

# Comportamiento Fotocatalítico de Óxidos Mixtos $Y_2O_3$ - $TiO_2$ en la Degradación Fotocatalítica de Tartrazina

Graciela V. Morales<sup>1,2</sup>, Rosario Cornejo<sup>2</sup>, Pablo J. Morales Villagarcía<sup>1</sup>, Mónica Farfán Torres<sup>2,3</sup> & Edgardo Sham<sup>1,2</sup>

(1) *Facultad de Ingeniería, CIUNSa, Universidad Nacional de Salta.*  
*gmorales@unsa.edu.ar, sham@unsa.edu.ar*

(2) *Instituto de Investigaciones para la Industria Química INIQUI-CONICET.*

(3) *Facultad de Ciencias Exactas, CIUNSa, Universidad Nacional de Salta.*  
*mfarfan@unsa.edu.ar*

**RESUMEN:** Los procesos avanzados de oxidación (PAO) como la fotocatalisis heterogénea son métodos alternativos de sumo de interés en la degradación de colorantes de aguas residuales, por las posibilidades que brindan de degradación y en ocasiones de llegar a la mineralización total del compuesto orgánico. En este trabajo se estudia el comportamiento fotocatalítico de la degradación de tartrazina utilizando fotocatalizadores de óxido de Titanio ( $TiO_2$ ) dopados con óxido de itrio ( $Y_2O_3$ ), por medio de la técnica sol-gel usando como precursores nitrato de itrio y acetato de itrio y como agente de hidrólisis agua de ósmosis y agua acidulada. Se programaron los experimentos con el objeto de analizar el efecto que tienen sobre el grado de degradación de la tartrazina las variables utilizadas en la síntesis de los fotocatalizadores como: las concentraciones de  $Y_2O_3$ , el precursor y el agente de hidrólisis. Los resultados obtenidos permiten inferir que la presencia de itrio estabiliza la fase anatasa en el  $TiO_2$  e incrementa su eficiencia y que el uso del precursor acetato de itrio permite prácticamente duplicar el grado de degradación de la tartrazina, para un tiempo dado de reacción. Por otra parte, el uso del agente de hidrólisis agua acidulada hace disminuir, en todos los casos, la velocidad de degradación del colorante.

## 1 INTRODUCCION

Los colorantes azoicos son compuestos aromáticos que se caracterizan por la presencia de uno o más grupos azo ( $R_1-N=N-R_1$ ) y se usan en las industrias textiles, de cosméticos, farmacéuticas y alimenticias. Estos colorantes son resistentes a la biodegradación, bajo condiciones aeróbicas. En particular, la tartrazina es el colorante azoico más conocido y uno de los más frecuentemente utilizados (Simon, 1986). Se encuentra como contaminante de aguas residuales y no se puede biodegradar rápidamente ni fácilmente, habiéndose reportado que puede causar problemas de salud a nivel de bronquios y piel, en caso de ingesta intensiva por el ser humano (Hess, 2002).

Se han utilizado diversos métodos para la remoción de colorantes de las aguas residuales tales como la adsorción física, oxidación electroquímica, oxidación química, coagulación-floculación, así como también procesos biológicos aunque realmente no son completamente efectivos en la destrucción de estos compuestos (Arslan-Alaton y col., 2007).

La principal desventaja de los métodos tradicionales está asociada con su carácter no destructivo por lo cual su acción se limita a transferir los contaminantes de una fase a otra. Esto ha motivado el desarrollo de tecnologías más eficientes para la eliminación de colorantes de las corrientes de aguas residuales. Los procesos avanzados de oxidación (PAO) han sido propuestos como métodos alternativos. En particular, la fotocatalisis heterogénea se basa en la absorción de un fotón por parte de un semiconductor con mayor o igual energía que la de su banda prohibida, produciéndose la promoción de un electrón de la banda de valencia a la banda de conducción, generándose el par hueco-electrón (Akpan, 2009). Estas especies migran a la superficie del catalizador y participan en reacciones de oxidación-reducción con otras especies adsorbidas llevando a éstas a su completa degradación y en ocasiones a su completa mineralización (Sung-Yeon y col., 2007).

Se observan muy pocos trabajos en la bibliografía vinculados con la cinética de degradación de tartrazina. Shalem y Gemeasy (2000) estudiaron

la cinética de oxidación de tartrazina con peroxydisulfato en presencia y ausencia de catalizadores Ag (I) y Fe(III) y observaron un porcentaje alto de degradación en medio alcalino. Fragosa y col. (2009) investigaron la degradación de tartrazina por oxidación con peróxido de hidrógeno en medio alcalino. Por otra parte, Gupta y col. (2011) estudiaron la remoción de tartrazina por fotodegradación sobre superficies de óxido de titanio. Además, Morales y col. (2012) realizaron el estudio cinético de la degradación fotocatalítica del tartrazina evaluando las mejores condiciones del proceso y determinando que la cinética de degradación del compuesto orgánico se ajusta satisfactoriamente al modelo de Langmuir-Hinshelwood.

Se han estudiado muchos semiconductores tales como el  $TiO_2$ ,  $ZnO$ ,  $CdS$ ,  $ZnS$  y  $WO_3$  y se ha demostrado que el  $TiO_2$  es el fotocatalizador mas adecuado para aplicaciones medioambientales debido a su inercia química y biológica, su fuerte poder oxidante, a su estabilidad a largo plazo contra la fotodegradación y a su bajo costo (Ohtani y Ogawa, 1997). Con el objeto de mejorar la efectividad del fotocatalizador se lo suele sintetizar utilizando sustancias dopantes.

En este trabajo se realizan estudios cinéticos de la degradación de tartrazina utilizando, como fotocatalizar óxido de Titanio ( $TiO_2$ ) dopado con óxido de itrio ( $Y_2O_3$ ), por medio de la técnica sol-gel usando como precursores nitrato de itrio y acetato de itrio y como agente de hidrólisis agua de ósmosis y agua acidulada. Se estudia el efecto que tienen sobre el grado de degradación las variables utilizadas en las síntesis como: concentraciones de  $Y_2O_3$ , el precursor y el agente de hidrólisis. La importancia de este trabajo reside en el hecho de que, generalmente, esta información no está disponible en la bibliografía y debe obtenerse mediante la experimentación.

## 2 PARTE EXPERIMENTAL

### 2.1 Síntesis de los fotocatalizadores

Se sintetizaron 12 (doce) fotocatalizadores de óxido de titanio ( $TiO_2$ ) dopados con óxido de itrio ( $Y_2O_3$ ), por medio de la técnica sol-gel, usando como precursores nitrato de itrio y acetato de itrio y como agente de hidrólisis agua de ósmosis y agua acidulada. Los sólidos obtenidos fueron calcinados a  $500^\circ C$  en aire estático. Estas síntesis se llevaron a cabo en laboratorios de la Universidad Nacional de Salta.

En todas las síntesis se utilizó como precursor del óxido de titanio, isopropóxido de Titanio (IPT) (Aldrich) IM disuelto en alcohol isopropílico.

Para el sistema  $TiO_2-X(Y_2O_3)$  se disolvió en  $H_2O$  bidestilada una cantidad adecuada de acetato de itrio (III) hidratado (Strem), para obtener un porcentaje teórico de  $Y_2O_3$  de 2%, 4% y 8% en peso. La disolución acuosa de acetato de itrio se agregó a la disolución de IPT.

El agregado de la disolución de acetato de itrio a la de IPT, provocó la aparición de turbidez y cuando el proceso de hidrólisis terminó se obtuvo una suspensión blanquecina.

El sólido obtenido fue lavado por centrifugación y secado a  $60^\circ C$ , originando un sólido finamente dividido de coloración blanca.

Se puede observar que los precursores seleccionados permitieron sintetizar un sistema homogéneo.

La determinación de la composición química de los sólidos se obtuvo mediante un microanalizador de energía dispersiva EDS JEOL JSM-6480 LV.

Por otra parte, la técnica caracterización utilizada para determinar la variedad alotrópica del óxido de titanio fue espectroscopía Raman. Los estudios fueron realizados en un equipo Spectrum GX – FTIR.

En la Tabla 1 se presentan las variables de síntesis utilizadas.

Tabla 1: Variables de síntesis utilizadas

Concentración de $Y_2O_3$ (%w/w):	2, 4, 8 (Y)
Precursor:	Nitrato de itrio (N) Acetato de itrio (A)
Agente de hidrólisis:	Agua de ósmosis (a) Agua acidulada (ac)

Por otra parte, en la Tabla 2 se presenta la programación experimental realizada para las síntesis de los fotocatalizadores.

Tabla 2: Programación para las síntesis

Síntesis	$Y_2O_3$ %	Precursor	Agente de hidrólisis
1	2	N	Ac
2	4	N	Ac
3	8	N	Ac
4	2	N	A
5	4	N	A
6	8	N	A
7	2	A	A
8	4	A	A
9	8	A	A
10	2	A	Ac
11	4	A	Ac
12	8	A	Ac

## 2.2 Desarrollo Experimental

Las pruebas de actividad fotocatalíticas fueron realizadas en un reactor de cuarzo de geometría cilíndrica de 150 cm<sup>3</sup> de capacidad, agitado magnéticamente e iluminado lateralmente con una lámpara Osram Ultra Vitalux de 300 W. Se realizaron experimentos con los 12 (doce) fotocatalizadores sintetizados.

La disolución de tartrazina fue preparada utilizando un reactivo Aldrich 99 % y H<sub>2</sub>O, de manera de obtener una concentración de 2 · 10<sup>-4</sup> M y se reservó en un recipiente oscuro, para evitar el contacto con la luz.

La solución de tartrazina con el fotocatalizador se mantuvo agitada mediante una barra de agitación magnética ubicada en el fondo del reactor, mientras duró el experimento, a la velocidad de agitación constante de a 600 rpm. Este valor se seleccionó después de verificar que la velocidad de agitación no tenía efectos significativos sobre la velocidad de degradación de la sustancia orgánica. Es decir el fotocatalizador se mantuvo suspendido en la solución mientras duró el experimento.

El pH de la solución permaneció constante con un valor aproximado de 5 durante todo el experimento y la temperatura de reacción se mantuvo constante a 35°C. Se mantuvieron, también, constantes la concentración inicial de tartrazina, en 2 · 10<sup>-4</sup> M y la concentración de fotocatalizador en 0,1 g/L.

Cabe destacar que previo a los experimentos se realizaron los tests de adsorción sin iluminación mostrando que, para todos los sólidos este valor resulta despreciable. Por otro lado se realizaron tests con iluminación y en ausencia del fotocatalizador, observándose que este efecto es poco relevante ya que se alcanzaron valores cercanos al 2% a los 120 min de iniciada la fotoreacción, por lo que no son mostrados en las figuras que se presentan en este Trabajo.

Se eligió como única respuesta del sistema al grado de degradación X que experimenta el reactivo orgánico con respecto a la concentración inicial del mismo, C<sub>o</sub>, y se la definió como:

$$X = \frac{C_o - C}{C_o} \quad (1)$$

C es la concentración del reactivo orgánico disuelto en la solución a un tiempo determinado.

La definición de X dada por la ec. (1), fue la que se utilizó para seguir el curso de la disolución. Para ello, a tiempos de reacción previamente programados se tomaron muestras de la mezcla reaccionante, las cuales fueron centrifugadas para separarlas del catalizador y analizadas mediante

espectrofotometría UV a una longitud de onda de 275 nm.

## 3 RESULTADOS Y DISCUSION

### 3.1 Efecto de la concentración de Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> en las síntesis

En la Fig. 1 se presentan datos experimentales de la degradación de la tartrazina en función del tiempo para distintas concentraciones de Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> en las síntesis de fotocatalizador, utilizando precursor nitrato de itrio (N) y agua de ósmosis (a) (síntesis 4, 5 y 6).

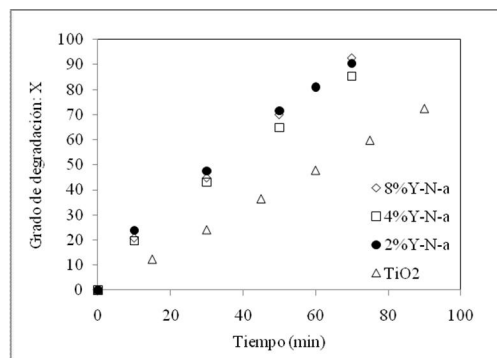


Figura 1: Efecto de la concentración de Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> en las síntesis, utilizando precursor (N) y agua de ósmosis (a)

Se observa que el efecto del dopado de TiO<sub>2</sub> con Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> estabiliza la fase anatasa e incrementa su eficiencia. Así a los 60 minutos de comenzada la reacción, el grado de degradación de la tartrazina sin dopar es del 47,78% frente a 81,05% que se obtiene dopando el catalizador con un 2% de Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Con respecto a la concentración de Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> utilizada en la síntesis del fotocatalizador, se observa que la misma no es significativa en el grado de degradación del componente orgánico. Cuando la concentración de itria se triplica la diferencia en el grado de degradación de la tartrazina es pequeña. Por ejemplo, se alcanza un grado de degradación del 90,44% para 2% Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y un 92,74% para 8% de Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, a los 70 minutos de comenzada la reacción química.

Un efecto similar se puede observar cuando se sintetizan fotocatalizadores con las distintas concentraciones de Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> mostradas en la Tabla 2 para el dopado de TiO<sub>2</sub>, usando como precursor acetato de itrio (A) y como agente de hidrólisis agua de ósmosis (a) (síntesis 7, 8 y 9).

Por otra parte, en la Fig. 2 se presenta el efecto, sobre el grado de degradación de la tartrazina, de la concentración de Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> en el dopado de TiO<sub>2</sub> usando el precursor a acetato de itrio (A) y agente de hidrólisis agua acidulada (síntesis 10, 11 y 12).

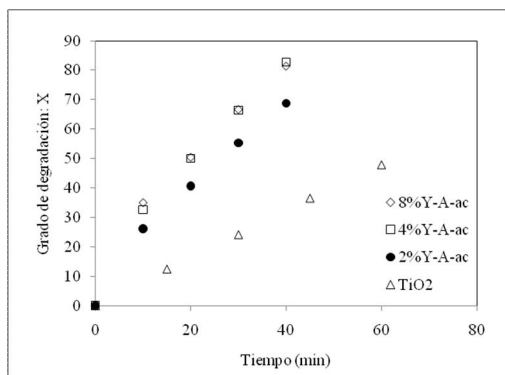


Figura 2: Efecto de la concentración de Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> en las síntesis, utilizando precursor (A) y agua acidulada (ac)

Se observa que, también en este caso, el dopado de TiO<sub>2</sub> con Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> incrementa su eficiencia. Así a los 40 minutos de comenzada la reacción, el grado de degradación de la tartrazina usando titanio sin dopar es del 32% frente al 82,71% que se obtiene utilizando TiO<sub>2</sub> dopada con un 4% de Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. El aumento en la concentración de Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> aumenta, también, el grado de degradación del componente orgánico, pero este efecto es poco significativo. Para un incremento del 2% al 8% en la concentración de Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> se produce solo un incremento del 8,3% en el grado de degradación del colorante, a los 40 minutos de comenzada la reacción.

Resultados similares se observaron en los experimentos realizados utilizando TiO<sub>2</sub> dopada con las diferentes concentraciones de Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, utilizando como precursor nitrato de itrio (N) y como agente de hidrólisis agua acidulada (síntesis 1, 2 y 3).

### 3.2 Efecto del precursor usado en las síntesis

En la Fig. 3 se presentan los resultados experimentales obtenidos utilizando síntesis de TiO<sub>2</sub> dopadas con 2% y 8% de Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, utilizando como precursores nitrato de itrio (N) y acetato de itrio (A) con agente de hidrólisis agua de ósmosis (a).

Se observa que, independientemente de la concentración de itria, el uso del precursor acetato de itrio (A) en las síntesis produce un incremento significativo en el grado de degradación del colorante frente al uso del precursor nitrato de itrio (N). Por ejemplo, se observa que con una concentración del 2% de Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> en el fotocatalizador se necesitan 90 minutos para alcanzar un grado de degradación de la tartrazina del 90,44% usando (N) como precursor, mientras que si se usa (A) como precursor se obtiene una degradación del colorante del 89,47% a los 40

minutos. En consecuencia el uso del precursor (A) hace aumenta notablemente la velocidad de degradación de tartrazina.

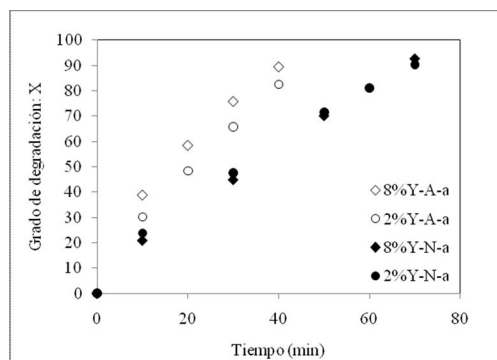


Figura 3: Efecto del precursor en las síntesis, utilizando agua de ósmosis(a)

Por otra parte, en la Fig. 4 se observan los efectos de los precursores (N) y (A) usando agua acidulada, sobre el grado de degradación del componente orgánico.

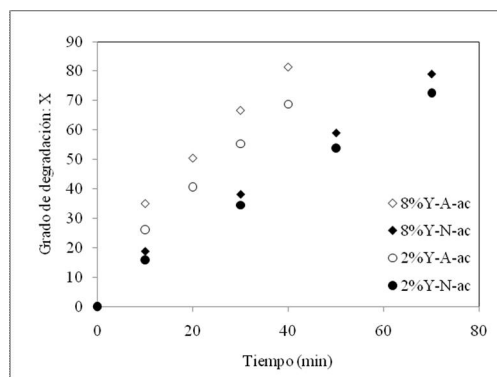


Figura 4: Efecto del precursor en las síntesis, utilizando agua acidulada (ac)

Estos efectos son similares a los observados cuando se usa agua de ósmosis (Fig. 2). Es decir el uso del precursor (A) aumenta, también en forma importante, la velocidad de degradación del colorante frente al uso del precursor (N). Así por ejemplo para una concentración del 8% de Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> a los 30 minutos de comenzada la reacción, se obtiene una degradación del colorante del 66,72% con el precursor (A) frente a una degradación del 38,18% con el precursor (N). Esto significa un incremento de casi el doble en el grado de degradación del colorante.

### 3.3 Efecto del agente de hidrólisis en las síntesis

En la Fig. 5 se presentan los resultados experimentales del grado de degradación de la tartrazina utilizando fotocatalizadores de TiO<sub>2</sub>

dopados con  $Y_2O_3$  (2% y 8%), usando como precursor nitrato de itrio (N) y como agente de hidrólisis agua de ósmosis y agua acidulada.

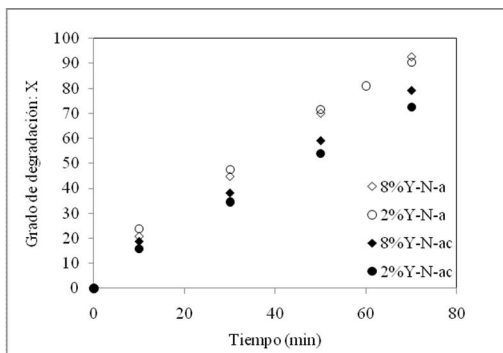


Figura 5: Efecto del agente de hidrólisis, utilizando precursor nitrato de itrio (N)

El hecho de utilizar como agente hidratante agua acidulada hace disminuir, en forma notoria, el grado de degradación del colorante, especialmente después de los 20 minutos de comenzada la reacción. Así por ejemplo para una concentración del 2% de  $Y_2O_3$  el grado de degradación del colorante disminuye desde 90,44%, con el uso del agua de ósmosis, al 72,60% con el uso del agua acidulada, a los 70 minutos de comenzada la reacción. También, para una concentración de 8% de  $Y_2O_3$  el grado de degradación de la tartrazina disminuye desde 92,74% al 79,05%, a los 70 minutos de comenzada la reacción.

En relación al efecto del uso del agente de hidrólisis agua de ósmosis (a) y agua acidulada (ac) con el precursor (A), un análisis de la Fig. 6 permite inferir que el uso del agua acidulada disminuye, en todos los casos, la velocidad de degradación del componente orgánico.

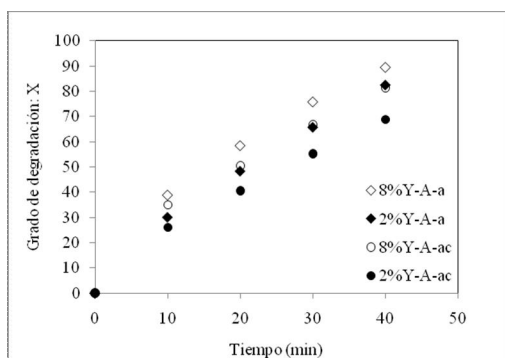


Figura 6: Efecto del agua de hidrólisis usada en la síntesis, utilizando precursor acetato de itrio (A)

Por ejemplo para una concentración de 2% de  $Y_2O_3$  usando agua de ósmosis se puede alcanzar

un grado de degradación del 82,57% a los 40 minutos de comenzada la reacción, mientras que con el uso del agua acidulada solo se alcanza el 68,77% a igual tiempo de reacción.

#### 4 CONCLUSIONES

Se realizaron estudios cinéticos de la degradación de tartrazina utilizando fotocatalizadores de óxido de titanio ( $TiO_2$ ) dopados con óxido de itrio ( $Y_2O_3$ ), usando como precursores nitrato de itrio y acetato de itrio y como agente de hidrólisis agua de ósmosis y agua acidulada. Las pruebas de actividad fotocatalíticas permitieron determinar que, para todos los fotocatalizadores sintetizados, es posible alcanzar el 100% de degradación de la tartrazina dentro de los 90 minutos de comenzada reacción química. Se pudo observar que el efecto del dopado de  $TiO_2$  con  $Y_2O_3$  estabiliza la fase anatasa e incrementa su eficiencia. Sin embargo el aumento de la concentración de  $Y_2O_3$  en el dopado de la  $TiO_2$  no es significativo en el grado de degradación del componente orgánico, aún cuando se triplique la concentración del mismo el incremento en la degradación no supera el 10%. Con respecto al uso de los precursores se observa que el acetato de itrio permite aumentar siempre el grado de degradación del componente orgánico a un dado tiempo de reacción, llegando en algunos casos a duplicarlo frente al uso del precursor nitrato de itrio.

En relación al uso del agente de hidrólisis se puede observar que el agua acidulada disminuye la velocidad de degradación de la tartrazina. Se obtuvo la mejor degradación para el fotocatalizador dopado con 8% w/w  $Y_2O_3$  usando como precursor acetato de itrio y como agente de hidrólisis agua de ósmosis.

#### 5 REFERENCIAS

- Apkan, U.G. & B.H. Hameed, Parameters affecting the photocatalytic degradation of dyes using  $TiO_2$ -based photocatalysts: A review, *Journals of Hazardous Materials*, 170, 520–529, 2009.
- Arslan-Alaton, I., B. Hande Gursoy & J. Schmidt, Advanced oxidation of acid and reactive dyes: Effect of Fenton treatment on aerobic, anoxic and anaerobic processes. *Dyes and Pigments*, 78, 117-130, 2007.
- Fragosa, C.T., R. Battisti, C. Miranda & P.C. De Jesús. Kinetic of degradation of C.I. Food Yellow 3 and C.I. Food Yellow 4 azo dyes by oxidation with hydrogen peroxide, *J. Molec. Catal. A: Chem.*, 301, 93-97, 2009.
- Gupta, V.K., R. Jain, A. Nayak, S. Agarwal & M. Shrivastova, Removal of then hazardous dye-

- Tartrazine by photodegradation on titanium dioxide surface, *Mat. Sci Eng. C*, 31,1062-1067, 2011.
- Hess E. V., Environmental chemicals and autoimmune disease: cause and effect, *Toxicology*, 181-182, 65-70, 2002.
- Morales G. V., E. L. Sham, R. Cornejo & M. E. Farfán Torres, Kinetics Studies of the photocatalytic degradation of tartrazine, *Latin American Applied Research*, 42(1), 45-49, 2012.
- Ohtani, B. & Y. Ogawa, Photocatalytic Activity of Amorphous Anatase Mixture of Titanium(IV) Oxide Particles Suspended in Aqueous Solutions, *The Journal of Physical Chemistry B*, 101(19),3746-3752, 1997.
- Shalem M.A. & A.H. Gemeasy, Kinetic of the oxidation of tartrazine with peroxydisulfate in the presence and absence of catalysts, *Monatshefte fur Chemie*, 131,117-129, 2000.
- Simon RA., Adverse reactions to food additives. *New England & Regional, Allergy Proceedings*, 7(6), 533-42, 1986.
- Sung-Yeon K., T. Lim, T. Chang & C. Chae-Ho Shin. Photocatalysis of methylene blue on titanium dioxide nanoparticles synthesized by modified sol-hydrothermal process of TiCl<sub>4</sub>. *Catalysis Letters*, 117, 3-4, 2007.