



FOTODEGRADACIÓN DE COLORANTES TIPO AZUL EN MEDIO ACUOSO CON CATALIZADORES DE PALADIO Y DIÓXIDO DE TITANIO

Gabriela Pérez Osorio¹, José Carlos Mendoza Hernández², Janette Arriola Morales³, Berenice Ángel Hernández⁴ y Fernando Hernández Aldana⁵

^{1,2,3,4}Facultad de Ingeniería Química, Benemérita
Universidad Autónoma de Puebla, Avenida San
Claudio S/N, Ciudad Universitaria, Colonia San
Manuel, C.P. 72570 Puebla, México.

⁵Centro de Química del Instituto de Ciencias de
la Benemérita Universidad Autónoma de Puebla,
Avenida San Claudio S/N, Ciudad Universitaria, Co-
lonia San Manuel, C.P. 72570 Puebla, México.



gabriela.perez@correo.buap.mx
fernando.hernandez@correo.buap.mx

Recibido: Noviembre 11, 2016.

Recibido en forma revisada: Diciembre 4, 2016.

Aceptado: Enero 4, 2017.

Resumen: En esta investigación, se evaluó la fotodegradación de dos colorantes tipo azul (erionyl AR y maxilón GRL 300) en medio acuoso usando un fotorreactor. Se utilizaron dos catalizadores de paladio (Pd/Al₈₀Ce₁₀Zr₁₀ y Pd/Al₉₀Zr₁₀) y dos catalizadores comerciales de dióxido de titanio (TiO₂ y Ce/TiO₂).

Utilizando el fotorreactor Batch, se observó degradación significativa de los colorantes azul erionyl y azul maxilón entre los minutos cinco y 10 del proceso con luz UV y TiO₂, mientras que con los catalizadores de paladio la degradación se presentó entre los minutos 15 y 25 del proceso. En conclusión, los catalizadores de paladio tienen un rendimiento cercano a los catalizadores de TiO₂ convencionales en la fotodegradación de estos colorantes.

Palabras clave: Fotodegradación, fotorreactor, colorantes, erionyl, maxilón, catalizadores de paladio, radiación UV.

Abstract: In this research, the photodegradation of two blue dyes in aqueous solution (erionyl AR and maxilon GRL 300) using a batch photo reactor was evaluated. Two palladium catalysts ($\text{Pd}/\text{Al}_{80}\text{Ce}_{10}\text{Zr}_{10}$ and $\text{Pd}/\text{Al}_{90}\text{Zr}_{10}$) and two commercial catalysts of titanium dioxide (TiO_2 and Ce/TiO_2) were used.

With the batch photo reactor, significant degradation of the blue dyes maxilon and erionyl was observed, between 5 and 10 minutes of process with UV light and TiO_2 . Meanwhile, degradation of dyes was observed between 15 and 25 minutes with palladium catalysts. In conclusion palladium catalysts have a performance close to conventional TiO_2 catalysts in the photodegradation of these dyes.

✦ **Keywords:** Photodegradation, dyes, palladium catalysts, UV radiation.

Introducción

Una de las descargas de aguas residuales más preocupantes es la de la industria textil, por la presencia de los colorantes, sobre todo los del tipo azul que se utilizan en el teñido de la mezclilla, como lo son el color azul erionyl AR y azul maxilon GRL300. Además, se ha reportado que los colorantes pueden contener sustancias como ácido benzoico y ácido acetilsalicílico, las cuales pueden inducir alergias y reacciones asintomáticas en personas sensibles; incluso, algunos colorantes o sus productos de degradación natural pueden ser cancerígenos (García-Montano, 2006). Los colorantes textiles tienen gran persistencia en el ambiente y los métodos de eliminación clásicos en el tratamiento de aguas residuales no son totalmente viables, dado que las oxidaciones o reducciones parciales de los colorantes pueden generar productos secundarios altamente tóxicos (Baughman y Weber, 1994). Algunos estudios reportados acerca de estos temas, dan a conocer casos en los que se trabaja con el TiO_2 y el Fe^{3+} combinados con diversos tipos de luz (radiación solar, lámparas de luz ultravioleta, etc.), con el fin de lograr una máxima remoción de color (Garcés Giraldo y Rodríguez Restrepo, 2004). La aplicación de procesos fotoquímicos ha tomado gran importancia por su alta eficiencia en procesos de eliminación de contaminantes en agua, debido a que estos procesos, en el caso ideal, transforman moléculas de sustancias contaminantes en sustancias inertes como CO_2 y H_2O (Nan Chong, Jin, Chow, y Saint, 2010). En el caso del semiconductor TiO_2 utilizado en los procesos de oxidación avanzada, se han observado algunas desventajas como son las grandes dosis requeridas, del orden de 1 g/L, lo que se asocia a la generación de turbidez (Ibrahim Gaya y Halim Abdullah, 2008). Ante esto, las investigaciones se enfocan en buscar materiales que tengan un desempeño similar pero que eviten los problemas anteriores (Charapanhari, Umare y Sasikala, 2013). En algunos casos se propone el uso de óxidos metálicos que sin ser semiconductores, pueden actuar como sensibilizantes del colorante y promover su degradación a través de reacciones de oxidación y reducción. En este sentido, los catalizadores ampliamente utilizados en los convertidores catalíticos de los automóviles tienen la posibilidad de ser aplicados dada su capacidad de promover reacciones simultáneas de oxidación y reducción (Noronha, Baldanza, Monteiro, Aranda, Ordine, y Schmal, 2001). Por lo que en esta investigación, se realiza la degradación de los tres tipos de colorantes antes mencionados utilizando luz UV obtenida con una lámpara de mercurio de presión media, y se determina el desempeño de cuatro diferentes catalizadores: dos de paladio soportado y dos catalizadores convencionales con TiO_2 .

El soporte de los catalizadores de paladio se preparó de la siguiente manera se colocaron los reactivos acetilacetato de cerio (III) /Ce ($\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2$) \cdot XH $_2$ O y 2,4-pentanodionato de zirconio (IV) /C $_{20}$ H $_{28}$ O $_8$ Zr en un vaso de precipitado con 25 mL de etanol, se mantuvo en agitación continua durante cuatro horas se colocó la suspensión anterior a un matraz de bola con 25 mL de hexilenglicol y secbutóxido de aluminio, manteniendo la agitación constante con temperatura de 94°C durante tres horas. Gota a gota se agregaron 25 mL de agua desionizada para dar paso a la hidrólisis y se dejó madurar el gel por 10 horas en condiciones controladas de agitación y temperatura para llevar a cabo la etapa de envejecimiento. Posteriormente, se procedió a realizar el secado de los solventes con vacío y temperatura controlados. El material resultante se sometió a tratamiento térmico con flujo de nitrógeno a 450°C durante 12 horas, y finalmente se calcinó en aire a 650°C por 4 horas. El soporte se impregnó con una solución de cloruro de paladio a 40°C. La muestra se filtró y se secó, para darle nuevamente un tratamiento térmico a 650°C por cuatro horas. La concentración nominal de paladio soportado es de 0.3 % en peso. Posteriormente se caracterizaron los cuatro catalizadores. La difracción de rayos X (DRX) se realizó con un equipo Bruker D8 Discover. La microscopía electrónica de barrido (MEB) se llevó a cabo con un equipo JEOL JSM-6610 LV con filamento de tungsteno (15 V) con el cual se obtuvieron las imágenes de la morfología de los catalizadores. Este microscopio cuenta con un detector que permite determinar la composición química elemental de las muestras. Se realizaron en total 8 pruebas con el fotorreactor batch, irradiando durante 30 minutos, y tomando alícuotas de 10 mL cada 5 minutos para ser analizadas con el espectrofotómetro UV-VIS Perkin Elmer, modelo Lambda 20 y posteriormente con un fotómetro se determinaron la cantidad de color y turbidez de cada muestra. El fotorreactor batch tiene capacidad de un litro, está equipado con una lámpara de vapor de mercurio (Hg) de presión media modelo PUV-1022 de 110 mm de longitud, 1000 Watios, tensión de 145 Voltios y corriente de 7.5 Amperes. En este sistema se evaluaron los dos catalizadores de paladio: $\text{Pd}/\text{Al}_{80}\text{Ce}_{10}\text{Zr}_{10}$ y $\text{Pd}/\text{Al}_{90}\text{Zr}_{10}$, y los catalizadores TiO_2 y Ce/TiO_2 . Dentro del fotorreactor batch se colocaron 850 mL de la solución acuosa coloreada con una concentración de 50 ppm del colorante azul y 0.03 g de catalizador por cada prueba.

Resultados

La Figura 1 presenta los difractogramas de Rayos X de los cuatro catalizadores utilizados. Para el caso de los catalizadores de TiO_2 se observa alta cristalinidad y se identifican fácilmente sus fases anatasa, rutilo y brookita (International Centre for Diffraction Data, 2009). Los catalizadores de paladio presentan picos anchos característicos de materiales amorfos, pero con cierta cristalinidad que permite identificar las fases presentes. El catalizador $\text{Pd}/\text{Al}_{90}\text{Zr}_{10}$ presenta Al_2O_3 y Zr_2O_7 , mientras que $\text{Pd}/\text{Al}_{80}\text{Ce}_{10}\text{Zr}_{10}$ posee tres tipos de combinaciones entre los componentes, óxido de Cerio y Zirconio [$\text{Ce}_2(\text{Zr}_2\text{O}_7)$] con estructura cúbica, Aluminio Zirconio (Zr_2Al) en forma tetragonal y se encontró Aluminio Cerio (AlCe_3) (International Centre for Diffraction Data, 2009). En ambos catalizadores no se identifica la presencia de paladio debido a que se encuentra dispersado en el soporte y a baja concentración (0.3% en peso).

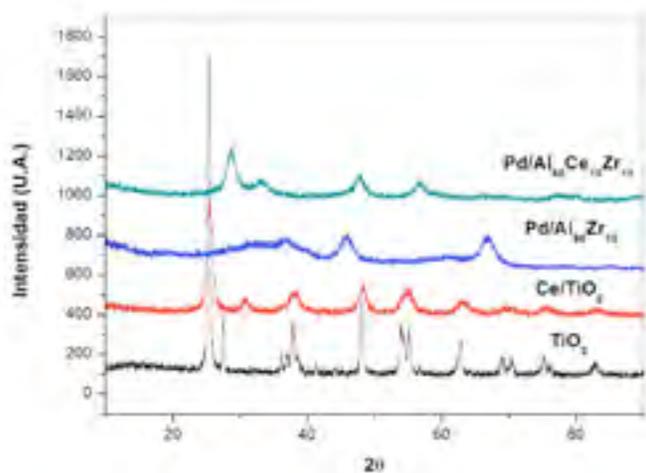


Figura 1. Difractogramas de Rayos X de los catalizadores: TiO_2 , Ce/TiO_2 , $Pd/Al_{90}Zr_{10}$ y $Pd/Al_{80}Ce_{10}Zr_{10}$

La Figura 2 presenta los resultados de microscopía electrónica de barrido, en donde se observa que los catalizadores de paladio poseen morfología y tamaños irregulares, mientras que el TiO_2 presenta partículas con formas esféricas y tamaños regulares. En la Tabla 1, se presentan los porcentajes en peso de los elementos que componen cada catalizador, obtenidos por EDS, lo que confirma el buen desarrollo del proceso de síntesis de sol-gel y la dispersión del paladio en la superficie del material dado que no se identifica tampoco por esta técnica.

Las Figuras 3 y 4 muestran los espectros de absorción UV-Vis comparando el inicial con los tomados cada cinco minutos durante el proceso de degradación de los dos colorantes con el fotorreactor batch. En el caso del colorante maxilón (Figura 3), se toma como referencia una banda de absorción UV ancha entre 450 y 700 nm, correspondiente a la solución inicial del colorante, con su máximo alrededor de 600 nm. La disminución en la intensidad de dicha banda de absorción se asume como degradación del colorante. Los cuatro catalizadores alcanzan la degradación total del azul maxilón en diferentes tiempos: el TiO_2 en cinco minutos, el catalizador de $Pd/Al_{90}Zr_{10}$ en 10 minutos, el Ce/TiO_2 en 20 minutos y finalmente el catalizador $Pd/Al_{80}Ce_{10}Zr_{10}$ en 25 minutos. Se considera que ha ocurrido la mineralización total del colorante.

Catalizador	Al	Ce	Zr	O	Pd	Ti	% Total
TiO_2	—	—	—	48.99	—	51.01	100
Ce/TiO_2	—	1.26	—	39.55	—	59.19	100
$Pd/Al_{90}Zr_{10}$	26.4	18.06	6.92	49.52	*	—	100
$Pd/Al_{80}Zr_{10}$	37.84	—	7.84	54.32	*	—	100

— No contiene el elemento, *No se detectó el elemento

Tabla 1. Composición química elemental de los catalizadores, expresada en porcentaje de peso.

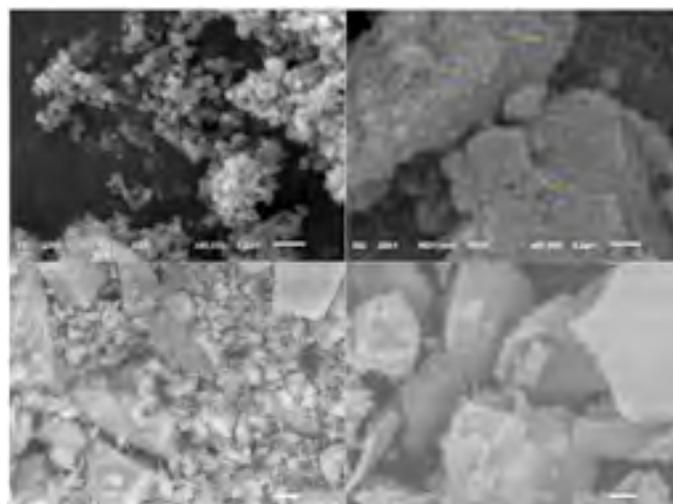


Figura 2. Micrografías de los catalizadores, de izquierda a derecha y de arriba a abajo, TiO_2 , Ce/TiO_2 , $Pd/Al_{90}Zr_{10}$, $Pd/Al_{80}Ce_{10}Zr_{10}$

La solución del colorante azul erionyl presenta una banda de absorción UV entre 450 y 700 nm, con dos máximos de absorción, el primero en 580 nm y el segundo en 640, aproximadamente (Figura 4). Este colorante fue degradado completamente en el fotorreactor batch por los catalizadores: TiO_2 en 10 minutos, Ce/TiO_2 en 15 minutos y $Pd/Al_{80}Ce_{10}Zr_{10}$ en 25 minutos. El catalizador $Pd/Al_{90}Zr_{10}$ disminuye la concentración del colorante azul de erionyl aproximadamente al 50% en 35 minutos sin llegar a la degradación total. En ambos casos, se observa un desempeño catalítico favorable por parte de los catalizadores de paladio, incluso muy cercana al desempeño del catalizador convencional TiO_2 utilizado como referencia. Para el colorante maxilón, el orden decreciente de eficiencia fue $TiO_2 > Pd/Al_{90}Zr_{10} > Ce/TiO_2 > Pd/Al_{80}Ce_{10}Zr_{10}$,



mientras que para el erionyl fue $TiO_2 > Ce/TiO_2 > Pd/Al_{80}Ce_{10}Zr_{10} > Pd/Al_{90}Zr_{10}$. Es notable que las diferencias en la estructura química del colorante influyen en el desempeño de los catalizadores, dado que no se repite la misma tendencia en ambos casos. A pesar de que los catalizadores de paladio no poseen propiedades semiconductoras como el TiO_2 , promueven la degradación del colorante, en donde sus moléculas pueden estar siendo fotosensibilizadas por la incidencia de la radiación UV, lo que da inicio a la degradación la cual es seguida por reacciones de oxidación y reducción que, se sabe, ocurren en la superficie de los catalizadores de paladio.

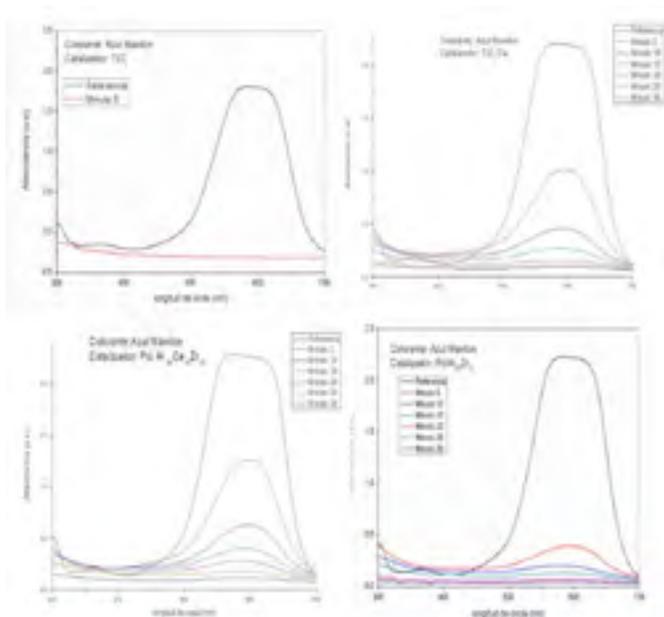


Figura 3. Espectros UV-Vis de la degradación del colorante azul maxilon con diversos catalizadores en el fotorreactor Batch obtenidos a partir del espectrofotómetro UV-Visible Perkin Elmer, modelo Lambda 20.

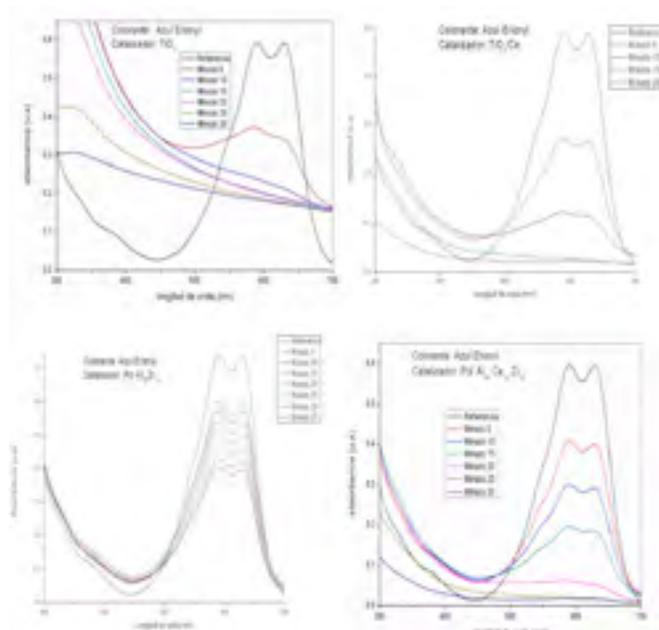


Figura 4. Espectros UV-Vis de la degradación del colorante azul erionyl con diversos catalizadores en el fotorreactor Batch obtenidos a partir del espectrofotómetro UV-Visible Perkin Elmer, modelo Lambda 20.

En la Tabla 2 se pueden observar algunos datos de la degradación de los colorantes con el fotorreactor Batch en función de la disminución de los parámetros de color y turbidez, medidos con la ayuda del fotómetro SQ118, marca Merck. Para el colorante erionyl se observa la mayor remoción de color con el TiO_2 , en el fotorreactor Batch en comparación con el catalizador de paladio. En el caso del colorante maxilon, los catalizadores de paladio tienen una degradación entre 66 y 78.5 %.

El TiO_2 es bien conocido por su propiedad de semiconductor, por la cual forman el par hueco-electrón al recibir energía suficiente para lograr el salto de un electrón de la banda de valencia a la banda de conducción. Lo anterior da paso a la formación de radicales $\bullet OH$, responsables del inicio de la degradación de contaminantes en agua den-

tro de los procesos de oxidación avanzada (Halim Abdullah y Ibrahim Gaya, 2008). Lo anterior les permite degradar compuestos como BTEX y colorantes (Veréb, Ambrus, Pap, Kmetykó, Dombi y Danciu (2012); (Barakat, 2011). La principal desventaja del TiO_2 en aplicaciones fotocatalíticas reside en su gran banda prohibida (3,2 eV), lo que limita el espectro de fotones que pueden crear pares electrón-hueco para participar en las reacciones de oxidación o reducción para la región UV y corresponde a sólo el 4 % de la energía solar incidente. Por lo tanto, la reducción de la banda prohibida de TiO_2 para que coincida con el espectro visible es el objetivo principal de investigaciones basadas en el dopaje, implantación de iones, la carga de metal y semiconductores compuestos.

En el caso de los catalizadores de paladio, su aplicación se centra en su capacidad de oxidar y reducir gases contaminantes en los convertidores catalíticos de los automóviles. Las investigaciones sobre estos materiales se centran en el método de preparación, sus propiedades estructurales y de textura, de las cuales depende su aplicación y desempeño catalítico (Van Vegten, Masiejewski, Krumeich y Baiker, 2009); (Iglesias-Juaréz, Hungría, Martínez Arias, Anderson y Fernández García, 2009). A pesar, de que los catalizadores de paladio utilizados no son semiconductores, podría decirse que en esta investigación están actuando como fotosensibilizantes; es decir, sus componentes son excitados por luz de una longitud de onda específica, como la radiación UV y solar, y subsecuentemente transfieren su energía a otras moléculas reactivas, como las de los colorantes. El comportamiento electrónico de los catalizadores de paladio, (Pérez Osorio, Fuentes Moyado, Petranovskii y Simakov, 2006) demuestra que el $Al_2O_3-CeO_2$ presenta una energía de banda prohibida de 3,13 eV, después de la adición de zirconia la banda prohibida se desplaza a 2,96 eV para el $Al_2O_3-(Ce_{0.75}Zr_{0.25})O_2$ y además se observa un cambio gradual si se aumenta el contenido de zirconia. En estos resultados se confirma que los catalizadores con zirconia en el soporte tienen mejor desempeño, por la reducción de la banda prohibida.

Colorante	Catalizador	Color Inicial (m ²)	Color final (m ²)	% de remoción	Turbidez inicial (UNF)	Turbidez final (UNF)	% de remoción
Maxilon	Pd/Al ₂ O ₃ -Ce-Zr	25	1.5	94	400	75	81.2
Maxilon	Pd/Al ₂ O ₃ -Zr	17.2	3.7	78.5	161	28	82.6
Erionyl	TiO ₂	28.8	2	93	154	18	88.6
Erionyl	Pd/Al ₂ O ₃ -Zr	7.8	0.5	93.7	107	103	27.6

Tabla 2. Evaluación de la degradación de los colorantes con el fotoreactor Batch, en función de la disminución de los parámetros de color y turbidez.

Conclusión

Los catalizadores demuestran un desempeño variable en la fotodegradación de los colorantes tipo azul con radiación UV, obtenida de una lámpara de mercurio de presión media, esto se debe a las diferentes características estructurales y químicas de cada colorante y a la intensidad y concentración de luz UV. Como es sabido, los catalizadores convencionales en este tipo de procesos son los de TiO_2 , dada su propiedad de semiconductor; sin embargo, se observa un comportamiento cercano a estos con los dos catalizadores de paladio propuestos. Los catalizadores de paladio degradan los colorantes azul maxilon y erionyl en tiempos ligeramente mayores sólo por 10 o 20 minutos, comparados con los de TiO_2 en el fotoreactor Batch. No obstante, los catalizadores evaluados en esta investigación representan una opción viable para el tratamiento

de aguas residuales con colorantes tipo azul descargados por la Industria Textil. Lo que se traduce en una disminución del impacto hacia el medio ambiente y en un menor costo de tratamiento por el uso bajas concentraciones de catalizadores.



Bibliografía

†Barakat, M. (2011). Adsorption and photodegradation of Procion yellow H-EXL dye in textile wastewater over TiO₂ suspension. *Journal of Hydro-environment Research*, 5, 137-142.

†Baughman, G.L. y Weber, E.J. (1994). Transformation of dyes and related compounds in anoxic sediments: kinetics and products. *Environmental Science and Technology*, 267-276.

†Charapanhari, A., Umare, S. y Sasikala, R. (2013). Effect of Ce, N and S multido- ping on the photocatalytic activity of TiO₂. *Applied surface Science*, 282, 408-414.

†Garcés Giraldo, L. F. y Rodríguez Restrepo, A. (2004). Evaluación de la foto- degradación sensibilizada con TiO₂ y Fe³⁺ para aguas coloreadas. *Revista Lasallista de Investigación*, 1(002), 54-60.

†García-Montano, J. R. (2006). Envi- ronmental assesment of different photo-Fen- ton approaches for comercial reactive dye removal. *Journal of Hazardous Materials A*, 218-225.

†Halim Abdullah, A. y Ibrahim Gaya, U. (2008). Heterogeneous photocatalytic degradation of organic contaminants over titanium dioxide: a review of fundamentals, progress and problems. *Journal of Photoche- mistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews*, 1-12.

†Ibrahim Gaya, U. y Halim Abdullah, A. (2008). Heterogeneous photocatalytic degra- dation of organic contaminants over titanium dioxide: A review of fundamentals, progress & problems. *Journal of photochemistry and photobiology C: Photochemistry reviews*, 9, 1-12.

†Iglesias-Juaréz, A., Hungría, A., Mar- tínez Arias, A., Anderson, J., y Fernández García, M. (2009). Pd-based (Ce,Zr)Ox-su- pported catalysts: Promoting effect of base metals (Cr, Cu, Ni) in CO and NO elimina- tion. *Catalysis Today*, 143, 195-202.

†International Centre for Diffraction Data. (2009). *Joint Committee on Powder Diffraction Standards*.

†Nan Chong, M., Jin, B., WK Chow, C. y Saint, C. (2010). Recent developments in

photocatalytic water treatment technology: a review. *Water research*, 2997-3027.

†Noronha, F., Baldanza, M., Monteiro, R., Aranda, D., Ordine, A. y Schmal, M. (2001). The nature of metal oxide on adsop- tive and catalytic properties of Pd/MeOx/ Al₂O₃ catalysts. *Applied catalysis A*, 210, 275-286.

†Pérez Osorio, G., Fuentes Moyado, S., Petranovskii, V. y Simakov, A. (Agosto de 2006). PdO/Al₂O₃-(Ce1-X ZrX)O₂ ca- talysts: effect of the sol-gel support composi- tion. *Catalysis Letter*, 110, 53-60.

†Van Vegten, N., Masiejewski, M., Krumeich, F. y Baiker, A. (2009). Structural properties, redox behaviour and methane combustion activity of differently supported flame-made Pd catalysts. *Applied Catalysis B: Environmental*, 93, 38-49.

†Veréb, G., Ambrus, Z., Pap, Z., Kme- tykó, Á., Dombi, A. y Danciu, V. (2012). Comparative study on UV and visible light sensitive bare and doped titanium dioxide photocatalysts for the decomposition of environmental pollutants in water. *Applied Catalysis A: General*, 417, 26-36.