

Evaluación de Fotocatalizadores TiO₂/ZnO para el Tratamiento de Aguas Residuales Industriales

Mónica Almansa-Ortegón^a, Miguel Ángel Mueses^b, Ma Araceli Hernández-Ramírez^c, y Fiderman Machuca-Martínez^{a*}

^aEscuela de Ingeniería Química, Universidad del Valle, Calle 13 No 100-00, Cali, Colombia.

^bDepartamento de Ingeniería Química, Universidad de Cartagena, A.A. 1382-Postal 195, Cartagena, Colombia.

^cUniversidad Autónoma de Nuevo León, Facultad de Ciencias Químicas, Cd. Universitaria, c.p. 66450. San Nicolás de los Garza, N.L., México

*E-mail: fiderman.machuca@correounivalle.edu.co

Recibido 23 de febrero 2015, Aceptado 2 de junio 2015

Resumen

Las mezclas de catalizadores pueden ser utilizadas a escala industrial como un método de preparar mejores catalizadores. Este estudio aborda la evaluación de mezclas TiO₂/ZnO en reacciones fotocatalíticas para el tratamiento de efluentes de una industria flexográfica colombiana con el uso de colectores parabólicos cilíndricos CPC. Se encontró que el porcentaje de mezcla puede afectar el rendimiento de las mezclas TiO₂-ZnO, siendo este mayor en cuanto la proporción de ZnO aumenta en la mezcla, para el caso en estudio la proporción TiO₂(25%)ZnO(75%). La temperatura de calcinación afecta positivamente cuando se utilizan mezclas equivalentes en peso de los catalizadores en estudio mostrando mejores resultados, se evidencia el efecto de las condiciones de síntesis sobre la actividad catalítica. Por otra parte, el efecto del proceso de adsorción no tuvo una influencia significativa (10%) en los valores finales de tratamiento a una radiación acumulada de 100 KJ/m² lo que implica que la intensidad de la radiación solar puede influenciar el desempeño del catalizador.

Palabras clave: Procesos avanzados de oxidación, fotocatalisis heterogénea, fotoreactores solares, preparación de catalizadores.

Abstract

Mixtures of catalysts may be used on an industrial scale as a method of making improved catalysts. This study reports the evaluation of mixtures TiO₂/ZnO photocatalytic reactions for the treatment of effluents from a Colombian flexographic industry using cylindrical parabolic collectors CPC. It was found that the mixing ratio can affect the performance of TiO₂-ZnO mixtures, being greater as the ratio of ZnO in the mixture increases, in the case study for the TiO₂(25%)/ZnO(75%) proportion. The calcination temperature affects positively when used in equivalent weight mixtures of catalysts. The best results showing the effect of the conditions of synthesis on the catalytic activity is evidenced. Moreover, the effect of the adsorption process had no significant influence (10%) in the final values of accumulated radiation treatment to 100 KJ/m² which means that the intensity of solar radiation can influence the performance of the catalyst

Key words: Advanced oxidation processes, heterogeneous photocatalysis, solar photoreactors, catalyst preparation.

1. Introducción

El crecimiento de la industria y el uso de agentes químicos en la agricultura como desechos farmacéuticos, fertilizantes, detergentes, colorantes, metales pesados, fenoles y otros productos químicos tóxicos o no biodegradables; son la mayor preocupación en cuanto a contaminación hídrica se refiere. Por esto en las últimas décadas se han desarrollado múltiples estudios sobre el tratamiento de aguas residuales [1].

El TiO₂, Degussa P25 es el catalizador más utilizado en fotocatalisis debido a su costo y la eficiencia que ha demostrado para la degradación de compuestos en el tratamiento de aguas residuales. Este catalizador se activa con el rango UV ($275 \leq \lambda \leq 285$ nm), lo que hace que en

los casos de fotocatalisis con luz solar solo se aproveche el 4% [2].

Por otra parte, el ZnO es el segundo semiconductor más utilizado en reacciones fotocatalíticas heterogéneas y tiene un mejor comportamiento en los procesos de recombinación par electrón-hueco, por lo cual tiene una mejor eficiencia fotónica. Se han desarrollado algunas técnicas para combinar estos dos catalizadores y aumentar el rango de acción de los mismos, entre ellas procesos sol gel, síntesis, calcinaciones y mezclas mecánicas entre otras [3].

La búsqueda para mejorar el rendimiento de reacciones fotocatalíticas solares con TiO₂ a gran escala, se debe a la necesidad de aprovechar mayores longitudes de onda del espectro solar y/o evitar la recombinación de huecos - par electrón para la activación del catalizador y así lograr una



mejor eficiencia en la producción de especies oxidantes.

Las estrategias más usadas son: dopaje con metales, sensibilización con tintas, síntesis de TiO₂ nanométrico, síntesis de óxidos mixtos y en menor proporción mezclas de óxidos. Este último método parece ser uno de los más atractivos, por su relativa facilidad de preparación, su costo y la producción de grandes cantidades de catalizador para pruebas a nivel piloto y escala solar.

Los catalizadores basados en mezclas de TiO₂ son los más usados en aplicaciones ambientales y energéticas, principalmente como sistema de purificación de aguas o de aire. El TiO₂ ha demostrado una relativa eficiencia como fotocatalizador, aunque solamente dentro del espectro UV solar el cual corresponde a un 5% del total aprovechable. Por lo tanto, es necesario encontrar maneras para aprovechar un mayor rango de longitud de onda disponible [1]. Con este propósito se han hecho mezclas con diferentes óxidos tales como Al₂O₃, ZnO, SiO₂ o WO₃ que pueden mejorar la producción de radicales ·OH. Para el caso de mezclas TiO₂-ZnO a partir de óxidos comerciales, hay muy poca información relativa al tratamiento fotocatalítico de efluentes reales, por lo tanto es necesario ampliar las investigaciones al respecto [1, 3].

La preparación de catalizadores TiO₂/ZnO es por diferentes métodos que se ha venido implementando en los últimos años con el fin de mejorar el rendimiento de los catalizadores, en la Tabla 1 se describen las investigaciones más relevantes sobre el área.

Tabla 1. Procesos de preparación TiO₂/ZnO

Ref	Catalizador	Comentarios
[4]	ZnO/TiO ₂ , SO ₄ ²⁻ /ZnO/TiO ₂	Se preparó TiO ₂ /ZnO por método sol gel, y se evalúa mediante la degradación fotocatalítica de naranja de metilo, se compara con una mezcla SO ₄ ²⁻ /ZnO/TiO ₂ (polvo pretratado con H ₂ SO ₄). El porcentaje de degradación fue 79% (pretratado) y 55% (sin pretratar).
[5]	ZnO/TiO ₂ /SnO ₂	Se prepara el catalizador partiendo de sus respectivos óxidos, se trituran por dos horas, se calinan a diferentes temperaturas y tiempo. Se evalúa mediante la degradación de naranja de metilo, se encontró que la muestra calcinada a 500°C por 2h formó un complejo 16,4 veces más activo que el SnO ₂ , 2 veces más que el TiO ₂ y 0,92 veces más que el ZnO.
[6]	TiO ₂ /ZnO	Se realizaron mezclas mecánicas y se compararon con la degradación de los óxidos por

separado, obteniendo los mejores resultados en una relación de 9:1 de ZnO/TiO₂ y una concentración en solución de 1g/L

[7]	ZnO y TiO ₂	Se degradó un medicamento bajo las mismas condiciones de radiación, separadamente para los dos catalizadores y se mostró mayor eficiencia (2,7 veces mayor) del ZnO en presencia de luz solar en comparación de luz UV artificial.
[8]	TiO ₂ /ZnO Nanofibras	Se evaluaron nanofibras de TiO ₂ /ZnO en el espectro visible, se obtuvieron mejores resultados que los óxidos puros con una concentración de las nanofibras de 2g/L.
[9]	Al-TiO ₂ /ZnO y Fe-TiO ₂ /ZnO	Los catalizadores se sintetizaron por método sol gel, la degradación más eficiente se da con Al-TiO ₂ /ZnO, siendo más efectivo para el azul de metileno que para el naranja de metilo.

Este estudio aborda la evaluación de mezclas TiO₂/ZnO en reacciones fotocatalíticas con el uso de colectores parabólicos cilíndricos CPC en el tratamiento de efluentes de una industria flexográfica colombiana.

2. Parte Experimental

Se prepararon mezclas de TiO₂ Degussa-P25 y ZnO de la siguiente manera: mezclas simples sin modificación alguna en proporción másica en peso de ZnO(%) -TiO₂(%) mediante mezcla en un mortero durante 20 minutos, luego se procede a calcinar a 400 °C en mufla a una velocidad de calentamiento de 1 °C/min.

Las mezclas preparadas son: ZnO(0)-TiO₂(100), ZnO(25)-TiO₂(75), ZnO(50)-TiO₂(50), ZnO(75)-TiO₂(25), ZnO(100)-TiO₂(0). Se preparó otro grupo de muestras con las mismas proporciones pero se realizó mezclado en mortero.

Se evaluaron los catalizadores en reactores CPC a escala piloto y nivel solar disponibles en la Universidad del Valle- Colombia (Figura 1). Se utilizó una concentración de 0.3 g/L de catalizador y tintas de aguas residuales de la industria flexográfica. El seguimiento de la decoloración se llevó a cabo mediante espectrofotometría UV-VIS (Genesys 10). También se evaluó el efecto de la adsorción de las tintas sobre el catalizador con un tiempo de 30 minutos sin luz antes de la reacción.

Los catalizadores se caracterizaron por medio de rayos X, en un difractor BRUKER D2 PHASER utilizando

una fuente de radiación de cobre (Cu-K α , $\lambda=1.5418$). La intensidad fue medida en un rango 2 Θ de 20-90°, con tiempo y tamaño de paso de 12s y 0.03°, para identificar si hay cambio de fase durante la preparación de los catalizadores, los difractogramas de analizaron por medio del software DIFFRAC.EVA.

3. Resultados y discusión

3.1. Caracterización de catalizadores por difracción de rayos X.

La Figura 2, presenta los difractogramas de los catalizadores de ZnO, TiO₂ y TiO₂(50%)/ZnO(50%) preparados a 400 °C.

Como puede observarse los óxidos de ZnO y TiO₂ corresponden a sus correspondientes fases; el ZnO a la fase zincita (PDF 01-0897102) y el TiO₂ a las fases rutilo (PDF 03-065-0190) y anatasa (PDF 03-065-0190) del Degussa P-25. En la figura se especifican con las letras T para las fases de titanio y Z para el Zinc. Esto sugiere que el método de preparación a esta temperatura no modifica las fases de los óxidos de partida. Esto se debe a que a temperatura de 400 °C es considerada baja para que ocurran reacciones en el estado sólido a partir de óxidos puros y por lo tanto las fases de los óxidos de partida se mantienen contrario a lo que puede ocurrir con otros métodos de preparación [9, 10, 11].

Por otra parte el catalizador TiO₂(50%)/ZnO(50%) presenta las fases de los óxidos de partida; anatasa (PDF 01-86-1157), rutilo (01-89-0553) y zincita (PDF 01-071-6424), es de resaltar que este caso la intensidad de los picos de cada fase se ve afectada y podría afectar el tamaño de partícula obtenida.

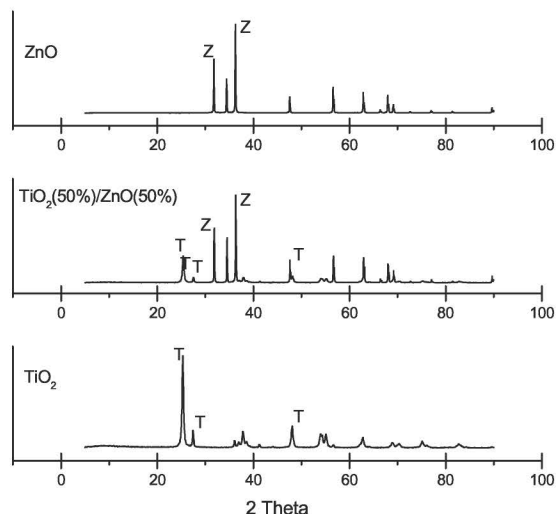


Figura 2. Difracción de rayos X para catalizadores ZnO, TiO₂ y TiO₂(50%)/ZnO(50%) calcinados a 400 °C

3.2 Evaluación fotocatalítica.

Efecto del Proceso de Adsorción

En la Tabla 2 se presentan los resultados del proceso de degradación con el sistema ZnO(75)-TiO₂(25), sin tratamiento térmico evaluados en 3 días diferentes. De los datos obtenidos se puede establecer que los catalizadores evaluados bajo la misma condición y en diferentes días, muestran que los porcentajes de decoloración con adsorción y no-Adsorción, son muy similares, lo cuál significa que el proceso de preparación por mezcla mecánica asegura muestras de similares características y su reproducibilidad en el uso a grandes escalas.

Tabla 2. Efecto del proceso de adsorción en la decoloración de tintas para TiO₂(25%)/ZnO(75%) sin tratamiento térmico

Adsorción	No Adsorción	Día
% Decoloración	% Decoloración	
82.1	79.7	1
80.9	75.1	2
93.9	87.9	3

Por otra parte, el proceso de adsorción no tendría mayor influencia al final del proceso de tratamiento (< 10% en ambos casos) a 100 KJ/m², este resultado podría ser explicado por el uso de 100 KJ/m² lo cual conlleva a la decoloración de al menos el 80% de la tinta y los cambios más drásticos se pueden observar en los primeros tiempos de reacción asociados a una energía acumulada más baja.

En un trabajo previo [12] con una tinta similar se puede verificar que dependiendo del tipo de sustancia a tratar puede influir en las condiciones de operación. Una de condiciones es la intensidad de radiación en el día en que se realice la reacción y la temperatura que alcanza el sistema. En particular el sistema puede alcanzar hasta

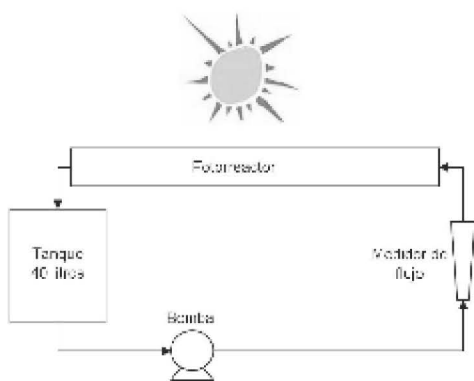


Figura 1. Esquema de reactor CPC

45 °C lo que afecta la concentración de oxígeno disuelto en la solución. Se ha encontrado que este efecto no es significativo en los porcentajes finales de degradación, para tener mejor control de esta variable se ha utilizado burbujeadores en caso que la concentración de oxígeno disminuya más allá del 20%. Los procedimientos experimentales de las pruebas solares se describen en Colina-Márquez, et al, 2009 [13]

La Figura 3 muestra como puede variar la intensidad de radiación solar con el tiempo, esto influye en el tiempo de reacción de acuerdo a la cantidad de energía acumulada y por lo tanto podría cambiar los porcentajes de decoloración pues podría cambiar la velocidad de producción de radicales OH.

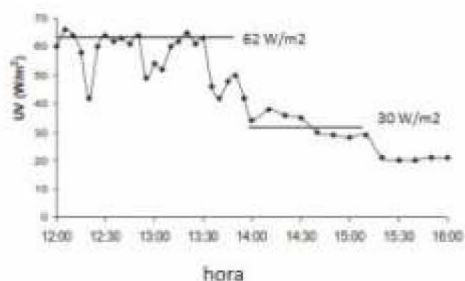


Figura 3. Perfil de radiación de un día soleado, adaptado de Colina y col. [11].

Se ha demostrado que el tipo de sustancia influye enormemente en el proceso de adsorción en el proceso fotocatalítico, se prevé que este paso inicial es crucial para establecer tiempos de operación en unidades industriales y atendiendo las calidades de agua que se deban obtener con el tratamiento.

Para el caso de esta agua residual la diferencia del 10 % no parece influir en el tiempo de operación puesto que las reacciones se llevaron a cabo entre las 12:00 a 14:00 cuando la intensidad de radiación es mayor y aproximadamente constante [13, 14, 15].

Efecto del tratamiento térmico

El sistema ZnO(50)-TiO₂(50), muestra el efecto del tratamiento térmico en la preparación de los catalizadores sobre la decoloración de tintas para diferentes días a las mismas condiciones reacción (véase Tabla 3).

Se puede inferir que el promedio de decoloración para catalizadores con tratamiento térmico es del 70% lo que indica que la velocidad de radiación en los días de reacción es similar; para el catalizador preparado sin tratamiento térmico es el 80% promedio.

Por otra parte, la diferencia global promedio es del 10% pero las diferencias día a día pueden ser hasta el 20% en promedio. Esto indica que la actividad del catalizador se ve influenciada por la temperatura de calcinación.

Tabla 3. Efecto del tratamiento térmico en la decoloración de tintas para ZnO(50)-TiO₂(50).

Tratamiento térmico (400 °C) %	Sin tratamiento térmico %	Día
Decoloración	Decoloración	
65.1	84.5	1
70.0	88.7	2
73.0	67.8	3

La temperatura de calcinación es un parámetro importante en la preparación de los catalizadores puesto que puede modificar propiedades tales como el área superficial, tamaño de poro y cristal, así como modificaciones suaves a la banda gap.

Así pues, estos resultados están en concordancia con los reportes de la literatura [13, 16, 17] en cuanto a la influencia de este parámetro en la actividad, para el caso en estudio se encontró que la actividad disminuye cuando aumenta la temperatura de calcinación.

Efecto de la cantidad de energía acumulada

La Tabla 4 presenta los resultados con los catalizadores puros donde se puede observar que la diferencia entre ellos es de 15 y 24% aproximadamente para 100 y 50 KJ/m² estas diferencias entre ellos puede explicarse por diferencia en la capacidad de adsorción y en la fotogeneración de radicales OH, además de las características superficiales como área superficial, tamaños de poro, tamaño de partícula es suspensión, y la interacción con la tinta e intermediarios [13].

Así pues, para este caso, las diferencias al final del proceso de tratamiento no son un factor determinante en la elección del catalizador para una aplicación industrial y se deben tomar consideraciones de tipo económico, disponibilidad y robustez ante cambios de las condiciones de operación como pH, concentración de tinta entre los aspectos más relevantes.

Tabla 4. Efecto de la energía acumulada en la decoloración de tintas para ZnO y TiO₂.

TiO ₂ %	ZnO %	Energía Acumulada (KJ/m ²)
Decoloración	Decoloración	
53.1	77.3	50
82.7	96.8	100
100.0	100.0	150

4. Conclusiones

Las mezclas de catalizadores pueden ser utilizadas a escala industrial como un método de preparar mejores catalizadores. El proceso de la calcinación puede afectar positivamente el rendimiento de las mezclas TiO₂-ZnO, siendo éste mayor en cuanto la proporción de ZnO aumenta en la mezcla. El efecto del proceso de adsorción no fue influyente en el desarrollo de la fotocatalisis a nivel

industrial. La intensidad de la radiación solar no influye de manera apreciable a valores superiores a 100 KJ/m² ya que obtienen valores de decoloración superiores al 80%.

5. Agradecimientos

Los autores agradecen a la Universidad de Cartagena-Colombia, Universidad del Valle-Colombia y Universidad Autónoma de Nuevo León - México por el apoyo en la preparación del artículo. Machuca-Martínez y Hernández-Ramírez agradecen al CONACYT-México por el apoyo financiero en el Programa de Estancias Sabáticas Nacionales, Estancias Sabáticas al Extranjero y Estancias cortas para la consolidación de Grupos de Investigación, Proyecto 233199.

6. Referencias

1. Spasiano, D.; Marotta, R.; Malato, S.; Fernandez-Ibañez, P.; Di Somma, I. *Applied Catalysis B: Environmental* **2015**, 90-123.
2. Cassano, A.; Alfano, O., *Catal. Today* **2000**, 58, 167-197.
3. Pelaez, M.; Nolan, N.T.; Pillai, S.C.; Seery, M.K.; Falaras, P.; Kontos, A.G.; Dunlop, P.S.M.; Hamilton, J.W.J.; Byrne, J.A.; Oshea, K.; Enterazi, M.H.; Dionysiou, D.D. *Applied Catalysis B: Environmental* **2012**, 125, 331-349.
4. Liao, S.; Donggen, H.; Yu, D.; Su, Y.; Yuan, G. J. *Photochem. Photobiol. A Chem* **2004**, 168, 7-13.
5. Wang, C.; Xu, B.-Q.; Wang, X.; Zhao, J. J. *Solid State Chem* **2005**, 178, 3500-3506.
6. Bansal, P.; Bhullar, N.; Sud, N. *Desalin. Water Treat* **2009**, 12, 108-113.
7. Han, J.; Liu, Y.; Singhal, N.; Wang, L.; Gao, W. *Chem. Eng. J.* **2012**, 213, 150-162.
8. Pei, C. C.; W.-F. Leung, W. *Sep. Purif. Technol* **2013**, 114, 108-116.
9. Oradi, S. H. M.; Zar, P. A. A. B.; Arshid, S. A. R. A.; *Asian J. Chem.* **2013**, 25, 6635-6638.
10. Kim, Y.; Lee, J.; Jeong, H.; Lee, Y.; Um, M-H. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry* **2008**, 14, 396-400.
11. Jeong, K.M. Yeo, M-K.; Kang, M. *Ceramics International* **2015**, 41 2028-2041.
12. Faycal Atitara, M.; . Ismailb, Adel A.; Al-Sayaric, S.A.; Bahnemann, D.; Afanasevd, D; Emelined, A.V. *Chemical Eng. J* **2015**, 264, 417-424.
13. Colina-Marquez, J.; Lopez-Vasquez, A.; Diaz, D.; Rendom, A.; Machuca-Martinez, F. J. *Adv. Oxid. Technol* **2009**, 12, 93-99.
14. Nogueira, K.R.B.; Texeira, A.C.S.C.; Nascimento, C.A.O.; Guardani, R. *Brazilian Journal of Chemical Engineering* **2008**, 25, 671-682.
15. Mueses, M.A.; Ochoa-Guitierrez, K.S. *Revista Ingeniería y Competividad* **2014**, 2, 309-320.
16. Chusaksri, S.; Lomda, J.; Saleepochn, T.; Sutthivaiyakit, P. *Journal of Hazardous Materials* **2011**, 190, 930-937.
17. Kordouli, E.; Bourikas, K.; Lycourghiotis, A.; Kordulis, C.; Kordouli E. *Catal. Today* **2014**, j.cattod.2014.09.010.