

DEGRADACIÓN FOTOCATALÍTICA DE AZUL DE METILENO UTILIZANDO TiO_2 IMPREGNADO EN PAREDES DE BOTELLAS DE VIDRIO Y DE POLIETILENO

PHOTOCATALYTIC DEGRADATION OF METHYLENE BLUE
WHIT TiO_2 COVERED ON GLASS AND POLYTHYLENE-BOTTLES

Patricio Espinoza-Montero^{1*}, Lenin Paspuel-Pupiales²,
Lenys Fernández¹ & Wilber Guamán¹

Recibido: 25 de agosto 2021 / Aceptado: 11 de enero 2022
DOI 10.26807/ia.v10i1.219

Palabras clave: azul de metileno, dióxido de titanio, fotocatalisis,
fotorreactores, tratamiento de agua.

Keywords: methylene-blue, photocatalysis, photoreactors,
titanium dioxide, water treatment.

¹ Pontificia Universidad Católica del Ecuador, Escuela de Ciencias Químicas, Quito, Ecuador, (* correspondencia: pespinoza646@puce.edu.ec, lmfernandez@puce.edu.ec, wilberelias@yahoo.com)

² Escuela Politécnica Nacional, Escuela de Formación de Tecnólogos (ESFOT), Quito, Ecuador (leninpatrick@hotmail.com)

RESUMEN

En este trabajo se evaluó la degradación del colorante azul de metileno (AM) utilizando TiO_2 suportado en botellas de vidrio y tereftalato de polietileno (PET) recicladas, como fotorreactores irradiados con luz solar, con y sin adición de peróxido de hidrogeno (H_2O_2). La degradación del AM (30 mg L^{-1}) se siguió mediante espectroscopía UV-Vis, y su mineralización mediante demanda química de oxígeno (DQO) y carbono orgánico total (COT). Los resultados alcanzados muestran que sin adición de H_2O_2 y luego de 4 h se degradó un 98,0 % en las botellas de vidrio, mientras que, en las botellas de PET se requieren al menos 7 horas para degradar un 87,0 % del AM. Por el contrario, la adición de H_2O_2 (30 % v/v) favoreció el proceso de fotodegradación del colorante, alcanzando el 99,4 % y 99,1 % de degradación de AM en botellas de vidrio y PET, respectivamente, luego de 4 horas de exposición a la radiación solar. En ambos procesos, la cinética de degradación se adapta a un modelo cinético de pseudo primer orden. Con respecto a la mineralización, se alcanzó >50,0 % de remoción de COT en los fotorreactores de vidrio con y sin adición de H_2O_2 , y una máxima remoción de DQO del 86,2 % con la adición de H_2O_2 en los fotorreactores de vidrio. Por lo tanto, la degradación fotocatalítica de AM es más efectiva con la adición de H_2O_2 , sin embargo, debido a la formación de productos intermediarios altamente estables, no se alcanzó la mineralización completa en el tiempo de estudio.

ABSTRACT

In this work, the degradation of the methylene-blue dye (MB) was evaluated using TiO_2 supported in common glass and polyethylene (PET) recycled bottles as photoreactors irradiated with solar light; also, the influence of hydrogen peroxide (H_2O_2) was studied. The degradation of MB (30 mg L^{-1}) was followed by UV-Vis Spectroscopy, and its mineralization by chemical oxygen demand (COD) and total organic carbon (TOC). The results obtained show that 98.0% of MB was removed in glass bottles after four hours of sunlight exposure without H_2O_2 , while, in the PET bottles, at least 7 hours are required to remove

87.0 % of MB. On the contrary, the addition of H_2O_2 (30 % v/v) favored the photodegradation process of MB reaching a degradation efficiency of 99.4% and 99.1% after 4 hours of solar radiation exposure, in glass bottles and PET bottles, respectively. In both processes, the kinetic of MB degradation is adapted to a pseudo-first-order kinetic model. In regard to MB mineralization, >50.0 % of TOC removal was reached in glass photoreactors with and in the absence of H_2O_2 , and a maximum degradation of COD (86.2 %) was reached with the presence of H_2O_2 in glass photoreactors. Therefore, the photocatalytic degradation of MB is more efficient with the addition of H_2O_2 , however, due to the formation of highly stable intermediaries' products the complete mineralization of MB was not achieved.

INTRODUCCIÓN

Grandes cantidades de colorantes se utilizan diariamente en diferentes industrias, por ej.: textil, cosmética, papelería, cuero, farmacéutica y nutrición. Existen más de 1×10^6 colorantes disponibles en el mercado, de los cuales el 15 % son usados en el proceso de teñido de ropa (Rauf & Ashraf, 2009; Sadik, 2007).

El cloruro de tetrametilitionina ($\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{N}_3\text{S}$, Número CAS: 7220-79-3) más conocido como azul de metileno (AM), se utiliza en la industria textil para la tinción de lana de

oveja, fibras de algodón y seda. Según la Environmental Protection Agency (EPA), el AM puede afectar a la salud de animales y personas, provocando afecciones oculares, quemaduras, dificultad para respirar, náuseas, vómito y confusión mental (Puentes Camacho, 2011). Además, a nivel ecosistémico la elevada concentración de este colorante impide la penetración de luz en cuerpos hídricos, lo cual afecta a procesos fotosintéticos en fuentes naturales (Zhang et al., 2002). La estructura molecular del AM se presenta en la Figura 1.

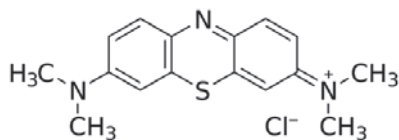


Figura 1. Estructura molecular de colorante azul de metileno

La indiscriminada descarga de colorantes a efluentes naturales sin un tratamiento previo ha llevado al desarrollo de tecnologías de tratamiento que permitan remediar estas aguas. Los procesos biológicos no son una buena alternativa de tratamiento por su baja efectividad, al igual que los procesos físicoquímicos como la coagulación y adsorción, mismos que simplemente transfieren los contaminantes desde las aguas contaminadas a otro medio en forma de lodos, causando una contaminación secundaria (Zhu et al., 2000).

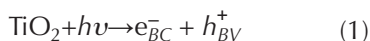
Como alternativa de solución a esta problemática, algunos países han modificado su legislación con leyes más estrictas en el campo de la regularización ambiental, sin embargo, tales decisiones no resuelven directamente los problemas de contaminación hídrica (Peña-Guzman et al., 2019). Por tal motivo, surge la

necesidad de diseñar y desarrollar tecnologías rentables y eficientes que puedan eliminar una amplia gama de productos químicos tóxicos.

En la actualidad, los Procesos de Oxidación Avanzada (POAs) han sido propuestos como métodos alternativos para el tratamiento de aguas residuales industriales y domésticas debido a su efectividad en la degradación de contaminantes orgánicos recalcitrantes, en comparación con métodos de tratamientos convencionales, como los procesos biológicos (Pawar & Lee, 2015).

Los POAs se basan en la formación de especies químicas altamente reactivas capaces de degradar moléculas recalcitrantes hasta formar compuestos biodegradables o hasta su total mineralización (CO_2 , H_2O y sales inorgánicas) (Malato et al., 2009). Entre estos procesos, la fotocatálisis heterogénea emplea materiales semiconductores como el TiO_2 , el cual es un fotocatalizador barato, comercial, no tóxico, foto-químicamente estable y capaz de degradar fácilmente la materia orgánica presente en el agua (Pekakis et al., 2006). El TiO_2 se ac-

tiva con fotones de luz que posean una energía mayor a la energía de la banda prohibida de este semiconductor ($\lambda < 390$ nm). A estos valores de energía, los electrones (e^-) de la banda de valencia (BV) del semiconductor se promueven hacia la banda conducción (BC), dejando una vacante de electrones o “agujero” en la BV (h_{BV}^+), formando así un par electrón/hueco (e_{BC}^-/h_{BV}^+) (Ec. 1).



Si la separación de las cargas se mantiene, el e_{BC}^- y el h_{BV}^+ pueden migrar a la superficie del TiO_2 donde son capaces de reaccionar con las especies adsorbidas sobre el TiO_2 . Generalmente, el h_{BV}^+ de la BV puede reaccionar con el H_2O o con OH^- del medio para producir el radical hidroxilo ($\cdot\text{OH}$), mientras que el e_{BC}^- de la BC puede reaccionar con el oxígeno disuelto en el agua para generar el radical superóxido ($\cdot\text{O}_2^-$) (Nakata et al., 2012; Singh et al., 2008), Figura 2.

Los radicales $\cdot\text{OH}$ y $\cdot\text{O}_2^-$ son oxidantes fuertes que atacan fácilmente a cualquier molécula orgánica adsorbida o cerca de la superficie del TiO_2 , provocando así la degradación

de la materia orgánica por oxidación avanzada. Este proceso depende de la eficiencia del fotocatalizador, tiempo de exposición a la radiación solar, concentración del colorante y tipo de fotoreactor (Gonçalves et al., 2005).

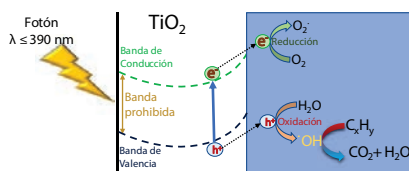


Figura 2. Esquema del proceso de fotocatalisis

Entre las variables experimentales de la fotocatalisis están la concentración inicial del colorante, intensidad de luz y tiempo de irradiación, pH y la concentración de oxígeno, temperatura, y la presencia de otros oxidantes como el H_2O_2 (Gaya & Abdullah, 2008; Primo & García, 2013).

Adicionalmente, el material usado en los fotorreactores es esencial para permitir el paso de la radiación UV hacia la película de TiO_2 en el interior del fotoreactor.

El uso de la luz solar para desconta-

minar el agua, especialmente en los países en desarrollo, ha sido reportado en la literatura, incluso antes de los años 2000 (McGuigan, et al., 1999; McGuigan, et al., 1998; Somer B. et al., 1997). Entre los materiales más utilizados están el vidrio y el plástico (PET), sin embargo, la cantidad de hierro, sílice y aluminio que se encuentra en la composición del vidrio, absorben parte de la radiación UV que llega al fotoreactor. Mientras que estudios realizados en PET muestran que este tipo de material contiene menos aditivos en su composición, lo cual facilita que la radiación UV alcance el fotocatalizador en el fotoreactor (Gálvez et al., 2001).

El presente trabajo muestra un estudio de la degradación de AM, utilizando TiO_2 impregnado en paredes de botellas de vidrio y botellas de tereftalato de polietileno (PET) reciclada como fotorreactores, los cuales fueron expuestos a la radiación solar natural como fuente de energía de activación; adicionalmente, se estudió la influencia del H_2O_2 en la eficiencia de degradación de AM. En resumen, este estudio muestra la factibilidad de darle una segunda vida a las botellas de vidrio y plástico PET, los cuales son materiales que se producen diariamente en grandes cantidades, y pueden ser reciclados y aplicados para remediación ambiental en pequeñas industrias textiles.

MATERIALES Y MÉTODOS

Reactivos

Los reactivos utilizados fueron: dióxido de titanio (TiO_2 , Degussa P25) (área superficial BET de $49 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, 21 nm, 80 % anatasa y 20 % rutilo), azul de metileno ($\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{N}_3\text{SCl}$) (Fisher Scientific, Colorante Biológico Certificado), pellets de hidróxido de sodio para análisis (NaOH) (Merck, 99 %), peróxido de hidrógeno (H_2O_2) para análisis (Scharlau, 30 %

p/p), ácido perclórico (HClO_4) (Fisher Scientific, 69–72 %). Como fotorreactor se utilizaron botellas PET de gaseosa (1,35 L) y botellas de vidrio de Gatorade (473 mL) debido a que presentaron mayor transmitancia UV (Transmitancia > 90 % de luz a 250 nm). Para las medidas espectrofotométricas se empleó un espectrofotómetro portátil-DR 2800 con base al procedimiento descrito por (Meichtry et al., 2005).

Preparación de fotorreactores

Para impregnar el TiO_2 en las paredes de las botellas se siguió el procedimiento descrito por Meichtry et al., 2005. Previamente las botellas de vidrio y PET se dejaron en remojo durante 48 h en 3,2 mM HClO_4 (pH 2,5) y en 0,1 mM NaOH (pH 10), respectivamente.

Posteriormente se enjuagaron con abundante agua destilada y se dejaron secar a temperatura ambiente por 2 días, colocándolas de forma invertida. Se utilizó una disolución de TiO_2 al 2,0 % p/v, y se ajustó a un pH = 2,5 con HClO_4 ; la solución se colocó en ultrasonido por 30 min para dispersar las nanopartículas de TiO_2 . Se colocó un volumen de 15 mL dentro de cada botella, y se adaptaron las botellas de vidrio y PET a un homogeneizador mecánico a 170 y 180 rpm, respectivamente, para formar una película homogénea sobre las paredes de las botellas (Figuras 3A y 3B); posteriormente, las botellas PET y vidrio se secaron a temperatura ambiente durante 10 min. El proceso descrito se repitió dos veces considerando que en el estudio reportado por Meichtry et al., 2005, se consiguió una película

de TiO_2 fina, semitransparente y homogénea. Finalmente, las botellas PET se secaron a 130 °C por 24 h y las botellas de vidrio a 250 °C por 2 horas (Meichtry et al., 2005).

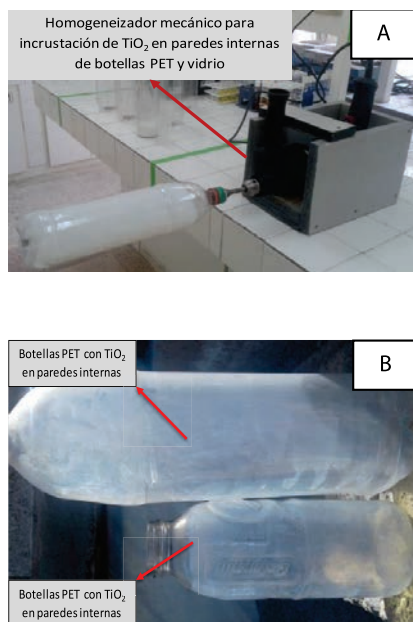


Figura 3. A) Homogeneizador mecánico y B) Formación de la película de TiO_2

Degradación Fotocatalítica de AM

Para los ensayos de degradación, se utilizaron disoluciones de 30 mg L^{-1} AM, preparadas a partir de una solución principal de 100 mg L^{-1} . El vo-

lumen de trabajo fue de 400 y 800 mL, lo cual representa a 12 y 24 mg de AM en los fotorreactores de vidrio y PET, respectivamente. Sin embargo, el volumen y la masa de AM es proporcional al área de contacto de los fotorreactores; es decir, el área de trabajo del fotorreactor de PET es dos veces el área del fotorreactor de vidrio, de igual forma el volumen y la masa de AM.

Cabe mencionar que se utilizaron estas botellas del volumen indicado debido a que en este trabajo se busca estudiar la aplicabilidad de dos tipos de residuos que son generados a diario, en este caso, las botellas de vidrio y PET.

Para los ensayos de degradación, los fotorreactores se colocaron dentro de un concentrador solar artesanal elaborado con papel aluminio para reflejar los rayos UV, Figura 4, y se saturaron con aire utilizando un aireador.

El sistema se expuso a radiación solar natural durante 7 h, manteniendo burbujeo continuo de aire. Los experimentos fueron realizados en la ciudad de Quito, en la azotea

del Centro de Investigaciones y Control Ambiental-CICAM de la Escuela Politécnica Nacional, desde mayo hasta junio del 2017.



Figura 4. Concentrador de irradiación solar empleado en los ensayos de degradación

La influencia del H_2O_2 en la degradación se estudió en el mismo sistema descrito anteriormente con la adición de 1 mL de H_2O_2 al 30 % en las botellas de vidrio y 2 mL en las botellas PET; el volumen de H_2O_2 es proporcional al volumen de trabajo y a la masa de AM en cada reactor. Estos experimentos se realizaron en temporada de verano desde el mes de julio hasta agosto del 2017.

La degradación del AM se estudió mediante espectrofotometría UV-Vis a 664 nm tomando alícuotas cada 60 min durante 7 h en un espectro-

fotómetro portátil-DR 2800. La mineralización fue monitoreada por carbono orgánico total (COT) por el método de combustión y detección infrarroja no dispersiva usando un equipo analizador de TOC SHI-

MADZU TOC-5050, siguiendo los Métodos Estándar-5310B, y se monitoreó la demanda química de oxígeno (DQO) según el método USEPA HACH8000 (HACH, 2000).

RESULTADOS

Degradación y Mineralización de AM por fotocatálisis heterogénea (TiO_2 + UV)

La Figura 5 muestra la variación de la concentración de AM (30 mg L^{-1}) en función del tiempo de exposición a la radiación solar. De acuerdo con esta figura, tanto en las botellas de vidrio y PET, la degradación fue progresiva hasta los 240 min, a partir de ese tiempo no hubo un incremento notable de la degradación hasta el tiempo final de tratamiento. En esta figura se muestra también que en las botellas de vidrio se degradó el 99,0 % del AM al final de los 420 min de exposición, mientras que en las botellas de PET se logró el 86,8 %. Estos resultados demuestran que el fotorreactor de vidrio es más eficiente para la remoción de AM. Ge-

neralmente, el vidrio absorbe mayor cantidad de luz, no obstante, en este trabajo se alcanzó mayor eficiencia en el reactor de vidrio, lo cual se atribuye a que la composición de las botellas pudo favorecer la transmisión de luz en comparación con el PET. Sin embargo, la composición de las botellas y la influencia del área de contacto del fotocatalizador con la solución de tratamiento se estudiará en futuros trabajos.

Por otra parte, de acuerdo con los datos de la Secretaría del Ambiente en Quito, la mayor intensidad de radiación UV (I/UV) emitida para ese día corresponde con las cuatro horas de exposición durante las cuales ocurrió la mayor degradación de AM en los dos tipos de fotorreactores utilizados en este trabajo.

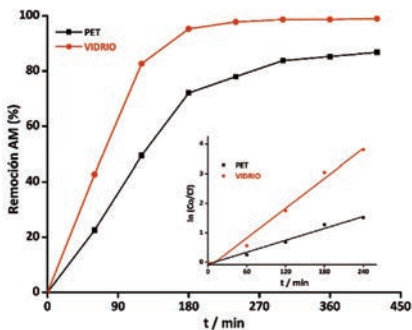


Figura 5. Remoción de AM con TiO₂ impregnado en fotorreactores de vidrio y PET: cinética pseudo primer orden (inserto)

Con respecto a la cinética de degradación, los datos experimentales de las primeras cuatro horas de tratamiento se adaptan a un modelo cinético de pseudo primer orden, Tabla 1. En esta tabla se muestran los parámetros estadísticos de la regresión lineal. De acuerdo con la constante cinética, se evidencia que el proceso de degradación en los fotorreactores de vidrio ocurre 2,5 veces más rápido que en los fotorreactores de PET, lo cual está relacionado con la eficiencia de degradación alcanzada en el tiempo de tratamiento.

Tabla 1. Constante cinética y porcentaje de remoción

	Remoción (%)	$k_{AM} \times 10^{-3} \text{ (min}^{-1}\text{)}$	R^2	SCE
Vidrio	99,0	16,8	0,97	0,03
PET	86,8	6,7	0,98	0,16

SCE: Suma residual de cuadrados

En la Figura 6 se evidencia la decoloración durante el tiempo de exposición a la radiación solar. Luego de 7 h la degradación del colorante es notable a simple vista, Figura 6A, se observa una total decoloración, mientras que en la Figura 6B aún se evidencia la presencia de color en la muestra.

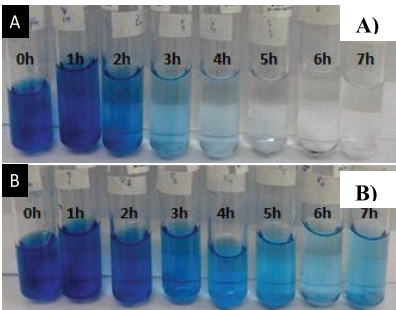


Figura 6. Decoloración de la disolución de AM, luego de 7 h de irradiación solar: A) vidrio, B) PET

Por otra parte, las Figuras 7A y 7B muestran la mineralización del colorante mediante DQO y COT. En los

dos tipos de botellas se logró una disminución de la DQO a partir de la cuarta hora de exposición a la radiación solar, lo cual indica que a partir de ese tiempo el sistema estudiado es capaz de oxidar la materia orgánica e inorgánica presente en la muestra. En las botellas de vidrio se alcanzó una remoción de DQO del 43,9 %, mientras que en las botellas de PET se alcanzó un 47,4 %. Por otra parte, en la Figura 7B se muestra la variación de la concentración de COT, al tiempo final de exposición (7 h) se alcanzaron valores de COT aceptables con una remoción del 54,94 % y 48,9 % en los fotorreactores de vidrio y PET, respectivamente, lo cual indica la mineralización del AM. Es decir, la transformación del compuesto a CO_2 , H_2O y otras moléculas orgánicas e inorgánicas como intermediarios. De acuerdo con la Figura 6A, se evidencia que, a pesar de que la muestra se ha decolorado, este compuesto no se ha degradado por completo. Es decir, se han formado subproductos o intermediarios en el proceso, los cuales tienden a ser moléculas más pequeñas y estables, por lo que para alcanzar la total mineralización se requiere de más tiempo de tratamiento que permita promover

la generación de una mayor cantidad de especies oxidantes que atacan a la molécula en análisis, así como también a los subproductos de la degradación. En futuros trabajos se estudiará el tiempo final requerido para mineralizar por completo la molécula de AM.

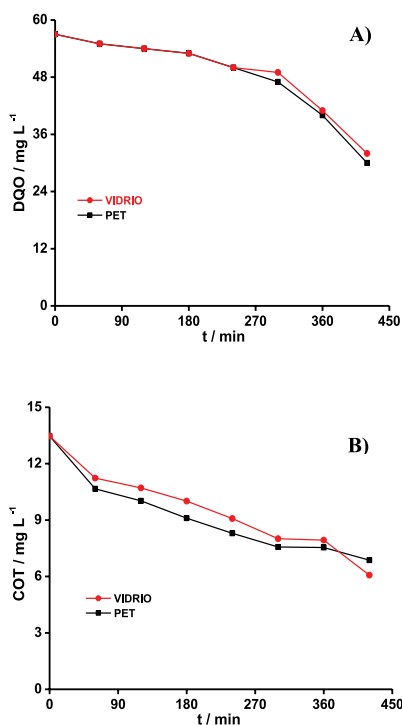


Figura 7. A) Remoción de la DQO B) y COT en los fotorreactores de vidrio y PET: $\text{AM}_0 = 30 \text{ mg L}^{-1}$

Degradación y Mineralización de AM por fotocatalisis heterogénea (TiO_2 + UV) con adición de H_2O_2

La Figura 8 muestra el avance de la remoción de AM en el tiempo cuando se añade H_2O_2 en el medio de reacción. A la cuarta hora de exposición a la radiación solar, en las botellas de vidrio se alcanza una remoción del colorante de 99,4 %, y en las botellas PET de 99,1 %, siendo esta eficiencia de remoción constante hasta el tiempo final de tratamiento. A pesar de que en los fotorreactores de vidrio se evidencia un ligero incremento en el porcentaje de remoción en las primeras horas de tratamiento, al término del mismo se alcanzan eficiencias similares. Lo cual indica que en los dos tipos de fotorreactores, se requieren al menos 4 h de tratamiento para alcanzar la decoloración de la muestra.

Con respecto a la cinética de degradación, los datos experimentales de las primeras cuatro horas de tratamiento se adaptan a un modelo cinético de pseudo primer orden, Tabla 2. En esta tabla se muestran los parámetros estadísticos de la regresión lineal. De acuerdo con la cons-

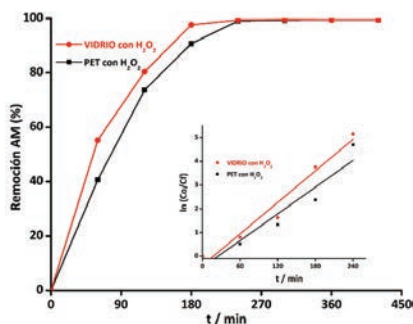


Figura 8. Remoción de AM con TiO_2 impregnado en fotorreactores de vidrio y PET. inserto cinética pseudo primer orden

tante cinética, se evidencia que el proceso de degradación en los fotorreactores de vidrio ocurre 1,2 veces más rápido que en los fotorreactores de PET, lo cual está relacionado con la eficiencia de degradación alcanzada en el tiempo de tratamiento y los volúmenes de trabajo utilizados en la experimentación. Adicionalmente, se evidencia que la adición de H_2O_2 en la solución de trabajo incrementa considerablemente la velocidad de la reacción. Por lo que, al comparar las constantes cinéticas de degradación con y sin adición de H_2O_2 , se demuestra que la degradación con H_2O_2 es 1,3 veces mayor en los fotorreactores de vidrio, mientras que en los fotorreactores de PET, la constante cinética es 2,8 veces mayor.

Tabla 2. Constante cinética y porcentaje de remoción con H_2O_2

	Remoción (%)	$k_{AM} \times 10^{-3}$ (min^{-1})	R^2	SCE
Vidrio	99,5	22,1	0,96	0,67
PET	99,4	18,8	0,92	1,16

SCE: Suma residual de cuadrados

Adicionalmente, de acuerdo con los datos de la Secretaría del Ambiente en Quito, la mayor intensidad de radiación UV (I/UV) emitida durante el día de estudio coincide con las tres horas de exposición donde se produjo la mayor degradación del colorante en los dos tipos de fotorreactores.

La Figura 9 muestra el proceso de decoloración del AM con la adición de H_2O_2 .

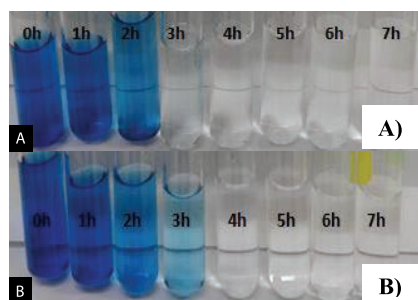
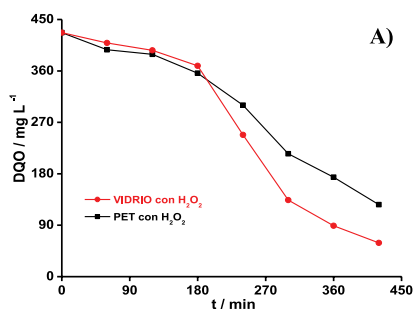


Figura 9. Decoloración de la disolución de AM, luego de 7 h de irradiación solar: A) vidrio, B) PET

Se evidencia que el proceso degradación del AM es más rápida cuando se adiciona H_2O_2 , logrando una total decoloración luego de 3 h y 4 h de exposición a luz solar en las botellas de vidrio y de PET, respectivamente.

Con respecto a la mineralización del compuesto, las Figuras 10A y 10B muestran la mineralización del compuesto mediante análisis de DQO y COT. Los resultados muestran que en presencia de H_2O_2 con 7 h de exposición a la radiación solar se logró mayor oxidación en la materia orgánica e inorgánica presente en la muestra, obteniendo un 86,2 % y 70,5 % de remoción de DQO en las botellas de vidrio y PET, respectivamente.



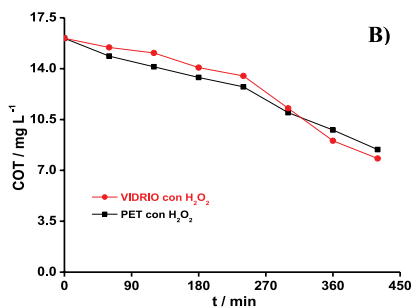


Figura 10. A) Variación de la DQO B) y COT en los fotoreactores de vidrio y PET con adición de H₂O₂; AM₀ = 30 mg L⁻¹

En la Figura 10B se muestra la variación de la concentración de COT, en ambos reactores disminuye de forma progresiva lo cual indica la mineralización del AM con el tiempo de exposición a la radiación y la presencia de H₂O₂. La mineralización del compuesto, es decir la transformación a CO₂, H₂O y otras moléculas, al tiempo final de tratamiento (7 h) se alcanza valores de 51,4 % y 47,6 % de remoción de COT en los fotoreactores de vidrio y plástico,

respectivamente. Los valores alcanzados son similares a la eficiencia de remoción en los ensayos sin adición de H₂O₂. Lo cual indica que, si bien la adición de H₂O₂ ayuda a la decoloración del agua tratada, no se consigue mineralizar totalmente a los intermediarios formados durante el tratamiento. Los resultados alcanzados de COT y DQO contrastan con los resultados presentados en la Figura 9, debido a que se presenta un agua completamente decolorada al final del tratamiento, sin embargo, la degradación del AM conlleva a la formación de compuestos intermediarios que no son apreciables en la longitud de onda de análisis. Los compuestos intermediarios formados son moléculas estables a la acción de especies oxidantes. De esta manera, para futuros trabajos es recomendable estudiar tiempos prolongados de exposición, con lo que se esperaría alcanzar la completa degradación y mineralización del contaminante.

DISCUSIÓN

Degradación y Mineralización de AM por fotocatálisis heterogénea (TiO_2 + UV)

La descomposición completa de la materia orgánica en CO_2 y H_2O a través de reacciones fotocatalíticas es de gran importancia en el tratamiento del agua, debido a que es la evidencia inequívoca de la destrucción total de compuestos orgánicos. Los resultados obtenidos en el proceso de degradación (Figuras 5 y 6) sugieren que, como primer paso, los radicales oxidantes producidos por el proceso fotocatalítico atacan a los grupos cromóforos de la molécula responsables de la absorción de luz, razón por la cual las muestras de agua se decoloran con el paso del tiempo de exposición a la luz solar. Sin embargo, la diferencia de porcentaje de remoción alcanzada entre la decoloración y mineralización (Figura 7) por COT y DQO evidencia la formación de compuestos intermediarios orgánicos formados durante la degradación fotocatalítica y que aún permanecen al tiempo final de tratamiento. Estos compuestos intermediarios se forman en mayor cantidad que el compuesto

inicial, además, son compuestos más estables.

En un proceso fotocatalítico con TiO_2 , mientras la luz incidente sea mayor al band gap del fotocatalizador, se van a generar especies oxidantes que ataquen a las moléculas orgánicas presentes en la solución hasta alcanzar la completa mineralización, es decir, es un proceso continuo de generación de especies oxidantes. Por lo que, el tipo de luz incidente y el tiempo de reacción son dos parámetros experimentales importantes en fotocatálisis. Por tal razón, en trabajos futuros, se estudiará el tiempo requerido para alcanzar la mineralización completa del compuesto.

Por otra parte, los resultados alcanzados en este trabajo muestran que la actividad fotocatalítica del TiO_2 impregnado en las paredes de los fotorreactores se ve influenciada por el tipo de material utilizado. A pesar, que en los fotorreactores de PET se trabajó con el doble de volumen del vidrio, se alcanzaron eficiencias similares de degradación y mineralización. Lo cual muestra que el PET

permite tratar mayores volúmenes de agua contaminada con buenas eficiencias de remoción, por lo que se debe considerar su uso en trabajos futuros de aplicabilidad en condiciones de aguas reales. Cabe mencionar, que los resultados presentados en este trabajo son netamente experimentales en condiciones de laboratorio, empleando los materiales tanto de PET y vidrio más utilizados y comúnmente desechados.

Los resultados de este trabajo se justifican con lo mencionado por (Gálvez et al., 2001), donde resalta que el PET, debido a su composición, es el material más idóneo para facilitar el paso de la radiación UV hacia la película de TiO_2 en el interior de las botellas. Al contrario del vidrio que debido a la cantidad de hierro, sílice y aluminio que se encuentra en su composición, absorben parte de la radiación UV que llega al fotoreactor y afecta a su eficiencia. Sin embargo, en este trabajo, los mejores resultados se alcanzaron con las botellas de vidrio como fotorreactores, probablemente debido a que la película de TiO_2 tiene mayor adhesión que en el plástico, y principalmente porque el volumen de trabajo fue dos veces mayor en los fotorreactores de PET.

Adicionalmente, otro de los procesos que ocurren en la fotocatalisis es la adsorción de las moléculas de colorante en la superficie del fotocatalizador, lo cual provoca una disminución inmediata de la concentración del colorante al inicio del experimento. Posteriormente algunas de estas moléculas son liberadas de la superficie por el calentamiento debido a la radiación, y pasan a formar parte del medio, en este punto resulta muy importante recalcar que la adsorción del colorante en el TiO_2 es fundamental para la degradación de las moléculas que serán degradadas en el proceso fotocatalítico (Figura 7B). Adicionalmente, la disminución drástica del COT aproximadamente a partir de la sexta hora de reacción sugiere que corresponde a la ruptura de los anillos aromáticos, que son compuestos altamente estables. Luego de aquello la mineralización se facilitaría.

Degradación y Mineralización de AM por fotocatalisis heterogénea (TiO_2 + UV) con adición de H_2O_2

En un proceso fotocatalítico, la adición de H_2O_2 conjuntamente con la irradiación de luz ultravioleta o visible se aplica con el objetivo princi-

pal de mejorar la producción de $\cdot\text{OH}$ a partir de la fotólisis de H_2O_2 . Los resultados que se muestran en las Figuras 8 y 9 evidencian la efectividad del H_2O_2 en la decoloración de las muestras analizadas, puestos que reduce el tiempo de tratamiento requerido para decolorar el agua, en comparación con el proceso anterior. Sin embargo, al comparar el comportamiento del COT en la Figura 7B y Figura 10B, sugiere que la adición de H_2O_2 parece no ser muy efectivo en la mineralización del AM, aunque su efectividad para decolorar las soluciones en los reactores fue mayor a cuando no está presente en solución; tal resultado podría estar asociado a que los diferentes productos de degradación formados en presencia y ausencia de H_2O_2 parecieran ser químicamente similares.

Además, al comparar la decoloración (Figura 8) con la mineralización (Figura 10), es posible sugerir que los productos de degradación del colorante aún están presentes en la solución, por lo cual, para su eliminación total, el período de exposición

a la radiación solar debería ser superior a las 7 h. Por otra parte, la poca eficacia en la eliminación del contenido de COT podría estar ligada a que los intermediarios generados en presencia del agente oxidante compiten con las moléculas de AM presentes inicialmente en el proceso de degradación, y a la dificultad de convertir los átomos de N de este tipo de colorantes en compuestos de nitrógeno oxidados, lo cual representa una cinética de degradación lenta (Rupa et al., 2007). Finalmente, los resultados alcanzados sugieren que en presencia o no de H_2O_2 , la degradación de AM ocurre más rápidamente que la eliminación de COT. Por lo tanto, se puede postular que los productos intermedios producidos por fotocatálisis no son susceptibles de ser mineralizados con facilidad durante las 7 h de tratamiento, tiempo que si es suficiente para la eliminación del color. Estos resultados concuerdan con la literatura, donde se reporta que los colorantes pueden degradarse efectivamente mediante fotocatálisis, pero se necesitan horas de irradiación prolongadas.

CONCLUSIÓN

De acuerdo con los resultados obtenidos en este trabajo, se demuestra que es posible dar solución a la problemática de contaminación del agua por AM mediante fotocátalisis, utilizando como fotocatalizador TiO_2 impregnado en botellas de vidrio y de PET. Aparentemente, la impregnación del fotocatalizador TiO_2 en botellas de vidrio es mejor que en las botellas PET, sin embargo, no se evaluó la estabilidad de la película del fotocatalizador en el tiempo de tratamiento; por lo que, se sugiere que este parámetro sea evaluado en trabajos futuros.

Adicionalmente, los resultados sugieren, que en presencia o no de H_2O_2 la degradación de AM ocurre más rápidamente que la mineralización, lo que evidencia la presencia de productos intermediarios de degradación del AM presentes en la solución, por lo cual, para su eliminación total, se sugiere que el período de exposición a la radiación solar debe prolongarse. Además, para lograr un mayor entendimiento

de los subproductos formados en la degradación se recomienda realizar un análisis cromatográfico de las muestras estudiadas, así como un ensayo de toxicidad en organismos acuáticos.

Por otra parte, los reactores propuestos, pueden ser reutilizados y adecuados como soportes del fotocatalizador TiO_2 , incentivando así la cultura del reciclaje para darle una segunda vida a materiales que regularmente son desechados luego de su uso. De esta manera, se muestra que los residuos de PET y vidrio pueden ser utilizados en el desarrollo de tecnologías de tratamiento de aguas, debido a que es un proceso económico, accesible, y sustentable. Finalmente, para escalar esta tecnología, hace falta ensayos experimentales para evaluar la eficiencia del sistema propuesto en muestras de agua real que estén contaminadas con colorantes, provenientes de pequeñas industrias textiles del país; estos ensayos se desarrollarán en una próxima fase de este trabajo.

AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen al Centro de Investigaciones y Control Ambiental-CICAM de la Escuela Politécnica Nacional, y al Grupo de Electroquímica Fundamental y Aplicada (GEFA) de

la Pontifica Universidad Católica del Ecuador (@GEFA_PUCE), por su valiosa asistencia técnica en este proyecto.

LISTA DE REFERENCIAS

- Gálvez, J. B., Rodríguez, S. M., Peral, J., Sánchez, B., & Cardona, A. I. (2001). Diseño de reactores para fotocatálisis: evaluación comparativa de las distintas opciones. Eliminación de contaminantes por fotocatálisis heterogénea.
- Gálvez, J. B., Rodríguez, S. M., Gasca, C. A. E., Bandala, E. R., Gelover, S., & Leal, T. (2001). Purificación de aguas por fotocatálisis heterogénea: estado del arte. Purificación de aguas por fotocatálisis heterogénea: estado da arte. La Plata.
- Gaya, U. I., & Abdullah, A. H. (2008). Heterogeneous photocatalytic degradation of organic contaminants over titanium dioxide: A review of fundamentals, progress and problems. *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews*, 9(1), 1-12. doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jphotochemrev.2007.12.003>
- Gonçalves, M. S. T., Pinto, E. M. S., Nkeonye, P., & Oliveira-Campos, A. M. F. (2005). Degradation of C.I. Reactive Orange 4 and its simulated dyebath wastewater by heterogeneous photocatalysis. *Dyes and Pigments*, 64(2), 135-139. doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.dyepig.2004.05.004>
- HACH, 2000. Manual de analisis de agua: Procedimientos Fotometricos, de titulacion y microbiologicos (Issue 970).
- Malato, S., Fernández-Ibáñez, P., Maldonado, M. I., Blanco, J., & Gernjak, W. (2009). Decontamination and disinfection of water by solar photocatalysis: Recent overview and trends. *Catalysis Today*, 147(1), 1-59. doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.cattod.2009.06.018>

- McGuigan, K. G., Joyce, T. M. & Conroy, R. M. (1999). Solar Disinfection: Use of Sunlight to Decontaminate Drinking Water in Developing Countries, *J. Med. Microbiol.*, 48, 785–787. doi: 10.1099/00222615-48-9-785.
- McGuigan, K. G., Joyce, T. M., Conroy, R. M., Gillespie, J. B., & Elmore-Meegan, M. (1998). Solar Disinfection of Drinking Water Contained in Transparent Plastic Bottles: Characterizing the Bacterial Inactivation Process. *J. Appl. Microbiol.*, 84, 1138–1148. doi: 10.1046/j.1365-2672.1998.00455.x
- Meichtry, J. M., Lin, H. J., de la Fuente, L., Levy, I. K., Gautier, E. A., Blesa, M. A., & Litter, M. I. (2005). Low-Cost TiO_2 Photocatalytic Technology for Water Potabilization in Plastic Bottles For Isolated Regions. Photocatalyst Fixation. *Journal of Solar Energy Engineering*, 129(1), 119-126. doi: 10.1115/1.2391317
- Nakata, K., Ochiai, T., Murakami, T., & Fujishima, A. (2012). Photoenergy conversion with TiO_2 photocatalysis: New materials and recent applications. *Electrochimica Acta*, 84, 103-111. doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.electacta.2012.03.035>
- Pawar, R. C., & Lee, C. S. (2015). Chapter 1 - Basics of Photocatalysis. In R. C. Pawar & C. S. Lee (Eds.), *Heterogeneous Nanocomposite-Photocatalysis for Water Purification* (pp. 1-23). Boston: William Andrew Publishing.
- Pekakis, P. A., Xekoukoulotakis, N. P., & Mantzavinos, D. (2006). Treatment of textile dyehouse wastewater by TiO_2 photocatalysis. *Water Research*, 40(6), 1276-1286. doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.watres.2006.01.019>
- Peña-Guzmán, C., Ulloa-Sánchez, S., Mora, K., Helena-Bustos, R., Lopez-Barrera, E., Alvarez, J., & Rodríguez-Pinzón, M. (2019). Emerging pollutants in the urban water cycle in Latin America: A review of the current literature. *Journal of environmental management*, 237, 408-423. doi: <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2019.02.100>
- Primo, A., & García, H. (2013). Chapter 6 - Solar Photocatalysis for Environment Remediation. In S. L. Suib (Ed.), *New and Future Developments in Catalysis* (pp. 145-165). Amsterdam: Elsevier.

- Puentes Camacho, D. (2011). Determinación de parámetros de un modelo axial y en estado transitorio de la biosorción de azul de metileno mediante biomasa de *saccharomyces cerevisiae* inmovilizada en alginato de calcio en columna empacada. Universidad Autónoma de Nuevo León.
- Rauf, M. A., & Ashraf, S. S. (2009). Fundamental principles and application of heterogeneous photocatalytic degradation of dyes in solution. *Chemical Engineering Journal*, 151(1–3), 10-18. doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.cej.2009.02.026>
- Rupa, A. V., Manikandan, D., Divakar, D., & Sivakumar, T. (2007). Effect of deposition of Ag on TiO₂ nanoparticles on the photodegradation of Reactive Yellow-17. *Journal of Hazardous Materials*, 147(3), 906-913. doi: <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2007.01.107>
- Sadik, W. A. (2007). Decolourization of an Azo Dye by Heterogeneous Photocatalysis. *Process Safety and Environmental Protection*, 85(6), 515-520. doi: <http://dx.doi.org/10.1205/psep06070>
- Singh, H. K., Saquib, M., Haque, M. M., & Muneer, M. (2008). Heterogeneous photocatalysed decolorization of two selected dye derivatives neutral red and toluidine blue in aqueous suspensions. *Chemical Engineering Journal*, 136(2–3), 77-81. doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.cej.2007.05.009>
- Sommer, B., Mariño, A., Solarte, Y., Salas, M. L., Dierolf, C., Valiente, C., Mora, D., & Rechteiner, R., 1997, SODIS—An Emergent Water Treatment Process, *J. Water Supply: Res. Technol.-AQUA*, 46, pp. 127–137.
- Zhang, T., Oyama, T. k., Horikoshi, S., Hidaka, H., Zhao, J., & Serpone, N. (2002). Photocatalyzed N-demethylation and degradation of methylene blue in titania dispersions exposed to concentrated sunlight. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 73(3), 287-303. doi: [http://dx.doi.org/10.1016/S0927-0248\(01\)00215-X](http://dx.doi.org/10.1016/S0927-0248(01)00215-X)
- Zhu, C., Wang, L., Kong, L., Yang, X., Wang, L., Zheng, S., & Zong, H. (2000). Photocatalytic degradation of AZO dyes by supported TiO₂ + UV in aqueous solution. *Chemosphere*, 41(3), 303-309. doi: [http://dx.doi.org/10.1016/S0045-6535\(99\)00487-7](http://dx.doi.org/10.1016/S0045-6535(99)00487-7)