

DEGRADACIÓN FOTOCATALÍTICA DE LOS COLORANTES ROJO REACTIVO 120 Y AZUL REACTIVO 4 HIDROLIZADOS USANDO TiO_2 DOPADO CON HIERRO O NITRÓGENO

Juliana Reyes Calle¹, Ana Estefanía Henao Valencia², Alba Nelly Ardila Arias^{3*}

¹Magister en Ingeniería, Docente investigadora, Docente Secretaria de educación Municipio de Medellín.

²TécnoLOGA en Química, Investigadora. Laboratorio de suelos Universidad Nacional de Colombia-Medellín.

³Magister en Ciencias Químicas, Docente Investigadora, Politécnico Colombiano Jaime Isaza Cadavid, carrera 48 # 7-151 El Poblado, Medellín

*Correo electrónico: anardila@elpoli.edu.co

RESUMEN

Se estudió la degradación fotocatalítica heterogénea de los colorantes rojo reactivo 120 y azul reactivo 4 en soluciones ideales y colorantes hidrolizados simulando un proceso de tinción con una concentración inicial de $50 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, usando $200 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ de TiO_2 dopado con Fe o N. Se logró la degradación total de ambos colorantes con la adición de un agente oxidante auxiliar como el peróxido de hidrógeno (H_2O_2) en una concentración de 12.0 mM. Dicha degradación se logró luego de una hora de reacción para los catalizadores dopados (N- TiO_2 y Fe- TiO_2), sin embargo, para las soluciones de colorante hidrolizado que simulaban un agua residual de la industria textil se encontró que el pH afecta negativamente la degradación de los colorantes debido a la repulsión ocasionada entre los fotocatalizadores y los colorantes. En todos los casos estudiados se observó una mayor degradación del colorante rojo reactivo 120 respecto al azul reactivo 4, lo cual se puede deber a la compleja estructura molecular del segundo colorante.

Palabras clave: Degradación fotocatalítica, colorante rojo reactivo 120, colorante azul reactivo 4, TiO_2 , H_2O_2 , catalizadores dopados, N- TiO_2 , Fe- TiO_2 .

Recibido: 19 de diciembre de 2014.

Aceptado: 19 de Junio de 2015.

Received: December 19th, 2014.

Accepted: June 19th, 2015.

PHOTOCATALYTIC DEGRADATION OF HYDROLYZED REACTIVE RED 120 AND REACTIVE BLUE 4 USING NITROGEN OR IRON DOPED TiO_2

ABSTRACT

The heterogeneous photocatalytic degradation of dyes reactive red 120 and reactive blue 4 under ideal solutions and hydrolyses dyes simulating a staining process with an initial concentration of $50 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ was studied, using $200 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ of TiO_2 doped with Fe or N. Total degradation of both dyes was achieved with the addition of an auxiliary oxidizing agent such as hydrogen peroxide (H_2O_2) at a concentration of 12.0 mM. Such degradation was achieved after one hour of reaction for doped catalysts (N- TiO_2 and Fe- TiO_2). For solutions of hydrolysed dye that simulated waste water from the textile industry was found that the pH adversely affects dye degradation due to repulsion between the photocatalysts and dyes. In all the studied cases further degradation of reactive red dye 120 was observed relative to reactive blue 4, which can be associated with the complex molecular structure of the second dye.

Keywords: Photocatalytic degradation, reactive red 120, reactive blue 4, TiO_2 , N- TiO_2 , Fe- TiO_2 .

1. INTRODUCCIÓN

Las aguas residuales de la industria textil se han convertido en una de las mayores fuentes de contaminación industrial debido a la gran demanda de productos textiles. Específicamente Medellín - Colombia es considerada como la ciudad de la moda, además se caracteriza por poseer numerosas empresas de textiles y colorantes, lo que conlleva a un incremento proporcional en la producción de colorantes sintéticos. Actualmente, se conocen más de 10000 colorantes disponibles comercialmente, entre éstos se encuentran los reactivos y más específicamente los azoicos que constituyen entre el 60 y 70% de la producción de colorantes. Estos tienen uno o más grupos azo ($R-N=N-R$), donde R representa anillos aromáticos sustituidos principalmente por grupos sulfonato. Las estructuras de estos compuestos aromáticos son muy estables debido a la resonancia y a los enlaces π conjugados presentes.

La descarga a los cuerpos de aguas de mezclas residuales contaminadas con estos colorantes, causa un impacto adverso en los ecosistemas acuáticos [1] ya que son resistentes a los principales agentes oxidantes. Así, estos colorantes se han catalogado como recalcitrantes debido a la presencia de los grupos sulfonato y enlaces azoicos, dos características que permiten catalogarlos como xenobióticos [2]. Así mismo, se considera que son tóxicos para la biota acuática y se ha reportado que son carcinogénicos para los humanos. [1]

Por otro lado, los colorantes derivados de las antraquinonas, constituyen la segunda clase de colorantes reactivos después de los azoicos más usados para textiles [3]. Estos compuestos contienen grupos $=C=O$ y $=C=C=$ que actúan como cromóforos [4]. Por lo cual, en general se aplican comercialmente como colorantes primarios o secundarios en formulaciones tricromáticas de teñido. Debido a la gran cantidad de aromáticos que presentan en su estructura molecular, los cuales les confieren estabilidad, la gran mayoría de tratamientos y métodos para su decoloración y degradación resultan inefectivos [5]

Actualmente se han implementado tratamientos para la remoción y degradación de estos colorantes reactivos presentes en las aguas residuales. Sin embargo, aunque algunos de los procesos

fisicoquímicos tradicionales han resultado ser efectivos, tienen una aplicación limitada debido al uso en exceso de productos químicos, Además, la generación de los lodos durante el proceso de tratamiento conlleva a una posterior eliminación, además, de altos costos de operación. [1]

Por otro lado, se han implementado procesos alternativos de tratamientos. Entre ellos se destacan los tratamientos biológicos como la biorremediación, en la cual se requieren largos periodos de tiempo (≥ 24 h) para alcanzar degradaciones cercanas al 100%, además, se necesitan cepas específicas de bacterias de acuerdo al colorante [1]. Otros tratamientos usados son la decoloración por acción de enzimas en la cual se necesitan altas temperaturas para lograr degradaciones considerables en 2 h [4], la adsorción, que es un proceso que depende altamente del pH y la temperatura [6], la electrocoagulación, proceso que requiere tiempos cortos para la degradación casi completa, pero un alto gasto de energía eléctrica (1.5 kWh) [7], y la filtración por membranas acoplada a la ozonización que permite remoción hasta un 85% en 3 h, pero tienen la desventaja de ser altamente costosos [8].

Con el objetivo de minimizar costos, tiempos de reacción y aumentar la posibilidad de recuperación del catalizador, se han implementado procesos avanzados de oxidación (PAO's) que han mostrado una remoción satisfactoria de los colorantes logrando su degradación completa, de allí la importancia de seguir con la búsqueda de nuevas tecnologías económicas y eficientes que degraden al 100% los colorantes sin generar subproductos tóxicos. Entre estos PAOs, los métodos más utilizados son el proceso Fenton, foto-Fenton, ozonización acoplada a radiación UV y ozonización con radiación UV y un agente oxidante auxiliar como H_2O_2 [9]. Sin embargo, aunque estos tratamientos son eficientes, no permiten la recuperación y reúso de los reactivos o los catalizadores utilizados [3, 10-15]

Una de las PAO con mayor auge en los últimos años, es la fotocatalisis heterogénea que se basa en la capacidad de generar radicales hidroxilos altamente reactivos con un semiconductor como el dióxido de titanio, característica que le confiere una gran efectividad en los procesos de oxidación de compuestos orgánicos por la generación de radicales orgánicos libres, los cuales pueden

reaccionar con oxígeno molecular formando peroxiradicales, incluso se pueden presentar reacciones de oxidación en cadena que conducen a la mineralización completa de los compuestos orgánicos, adicionalmente el catalizador es reutilizable y el proceso es de bajo costo ya que se usa la luz solar [16].

De acuerdo con la literatura, en un proceso de tinción de textiles generalmente se fija entre el 60-70% del colorante, el porcentaje restante sale como residuo del proceso acompañado con una gran cantidad de sales inorgánicas, las cuales pueden afectar la estabilidad y durabilidad del fotocatalizador. Sin embargo, un aspecto bastante interesante de la mayoría de investigaciones realizadas hasta la fecha, es que generalmente la degradación de los colorantes se realiza usando soluciones ideales de los mismos, lo que conlleva a que se ignoren los efectos de ciertos tipos de sales que están presentes en las soluciones reales de dichos colorantes debido a los procesos de tinción [17].

Por lo tanto, en el presente artículo se muestran los resultados obtenidos en la degradación de soluciones de dos colorantes, rojo reactivo 120 y azul reactivo 4 hidrolizados de la misma manera que lo hacen industrialmente en los procesos de tinción. Dichos colorantes son los más usados, producidos y distribuidos en las industrias textiles del Valle de Aburrá, más específicamente por la empresa que suministró los productos para los procesos de preparación de tintura y acabado de la industria textil en Colombia. Esta degradación se realizó por medio de una PAO como la fotocatalisis heterogénea usando como catalizadores TiO_2 y TiO_2 dopado con nitrógeno o con hierro, éstos últimos han sido poco estudiados en el tratamiento de este tipo de colorantes. El dopaje se realizó con el objetivo de disminuir el band gap del semiconductor TiO_2 y por consiguiente mejorar su actividad catalítica, ya que tradicionalmente se ha usado el TiO_2 comercial sin dopaje, adicionalmente se estudió la influencia de la adición de un agente oxidante auxiliar, el pH del medio de reacción y la adsorción del colorante sobre la superficie del catalizador previa a la degradación.

2. MATERIALES Y MÉTODOS

2.1. Obtención de fotocatalizadores

Se utilizó TiO_2 comercial Degussa P-25 (70% anatasa y 30% rutilo) y TiO_2 dopado con nitrógeno y hierro (N-TiO_2 y Fe-TiO_2). El dopaje del TiO_2 se realizó por impregnación utilizando urea y óxido férrico (Fe_2O_3) como precursores de N y Fe respectivamente, mediante la técnica propuesta por Rengifo-Herrera et al. [18]. Ambos precursores se adicionaron en cantidades necesarias para obtener un sólido al 5% w/w de N o Fe, esto con el objetivo de mejorar el desempeño catalítico del TiO_2 pero sin afectar la estructura cristalina de la fase anatasa del semiconductor por la introducción de N o Fe en porcentajes mayores [19]. Las mezclas se maceraron de forma manual cerca de una hora en un mortero de ágata y se sometieron a calentamiento en atmósfera de aire con una velocidad de 10 °C/min hasta alcanzar 400 °C, temperatura a la que se dejó aproximadamente por una hora. Posteriormente los sólidos obtenidos se lavaron con agua destilada y desionizada por tres veces y se secaron a 70 °C en un horno convencional. Por último, los sólidos obtenidos se maceraron nuevamente en un mortero de ágata hasta obtener un polvo fino [18].

2.2. Ensayos fotocatalíticos

Las pruebas fotocatalíticas se realizaron a temperatura ambiente en reactores cilíndricos de borosilicato con 100 mL de una solución con 50 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ inicial de colorante y 200 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ de fotocatalizador. La degradación de dichos colorantes se llevó a cabo mediante irradiación ultravioleta (UV) artificial con una longitud de onda $\lambda = 220$ nm suministrada por dos lámparas de mercurio marca Phyllis de potencia 15W ubicadas en una cabina de fotocatalisis marca Centricol con las siguientes medidas: exterior (74 cm ancho x 34 cm largo x 35 cm altura) e interior o área de trabajo efectiva (40 cm ancho x 25 cm largo x 19 cm altura). Todas las muestras se mantuvieron bajo agitación magnética constante a 300 rpm hasta un tiempo de reacción total de 2 o 3 horas, dependiendo del porcentaje de degradación obtenido. Una vez finalizados los ensayos, todas las muestras fueron filtradas a través de membranas de celulosa de diámetro de poro de 0.45 μm .

Con el fin de simular algunas de las condiciones bajo las cuales se encuentran los colorantes en las mezclas reales provenientes de procesos de tinción de textiles, también se estudió la degradación de soluciones en las que los colorantes se encontraban hidrolizados. Así, para la obtención de dichas soluciones, se realizó un proceso de tinción iniciando con $50 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ de cada colorante por separado en ausencia del sustrato o fibra textil. Posteriormente se aumentó la temperatura hasta $40 \text{ }^\circ\text{C}$ y se mantuvo el sistema por 15 minutos bajo agitación constante, seguidamente se adicionaron $70 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ de sulfato de sodio divididos en tres porciones iguales y se incrementó la temperatura del sistema hasta $60 \text{ }^\circ\text{C}$, una vez alcanzado dicho valor, el sistema se dejó bajo agitación magnética por 5 minutos, a continuación se adicionaron $10 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ de carbonato de sodio y el sistema se dejó bajo las mismas condiciones por 15 minutos, finalmente, se agregaron $0.5 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ de hidróxido de sodio para para obtener un pH entre 10.5 y 11.5 y se dejó el sistema por 15 minutos adicionales bajo las mismas condiciones [20].

2.2.1. Experimentos control: antes de iniciar los ensayos de degradación fotocatalítica, se realizaron pruebas sometiendo algunas muestras de ambos colorantes a fotólisis en ausencia de los materiales, con el fin de determinar la acción degradativa de la radiación UV y el efecto térmico producido por las lámparas. Se realizaron diferentes pruebas con el objetivo de establecer las condiciones óptimas para la degradación de cada colorante, para lo cual se estudió el del tiempo de adsorción y reacción, la presencia de un agente oxidante adicional como el H_2O_2 , el tipo de material (dopado o no) y finalmente el tiempo de reacción. Los parámetros estudiados con sus correspondientes valores se presentan en la **Tabla 1**.

Tabla 1. Parámetros estudiados.

Parámetro	Variables
Tiempo de adsorción	0, 1 y 2 horas
Tiempo de reacción	1, 2 y 3 horas
Agente oxidante (H_2O_2)	0, 12 mM
Tipo de catalizador	TiO_2 , N- TiO_2 , Fe- TiO_2

Inicialmente para las soluciones ideales se evaluó la degradación de ambos colorantes durante 3 h de reacción. Posteriormente se estudió el efecto de la adsorción del colorante sobre la superficie del sólido por 1 h en oscuridad, esto con el objetivo de lograr el equilibrio del colorante sobre la superficie

del fotocatalizador y se mantuvo bajo agitación magnética por 1 h en ausencia de luz, posterior a este proceso se encendieron las lámparas y se estudió la degradación de los colorantes durante 2 y 3 h. También se evaluó el tiempo de reacción para la degradación completa de los colorantes y la adición de un agente oxidante adicional como el H_2O_2 en una concentración de 12 mM. Esta concentración se elige con base resultados donde se reporta que los mayores porcentajes de degradación y velocidades de reacción se dan a dicha concentración [21].

Los espectros UV de las soluciones de cada colorante fueron obtenidos usando un espectrofotómetro UV-Vis-NIR Cary/5E Marca Varian. La cuantificación de ambos colorantes se realizó mediante curvas de calibración usando una longitud de onda de 520 y 623 nm para el colorante rojo y azul, respectivamente, usando un espectrofotómetro UV-Visible Genesys 10s.

2.3. Caracterización de los catalizadores

Con el objetivo de estudiar las propiedades texturales y cristalinas de los fotocatalizadores, los mismos se caracterizaron por las técnicas de Difracción de Rayos X (DRX), Espectroscopía Ultravioleta Visible con Reflectancia Difusa (UV-VIS DRIS) y Adsorción-Desorción de Nitrógeno por el método BET. Los difractogramas de las muestras se obtuvieron en un difractómetro Bruker, modelo D-8, empleando una fuente de radiación $\text{K}\alpha$ del Cu con filtro de Ni a 40kV y 40 mA y una longitud de onda igual a 1.54 \AA , con una velocidad de barrido de 1.5 grados por minuto. Se obtuvieron patrones de difracción en el intervalo de ángulos 2θ entre 15 y 70 grados a intervalos de 0.02° . Los difractogramas obtenidos se compararon con la base de datos PDF de Internacional Centre of Diffraction Data (ICDD) 2000.

Las medidas de área superficial BET y porosidad de los catalizadores se llevaron a cabo en un equipo Quantachrome Autosorb Automated. Antes de realizar el análisis, aproximadamente 70 mg de cada muestra se desgasificó durante 11 h a $150 \text{ }^\circ\text{C}$ a una presión de vacío de 30 mTorr para asegurar que la superficie estuviera limpia, seca y libre de especies débilmente adsorbidas. Las isothermas de adsorción-desorción de N_2 de los catalizadores se hicieron a 75.2 K. Los UV-VIS se obtuvieron por reflectancia difusa en un equipo dispersivo en el

intervalo de 200 a 800 nm usando una celda Harrick a temperatura ambiente.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1 Caracterización de catalizadores

3.1.1 Difracción de Rayos X (DRX): En la Fig. 1 se muestran los DRX para cada uno de los materiales. Los picos marcados como "A" y "R" corresponden a las fases anatasa y rutilo del TiO_2 , respectivamente. El patrón DRX del material N- TiO_2 es muy similar al del TiO_2 , además, no revela picos adicionales relacionados con impurezas o contaminaciones posiblemente por un exceso de la fuente de nitrógeno. Finalmente las intensidades de la mayoría de los picos están muy cercanas, lo que indica que no hay cambios sustanciales en las propiedades cristalinas del TiO_2 después de doparlo con nitrógeno. Por otra parte, el patrón DRX del material Fe- TiO_2 revela reflexiones adicionales alrededor de $2\theta = 24.17^\circ, 33.22^\circ, 36.62^\circ, 40.93^\circ, 49.51^\circ, 64.05^\circ$ correspondientes a los planos (012), (104), (110), (113), (024) y (300), respectivamente, de la fase hematita Fe_2O_3 de acuerdo con la carta cristalográfica No. 33-0664. Además, el perfil de difracción en cuanto a la intensidad de los picos correspondientes al TiO_2 varía moderadamente, indicando que el dopaje con hierro afecta en cierta medida las propiedades cristalianas de dicho material.

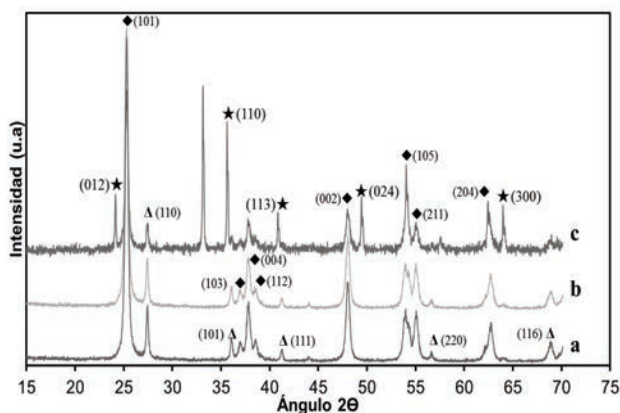


Fig. 1. Patrones DRX de (a) TiO_2 ; (b) N- TiO_2 ; (c) Fe- TiO_2 . ★ Fe_2O_3 , ◆ Anatasa, Δ Rutilo.

3.1.2 Ultravioleta Visible en modo de Reflectancia Difusa (UV-VIS-DRS): La Fig. 2 muestra los espectros UV-VIS-DRS de los tres

materiales. En todos los espectros se observa una banda amplia de absorción entre 200 y 400 nm, la cual es atribuida a las transiciones de los electrones de la banda de valencia a la banda de conducción del TiO_2 . Sin embargo, luego del dopaje con N o Fe se presentan diferencias en dicha banda como disminución en la intensidad y un leve desplazamiento a longitudes de onda mayores, lo que sugiere que el dopaje con N o Fe modifica las propiedades absorbivas y electrónicas del TiO_2 .

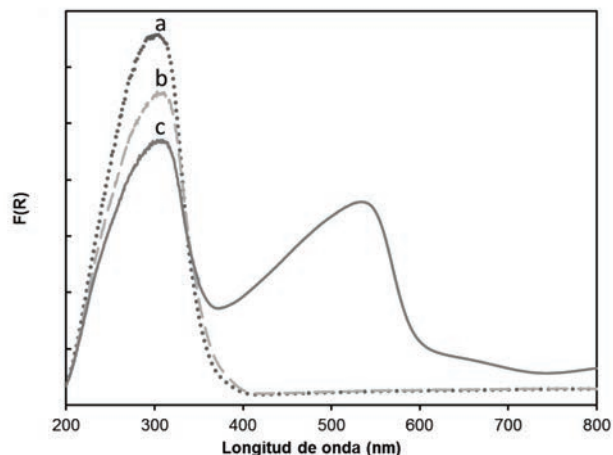


Fig. 2. Espectros UV-Vis para (a) TiO_2 ; (b) N- TiO_2 ; (c) Fe- TiO_2 .

En otras palabras, los espectros revelan un evidente corrimiento del máximo de absorción hacia longitudes de onda mayores, lo que indica que cuando TiO_2 fue dopado con Fe o N se produjo una disminución en la radiación electromagnética necesaria para su excitación. Con el objetivo de clarificar la anterior suposición, se procedió a determinar los valores de band gap para cada uno de los materiales, los cuales se muestran en la **Tabla 2**. Como se puede observar, el valor del band gap del TiO_2 sin dopar es muy cercano al reportado en la literatura (3.0 eV) [22], sin embargo, el valor para los materiales con N o Fe es menor, lo cual confirma que efectivamente la presencia de dichos elementos produce un cambio en el band gap del TiO_2 . Esta disminución respecto al band gap presentado por la muestra sin dopar es significativa y sugiere un dopaje efectivo en dicha muestra.

Tabla 2. Valores de band gap y punto isoelectrónico para los catalizadores. *Reportado en la literatura [23, 24, 25].

Catalizador	Band gap (eV)	Punto isoelectrónico*
TiO ₂	3.20	6.5
N-TiO ₂	3.09	6.0
Fe-TiO ₂	1.87	3.5

Adicionalmente, en el espectro UV-Vis del Fe-TiO₂ se observa una nueva banda de absorción entre 400 y 600 nm atribuida a la segregación superficial del hierro, indicando que parte de éste no está dentro de la estructura cristalina del dióxido de titanio sino en forma de clusters de óxido férrico en la superficie del TiO₂.

3.1.3 Adsorción desorción de nitrógeno: las propiedades texturales de los sólidos se presentan en la **Tabla 3**. Los resultados indican que el dopaje con Fe produjo una leve disminución en el área superficial, el volumen y el diámetro de poro del TiO₂, indicando la incorporación del hierro en los poros del semiconductor, sin embargo, para el sólido dopado con nitrógeno se observa un aumento en el área superficial y en el diámetro de poro, así como disminución en el volumen de poro, lo anterior se puede explicar por el fenómeno de hinchamiento (swelling) [26] presumiblemente causado por un proceso de maceramiento muy energético junto a la úrea, así como su posterior calcinación.

Tabla 3. Propiedades texturales de los catalizadores.

Catalizador	Área superficial BET (m ² /g)	Volumen de poro (cm ³ /g)	Diámetro promedio de poro (nm)
TiO ₂	49.0	1.34	5.7
N-TiO ₂	67.0	0.91	30.4
Fe-TiO ₂	47.0	0.62	1.9

3.2. Actividad fotocatalítica

En las **Fig. 3** y **Fig. 4** se muestran los espectros de absorción en el rango UV del azul reactivo 4 y el rojo reactivo 120, respectivamente, los cuales tienen un valor máximo de absorbancia a 50 mg·L⁻¹ a una longitud de onda de 623 y 520 nm, respectivamente.

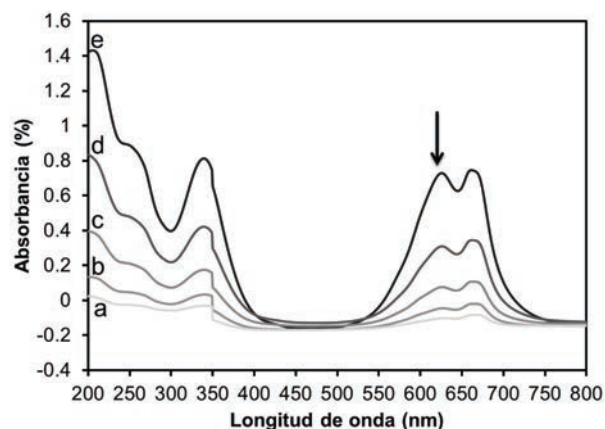


Fig. 3. Espectro UV-Vis del colorante azul reactivo 4. (a) 3.125 mg·L⁻¹, (b) 6.25 mg·L⁻¹, (b) 12.5 mg·L⁻¹, (b) 25.0 mg·L⁻¹, (b) 50.0 mg·L⁻¹.

En los espectros se puede observar la capacidad de ambos colorantes para absorber radiación de la longitud de onda incidente suministrada por las lámparas artificiales usadas en la presente investigación.

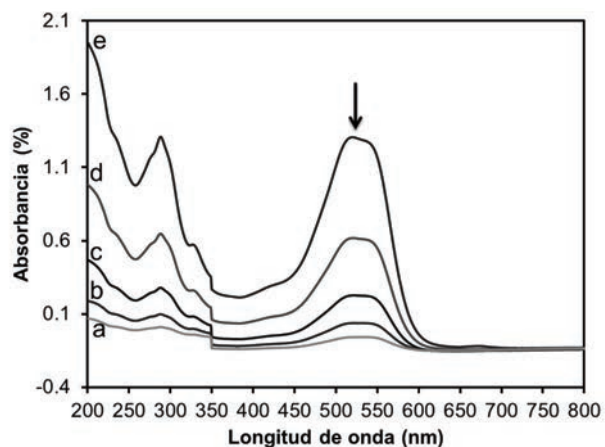


Fig. 4. Espectro UV-Vis del colorante rojo reactivo 120. (a) 3.125 mg·L⁻¹, (b) 6.25 mg·L⁻¹, (b) 12.5 mg·L⁻¹, (b) 25.0 mg·L⁻¹, (b) 50.0 mg·L⁻¹.

Es bien conocido que la radiación UV tiene la capacidad de romper enlaces químicos en moléculas complejas para su mineralización [27] mediante la absorción de fotones que tengan una energía mayor que las de los enlaces del compuesto que se desea destruir, generando radicales libres que participan en una serie de reacciones hasta obtener los productos de la misma reacción. Sin embargo, este mecanismo tiene baja eficiencia en la degradación y mineralización de contaminantes orgánicos,

requiriendo tiempos de reacción largos. Esto se pudo comprobar con los experimentos control (**Tabla 4**), los cuales evidencian que al utilizar sólo radiación UV el porcentaje de degradación de cada colorante es despreciable.

Tabla 4. Resultados de experimentos control.

Experimentos control (3 h)	Degradación (%)
Colorante azul reactivo 4	2.1
Colorante rojo reactivo 120	1.8

Las **Tablas 5** y **6** presentan los resultados de degradación del colorante azul reactivo 4 y rojo reactivo 120, respectivamente, con cada uno de los materiales evaluados. Se puede observar un aumento significativo en la degradación de ambos colorantes debido a la presencia del TiO_2 , lo que demuestra la alta actividad de dicho material, no obstante, los resultados demuestran que existe una diferencia significativa en la degradación de ambos colorantes, siendo el colorante azul reactivo 4 más recalcitrante para su respectiva degradación.

Tabla 5. Resultados de degradación del colorante azul reactivo 4. *Reacción con colorante hidrolizado.

Catalizador	Tiempo (h)		Concentración H_2O_2 (mM)	Degradación (%)
	Adsorción	Reacción		
TiO_2	0	3	0	38.8
	1	2	0	68.6
	1	3	0	76.1
	1	2	12	98.7
TiO_2^*	1	2	12	89.9
N- TiO_2	1	1	12	100
N- TiO_2^*	1	2	12	92.2
Fe- TiO_2	1	1	12	100
Fe- TiO_2^*	1	2	12	93.8

Por otro lado, se observó para ambos colorantes un aumento considerable en el porcentaje de degradación con el incremento en el tiempo de adsorción previa, lo cual probablemente permite la saturación del sólido con cada uno de los colorantes y por lo tanto, facilita el proceso de oxidación y degradación de los mismos. No obstante, los mejores resultados se obtuvieron con el colorante rojo reactivo 120. Lo anterior podría explicarse con base al punto isoelectrico (pH_{PZC}) del soporte (aproximadamente 6.5), definido como el valor de pH al cual la superficie del mismo es eléctricamente neutra, es decir, no tiene ni carga

positiva, ni carga negativa. A pH de la solución $< \text{pH}_{\text{PZC}}$, la superficie del catalizador tiene una carga positiva, la cual favorece la interacción con especies aniónicas presentes en la disolución, inversamente cuando el pH de la solución $> \text{pH}_{\text{PZC}}$, la superficie del catalizador está cargada negativamente, por tanto exhibe una afinidad alta por las especies catiónicas presentes en la solución. Así a un pH inicial de la solución del colorante rojo reactivo 120 sin hidrolizar igual 3.0, el cual es menor que el punto isoelectrico del TiO_2 , la superficie del catalizador estará cargada positivamente, por lo tanto, se favorecerá la interacción entre el colorante y el catalizador, debido a que el colorante está cargado negativamente.

Por otro lado, el pH inicial de la solución del colorante azul reactivo 4 sin hidrolizar es igual 7.0, este valor es suavemente mayor que el punto isoelectrico del TiO_2 , por lo tanto, la superficie del sólido estará cargada negativamente y entonces se presentará una leve repulsión entre dicho colorante y la superficie del catalizador ya que el colorante azul reactivo también está cargado negativamente. Para el caso de los colorantes hidrolizados, se presenta un efecto de repulsión con el catalizador con ambos colorantes ya que dichas soluciones tienen un pH entre 10.5 y 11.5, muy superior al punto isoelectrico del TiO_2 , sin embargo, el electrolito usado en el proceso de hidrólisis disminuye la repulsión para lograr la adsorción de los colorantes [28].

Aunque no se observan diferencias significativas en el porcentaje de degradación de ambos colorantes al utilizar los materiales de TiO_2 dopados con Fe o N, el suave incremento en el mismo demuestra un mejoramiento debido a la presencia de los elementos dopantes, lo cual se puede explicar desde varios puntos de vista. El primero podría ser explicado debido a la disminución en la energía de band gap, lo cual favorece la actividad de dichos materiales.

Por otro lado, una comparación del punto isoelectrico de los materiales dopados con el TiO_2 , demuestra que los catalizadores dopados presenta una leve disminución del punto isoelectrico, lo que facilita la adsorción de los colorantes tanto en solución ideal como hidrolizada y por tanto, mayor degradación en comparación con el TiO_2 sin dopar [23, 24, 25]. Además, al comparar el porcentaje de degradación para un tiempo de reacción de 2 y 3 h

con adsorción previa, no se observa un cambio significativo en el porcentaje de degradación, indicando que bajo estas condiciones de reacción el tiempo no es una variable determinante en la degradación.

En las mismas **Tablas 5 y 6** se puede observar que los porcentajes de degradación de ambos colorantes incrementaron con la presencia del H_2O_2 . Este incremento es debido a que el H_2O_2 genera radicales hidroxilos que son los responsables de la degradación oxidativa y en algunos casos mineralización de muchas sustancias químicas en el sistema H_2O_2/UV .

Tabla 6. Resultados de degradación del colorante rojo reactivo 120. *Reacción con colorante hidrolizado.

Catalizador	Tiempo (h)		Concentración H_2O_2 (mM)	Degradación (%)
	Adsorción	Reacción		
	0	3	0	70.4
TiO ₂	1	2	0	99.8
	1	3	0	99.8
	1	2	12	100
TiO ₂ *	1	2	12	91.1
N-TiO ₂	1	1	12	100
N-TiO ₂ *	1	2	12	94.0
Fe-TiO ₂	1	1	12	100
Fe-TiO ₂ *	1	2	12	92.0

Así, para el azul reactivo 4 se encontró que tras la adición del H_2O_2 se logró una degradación del 98.7% mostrando el efecto positivo de éste, sin embargo, para el Rojo reactivo 120 a pesar de que la degradación fue total, no se observó un aumento significativo respecto a la reacción en ausencia del H_2O_2 . Finalmente para las soluciones ideales de colorantes se estudió la actividad catalítica del N-TiO₂ y Fe-TiO₂. En ambos casos se logró reducir el tiempo de reacción a 1 hora con adsorción previa para lograr la degradación total. Lo anterior concuerda con las caracterizaciones realizadas a los catalizadores en las que se evidenció la incorporación del N y el Fe y la consecuente disminución de la brecha energética.

Por último se estudió la actividad catalítica de los catalizadores mencionados anteriormente pero esta vez para la degradación de los colorantes provenientes de la simulación de un proceso de tinción. En este caso usando TiO₂ como catalizador y bajo las mejores condiciones de reacción determinadas con las soluciones ideales. Se

observó una ligera disminución en la conversión en ambos casos, lo anterior se asocia con el pH de las soluciones de los colorantes hidrolizados que se mantuvo entre 10.5 y 11.5, debido a que a valores de pH por encima del punto isoeléctrico (6.5), la superficie de TiO₂ y los colorantes están cargadas negativamente, lo que lleva a que se dé una repulsión y por lo tanto, un menor valor en el porcentaje de degradación [28].

Los resultados fotocatalíticos de los colorantes hidrolizados usando los catalizadores N-TiO₂ y Fe-TiO₂, evidenciaron una disminución en el porcentaje de degradación respecto a las mismas condiciones de reacción con la solución ideal así como mayor tiempo de reacción, lo anterior se explica por el pH de las soluciones que al igual que en el caso anterior estuvo entre 10.5 y 11.5, causando así repulsión entre la superficie de los catalizadores y la materia orgánica objeto de degradar.

En las **Fig. 5 y Fig. 6** se muestran las estructuras moleculares del colorante azul reactivo 4 y el colorante rojo reactivo 120, respectivamente. En todos los casos estudiados se observó una mayor degradación del colorante rojo reactivo 120 respecto al azul reactivo 4. Lo anterior se puede explicar desde su estructura química. El rojo reactivo 120 se encuentra clasificado como un colorante azoico, en el cual el grupo azo es bastante reactivo, ya que es cromóforo electrónicamente inestable, por otro lado, el azul reactivo 4 es un derivado de las antraquinonas, las cuales son compuestos recalcitrantes, ya que tienen un efecto resonante en los ciclos y estructuras conjugadas, lo que estabiliza aún más el colorante, y por lo tanto sus cromóforos son electrónicamente más estables [4]

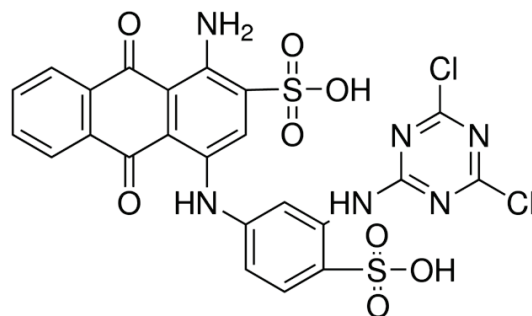


Fig. 5. Estructura molecular colorante azul reactivo 4.

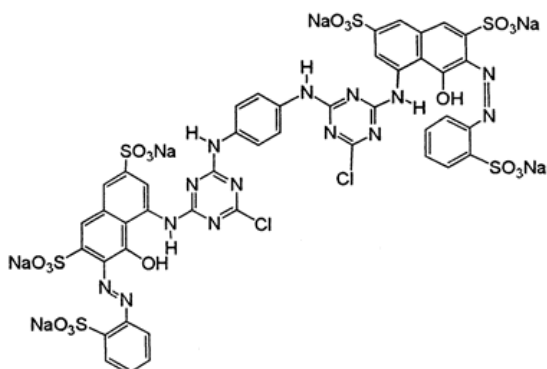


Fig. 6. Estructura molecular colorante rojo reactivo 120.

3. CONCLUSIONES

- Los resultados de caracterización de los materiales demuestran que el dopaje del TiO_2 usando N o Fe produce sólidos con propiedades cristalinas, absorbivas, porosas y textuales diferentes, lo que conlleva al mejoramiento en la actividad degradativa de ambos colorantes en comparación con el TiO_2 sin dopar, sin embargo, no se observó diferencias significativas entre los materiales dopados con N o con Fe para la degradación de ambos colorantes, lo que indica que ambos materiales son efectivos para la degradación de los dos colorantes bajo las mismas condiciones de reacción.
- Los colorantes reactivos rojo y azul fueron degradados completamente en un tiempo total de 2 h, en reacciones de fotocatalisis con una concentración de $200 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ de catalizador y 12 mM de H_2O_2 , con un tiempo de adsorción previa de 1 h.
- El tiempo de reacción para la degradación completa de los colorantes en solución ideal se logró reducir a 1 h bajo las mismas condiciones de reacción mencionadas anteriormente pero con los catalizadores N- TiO_2 y Fe- TiO_2 .
- Las soluciones de colorante hidrolizados resultaron ser más resistentes a la degradación fotocatalítica, respecto a las soluciones ideales en presencia de los tres catalizadores usados, debido al pH alcalino con el cual se realizó la reacción causando una repulsión con la superficie del catalizador.

- En todos los casos estudiados se observó una mayor degradación del colorante rojo reactivo 120 respecto al azul reactivo 4. Esto se debe a que el primero presente en su estructura química un grupo azo el cual es bastante reactivo, mientras que el segundo es un derivado de las antraquinonas, las cuales son compuestos recalcitrantes debido a un efecto resonante en los ciclos y estructuras conjugadas que le confiere cromóforos electrónicamente más estables.

4. AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen al Politécnico Colombiano Jaime Isaza Cadavid por la financiación del Proyecto de Investigación "Tratamiento fotocatalítico de aguas residuales de la industria textil". Además agradecen a la Universidad Autónoma Metropolitana de Iztapalapa por su apoyo en la caracterización de los catalizadores.

5. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] Balapure, K., Bhatt, N., Madamwar, D. Mineralization of reactive azo dyes present in simulated textile waste water using down flow microaerophilic fixed film bioreactor. *Bioresource Technology*, 175, 1-7, 2015.
- [2] Levin, L., Grassi, E. y Carballo, R. Efficient azoic dye degradation by *Trametes trogii* and a novel strategy to evaluate products released. *International Biodeterioration & Biodegradation*. 75, 214-222, 2012.
- [3] Gözmen, B., Kayan, B., Gizir, A. y Hesenov, A. Oxidative degradations of reactive blue 4 dye by different advanced oxidation methods. *Journal of Hazardous Materials*, 168, 129-136, 2009.
- [4] Jamal, F., Qidwai, T., Pandey, P., Singh, R. y Singh, S. Azo and anthraquinone dye decolorization in relation to its molecular structure using soluble *Trichosanthos dioica* peroxidase supplemented with redox mediator. *Catalysis Communication*, 12, 1218-1223, 2011.
- [5] Basturk, E., Karatas, M. Decolorization of anthraquinone dye Reactive Blue 181 solution by UV/ H_2O_2 process. *Journal of photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 299, 67-72, 2015.

- [6] Tkachenko, O., Panteleimonov, A., Padalko, I., Korobov, A. y Gushiken, Y. Silica functionalized with 1-propyl-3-methylimidazolium chloride as an efficient adsorbent for the removal of Eosin Yellow and Reactive Blue 4. *Chemical Engineering Journal*, 254, 324-332, 2014.
- [7] Golder, A., Hridaya, N., Samanta, A. y Ray, S. Electrocoagulation of methylene blue and eosin yellowish using mild steel electrodes. *Journal of Hazardous Materials*, 127, 134-140, 2005.
- [8] Ferella, F., De Michelis, I., Zerbini, C. y Veglio, F. Advanced treatment of industrial wastewater by membrane filtration and ozonization. *Desalination*, 313, 1-11, 2013.
- [9] Muthukumar, M., Sargunamani, D. y Selvakumar, N. Statistical analysis of the effect of aromatic, azo and sulphonic acid groups on decolouration of acid dye effluents using advanced oxidation processes. *Dyes and Pigments*, 65, 151-158, 2005.
- [10] Pey Clemente, J. Aplicación de procesos de oxidación avanzada (fotocatálisis solar) para tratamiento y reutilización de efluentes textiles [PhD Tesis]. Universidad Politécnica de Valencia, 2008.
- [11] Garcés, L.F., Hernández, M.L., Peñuela, G.A., Rodríguez, A. y Salazar, J.A. Fotodegradación sensibilizada con TiO₂ del colorante rojo recoltivo utilizando lámpara de luz UV. *Producción más Limpia*, 1, 54-62, 2006.
- [12] Industria textil, water treatment solutions, lenntech. Disponible en: <http://www.lenntech.es/industria-textil.htm>[consultado el 8 de febrero de 2009].
- [13] Vergara J., Pérez, J.P., Suárez, R. y Hernández, I. Degradation of reactive red 120 azo dye in aqueous solutions using homogeneous/heterogeneous iron systems. *Revista Mexicana de Ingeniería Química*, 11, 121-131, 2012.
- [14] Suwannaruang, T., Rivera, K.K.P., Neramittagapong, A. y Wantala, K. Effects of hydrothermal temperature and time on uncalcined TiO₂ synthesis for reactive red 120 photocatalytic degradation. *Surface and Coating Technology*, 271, 192-200, 2015.
- [15] Vakili, M., Rafatullah, M., Salamatinia, B., Hakimi, M. y Zuhairi A. *Carbohydrate Polymers*. 2015. Artículo in press.
- [16] Garcés, L.F., Mejía, E.A. y Santamaría, J.J. La fotocatalisis como alternativa para el tratamiento de aguas residuales. *Revista la Sallista de investigación*, 1, 83-93, 2004.
- [17] Suarez, W., Penagos, P., Manrique, L. y Gallego, D. Efecto de la estructura química de los colorantes en su fotooxidación catalítica. *Ingeniería Química*, 435, 150-158, 2006.
- [18] Rengifo-Herrera J.A., Kiwi, J. y Pulgarin, C. N, S co-doped and N-doped Degussa P-25 powders with visible light response prepared by mechanical mixing of thiourea and urea. Reactivity towards E. coli inactivation and phenol oxidation. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 205, 109-115, 2009.
- [19] Sood, S., Umar, A., Kumar, S. y Kumar, S. Highly effective Fe-doped TiO₂ nanoparticles photocatalysts for visiblelight driven photocatalytic degradation of toxic organic compounds. *Journal of colloids and Interface Science*, 450, 213-223. 2015.
- [20] Físicoquímica de la tinte con colorantes reactivos sobre fibras celulósicas. Disponible en: <http://www.redtextilargentina.com.ar/index.php/fibras/f-ennoblecimiento/233-insumos-para-el-ennoblecimiento-de-fibras/colorantes-textiles/colorantes-sinteticos/colorantes-activos/fisicoquimica-de-la-tinte-con-colorantes-activos/415-fisicoquimica-de-la-tinte-con-colorantes-activos>. [Consultado el 10 de Agosto de 2014].
- [21] Garcés, L.F., Mejía, E.A. y Peñuela, E.A. Cinética de degradación y mineralización del colorante Rojo Amaranto por medio de fotocatalisis con luz solar, *Revista Lasallista de Investigación*, 2, 19-26, 2005.
- [22] Nagaveni, K., Hedge, MS., Ravishankar, N., Subbanna, G., Madras, G. Synthesis and Structure of Nanocrystalline TiO₂ with Lower Band Gap Showing High Photocatalytic Activity. *Langmuir*, 20, 2900-2907, 2004.
- [23] Gummy, D., Morais, C., Bowen, P., Pulgarin, C., Giraldo, S., Hajdu, R. y Kiwi, J. *Applied Catalysis B: Environmental*, 63, 76-84, 2006.

[24] Castillo, J. Desarrollo de un método de eliminación de *Escherichia coli* en agua usando un proceso avanzado de oxidación (PAO). Tesis Profesional. Universidad de las Américas Puebla. 2009.

[25] Wantala, K., Tipayarom, D., Laokiat, L. y Grisdanurak, N. Sonophotocatalytic activity of methyl orange over Fe(III)/TiO₂. *React. Kinet Catal Lett.* 97. 249-254. 2009

[26] You, J.H., Hsu, K.Y. Influence of chelating agent and reaction time on the swelling process for preparation of porous TiO₂ particles. *Journal of the European Ceramic Society.* 30, 1307-1315, 2012.

[27] García, E., Féliz M. R., y Capparelli A. L., Effect of temperature on hydrogen peroxide photolysis in aqueous solutions. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry.* 110, 235-242, 1997.

[28] Valencia, S.H., Marin, J.M. y Restrepo, G.M. Efecto del pH en la degradación fotocatalítica de materia orgánica natural. *Información tecnológica* 22, 57-66, 2011.