $\sim 1$ , coloración transparente ligeramente azulada. Algunas partículas presentes en las paredes del matraz fueron retiradas filtrando la solución en papel Wathman # 42. La imagen MET de dicho coloide muestra una dispersión homogénea de pequeñas partículas aglomeradas de tamaño aprox. menor a 20 nm (ver Figura 1). No se ha podido realizar una medida más exacta debido a las limitaciones del equipo utilizado. El patrón de electrones permite obtener las distancias interplanares presentes en dicha partículas. La correlación de estas distancias con la base de datos del JCPDS [13] permite la identificación de las fases de  $\text{TiO}_2$  presentes en el coloide. La Tabla 1 muestra que casi todas las distancias interplanares coinciden con las características de la fase broquita.



**Figura 1:** Micrografía MET del sol de  $\text{TiO}_2$  con su patrón de difracción de electrones de la zona blanquecina.

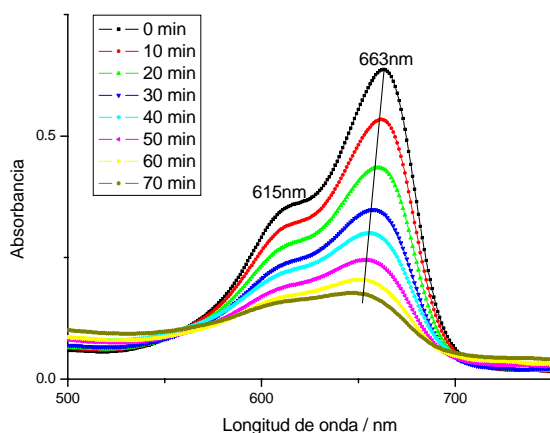
Adicionalmente, se prepararon soles variando el tiempo de peptización a 24 h y 72 h, en ambos casos los soles presentaban partículas de distintos tamaños, que llegaban a los 100nm. Un tiempo corto de peptización genera tamaños de partículas variados debido a que no todo el precipitado se ha dispersado y pasado a la fase sol y un excesivo tiempo puede conducir a que las partículas se aglomeren. Es necesario controlar el pH ya que al cambiar la carga superficial de las partículas pueden cambiar la morfología y fase de formación de las mismas.

**Tabla 1:** Distancias interplanares del coloide y su respectiva equivalencia con las fases encontradas en la base de datos JCPDS [13].

Distancias / Å	Fases del JCPDS
4,15385	TiO
2,93223	B
2,47525	A, B, R
2,14150	B, R
1,98529	B
1,76424	B

### Actividad fotocatalítica del Sol

La Figura 2 muestra que el azul de metileno se degrada casi por completo al irradiar con luz UV una mezcla de este colorante con un sol de TiO<sub>2</sub> en agua, 0,0744 mol Ti L<sup>-1</sup>. Se observa que el  $\lambda_{\max}$  de cada curva sufre un ligero desplazamiento hacia longitudes de onda menores, desde 663 hasta 650 nm.



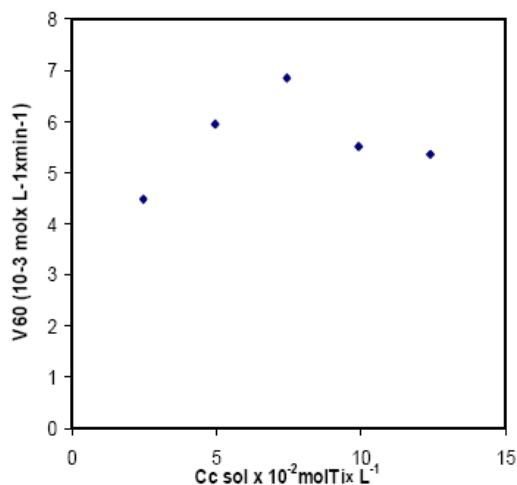
**Figura 2:** Espectros de absorción de la solución de azul de metileno (5 ppm) en contacto con un sol de TiO<sub>2</sub> y UV, en función del tiempo.

### Concentración Óptima de Sol

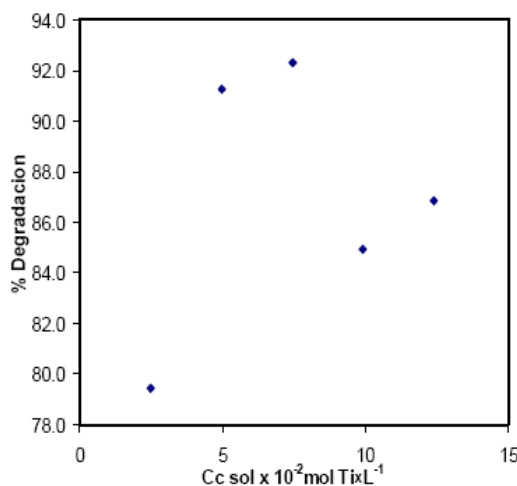
El efecto de la concentración de *sol* necesario para decolorar la solución de azul de metileno se estableció de acuerdo con la velocidad inicial de decoloración y también considerando el porcentaje de decoloración en un mismo período de tiempo.

La Figura 3 muestra que la concentración óptima para obtener la mayor velocidad de degradación luego de 60 min de irradiación ( $V_{60}$ ) es  $7,44 \times 10^{-2}$  mol Ti L<sup>-1</sup>. Esto se corrobora en la Figura 4 al comparar el grado de degradación del colorante en función de la concentración. Es probable que por encima de la concentración óptima del *Sol* ocurra apantallamiento entre partículas de TiO<sub>2</sub>, evitando que la luz llegue a todas al mismo

tiempo, disminuyendo la eficiencia de la fotocatalisis.



**Figura 3:** Efecto de concentración del *sol* en la velocidad de degradación del azul de metileno, luego de 60 min de irradiación.



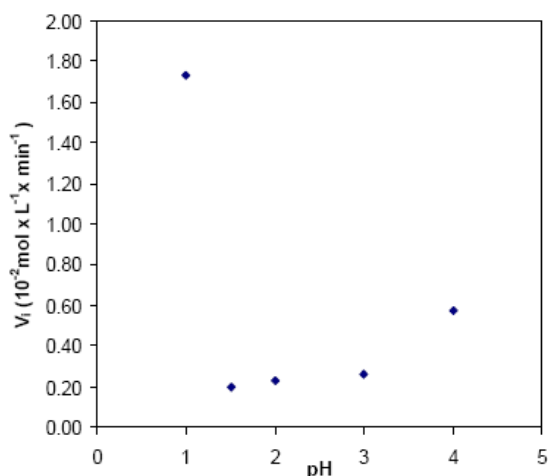
**Figura 4:** Efecto de la concentración de *Sol* en el % de fotodegradación del azul de metileno luego de 130 minutos de irradiación.

### Efecto del pH

En la Figura 5 se presenta la velocidad inicial de decoloración del azul de metileno luego de 10 min,  $V_{10}$ , de irradiación. Se observa que a pH igual a 1 se produce la mayor velocidad inicial de decoloración del azul de metileno. Luego decae abruptamente, de  $1,8$  a  $0,2 \times 10^{-2}$  mol.L<sup>-1</sup>.min<sup>-1</sup>, y se incrementa ligeramente desde pH 1,5 hasta 4 ( $0,6 \times 10^{-2}$  mol.L<sup>-1</sup>.min<sup>-1</sup>). No se pudo evaluar la actividad fotocatalítica a mayores pH debido a que empezaron a aparecer precipitados. Este comportamiento es normal pues se sabe que la estabilidad del

Sol de TiO<sub>2</sub> depende del pH. La carga superficial positiva o negativa de las partículas promueven la precipitación del TiO<sub>2</sub> en forma de flóculos.

En un trabajo similar, se encontró que el pH óptimo era de 4,2; pero los autores solo evaluaron en el rango de pH de 2 a 5 [8].

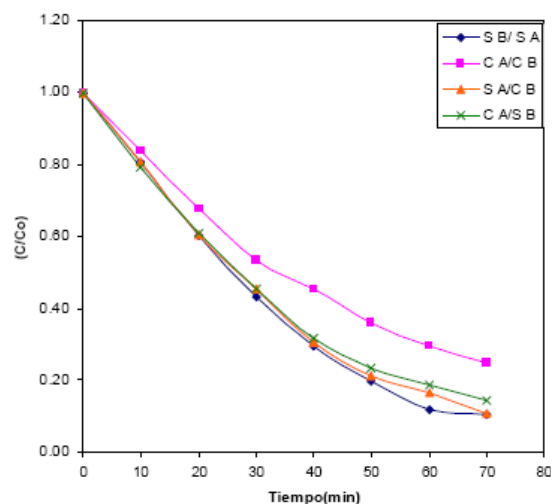


**Figura 5:** Efecto del pH en la velocidad inicial, V<sub>10</sub>, de decoloración del azul de metileno. Concentración del Sol 7.44 x 10<sup>-2</sup> mol Ti L<sup>-1</sup>.

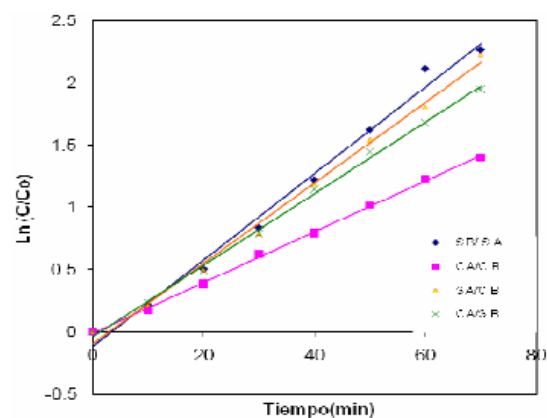
#### El efecto del burbujeo de aire

Se evaluó el efecto del burbujeo de aire y de la agitación en la velocidad de decoloración del azul de metileno. Se observó cuando se realiza la fotocatalisis con agitación (CA) de la solución y con burbujeo (CB) de aire se obtiene la menor velocidad de degradación, Figura 6. En cambio, cuando se realiza el ensayo sin burbujeo (SB) y sin agitación (SA) la velocidad de decoloración es mayor, sin embargo la diferencia no es significativa. La concentración del Sol y del azul de metileno fue 7,44 x 10<sup>-2</sup> mol Ti L<sup>-1</sup> y 5ppm, respectivamente.

Los datos encontrados encajan muy bien en el modelo cinético de Langmuir – Hinshelwood [14], en el que las especies que reaccionan son adsorbidas en la superficie del catalizador. De acuerdo con los datos obtenidos, Figura 7, los valores de R<sup>2</sup> son cercanos a 1. También se muestra que los porcentajes de decoloración en los tres casos son mayores cuando se burbujea aire y se agita la solución.



**Figura 6:** Efecto del burbujeo y agitación en la velocidad inicial de decoloración del azul de metileno.



**Figura 7:** Relación lineal del gráfico Ln(C/C<sub>0</sub>) vs tiempo.

## 4. Conclusiones

El Sol de TiO<sub>2</sub> preparado a partir del precursor isopropóxido de titanio, presenta homogeneidad en la distribución de tamaño de partícula a nivel nanométrico, predominando la fase broquita. La actividad fotocatalítica del sol depende de su concentración en la mezcla, del pH y del burbujeo de aire. El porcentaje de degradación obtenido en un tiempo de irradiación de 70 min es 89%. La cinética de reacción se ajusta a un pseudo 1<sup>er</sup> Orden, siendo el valor de R<sup>2</sup> mas bajo para el caso sin agitación y con burbujeo de aire, 0,992.

## 5. Bibliografía

[1] Rajeshwar K, Chenthamarakshan C, Goeringer S, Djukic M. Titania-based heterogeneous photocatalysis. Materials, mechanistic issues, and implications for

- environmental remediation, *Pure Appl. Chem.* 2001; 73:1849-60.
- [2] Yoldas B. Hydrolysis of titanium alkoxide and effects of hydrolytic polycondensation parameters. *J Mater. Sci.* 1986; 21:1087-92.
- [3] Xu Q, Anderson M. Sol-Gel Route to Synthesis of Microporous Ceramic Membranes: Preparation and Characterization of Microporous TiO<sub>2</sub> and ZrO<sub>2</sub> Xerogels. *J. Am. Ceram. Soc.* 1994; 77:1939-45.
- [4] Xu Q, Anderson MA. Synthesis of porosity controlled ceramic membranes. *J. Mater. Res.* 1991; 6:1073-81.
- [5] Bischoff B, Anderson M. Peptization Process in the Sol-Gel Preparation of Porous Anatase (TiO<sub>2</sub>). *Chem. Mater.* 1995; 7:1772-81.
- [6] Mahltig B, Gutmann E, Meyer D, Reibold M, Dresler B, Günther K, Faßler D, Böttcher H. Solvothermal preparation of metallized titania sols for photocatalytic and antimicrobial coatings. *J. Mater. Chem.* 2007; 17:2367-74.
- [7] Hsu J, Nacu A. On the Factors Influencing the Preparation of Nanosized Titania Sols. *Langmuir.* 2003; 19:4448-54.
- [8] Ginzberg B, Bilmes S. Titania sols and gels synthesized from reverse micelles. *Progress in Colloid and Polymer Science.* 1996; 102:51-6.
- [9] So W, Kim K, Lee J, Moon S. Manufacture of Dye Sensitized Solar Cell Using Titania Sol Prepared at Room Temperature by the Sol-Gel Method, *Jpn. J. Appl. Phys.* 2004; 43:1231-35.
- [10] Sayilkan F, Asilturk M, Erdemoglu S, Akarsu M, Sayilkan H, Erdemoglu M, Arpac E. Characterization and photocatalytic properties of TiO<sub>2</sub>-nanosols synthesized by hydrothermal process at low temperature. *Matter. Lett.* 2006; 60:230-35.
- [11] Ban T, Kondoh S, Ohya T, Takahashi Y. Photocatalysis of a transparent titanate aqueous sol prepared from titanium tetraisopropoxide and tetramethylammonium hydroxide. *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* 2003; 156:219-25.
- [12] Yamazaki S, Nakamura N. Photocatalytic reactivity of transparent sols prepared by peptization of titanium tetraisopropoxide, *J. Photochem. Photobiol A: Chem.* 2008; 193:65-71.
- [13] Joint Committee on Powder Diffraction Standards, Powder Diffraction File, International Center for Diffraction Data, Swarthmore, PA, 1995.
- [14] Nieto F, Ramirez A, Velasco A, Riccardo J, Zgrablich G. Catalytic activity of a Langmuir-Hinshelwood reaction with surface reconstruction. *J. Phys.: Condens. Matter.* 1993; 5:A235-A236.