

ESTUDIO CINÉTICO DE LA DEGRADACIÓN FOTOCATALÍTICA OXIDATIVA DE RODAMINA B CON ZnO Y LUZ SOLAR

Alberto Corzo Lucioni*

RESUMEN

En la presente investigación sobre la degradación fotoinducida del colorante rodamina B, ha sido estudiado con el fotocatalizador óxido de zinc (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 estudiada 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 clave: Rodamina B, fotocatalizador, óxido de zinc, constante cinética.

KINETIC STUDY OF PHOTOCATALYTIC DEGRADATION OF RHODAMINE B OXIDATIVE AND SUNLIGHT WITH ZnO

ABSTRACT

This work, 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.

Tracking the 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 is 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 $0,1 \text{ min}^{-1}$.

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

* Laboratorio de Físico Química Aplicada, Instituto de Biotecnología Aplicada, Universidad Nacional de San Agustín de Arequipa, Av. Independencia s/n Arequipa, Perú, albertocorzolucioni@hotmail.com

INTRODUCCIÓN

La fotocatalisis 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, siendo éstos: 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 ésta juega un 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 piloto 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

La presente investigación se orientará a permitir completar los estudios sobre fotocatalisis en contaminantes acuosos, como colorantes industriales, emanados por industrias textiles.

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.

Esta catálisis permite la degradación e incluso la mineralización de contaminantes inorgánicos y 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

PARTE EXPERIMENTAL

En el presente trabajo de investigación se ha 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.

Caracterización fisicoquímica del fotocatalizador

Para adecuar el tamaño de partícula a un diámetro uniforme fue necesario pasar el ZnO a través de un tamiz, malla 400, obteniendo un polvo muy fino, con textura impalpable y posterior secado en una estufa eléctrica a 120 °C por 5 horas; luego fue 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); para ello se hizo uso de un microscopio de barrido electrónico, marca Philips, modelo SEM XL20, equipado con: detector de electrones secundarios, retrodispersado y microanalizador EDAX DX-4i.

Determinación de la cinética de la reacción fotocatalítica⁸

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 por 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 de 520 nm. Se hizo un blanco con agua destilada a la que se le añadió también ZnO y se le centrifugó por el mismo lapso de 10 minutos.

Usando el modelo cinético de Langmuir - Hinshelwood (L-H) se plotó una curva que represente 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 así la cinética que sigue la reacción oxidativa.

Determinación del efecto de la concentración del fotocatalizador

Se determinó la cantidad óptima de fotocatalizador (ZnO) necesaria para lograr el máximo rendimiento de fotoxidación; para tal efecto se escogieron cantidades de 0,1 ; 0,2 ; 0,3 y 0,4 g de ZnO (tomadas arbitrariamente) las que se colocaron en cuatro matraces iguales, conteniendo un volumen de 100 mL de solución acuosa de rodamina B cuya concentración fue 30 mg/L (tomada de manera arbitraria) y expuestas 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 lapsos definidos; con lo cual se estableció una gráfica en donde se usó el modelo L - H donde se graficó el $\ln(C_0/C)$ (logaritmo natural del cociente concentración inicial de colorante y concentración final del mismo) versus el 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.

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, cinéticamente hablando, 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 L-H permite describir la cinética del proceso fotocatalítico con la siguiente ecuación:⁹⁻¹³

$$r = -\frac{dC}{dt} = -\frac{kKC}{1 + KC}$$

Donde r expresa la velocidad de la reacción (del inglés rate), t es el tiempo de reacción, K representa 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).

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

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

Esto nos 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.

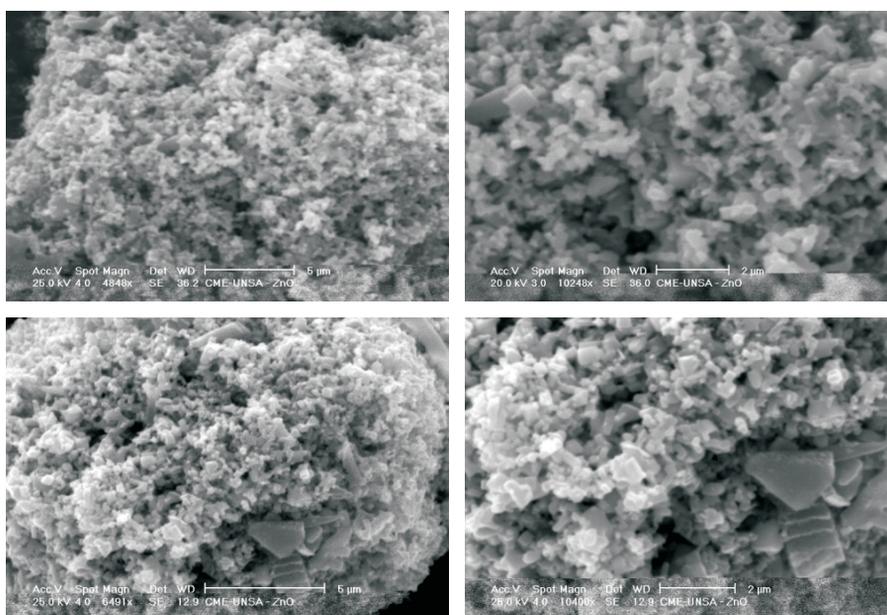


Figura 1. Núcleos cristalinos de la superficie del fotocatalizador (ZnO).

Influencia de la 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.

Concentración inicial (mg/L)	Tiempo (min)	Absorbancia	Concentración final (mg/L)
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 que se obtiene al graficar el cociente (C/C_0) vs. tiempo de reacción es del tipo exponencial. ($y = 1,12 e^{-0,071t}$) (figura 2).

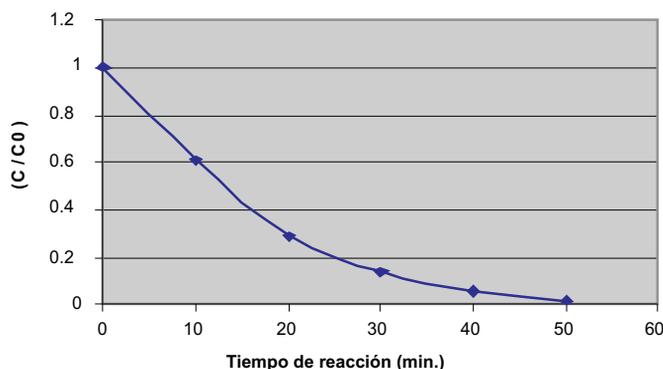


Figura 2. Cociente (C/C_0) y tiempo de reacción.

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 (mg/L).

0 min	10 min	20 min	30 min	40 min	50 min
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 L-H, previamente linealizando la ecuación L-H, obteniendo las isotermas L-H representadas en la figura 3.

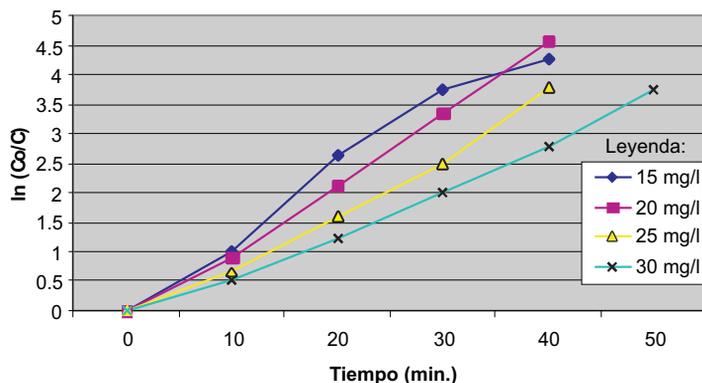


Figura 3. Representación del $\ln(C_0/C)$ Vs. el tiempo de reacción para cada isoterma.

Realizando los cálculos correspondientes y aplicando regresión lineal para cada una de las isotermas L-H se obtuvo los siguientes resultados resumidos en la tabla 3.

Tabla 3. Datos cinéticos de la reacción fotocatalítica

Parámetros	Valores obtenidos
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

Efecto de la concentración del fotocatalizador

En cada matraz se colocó 100 mL de rodamina B, cuya concentración se mantuvo constante en todos los casos (30 mg/L); pero variando las concentraciones de ZnO (100 mg/100 mL, 200mg/100mL, 300mg/100mL y 400mg/100mL. Los datos se consignan en la tabla 4

Tabla 4. Concentración del colorante para cada intervalo de tiempo (mg/L).

ZnO (mg/100mL)	0 min	10 min	20 min	30 min	40 min	50 min
100	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 L-H, previamente linealizando la ecuación L-H, obteniendo las isotermas L-H representadas en la figura 4.

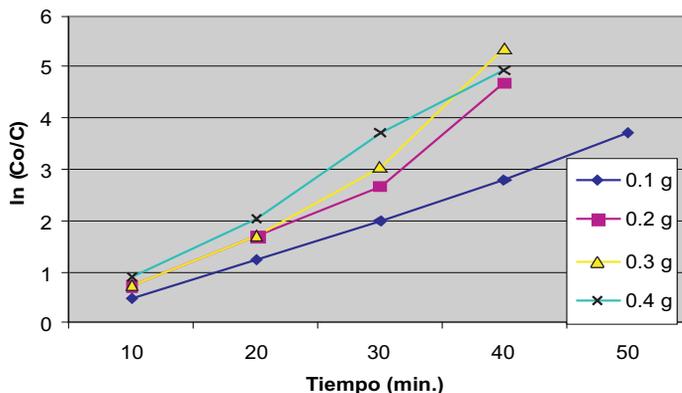


Figura 4. Representación del $\ln(C_0/C)$ vs. el tiempo de reacción para cada isoterma

De la misma manera se realizaron los cálculos correspondientes y aplicando regresión lineal para cada una de las isotermas L-H se obtuvo los siguientes 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

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

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

BIBLIOGRAFÍA

1. Claudia Pubiano H. y William Laguna C. 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. C. Karunakaran, S. Senthilvelan. Fe₂O₃-photocatalysis with sunlight and UV light: Oxidation of aniline, *Electrochemistry Communications* 8, (2006), 95-101
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, *Journal of Colloid and Interface Science* 309 (2007) 478-484.
5. Eliminación de Contaminantes por Fotocatálisis 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 Fe₂O₃-ZnO and WO₃-ZnO composite powders in gas-phase acetaldehyde decomposition, *Journal of Photochemistry and Photobiology and Chemistry*, 160 (2003), 203-212.
7. Yue Po Luck, Oxidation Reactors for Water and Wastewater Treatment, *Wat. Sci. Tech.*, Vol. 35 No 4, 192-196, 1997.
8. Avery, H. E., Cinética química básica y mecanismos de reacción, Editorial Reverté, S. A., (1ra. Ed.), España, 1982.
9. K. Laidler y J. Meiser, Fisicoquímica, 1ra. Edición, Ed. Continental S.A. de C.V., México, 1997.
10. G.W. Castellan, Fisicoquímica, 2da. Edición, Editorial Fondo Educativo Interamericano, S.A. México, 1976.
11. P.W. Atkins, Fisicoquímica, 3era. 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, (2003), 997-1001.