

ESTUDIO CINÉTICO DE LA DEGRADACIÓN FOTOCATALÍTICA OXIDATIVA DE COLORANTES EMPLEADOS EN LA INDUSTRIA TEXTILERA

Alberto Corzo Lucioni^{1*}, José Vega-Baudrit^{2,3}

1. Laboratorio de Físico Química Aplicada, Instituto de Biotecnología Aplicada, Universidad Nacional de San Agustín de Arequipa, Av. Independencia s/n Arequipa, Perú. Correo electrónico: albertocorzolucioni@hotmail.com
2. Laboratorio Nacional de Nanotecnología, LANOTEC, CeNAT, San José, Costa Rica
3. Laboratorio de Polímeros POLIUNA, Universidad Nacional de Costa Rica, Heredia, Costa Rica

Recibido: Diciembre 2011; Aceptado: Febrero 2012

RESUMEN

En este trabajo, la degradación fotoinducida del colorante Rodamina B ha sido estudiada empleando un fotocatalizador (óxido de cinc (ZnO)) y usando luz solar como fuente de radiación fotónica, con agitación constante en sistemas abiertos expuestos al aire libre. La disminución en la concentración del colorante muestra una reacción cinética de pseudo-primer orden. El seguimiento del curso de la reacción ha sido estudiado con un fotocolorímetro digital.

Existe un límite en la concentración de Rodamina B, así como también en la concentración de ZnO, para que no se altere o modifique el valor de la constante aparente de velocidad, concentraciones superiores al límite causan efectos ajenos a los usualmente estudiados en cinética química. Las concentraciones de colorante y fotocatalizador óptimas para lograr un estudio exitoso son 20 mg/L y 0,3 g/100 mL, respectivamente.

Los resultados obtenidos demuestran que la degradación fotocatalítica es una técnica muy efectiva para la remoción de colorantes en aguas provenientes de industrias textiles, obteniendo un valor de la constante aparente de velocidad de degradación del colorante Rodamina B de $0,1 \text{ min}^{-1}$.

Palabras claves: Degradación fotocatalítica, Rodamina B, fotocatalizador, óxido de zinc, constante cinética, textiles.

ABSTRACT

Photoinduced degradation of the dye Rhodamine B has been studied with the photocatalyst zinc oxide (ZnO) and using solar light as photon radiation source, with constant stirring in open systems exposed to air. The decrease in the concentration of the dye shows a kinetic reaction pseudo-first order.

Course of the reaction has been studied with a digital photocolorimeter.

There is a limit on the concentration of Rhodamine B, as well as the concentration of ZnO, so as not to alter or modify the value of the apparent constant speed above the limit concentrations cause effects other than those usually studied in chemical kinetics. The concentrations of dye and photocatalyst best for a successful study are 20 mg/L and 0.3 g/100 mL, respectively.

The results show that the photocatalytic degradation is an effective technique for removal of water from dyes in textiles, obtaining a value of the apparent constant rate of degradation of the dye Rhodamine B in 0.1 min^{-1} .

Key words: Rodamin B, photocatalyst, zinc oxide, kinetic constant.

1. INTRODUCCIÓN

Esta investigación está basada en estudios sobre la fotocatálisis en contaminantes acuosos, específicamente los colorantes industriales emanados por industrias textiles. La fotocatálisis heterogénea es parte de un proceso fotoquímico que hace uso de las nuevas tecnologías avanzadas de oxidación. Tal tecnología se basa en una reacción catalítica que involucra la absorción de luz por parte de un semiconductor (fotocatalizador), con el fin de degradar los contaminantes orgánicos, asegurando el suministro de oxígeno, a dióxido de carbono, agua y ácidos minerales, inocuos para el medio ambiente.

Actualmente los estudios se enfocan en la búsqueda de valores óptimos para los diferentes parámetros que afectan el proceso fotocatalítico: pH, temperatura, intensidad de radiación, diseño del reactor, naturaleza y concentración del contaminante, y agentes oxidantes que puedan mejorar la reacción; además se estudia con detalle la cinética de reacción, pues esta juega una papel muy importante en la real aplicación del proceso. La tendencia de la fotocatalisis está enfocada al desarrollo de prototipos útiles en la industria, ya sea en tratamientos de descontaminación de aire, agua o suelo, para procesos de autolimpieza e incluso para aplicaciones médicas.

La fotocatalisis heterogénea aplicada al tratamiento de aguas, se encuentra en un nivel preindustrial, pues sólo se han construido algunas plantas pilotos en el mundo. Es importante resaltar que para el uso industrial de esta tecnología se hace necesario el estudio de aplicaciones de la energía solar, dada su amplia disponibilidad. Por lo tanto, gran parte de los esfuerzos se dirigen al desarrollo de la tecnología fotocatalítica con luz solar a cambio de la luz proporcionada artificialmente, mediante el uso de lámparas como se hace generalmente a nivel de laboratorio [1–4].

El comportamiento de los óxidos metálicos de transición frente a la absorción de luz es eminentemente catalítico, razón por la cual se les denomina fotocatalizadores. El campo de aplicación de la catálisis abarca tanto la prevención de la contaminación mediante la elaboración de nuevas rutas catalíticas, cada vez más limpias mediante diversos métodos de oxidación. La fotocatalisis heterogénea es un buen ejemplo de la aplicación de la catálisis como tratamiento para la depuración de contaminantes acuosos.

La fotocatalisis heterogénea permite la degradación e incluso la mineralización de contaminantes inorgánicos como orgánicos presentes en el agua, básicamente haciendo uso de un semiconductor (que en este caso es el óxido metálico de transición), una fuente de irradiación, que en este caso, es la luz solar y la presencia de oxígeno atmosférico como agente oxidante en el medio de reacción.

En resumen, la fotocatalisis se basa en la excitación electrónica de un sólido fotocatalizador (normalmente de banda ancha), que se encuentra sumergido en una solución, mediante la absorción de energía radiante (visible o UV) lo que produce reacciones simultáneas de oxidación y reducción en diferentes zonas de la región interfacial que existe entre el catalizador y la solución (ambas fases) [5–7].

2. PARTE EXPERIMENTAL

En el presente trabajo de investigación se han realizado una serie de pruebas experimentales en las que se ha variado la concentración de colorante Rodamina B ($C_{28}H_{31}N_2O_3Cl$), masa de

fotocatalizador y tiempo de reacción fotocatalítica, esto expuesto a una fuente de radiación fotónica, cuya fuente es la luz solar; para observar la cinética del curso de la reacción oxidativa fotocatalizada por ZnO.

2.1. Caracterización fisicoquímica del fotocatalizador. Para adecuar el tamaño de partícula a un diámetro uniforme, fue necesario pasar el ZnO a través de un tamiz cuya malla fue número 400, obteniendo un polvo muy fino, con textura impalpable y posterior secado en una estufa eléctrica a 120°C durante 5 horas, luego enfriado en un desecador con sílica gel por espacio de 2 horas, para su posterior caracterización fisicoquímica y granulométrica mediante técnicas de microscopía electrónica de barrido (MEB), haciendo uso de un microscopio de barrido electrónico, marca *Philips*, modelo SEM XL20, equipado con detector de electrones secundarios, retrodispersado y microanalizador EDAX DX-4i.

2.2. Determinación de la cinética de la reacción fotocatalítica. Se tomaron alícuotas de 100 mL de soluciones de Rodamina B cuyas concentraciones fueron de 15, 20, 25 y 30 mg/L (siendo esta última la concentración máxima de colorante en donde no existan curvaturas inapropiadas en la ley de *Lambert – Beer*) en cuatro matraces de vidrio transparentes de 250 mL de capacidad y cada uno con 0,1 g de fotocatalizador ZnO (tomado de manera arbitraria) por cada 100 mL de solución de colorante (Rodamina B), expuestos respectivamente a la radiación solar entre las 14 y 15:30 horas.

Iniciada la fotodegradación catalítica del colorante se tomaron cinco muestras de 10 mL cada una por un lapso de 10 minutos entre una y otra muestra y llevadas a centrifugación en ambiente oscuro durante 10 minutos y finalmente decantación para la separación de las finas partículas de ZnO de la solución. Cada muestra tomada fue llevada al espectrofotómetro para leer su respectiva absorbancia a la longitud de onda respectiva (520 nm). Se hizo un blanco con agua destilada a la que se le añadió ZnO y se centrifugó durante 10 minutos.

Usando el modelo cinético de *Langmuir–Hinshelwood* (L-H) se grafica una curva que representa el $\ln(C_0/C)$ (logaritmo natural del cociente concentración inicial de colorante y concentración final del mismo) versus el tiempo de la reacción (expresado en minutos), determinando la cinética que sigue la reacción oxidativa [8].

2.3. Determinación del efecto de la concentración del fotocatalizador. Se determinó la cantidad óptima de fotocatalizador (ZnO) necesaria para lograr el máximo rendimiento de fotooxidación; para tal efecto se escogieron cantidades de 0,1; 0,2; 0,3 y 0,4 g de ZnO (tomados arbitrariamente) los que se colocaron en cuatro matraces iguales, conteniendo un volumen de 100 mL de solución acuosa de rodamina B cuya concentración fue de 30 mg/L (tomada de manera

arbitraria) y expuestos a la luz solar entre las 14 y 15:30 horas del día siguiente, con agitación, por un tiempo determinado.

Se tomaron cinco alícuotas de 10 mL de cada uno de los cuatro matraces, por espacio de 10 minutos entre una y otra alícuota, con lo cual se determinó, por espectrofotometría visible, la concentración remanente de rodamina B en cada matraz y en los tiempos definidos; con lo cual se obtuvo una curva de calibrado empleando el modelo de *Langmuir – Hinshelwood* representando el $\ln(C_0/C)$ en función del tiempo de reacción, expresado en minutos.

La isoterma que presente ligeramente mayor valor de k' (constante aparente de velocidad), corresponderá al sistema con la concentración adecuada de fotocatalizador para usarse en el proceso de oxidación fotocatalítica.

2.4. Cinética de la reacción. El seguimiento de la degradación del colorante se realizó con un espectrofotómetro *Bausch & Lomb*, modelo *Spectronic-20*, tomando alícuotas cada intervalo de 10 minutos exactamente.

Se usó un modelo matemático cinético común que permitió determinar el curso de la reacción; este modelo corresponde al de la isoterma de *Langmuir – Hinshelwood* (L-H), el cual fue utilizado para determinar el valor de la constante cinética, así como también la constante de equilibrio de adsorción del colorante rodamina B sobre la superficie del fotocatalizador (ZnO).

El modelo cinético de *Langmuir – Hinshelwood* permite describir la cinética del proceso fotocatalítico con la siguiente ecuación [9–13]:

$$r = - \frac{dC}{dt} = - \frac{k \cdot K C}{1 + K C} \quad (1)$$

donde r expresa la velocidad de la reacción (del inglés rate), t es el tiempo de reacción, K la constante de equilibrio de adsorción del sustrato (en este caso el colorante Rodamina B), en la superficie del catalizador (ZnO), k es la constante cinética de la reacción para las condiciones experimentales y C es la concentración del colorante (Rodamina B).

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

La caracterización por MEB del fotocatalizador revelan en sus micrografías imágenes (Figura 1) de las que se puede deducir que el tamaño de partícula es de aproximadamente 0,5 μm (500 nm).

Esto indica que se cuenta con una gran área superficial, por lo que, con pequeñas cantidades (tal y como se usan los catalizadores), se tiene una infinidad de partículas dispersas en la solución, actuando cada una como un sitio activo donde se produce la fotocatalisis.

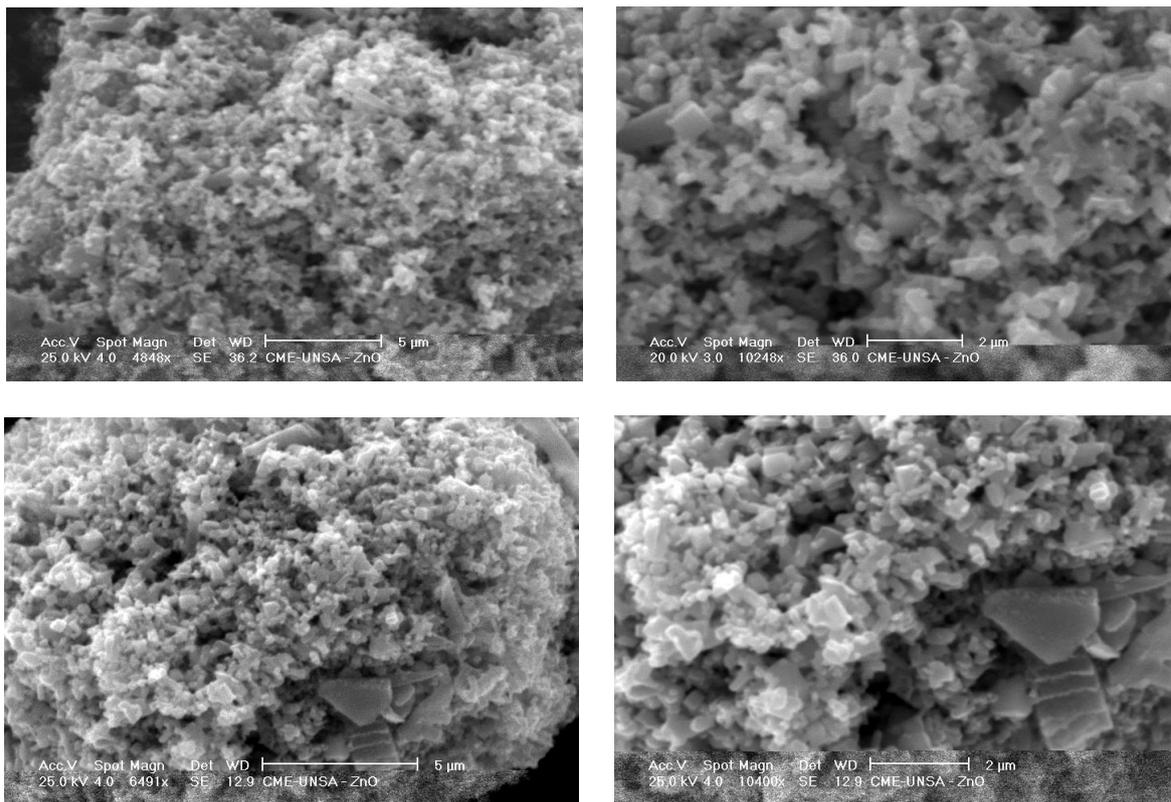


Figura 1. Núcleos cristalinos de la superficie del fotocatalizador (ZnO).

3.1. Influencia de luz solar y ZnO sobre la oxidación de Rodamina B. Se comprobó que en ausencia de luz solar, el oxígeno del aire no pudo oxidar el colorante de Rodamina B en presencia del catalizador ZnO (100 mg/100 mL); por lo que los efectos del ZnO, aire y luz solar se muestran en la Tabla 1.

Tabla 1. Efecto de la radiación solar y fotocatalizador sobre el colorante.

<i>Concentración inicial (mg/L)</i>	<i>Tiempo (min)</i>	<i>Absorbancia</i>	<i>Concentración final mg/L</i>
30,0	0	1,699	30,0
30,0	10	1,097	18,23
30,0	20	0,538	8,58
30,0	30	0,276	4,05
30,0	40	0,125	1,85
30,0	50	0,051	0,71

*ZnO: 100 mg/100 mL

La curva (véase la Figura 2) que se obtiene al representar el cociente (C/C_0) en función del

tiempo de reacción es del tipo exponencial: $y = 1,12 \exp^{-0,071}$.

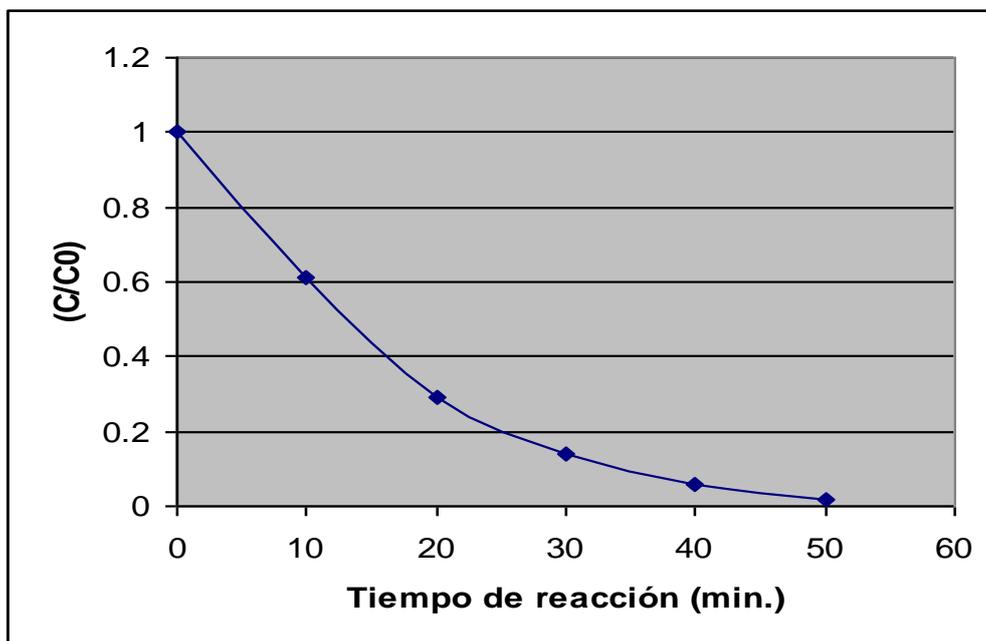


Figura 2. Cociente (C/C₀) en función del tiempo de reacción.

3.2. Cinética de la reacción fotocatalítica. En cada matraz se colocaron 100 mL de Rodamina B, variando las concentraciones (15, 20, 25 y 30 mg/L); pero manteniendo la concentración de ZnO constante (100 mg/100 mL), bajo iluminación solar. Los datos se consignan en la Tabla 2.

Tabla 2. Concentración del colorante para cada intervalo de tiempo.

	0 min	10 min	20 min	30 min	40 min	50 min
Concentración del colorante en mg/L	15	5,45	1,06	0,35	0,21	0,01
	20	8,07	2,41	0,71	0,21	0,01
	25	13,03	5,12	2,12	0,57	0,01
	30	18,23	8,58	4,05	1,85	0,71

Con estos datos se aplicó el modelo de isoterma de *Langmuir – Hinshelwood*, previamente linealizando, obteniendo las isotermas L–H representadas en la Figura 3.

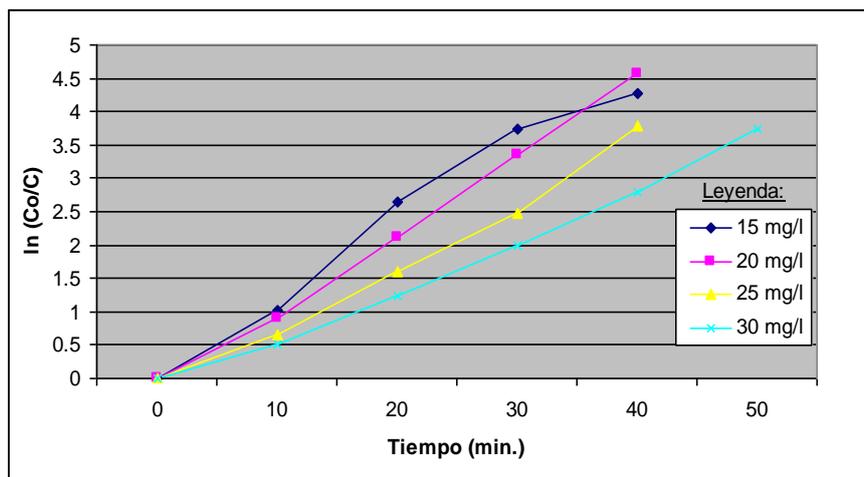


Figura 3. Representación del $\ln(C_0/C)$ en función del tiempo de reacción para cada isoterma.

Realizando los cálculos correspondientes y aplicando regresión lineal para cada una de las isoterma L–H se obtuvieron los siguientes resultados resumidos en la Tabla 3.

Tabla 3. Datos cinéticos de la reacción fotocatalítica.

<i>Parámetros</i>	<i>Valores obtenidos</i>
Orden de reacción	1
Constante cinética (min^{-1})	16,55
Constante de equilibrio de adsorción	0,0061
Constante aparente de velocidad (min^{-1})	0,1
$t_{1/2}$ promedio (min)	6,8

3.2.1. Efecto de la concentración del fotocatalizador. En cada matraz se colocaron 100 mL de Rodamina B, cuya concentración se mantuvo constante en todos los casos (30 mg/L); pero variando las concentraciones de ZnO (100, 200, 300 y 400 mg/100mL (Tabla 4).

Tabla 4. Concentración del colorante para cada intervalo de tiempo.

ZnO mg/100 mL		0 min	10 min	20 min	30 min	40 min	50 min
100	<i>Concentración del colorante en mg/L</i>	30	18,23	8,58	4,05	1,85	0,71
200		30	14,51	5,53	2,03	0,28	0,01
300		30	14,51	5,53	1,42	0,14	0,01
400		30	12,04	3,90	0,71	0,21	0,01

Con estos datos se aplicó el modelo de isoterma *Langmuir – Hinshelwood*, obteniendo las isotermas representadas en la Figura 4.

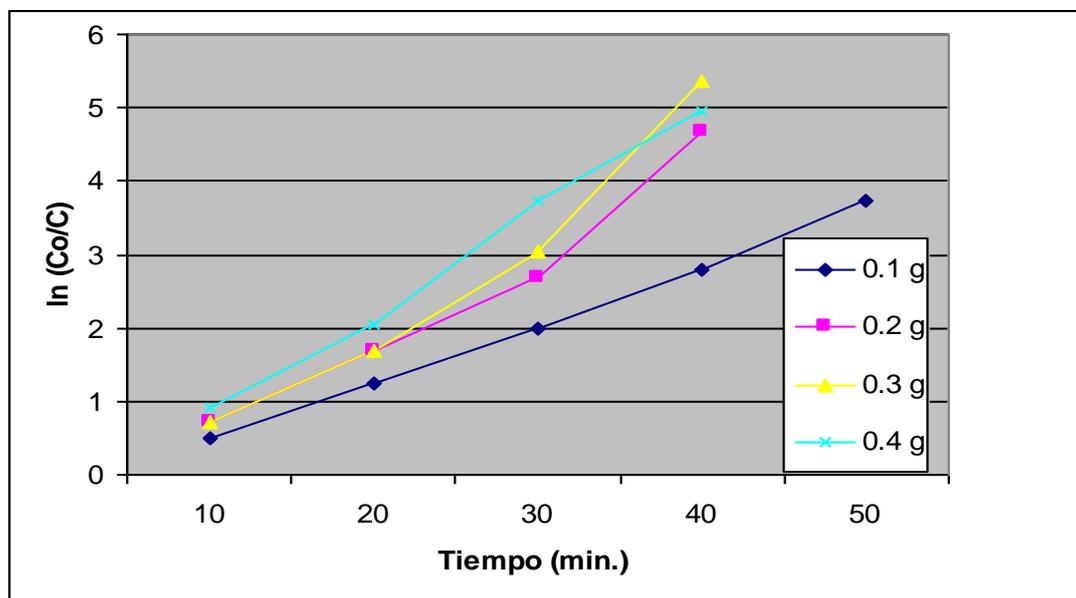


Figura 4. Representación del $\ln(C_0/C)$ en función del tiempo de reacción para cada isoterma.

De la misma manera se realizaron los cálculos correspondientes y aplicando regresión lineal para cada una de las isotermas *Langmuir – Hinshelwood* se obtuvieron los resultados resumidos en la Tabla 5.

Tabla 5. Datos cinéticos de la reacción variando la concentración de ZnO.

Parámetros	Valores obtenidos
Orden de reacción	1
Constante cinética (min^{-1})	12,60
Constante de equilibrio de adsorción	0,0096
Constante aparente de velocidad (min^{-1})	0,12
$t_{1/2}$ promedio (min)	5,8

4. CONCLUSIONES

En este tipo de reacciones fotocatalíticas, un incremento en la concentración de colorante y/o de fotocatalizador, aumentará la velocidad de reacción, esto hasta cierto límite, porque concentraciones de colorante elevadas impiden un desplazamiento de fotones libre a través de la solución, al igual que con concentraciones elevadas de fotocatalizador existirán moléculas no activadas por los fotones como también algunas que sí lo están. Estas moléculas activadas pueden

sufrir desactivación debido a las colisiones con moléculas no activadas o en estado basal (por tener elevada cantidad de fotocatalizador en la solución), con lo cual disminuiría la velocidad de reacción.

La concentración óptima de colorante (Rodamina B) para que la velocidad de degradación sea la más alta, es 20 mg/L, mientras que la masa óptima de fotocatalizador (ZnO) por cada 100 mL de solución es 300 mg.

En términos generales, la constante aparente de velocidad, se mantiene prácticamente constante, pese a disminución y/o incremento del ZnO o del colorante, con un valor de $K' = 0,1 \text{ min}^{-1}$, siendo de primer orden, por lo que se ajusta muy bien al modelo de isoterma *Langmuir-Hinshelwood*.

Agradecimientos. Se agradece a la directora del Instituto de Biotecnología Aplicada de la Universidad Nacional de San Agustín de Arequipa, Perú, Dra. Zunilda Cabrera Del Carpio, por el empleo de las instalaciones de sus laboratorios e instrumentación adecuada para la realización de este trabajo de investigación.

BIBLIOGRAFÍA

- [1] Claudia Pubiano H, Laguna W “Estudio sobre las posibilidades de aplicación de la fotocatalisis heterogénea a los procesos de remoción de fenoles en medio acuoso”, Universidad Nacional de Colombia, Medellín, 2004
- [2] Karunakaran C, Senthilvelan S “ Fe_2O_3 -photocatalysis with sunlight and UV light: Oxidation of aniline”, *Electrochemistry Communications*, **8**, 95 (2006)
- [3] Gil Pavas E, Molina Tirado K “Aplicación de los Sistemas Fotocatalíticos para la Destrucción de Compuestos Orgánicos y otras Sustancias en Fuentes Hídricas”, Grupo de Investigación en Procesos Ambientales y Biotecnológicos (GIPAB), Medellín, 2006.
- [4] Yunyan Zhang, Jin Mu “One-pot synthesis, photoluminescence, and photocatalysis of Ag/ZnO composites”, *J. Colloid & Interface Science*, **309**, 478 (2007)
- [5] *Eliminación de Contaminantes por Fotocatalisis Heterogénea*. <http://www.cnea.gov.ar/cyted/default.htm>. Cyted, Ciencia y Tecnología para el Desarrollo, Corporación Iberoamericana, 2003.
- [6] Di Li, Hajime Haneda “Photocatalysis of sprayed nitrogen-containing Fe_2O_3 -ZnO and WO_3 -ZnO composite powders in gas-phase acetaldehyde decomposition”, *J. Photochemistry and Photobiology and Chemistry*, **160**, 203 (2003)
- [7] Yue Po Luck, *Oxidation Reactors for Water and Wastewater Treatment*, *Wat. Sci. Tech.*, **35(4)**, 192 (1997)
- [8] Avery HE “*Cinética química básica y mecanismos de reacción*”. Editorial Reverté, S. A., 1ª edición, Barcelona, España, 1982.
- [9] Laidler K, Meiser J “*Fisicoquímica*”, 1ª Edición, Ed. Continental S.A. de C.V., México, 1997.
- [10] Castellan GW “*Fisicoquímica*”. 2ª Edición, Editorial Fondo Educativo Interamericano, S.A. México, 1976
- [11] Atkins PW “*Fisicoquímica*”, 3ª edición, Editorial Addison-Wesley Iberoamericana, U.S.A., 1986.
- [12] Barrow, G. M., *Química Física*, Editorial Reverté, S. A., (2da.Ed.), U.S.A., 1966.
- [13] Xianghua Kong, Xiaoming Sun, Xiaolin Li, Yadong Li “Catalytic growth of ZnO nanotubes”, *Materials Chemistry and Physics*, **82**, 997 (2003)