Estudio fotocatalítico de la degradación de tintes textiles utilizando un catalizador a base de Ag/TiO_2, modificado con extracto de *Beta vulgaris*

May Lozano Marcos[1]*, Hernández Rodríguez Cristian Emmanuel[1], López Medina Ricardo[2], Rivadeneyra Romero Gabriela[3], Aviles May Francisco Gabriel[4], Martínez Delgadillo Sergio Alejandro[1]

[1]Universidad Autónoma Metropolitana Azcapotzalco, Depto. Ciencias Básicas. Av. San Pablo No. 420, Col Nueva el Rosario, Azcapotzalco, Ciudad de México, 02128. México.
[2]Universidad Autónoma Metropolitana Azcapotzalco, Depto. Energía, Área de Procesos de la Industria Química, Av. San Pablo No. 420, Col Nueva el Rosario, Azcapotzalco, Ciudad de México, 02128 México.
[3]Tecnológico Superior de Poza Rica, Ingeniería en nanotecnología, Luis Donaldo Colosio s/n, ejido arroyo del maíz, Poza Rica de Hidalgo, Veracruz, C.P. 93230, México.
[4]Universidad del Istmo, Depto. Ingeniería de Petróleos, Ciudad Universitaria S/N, Barrio Santa Cruz, 4a. Sección, Sto. Domingo, Tehuantepec, Oax., C.P. 70760, México.

*Autor para correspondencia: mml@azc.uam.mx ORCID *: 0000-0001-6570-8163

Recibido:
15/mayo/2023

Aceptado:
18/septiembre/2023

Palabras clave:
fotocatálisis,
degradación,
TiO_2,
Beta vulgaris

Keywords:
photocatalysis,
degradation,
TiO_2,
Beta vulgaris

RESUMEN

En este trabajo se estudió la síntesis, caracterización y evaluación fotocatalítica de los distintos catalizadores a base de Ag/TiO_2 usando los colorantes Negro 5 y Naranja 7, modificados con el extracto de *Beta Vulgaris* y utilizando lámparas de luz UV. La caracterización del fotocatalizador se analizó mediante difracción de rayos X (XRD) y UV-vis reflectancia difusa (DR). La actividad fotocatalítica se evaluó con la degradación de los colorantes Naranja 7 y Negro 5. Los materiales presentaron la fase anatasa y la banda prohibida disminuyó con el contenido de extracto. La presencia de la plata y del extracto permitió una mejor degradación de los colorantes mediante el uso de luz UV.

ABSTRACT

In this work, the synthesis, characterization and photocatalytic evaluation of the different Ag/TiO2-based catalysts were studied using the dyes Black 5 and Orange 7, modified with the *Beta Vulgaris* extract and using UV light lamps. The characterization of the photocatalyst was analyzed by X-ray diffraction (XRD) and UV-vis diffuse reflectance (DR). The photocatalytic activity was evaluated with the degradation of the Orange 7 and Black 5 dyes. The materials presented the anatase phase and the bandgap decreased with the extract content. The presence of silver and the extract allowed better degradation of the dyes through the use of UV light.

Introducción

Las aguas residuales urbanas e industriales poseen gran cantidad de contaminantes que deben ser eliminados lo cual es necesario para proteger al medioambiente. Las tecnologías que se aplican son muy diversas, en función del contaminante. El color es el primer contaminante que se evidencia en aguas residuales. Este efecto se produce debido a los colorantes, que se definen como sustancias capaces de conferir color a otras sustancias.

El término colorante engloba tanto a tintes como a pigmentos. Ambos se diferencian por sus características de solubilidad: los tintes son compuestos solubles, que se aplican principalmente a fibras textiles en disolución acuosa; los pigmentos son compuestos insolubles, que se adicionan a productos tales como pinturas, tintas de imprenta o plásticos (Christie, 2003).

El proceso de elaboración de productos textiles consiste en un gran número de operaciones unitarias que utilizan diversas materias primas como algodón, lana, fibras sintéticas y tintes o colorantes. En la etapa del proceso conocida como de "tintorería y acabados" se generan efluentes líquidos que contienen contaminantes de muy diversa naturaleza, entre ellos sales inorgánicas, almidón, peróxidos, EDTA, tensoactivos, enzimas, surfactantes, colorantes, metales y otros compuestos orgánicos de variada estructura (Castro y Durán, 2010).

En los últimos años se han estudiado ampliamente los materiales basados en TiO_2 debido a su eficacia en la descontaminación del agua. El principal problema que hay que superar para una aplicación real de esta tecnología emergente basada en el sol es utilizar la parte visible del espectro solar. Se sabe que la presencia de nanopartículas metálicas mejora la eficiencia del TiO_2 debido a varios factores, como la resonancia plasmónica superficial localizada y el barrido de electrones.

En este trabajo, demostramos que las propiedades ópticas de las nanopartículas de plata (Ag) y del soporte (matriz de TiO_2) son aspectos críticos para la activación de la respuesta fotocatalítica del material nanocompuesto (Sanzone et al., 2018).

En este proyecto se realizará una investigación sobre la síntesis, caracterización y degradación de los colorantes Negro 5 y Naranja 7, utilizando TiO_2 dopado de plata (Ag) modificado con diferentes concentraciones de extracto de *Beta Vulgaris*.

Metodología

Síntesis de catalizadores

Se elaboraron cuatro catalizadores con relación molar Extracto/alcóxido= 1, Extracto/alcóxido= 4, Extracto/alcóxido=10 y una impregnación de plata (Ag) en el Extracto/alcóxido=10. Se utilizó la relación agua/alcóxido=1. La síntesis de los catalizadores se realizó agregando los reactivos en el siguiente orden: butanol, alcóxido de titanio (isopropóxido) y finalmente agua para el primer catalizador y en los otros catalizadores el extracto de *Beta Vulgaris* en lugar del agua. Las cantidades se muestran en la tabla 1.

Tabla 1. Composición de los catalizadores.

Relación (molar)	Agua destilada/Extracto *Beta Vulgaris* (mL)	Butanol (mL)	Alcóxido de titanio (mL)
1	1.13	57.2	19.08
4	4.50	57.2	19.08
10	11.25	57.2	19.08

En un matraz de 3 bocas con capacidad de 500 mL fue agregada la cantidad de isopropóxido, posteriormente butanol y el dióxido de titanio industrial. La mezcla fue sometida a agitación constante durante media hora, después se añadió el agua destilada de acuerdo con el método de sol-gel y la mezcla fue agitada durante 2 horas. Posteriormente, las mezclas se colocaron en vasos de precipitados e introducidas a la estufa durante 24 horas a una temperatura de 110 °C. Las muestras fueron transferidas en crisoles e ingresadas a la mufla y calcinadas durante 3 horas a una temperatura de 450 °C. El líquido de *Beta Vulgaris* fue extraído mediante un extractor de jugos hasta obtener el extracto del Betabel.

En un vaso de precipitados con capacidad de 500 mL fue agregada la cantidad de isopropóxido, posteriormente butanol y el agua/extracto de *Beta Vulgaris*. La mezcla fue sometida a agitación constante durante una hora. Las mezclas fueron secadas durante 30 a 40 minutos a una temperatura de 80-120°C en una parrilla eléctrica y tapada con papel aluminio hasta que los compuestos orgánicos y el agua fue evaporada.

Se calcinaron las muestras durante 2 horas en una mufla a 450°C. Se utilizaron 1.2 gramos de la titania preparada anteriormente con el Extracto [10]/alcóxido y 0.02 gramos de $AgNO_3$ cubriendo hasta 20 mL de agua destilada. La mezcla fue sometida a agitación constante durante 2 horas en una parrilla eléctrica, en la campana de extracción.

Secamos la mezcla en una estufa de secado a 100°C durante toda una noche. Calcinamos por 2 horas en una mufla a 350°C.

Se realizaron estudios Raman y estudios de UV de sólidos. Para la caracterización de rayos X se utilizó el equipo X'PertPRO (Phillips), con un rango de 0-80 (2θ). El estudio de Raman se efectuó en un equipo Nicolet Almega XR dispersive espectrómetro con excitación en 514 nm (longitud de onda 0-4500 cm^{-1}). Las propiedades ópticas del material se determinaron usando un espectrofotómetro UV-vis (Varian Cary 1 de doble haz) con función en el modo de reflectancia difusa.

Degradación de los colorantes

El estudio fotocatalítico se realizó mediante la medición de la degradación del colorante Negro 5 y Naranja 7. La reacción de degradación se efectuó en un reactor tipo Batch con capacidad de 30 mL en un sistema acuoso a temperatura ambiente. Con anticipación fueron preparadas las soluciones de los colorantes, cuya concentración fue de 5 ppm. Se agregó 0.02 g de catalizador al reactor y 25 mL de la solución del colorante.

El reactor fue colocado dentro de una estructura para propiciar mayor irradiación con cada luz (UV) sobre un sistema de agitación constante. Se procedió a tomar lecturas de absorbancia en los tiempos ya definidos. Para tomar la lectura de la concentración del colorante fue detenida la agitación y la exposición a la luz, por aproximadamente medio minuto.

Se tomó una muestra de aproximadamente 4-5 mL y transferida mediante una jeringa y un filtro a una celda de vidrio. La celda fue cerrada y colocada en el espectrofotómetro y se realizó el registro de la lectura de absorbancia.

Resultados y discusión

Difracción de rayos X (DRX)

En la figura 1, se muestra los resultados del estudio de rayos X de cada uno de los fotocatalizadores. Se observa que son titanias y se muestran los picos principales correspondientes a 2Th(Θ) y aparecen aproximadamente a: 25. 3°, 38. 0°, 48. 3°, 54. 1°, 55. 2°, 62.8°, 69. 2° (May-Lozano et al., 2020).

Las señales de difracción anteriores corresponden a la fase anatasa. Lo que significa que la fase dominante en estos materiales es la fase anatasa. No se observan picos correspondientes a otro tipo de fases (Figura 1). En estudios anteriores, se determinó que la titania industrial y la titania resultante de método sol-gel, forma la fase anatasa a esa temperatura de calcinación.

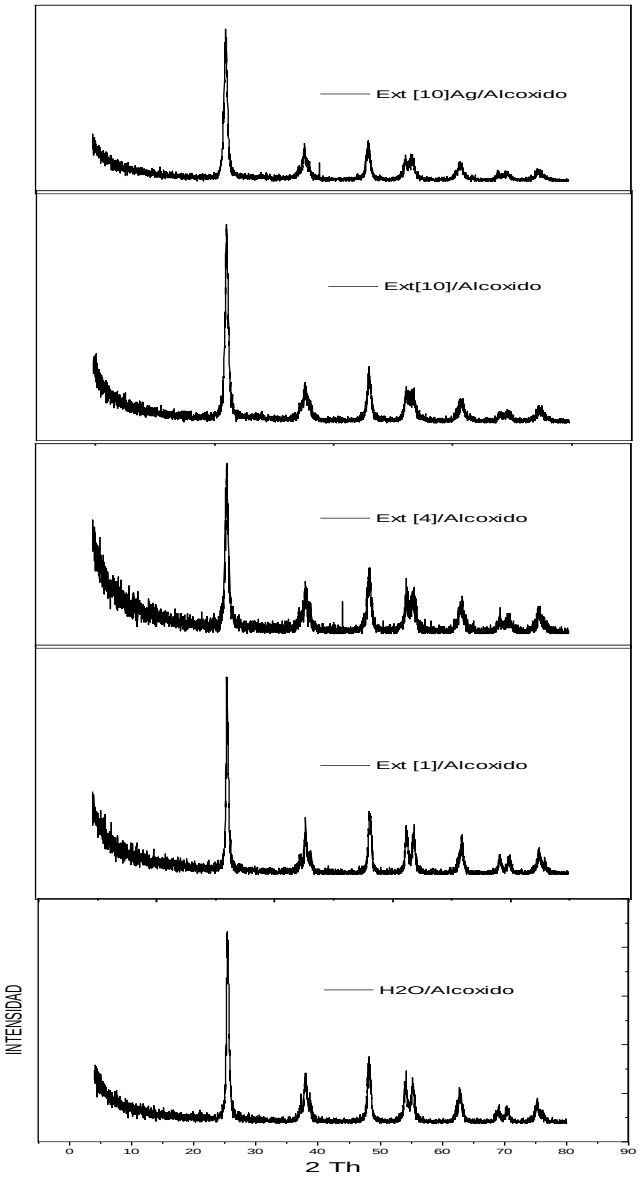

Figura 1. Difractogramas de DRX correspondientes a todas las muestras calcinadas a 450 °C.

Espectroscopia Raman

En la figura 2 se observan los espectros de Raman de todos los catalizadores sintetizados. Se determinó la presencia de la fase anatasa en las muestras pues presentan picos a 140, 399, 519 y 638 cm^{-1}.

En todas las muestras caracterizadas se observan estos picos característicos del TiO_2, pues todas contienen la fase anatasa (May-Lozano et al., 2020). Además, se descartan picos correspondientes a la formación de una fase distinta como la brookita o rutilo (May-Lozano et al., 2022).

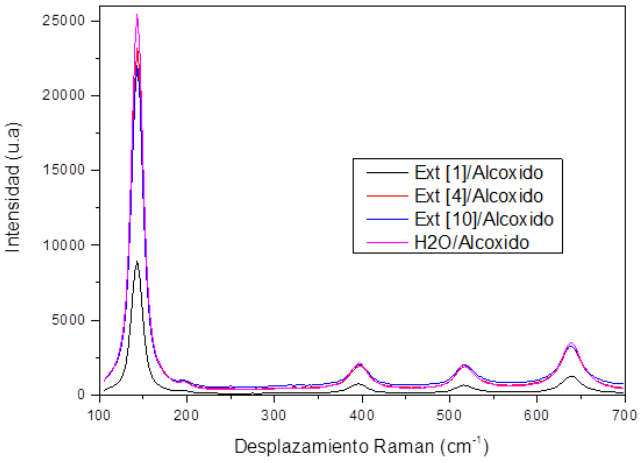

Figura 2. Espectros Raman de todos los catalizadores.

Estudios UV-Sólidos

En la figura 3 se graficó usando la función de Kubelka-Munk ([F (R∞)]$^{1/2}$contra hV), para determinar la energía de la banda prohibida (Eg) de todas las muestras y los resultados se muestran en la tabla 2.

Tabla 2. Valor de la energía de bandas prohibidas.

Muestra	Energía de banda prohibida (Eg) Ev
H_2O/alcóxido	3.13
Extracto [1]/alcóxido	2.88
Extracto [4]/alcóxido	2.83
Extracto [10]/alcóxido	3.16

La figura 3, presenta todas las gráficas de todos los catalizadores. Los resultados pertenecen al valor correspondiente a la titania en la fase anatasa y los resultados de banda prohibida solo muestran disminución de su energía con bajos contenidos del extracto.

Se observa la energía de banda prohibida (Eg) de todos los catalizadores. Todos los materiales mostraron energías de banda prohibida ligeramente distintas, el catalizador Extracto [10]/alcóxido muestra la Eg más elevada. Se observa que el contenido de *Beta Vulgaris* agregado durante la síntesis afecta los resultados de banda prohibida.

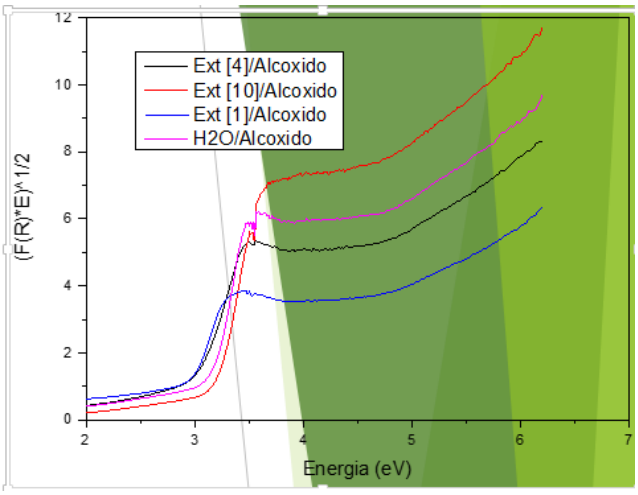

Figura 3. Resultados de UV de sólidos de los distintos catalizadores, para calcular la banda prohibida de los materiales.

Actividad fotocatalítica bajo luz UV

A continuación, se presentan las reacciones fotocatalíticas (Figura 4 y figura 5) de concentración (ppm) contra tiempo. Se presentan las gráficas de degradación de los colorantes resultantes: concentración (ppm) contra los intervalos de tiempo previamente mencionados. Se muestran las concentraciones de los distintos catalizadores para la degradación de la solución acuosa de 5 ppm de Negro 5 y de Naranja 7 con irradiación de luz UV.

En la degradación del Negro 5, los resultados indican que la titania sin dopar presenta buena capacidad de degradación, por otra parte, sin tomar en cuenta a la titania sola, se observa que conforme se aumenta la concentración del extracto se mejora la capacidad de degradación del colorante Negro 5.

Por lo que probablemente según la tendencia, si se hubiera sintetizado otro fotocatalizador con una mayor concentración de extracto, ese material hubiera presentado la mayor actividad fotocatalítica.

Por otra parte, se observa una pequeña mejora cuando se agregó plata en la titania que contiene extracto. En el caso de la reacción fotocatalítica del Naranja 7, se observa la misma tendencia, pero en este caso, si se observa una mejora importante cuando se utilizó plata en el material sintetizado.

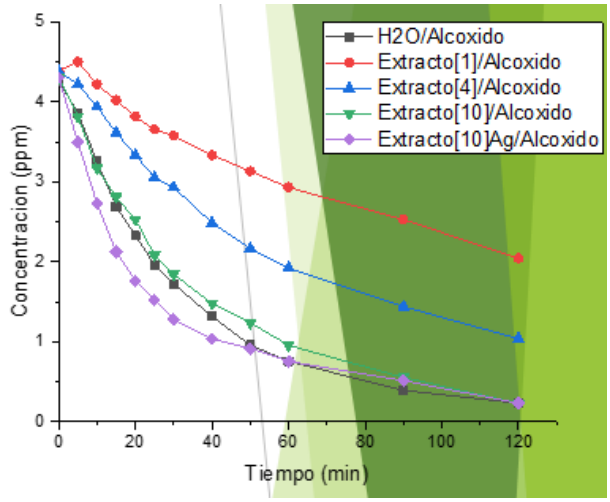

Figura 4. Comparativa de la degradación del colorante Negro 5 con los distintos catalizadores y luz UV.

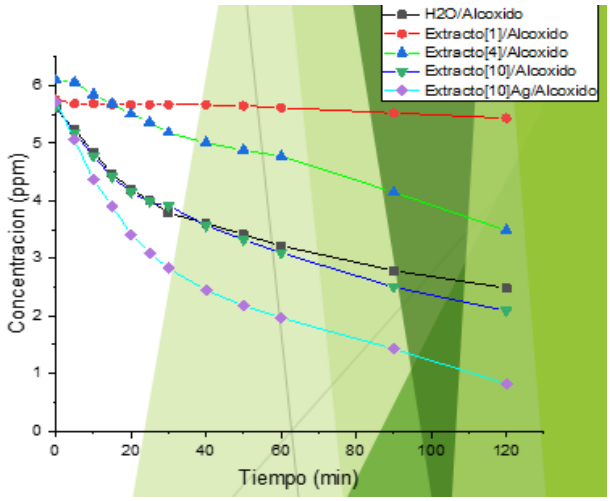

Figura 5. Comparativa de la degradación del colorante Naranja 7 con los distintos catalizadores y luz UV.

En este proceso se producen radicales libres que atacan la estructura del colorante.

La descomposición de este tipo decolorantes se produce mediante la escisión del enlace azo, produciendo dos moléculas de anillo aromático de peso molecular más bajo. Los últimos intermediarios en la descomposición de compuestos orgánicos aromáticos son los ácidos carboxílicos como el ácido fórmico, ácido maleico, ácido glicólico, etc.

Finalmente, el dióxido de carbono y el agua son los productos finales de la oxidación de estas especies intermedias (Akbar et al., 2020, Farshid et al., 2020).

Conclusiones

Los resultados obtenidos en este trabajo respaldan la hipótesis previa que se tenía de que, si se manipulaba la superficie del TiO_2, se pueden modificar las propiedades de la titania, ya que al modificarla con el extracto de *Beta Vulgaris* junto la plata (Ag) las propiedades de la titania cambiaron.

Nuestros catalizadores elaborados confirman que son eficientes para realizar degradación de los colorantes Negro 5 y Naranja 7. En la caracterización de las muestras mediante espectroscopia Raman y DRX se determinó la presencia de fase anatasa en todos los catalizadores. La actividad fotocatalítica presenta una degradación de hasta un 95% con los catalizadores sometidos a radiación UV. Se deben de hace más estudios con mayor contenido del extracto para comprender mejor su efecto en la mejora en la degradación de contaminantes.

Agradecimientos

Gracias a el equipo de rayos X divisional de la UAM-Azc.

Referencias

Akbar, E., Fayyaz, M., Kun-Yi, A. L., Hajar, S. M., Fatemeh, M., Farshid, G. (2020). Sono-photo activation of percarbonate for the degradation of organic dye: The effect of water matrix and identification of by-products. *Journal of Water Process Engineering,* Volume 33, 100998, 1-9.

Castro-Peña, L.; Durán-Herrera, J. (2013). Degradación y decoloración de agua contaminada con colorantes textiles mediante procesos de oxidación avanzada. *Tecnología en Marcha*. Vol. 27, Nº 2. 40-50.

Christie, R. M. (2003): «La química del color». Zaragoza (España), Editorial Acribia, S.A.

Farshid, G., Fatemeh, Z., Kun-Yi, A. Lin., Babak, K., Aydin, H. (2020). Enhanced electro-peroxone using ultrasound irradiation for the degradation of organic compounds: A comparative study. *Journal of Environmental Chemical Engineering,* 8, Issue 5, 104167, 1-9.

May-Lozano, M., López-Medina, R., Mendoza-Escamilla, V., Rivadeneyra-Romero, G., Alonzo-García, Al., Morales Mora, M., Gonzalez-Díaz, M., Delgadillo, S. (2020). Intensification of the Orange II and Black 5 degradation by sonophotocatalysis using Ag-graphene oxide/TiO_2 systems. *Chemical Engineering and Processing,* 108175-108186.

Sanzone, G., Zimbone, M., Cacciato, G., Ruffino, F., Carles, R., Privitera, V., & Grimaldi, M. G. (2018). Ag/TiO_2 nanocomposite for visible light-driven photocatalysis. *Superlattices and Microstructures*, 123, 394–402.