

Cinética de degradación de colorantes utilizados en la industria textil mediante la fotocatalisis solar heterogénea

Degradation kinetics of dyes used in the textile industry by heterogeneous solar photocatalysis

RECIBIDO: 26 DE AGOSTO DE 2022 | REVISADO: 15 DE DICIEMBRE DE 2022 | ACEPTADO: 29 DE DICIEMBRE DE 2022

PABLO DÍAZ BRAVO¹

ABSTRACT

The objective of this research is to determine the degradation kinetic of direct and reactive dyes used in the textile industry by applying heterogeneous solar photocatalysis using zinc oxide in suspension as a catalyst. The study was experimental at the laboratory level in a batch-type chemical reactor. The sample consisted of the scarlet red 224-F2G direct dye and the corazol blue RD reagents. Measurements of the concentration of the dyes were followed by means of a UV spectrophotometer. As a result, a direct dye degradation close to 100% was obtained after 20 minutes, while the reagents reached approximately 50% at the same time conditions and initial concentration. All reactions show pseudo-first order kinetics with average rate constants of 41,66 and 226,67 min⁻¹ respectively. Likewise, it was observed that as the initial concentration of the dyes increases or in solutions with high concentrations of catalyst, the reaction kinetics decreases. In conclusion, heterogeneous solar photocatalysis using zinc oxide as a catalyst is a viable and ecological alternative for the treatment of colored liquid effluents from the textile industry, it can be successfully used in areas of solar radiation or combined with other technologies.

Keywords: Direct and reactive dyes, heterogeneous solar photocatalysis, zinc oxide, textiles

RESUMEN

La presente investigación tiene como objetivo determinar la cinética de degradación de los colorantes directos y reactivos utilizados en la industria textil aplicando la fotocatalisis solar heterogénea usando como catalizador el óxido de zinc en suspensión. El estudio fue experimental a nivel de laboratorio en un reactor químico tipo batch. La muestra estuvo conformada por el colorante directo rojo escarlata 224-F2G y el reactivo azul corazol RD. Las mediciones de la concentración de los colorantes fueron seguidas mediante un espectrofotómetro UV. Los resultados muestran una degradación del colorante directo cercano al 100 % al cabo de 20 minutos, mientras que el reactivo alcanza aproximadamente el 50% a las mismas condiciones de tiempo y concentración inicial. Todas las reacciones muestran una cinética de pseudo-primer orden con una constante de velocidad promedio de 41,66 y 226,67 min⁻¹ respectivamente. Asimismo, se observó que a medida que la concentración inicial de los colorantes aumenta o en soluciones de concentraciones elevadas de catalizador, la cinética de reacción disminuye. En conclusión, la fotocatalisis solar heterogénea usando óxido de zinc como catalizador es una alternativa viable y ecológica para el tratamiento de efluentes líquidos coloreados provenientes de la industria textil, pueden ser utilizadas con éxito en zonas de radiación solar o combinadas con otras tecnologías.

Palabras clave: Colorantes directos y reactivos, fotocatalisis solar heterogénea, óxido de zinc, textiles.

¹ Escuela Universitaria de Posgrado – Universidad Nacional
Federico Villarreal
ORCID ID: <https://orcid.org/0000-0003-4504-5547>
Correspondencia: pbdiazb@unac.edu.pe

DOI: <https://doi.org/10.24039/rcv20221021522>

Introducción

Los diversos tipos de colorantes que utiliza la industria textil generan residuos líquidos con altas concentraciones de contaminantes orgánicos e inorgánicos que resulta complicada su remoción con los métodos convencionales de tratamiento debido a su origen y las estructuras complejas que estas presentan (Kandelbauer, 2005 y Días et al., 2007). Los colorantes denominados directos son del tipo azo que contienen grupos sinfónicos que facilitan la solubilidad al agua y tiñen directamente el tejido sin necesidad de ayuda posterior, sus moléculas son largas que se fijan por fuerzas (electrostáticas) de Van der Waals y por puentes de hidrogeno. En cambio, los colorantes reactivos son aquellos capaces de reaccionar químicamente con un sustrato para formar un enlace covalente sustrato-colorante. En el caso de colorantes tipo azo sus subproductos son metabolitos como aminas aromáticas, algunas de las cuales son carcinógenas y muta génicos (Brown y De Vito, 2009; Ramsay y Nguyen, 2002; Gavril y Hodson, 2007; Tomasini y Moeller, 2010). Algunos de estos compuestos orgánicos podrían ser absorbidos y utilizados por algunas plantas tales como: el melón, el rábano y la papa. Asimismo, podrían reducir la germinación de las semillas y el crecimiento temprano de algunos vegetales (Rehman et al., 2008). Por consiguiente, su eliminación en efluentes de la industria textil representa un reto tecnológico en los procesos de tratamiento de estas aguas antes de ser descargadas al ambiente receptor (mar, ríos, lagos, campo, etc.) o reutilizadas. Esta problemática, motivó el uso de diversas tecnologías como las denominadas Procesos de Oxidación Avanzada (POAS) que comprende procesos fotoquímicos y no fotoquímicos, en función al empleo o no de radiaciones luminosas (Anjaneyulu et al., 2005; Rodríguez y Barrera, 2020). Dentro de los fotoquímicos destacan los procesos UV/H₂O₂, UV/O₃, el Foto-Fenton (Arroyave et al., 2009), la fotocatalisis heterogénea (Forero et al., 2005; Pey, 2008; Castro y Durán, 2014; Manrique et al., 2017), tratamientos combinados biológico fotocatalítico (Favero et al., 2013) y biotecnología (Cortázar et al., 2012). En especial, la fotocatalisis heterogénea con dióxido de titanio como catalizador es una de las aplicaciones fotoquímicas que mayor interés ha despertado en la comunidad científica internacional. En estos procesos se utilizan semiconductores para descontaminar aguas con contenido de colorantes. El semiconductor, es un elemento que se comporta como un conductor o como un aislante dependiendo de diversos factores, como por ejemplo el campo eléctrico o magnético, la presión, la radiación que le incide, o la temperatura del ambiente en el que se encuentre. Así, a temperaturas muy bajas

actúan como aislantes y a temperaturas muy altas o con un aporte energético externo, actúan como conductores. La eficiencia de los semiconductores depende de la diferencia de energía entre su banda de valencia y la banda de conducción. Normalmente las bandas de energías se componen de una banda de valencia, una de conducción y otra interpuesta entre las dos anteriores denominada "banda prohibida" (Pavas et al., 2006, p. 7). La función de esta última es impedir o dificultar que los electrones salten desde la banda de valencia hasta la banda de conducción. Se define un band gap como la cantidad de energía expresada en electronvoltios eV, que se requiere para que un electrón salte de la banda de valencia a la banda de conducción. Si la energía aportada es igual o superior al band gap, entonces el electrón habrá pasado de la banda de valencia a la banda de conducción, saltando la barrera prohibida (Paramasivam et al., 2012). El puesto que deja el electrón liberado como consecuencia de la energía recibida $h\nu$, se comporta como si fuera una nueva partícula libre con una carga positiva y una masa comparable a la del electrón. Esta pseudo partícula recibe el nombre de hueco (Serrano, 2013). Los huecos pueden dar lugar a la formación de radicales hidroxilos (OH^{*}), especies de alto poder oxidante capaces de reaccionar con una gran variedad de compuestos orgánicos conduciendo en último término a su completa mineralización (Bandala et al., 2002). De los semiconductores utilizados, el de mejor aceptación es el dióxido de titanio TiO₂. En la naturaleza se encuentran tres polimorfos de este óxido: rutilo, anatasa y brookita. Actúa como un semiconductor, normalmente en su fase anatasa y rutilo que se utiliza en reacciones foto catalíticas y foto electroquímicas (Moreno, 2021). Por otro lado, el óxido de zinc (ZnO), tiene un "band gap" relativamente amplio de ~3.3 eV a temperatura ambiente por lo que se sugiere utilizar también para procesos de fotocatalisis. Este semiconductor tiene diversas propiedades favorables, como buena transparencia, alta movilidad de electrones, amplio rango de energía donde no existen estados electrónicos (band gap), y fuerte luminiscencia a temperatura ambiente (Rodríguez y Barrera, 2020). En las últimas décadas la fotocatalisis heterogénea usando óxido de zinc y luz UV ha sido utilizado como una nueva alternativa prometedora para la degradación de contaminantes orgánicos (Iglesia-Juez et al., 2013). Corzo y Vega (2012) utilizaron el óxido de zinc como catalizador y la luz solar como fuente de radiación en la degradación fotoinducida del colorante Rodamina B, y de sus resultados concluyen que este material es un excelente fotocatalizador y que la degradación fotocatalítica es una técnica muy efectiva para la remoción de colorantes en aguas provenientes de la industria textil.

El objetivo del presente trabajo fue determinar la cinética de degradación de los colorantes directos y reactivos utilizados en la industria textil aplicando la fotocatalisis solar heterogénea usando como catalizador el óxido de zinc en suspensión. El uso de la radiación solar como fuente primaria de energía otorga un importante y significativo valor medio ambiental y un ejemplo de tecnología limpia sostenible.

Método

Se utilizó el colorante directo Rojo Escarlata 224-F2G importado de China, de uso común en la industria del teñido y el reactivo Azul Corazol RD proveída por la empresa Colourtex the Dyestuff Company. Como catalizador el óxido de zinc (ZnO) malla 400 en suspensión en un reactor de vidrio (matraz) tipo batch de 250 ml de capacidad con agitador magnético expuesto a radiación solar. Las pruebas experimentales se realizaron en los laboratorios de la Facultad de Ingeniería Química de la Universidad Nacional del Callao.

El experimento fue a nivel de laboratorio donde se prepararon las muestras sintéticas con los colorantes mencionados. Se realizaron una serie de pruebas experimentales variando la concentración de los colorantes, cantidad de fotocatalizador y el tiempo de reacción fotocatalítica expuesta a radiación solar, a fin de observar la cinética de reacción.

1.1 Caracterización fisicoquímica del fotocatalizador

Se ha utilizado óxido de zinc al 99,50% de pureza como catalizador y se tuvo que adecuar el tamaño de partícula a un diámetro uniforme, a través de un tamizado de malla 400 en el Laboratorio de Operaciones Unitarias (LOPU). El catalizador fue sometido a una caracterización y análisis mediante microscopía electrónica de barrido (MEB) en el Laboratorio de Materiales de la Pontificia Universidad Católica de Perú (PUCP) a fin de conocer el tamaño promedio de partícula.

1.2 Cinética de reacción con fotocatalizador

Se prepararon muestras de colorante rojo escarlata y de azul corazol RD, cuyas concentraciones de cada uno de ellos fueron de 20, 30, 40 y 50 mg/L en cuatro matraces de vidrio transparente de 250 ml de capacidad, y se agregaron a cada matraz 0,1 g de catalizador ZnO

por cada 100 ml de solución de colorante que fueron expuestos luego a radiación solar.

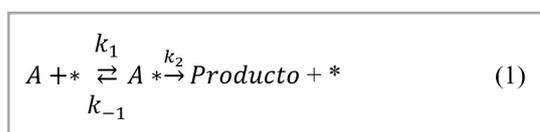
Iniciada la reacción de fotodegradación del colorante se tomaron muestras de 10 ml cada una en intervalos de tiempo de 0, 5, 10, 15 y 20 minutos y fueron llevadas a centrifugación en un ambiente oscuro por un tiempo de 10 minutos (para retener la reacción) para su decantación con el fin de separar las finas partículas de catalizador de la solución para su posterior análisis espectrofotométrico.

1.3 Efecto de la concentración de fotocatalizador

Para obtener la cantidad optima de foto catalizador ZnO en el proceso de degradación, se escogieron en forma arbitraria cantidades de 100, 200, 300 y 400 mg de ZnO/100 ml de solución coloreada manteniendo la concentración inicial del colorante rojo escarlata en 50 ppm en todos los casos. El procedimiento seguido fue similar a lo descrito en el ítem 2.2.

1.4 Estudio cinético de la reacción

La ecuación más sencilla que describe la cinética del proceso fotocatalítico es la de Langmuir-Hinshelwood (L-H) que permite determinar la constante cinética, así como también la constante de equilibrio de adsorción del colorante sobre la superficie del fotocatalizador. El mecanismo de reacción es:



Dónde: A es el colorante, * es el sitio activo y A* es el colorante adsorbido. La segunda etapa de la reacción es lenta y predomina sobre la velocidad de reacción. Luego, la ecuación de velocidad es:

$$-r_A = k_2 f_A \quad (2)$$

Dónde: -r_A es la velocidad de reacción de moléculas A, f_A es la fracción de sitios activos ocupados por la molécula A. La primera etapa de la reacción se encuentra en equilibrio termodinámico, por lo tanto, se cumple:

$$K = \frac{k_1}{k_{-1}} = \frac{f_A}{C_A f_v} \quad (3)$$

Donde K es la constante (de equilibrio) de adsorción

del colorante, y f_v es la fracción de sitios activos vacíos. Del balance de sitios activos: $f_A + f_V = 1 = f_V(KC_A + 1)$

Reemplazando (4) y (3) en (2) se obtiene el modelo de L-H,

$$f_v = \frac{1}{(1 + KC_A)} \quad (4)$$

$$-r_A = -\frac{\partial C_A}{\partial t} = \frac{kKC_A}{(1 + KC_A)} \quad (5)$$

Para disoluciones diluidas $KC_A \ll 1$, la ecuación presenta una cinética de reacción de pseudo primer orden. Para concentraciones elevadas, $KC_A \gg 1$, la velocidad de reacción es máxima y presenta una cinética de orden cero (Xianghua et al., 2003). Los factores discutidos anteriormente (pH, temperatura, el catalizador, la intensidad de radiación, etc.) influyen sobre los valores de k y K . Estos parámetros son muy sensibles a la naturaleza del contaminante. Para una reacción de primer orden la ecuación (5) resulta,

$$\ln\left(\frac{C_{A0}}{C_A}\right) + K(C_{A0} - C_A) = kKt \quad (6)$$

$$\ln\left(\frac{C_{A0}}{C_A}\right) = kKt - KC_{A0} \quad (7)$$

Es decir, la gráfica $\ln(C_{A0}/C_A)$ en función del tiempo es lineal y permite obtener los parámetros k y K de la ecuación cinética.

Por otra parte, la degradación de la concentración de los colorantes se obtiene usando,

$$D = 100(C_{A0} - C_A)/C_{A0} \quad (8)$$

Donde D es el porcentaje de degradación (%)

Resultados

2.1 Caracterización fisicoquímica del fotocatalizador

El análisis de tamaño de catalizador se realizó empleando un microscopio electrónico de barrido FEI modelo Quanta 650, operando a 30 kV. Se obtuvieron diversas imágenes magnificadas de las cuales se seleccionaron dos (02) de ellas a 6000X que fueron empleadas para la medición del tamaño característico de las partículas (ver figura 1).

Figura 1

Medición de tamaño de partículas en 2 regiones aleatorias de la muestra (imágenes a 6000X).



Nota: Laboratorio de Materiales (PUCE, 2017)

2.2 Cinética de reacción con fotocatalizador ZnO

Para el seguimiento de la cinética de reacción se requiere conocer la longitud de onda a la cual

absorbe el colorante. Para el efecto, se realizó un barrido de absorbancia en el espectrofotómetro UV (Varian-Cary 50 Bio) obteniendo una longitud de onda idónea de 520 nm para el rojo escarlata y de 504 nm para el azul corazol RD.

A la longitud de onda idónea de cada colorante se midieron las absorbancias de las muestras de 20, 30 40 y 50 ml/L y se determinaron las concentraciones a partir de la recta absorbancia versus concentración. Las

tablas 1 y 2 y figuras 2, 3 y 4, 5 resumen los resultados para los colorantes rojo escarlata y azul corazol RD respectivamente.

Tabla 1

Concentración y % de degradación del rojo escarlata en función del tiempo.

Tiempo (min)	Absorbancia	Concentracion (ppm)	Ln (Co/C)	Concentración Inicial (ppm)	%D
0	0,2847	19,9329	0	20	0
5	0,0584	4,7450	1,4348		76,1843
10	0,0284	2,9530	1,9096		86,2903
15	0,0168	1,9530	2,3225		90,1977
20	0,0121	1,6376	2,4987		91,7812
0	0,4332	29,8993	0	30	0
5	0,2170	15,3893	0,6641		48,5295
10	0,1183	8,7383	1,2270		70,6846
15	0,1030	7,7383	1,3516		74,1188
20	0,0213	2,2550	2,5847		92,4580
0	0,5817	39,8658	0	40	0
5	0,3768	26,1141	0,4230		34,4950
10	0,2215	15,6913	0,9324		60,6397
15	0,1302	8,5638	1,5379		78,5184
20	0,0453	3,8658	2,3333		90,3030
0	0,7302	49,8322	0	50	0
5	0,4501	31,0336	0,4736		37,7238
10	0,3378	23,4967	0,7518		52,8483
15	0,2434	17,1611	1,0660		65,5622
20	0,2206	15,6309	1,1594		68,6329

Figura 2

Dispersión de concentración del rojo escarlata en función del tiempo de reacción.

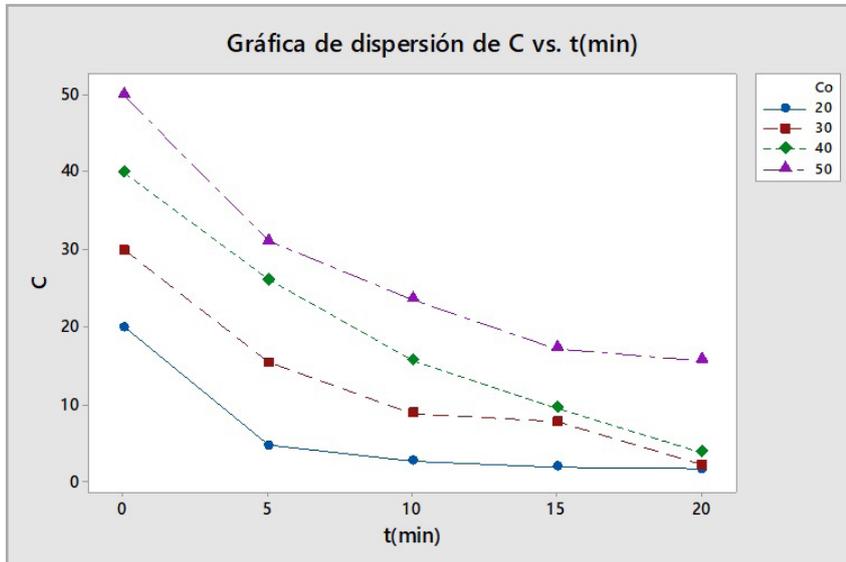


Figura 3

Gráfica de Ln(Co/C) en función del tiempo del colorante rojo escarlata.

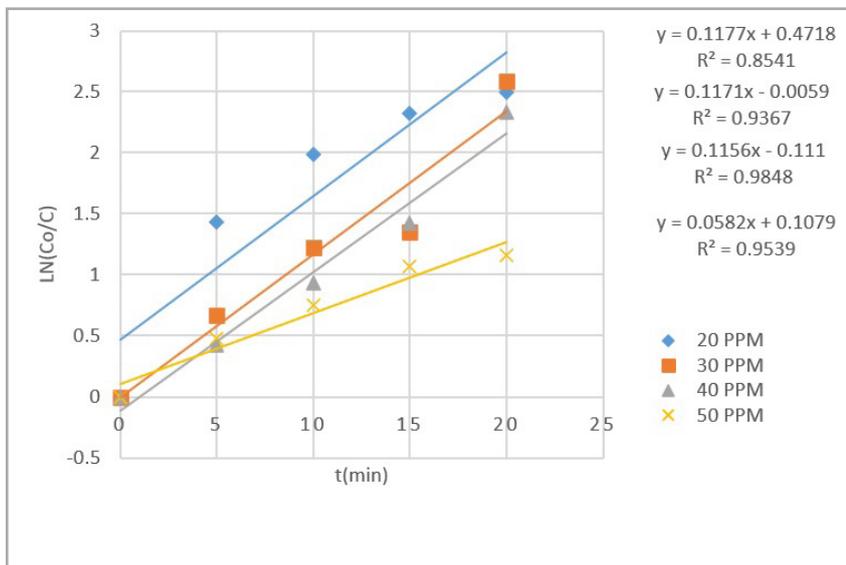


Tabla 2

Concentración y % de degradación del colorante azul corazol RD en función del tiempo.

Tiempo (min)	Absorbancia	Concentracion (ppm)	Ln (Co/C)	Concentración Inicial (ppm)	%D
0	0,5835	20,5210	0	20	0
5	0,5056	18,0001	0,1310		12,2950
10	0,4323	15,6278	0,2734		23,8447
15	0,3751	13,7767	0,3985		32,8653
20	0,3165	11,8802	0,5466		42,1068
0	0,8063	27,7314	0	30	0
5	0,7325	25,3430	0,0900		8,6124
10	0,6369	22,2492	0,2202		19,7689
15	0,5436	19,2298	0,3661		30,6570
20	0,4712	16,8867	0,4960		39,1060
0	1,2022	40,5436	0	40	0
5	1,1755	39,6796	0,0215		2,1312
10	1,1463	38,7346	0,0456		4,4620
15	1,1162	37,7124	0,0711		6,8646
20	1,0845	36,7346	0,0986		9,3951
0	1,4953	50,1406	0	50	0
5	1,4326	48,0001	0,0414		4,055
10	1,3823	46,3721	0,0759		7,309
15	1,3142	44,1682	0,1246		11,7148
20	1,2778	42,9903	0,15164		14,0694

Figura 4

Dispersión de concentración del azul corazol RD en función del tiempo de reacción

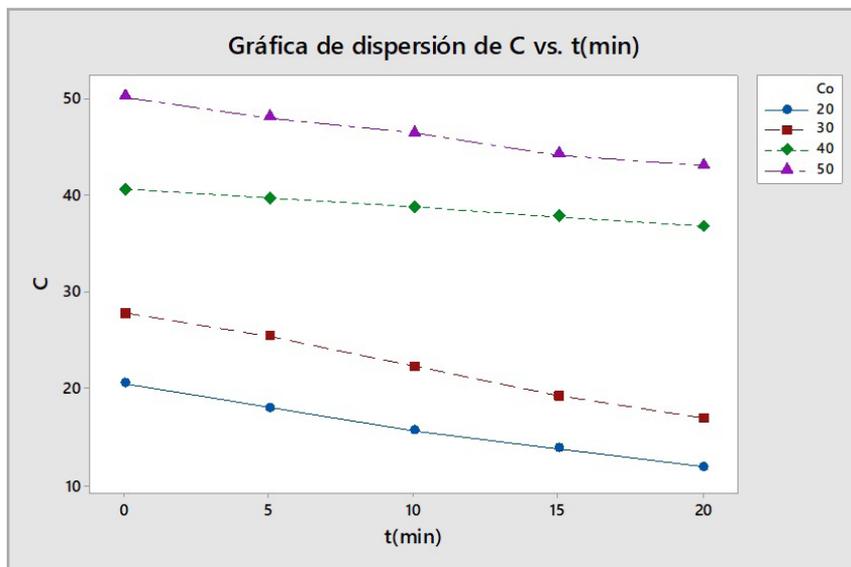
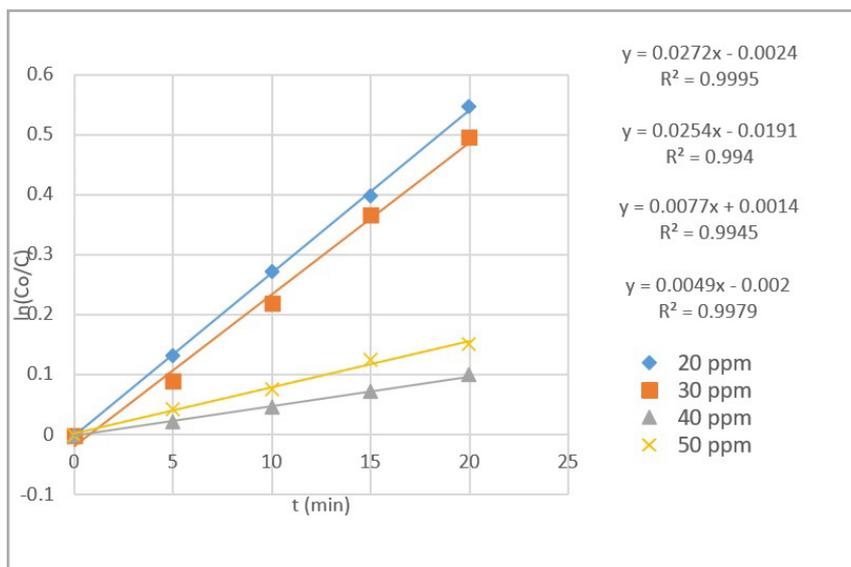


Figura 5

Gráfica de Ln(Co/C) del azul corazol RD en función del tiempo de reacción.



2.3 Efecto de la concentración de fotocatalizador

Los resultados se muestran en la tabla 3 y figura 6. Se observa que la velocidad de reacción se hace alta cuando la concentración del fotocatalizador es de 200 mg.

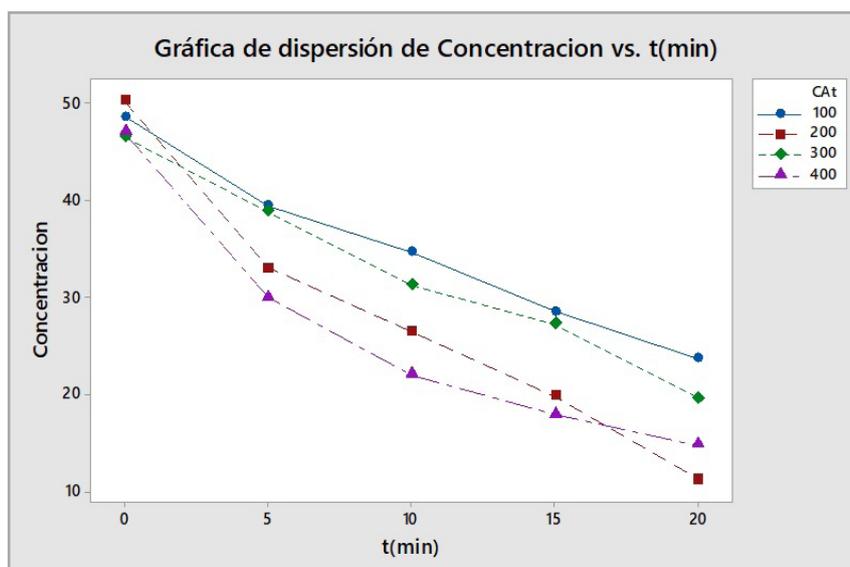
Tabla 3

Porcentaje de degradación del rojo escarlata en función del tiempo, utilizando 100, 200, 300, y 400 mg de catalizador para muestras con 50 ppm.

Tiempo (min)	Absorbancia	Concentracion (ppm)	Ln (Co/C)	Concentración Inicial (ppm)	%D
0	1,2723	48,6206	0	100	0
5	1,0285	39,4067	0,2101		18,9506
10	0,9018	34,6183	0,3396		28,7991
15	0,7396	28,4883	0,5345		41,4069
20	0,6125	23,6848	0,7192		51,2865
0	1,3148	50,2268	0	200	0
5	0,8599	33,0342	0,4189		34,2287
10	0,6851	26,4286	0,6421		47,3814
15	0,5088	19,7657	0,9326		60,6471
20	0,2827	11,2207	1,4988		77,6599
0	1,2165	46,5117	0	300	0
5	1,0112	38,7528	0,1825		16,6816
10	0,8120	31,2245	0,3985		32,8674
15	0,7054	27,1958	0,5366		41,5291
20	0,5046	19,5601	0,8662		57,9458
0	1,2288	46,9766	0	400	0
5	0,7765	29,8828	0,4523		36,3879
10	0,5662	21,9350	0,7615		53,3065
15	0,4583	17,8571	0,9672		61,9872
20	0,3742	14,6788	1,1632		68,7529

Figura 6

Dispersión de la concentración del rojo escarlata en función del tiempo usando 100, 200, 300 y 400 mg de catalizador en solución de 50 ppm.



Discusión

3.1 Caracterización fisicoquímica del fotocatalizador

De la figura 1 se concluye que las partículas de óxido de zinc utilizados en este experimento exhiben forma variable y el tamaño promedio de partícula es de 0,908 micras (908 nm) +/- 0,427 micras. El 76% de las partículas exhiben un tamaño entre 0,5 y 0,9 micras, lo que indica que presenta una gran área superficial de contacto, y cuenta con infinidad de partículas dispersas en la solución que actúan cada una como un sitio activo donde se produce la fotocatalisis. Corzo y Vega (2012) utilizaron el ZnO como foto catalizador en sus estudios de degradación de la rodamina B con un tamaño de partícula aproximadamente de 0,5 micras.

3.2 Cinética de degradación con catalizador

En la tabla 1 se muestra que la degradación del colorante rojo escarlata aumenta a bajas concentraciones iniciales llegando cercanamente al 100% a los 20 minutos de reacción. Los datos se reflejan en la figura 2, donde se muestra que la concentración del colorante disminuye progresivamente desde una concentración inicial de 20 ppm hasta alcanzar un límite del equilibrio químico aproximadamente a los 15 minutos. A concentraciones iniciales mayores el límite se incrementa. Para la concentración inicial de 40 ppm, la degradación del colorante es más pronunciada, mientras que para 50 ppm el equilibrio se consigue a tiempo mayores de 20

minutos. La figura 3, muestra las isoterms de $\ln(C_0/C)$ en función del tiempo para distintas concentraciones iniciales. Se observa que a medida que la concentración inicial del colorante aumenta, la velocidad de degradación disminuye, y para que la velocidad de reacción sea más alta, la concentración inicial optima del colorante debe ser 20 ppm.

Para el colorante azul corazol RD, los resultados se muestran en la tabla 2, donde la degradación del colorante aumenta a bajas concentraciones iniciales, llegando aproximadamente al 43 % en 20 minutos de reacción. A concentraciones iniciales mayores la degradación disminuye. La figura 4, muestra la degradación de la concentración de este colorante, donde el equilibrio se logra por encima de 20 minutos y a bajas concentraciones iniciales la velocidad de reacción aumenta siendo la más alta a 20 ppm en consecuencia la concentración inicial optima resulta también 20 ppm.

En conclusión, a bajas concentraciones iniciales o en soluciones diluidas la degradación del colorante es mayor que en soluciones más concentradas, siendo la concentración inicial optima de 20 ppm. Por otro lado, la velocidad de degradación del colorante directo rojo escarlata es cercano al 100% en 20 minutos, mientras que para el reactivo azul corazol RD, es cercanamente al 50% en el mismo tiempo. Asimismo, el equilibrio químico se consigue aproximadamente a los 15 minutos para una solución de concentración inicial de 20 ppm, mientras que para concentraciones iniciales mayores se consigue a tiempos superiores de 15 minutos.

Aplicando el modelo de Langmuir-Hinshelwood y usando los datos de las tablas 1 y 2 se obtuvieron las isotermas para los colorantes en estudio a concentraciones iniciales de 20, 30, 40 y 50 ppm tal como se muestran en las figuras 3 y 5. La mayoría de estas satisfacen el modelo de la regresión lineal con coeficientes de regresión cercanos a la unidad. Usando la ecuación (8) y las ecuaciones de correlación lineal de las figuras indicadas se obtienen los parámetros cinéticos que se muestran en la tabla 4.

El presente estudio también presenta un ranking del perfil de desempeño de la FESP N° 11, producto de la evaluación realizada el año 2019, contando en los tres primeros lugares a las regiones Apurímac (0.80), La Libertad (0.72) y Puno (0.68), mientras que las regiones que ocupan los tres últimos lugares fueron Tumbes (0.15), Cajamarca (0.05) y Junín (0.04).

En este contexto concluimos que el perfil de desempeño de la FESP N°11 calificada como desempeño medio inferior, se debe principalmente a las fortalezas identificadas como coordinación y asesoría, permite identificar aun áreas que requieren ser fortalecidas principalmente las vinculadas a un adecuado, integral y articulado planeamiento, situación que contribuirá a mejorar la gestión desde un buen punto de partida, asimismo, se requiere de más estudios y análisis minuciosos que permitan identificar las causas de la disminución del perfil de desempeño en el transcurso de los años y las diferencias marcadas del desempeño de las diferentes regiones, motivo por el que recomendamos a las instancias correspondientes de gestión que de acuerdo a competencia garanticen el financiamiento, realicen evaluaciones periódicas que partan de un diagnóstico real de la situación, así como el fortalecimiento de la autoridad sanitaria nacional, regional y local para garantizar un mejor desempeño y reducción del impacto de las emergencias y desastres en salud.

Tabla 4
Parámetros cinéticos de la reacción foto catalítica de degradación de los colorantes.

Parámetros cinéticos	Valores
Rojo escarlata	
Orden de reacción	1
Constante cinética k (min ⁻¹)	41,6600
Constante de equilibrio de adsorción K	0,0028
Constante aparente de velocidad (min ⁻¹)	0,1156
t _(1/2) promedio (min)	5,9960

Parámetros cinéticos	Valores
Azul corazol RD	
Orden de reacción	1
Constante cinética k (min ⁻¹)	226,670
Constante de equilibrio de adsorción K	0,00012
Constante aparente de velocidad (min ⁻¹)	0,0272
t _(1/2) promedio (min)	25,5000

Los valores obtenidos para el colorante directo rojo escarlata son relativamente aproximado a los publicados por Corzo y Vega (2012) en sus estudios de la degradación foto catalítica oxidativa de la rodamina B. Los autores obtuvieron una cinética de pseudo primer orden con una constante promedio de 16,55 min⁻¹, una constante de equilibrio de adsorción de 0,0061 y un tiempo de vida promedio de 6,8 minutos. Garcés et al. (2005) estudiaron la cinética de degradación y mineralización del colorante rojo amaranto por medio de la fotocatalisis solar (colector solar) empleando el TiO₂ y H₂O₂. Sus resultados, indican que la degradación sigue una cinética de pseudo primer orden, y que el parámetro que más influyó sobre los tiempos de vida media del colorante es el uso de TiO₂ conjuntamente con peróxido de hidrogeno. Utilizando 150 mg/L de TiO₂ y 2 ml/L de H₂O₂, obtuvieron un tiempo de vida media de 1,92 horas.

Indudablemente, los resultados difieren por el tipo de colorante que son de naturaleza química distinta y también por el tipo de proceso, ya sea en suspensión e irradiación directa o usando un colector solar. También influyen el tamaño y tipo de catalizador (TiO₂, TiO₂ y H₂O₂, ZnO). No obstante, el proceso de fotocatalisis solar heterogénea utilizando el ZnO como catalizador es una técnica alternativa viable para la descontaminación de aguas coloreadas provenientes de la industria textil en épocas y lugares donde hay presencia de luz solar. Romero et al. (1999), Pey (2008), Carbajo (2013) y Escudero (2015), también utilizaron la radiación solar en sus trabajos de degradación de colorantes y llegaron a la misma conclusión.

Para el colorante azul corazol RD, la constante cinética es aproximadamente 05 veces mayor que la del rojo escarlata, y el tiempo de vida media aumenta en aproximadamente cuatro (04) veces. Los resultados indicarían que los colorantes reactivos ofrecen mayor resistencia a la degradación respecto a los directos.

3.3 Efecto de la concentración del fotocatalizador

Los resultados del efecto de la concentración del fotocatalizador se muestran en la tabla 3 y figura 6 donde se observa que a medida que incrementa la cantidad de catalizador, la concentración del colorante disminuye en el tiempo más rápidamente. La cantidad óptima de catalizador ZnO por cada 100 ml de solución resulto de 200 mg. El óptimo se refiere a la cantidad de catalizador donde todas las partículas estén iluminadas y no existen exceso que haga efecto pantalla y cubra parte de la superficie de las partículas. Es de esperar que cuanto mayor sea la cantidad del catalizador utilizada, mayor sería la eficiencia obtenida. Sin embargo, el efecto de la turbidez ocasionada por la presencia de partículas también aumenta, dificultando la difusión de la luz ultravioleta y disminuyendo el rendimiento de la reacción al impedir el paso de la luz solar (Alarcón, 2014).

Corzo y Vega (2012) también evaluaron en sus estudios el efecto de la concentración del catalizador. Para una concentración inicial de 30 ppm de colorante rodamina B y dosis de 100, 200, 300 y 400 mg de catalizador por 100 ml de solución, encontraron que la masa óptima de catalizador ZnO fue de 300 mg y que altas concentraciones de colorante y/o de catalizador impiden el desplazamiento de fotones libre a través de la solución. La diferencia, de la cantidad óptima obtenida en este trabajo respecto al de los autores se debería al tamaño del catalizador utilizado en el experimento que corresponde a diámetros promedios mayores de 0,5 micras.

Conclusiones

Los resultados obtenidos muestran una degradación cercana al 100% del colorante directo rojo escarlata 224-F2G y alrededor del 43 % para el reactivo azul corazol RD al cabo de 20 minutos, ambas reacciones obedecen a una cinética de pseudo primer orden, ajustándose muy bien al modelo de isoterma de Langmuir-Hinshelwood. De este modo, queda demostrado que el óxido de zinc es un excelente catalizador en el proceso foto catalítico y que la energía solar es una fuente energética efectiva y ecológica que puede ser utilizada para el tratamiento de efluentes líquidos coloreados de la industria textil en lugares con mayor radiación solar o en las grandes ciudades en épocas de verano.

También se demuestra que a medida que las concentraciones iniciales de los colorantes aumentan,

o a altas concentraciones de catalizador, la velocidad de degradación disminuye y que la concentración inicial óptima de los colorantes en estudio es de 20 ppm y la concentración óptima de catalizador de 200 ppm con lo cual se consigue mayor degradación, a concentraciones iniciales superiores de colorante o catalizador decaen ligeramente.

Los resultados corresponden solo a los colorantes utilizados en este experimento, no obstante, se recomienda que la metodología y la tecnología de la fotocatalisis solar heterogénea con óxido de zinc como catalizador puede ser extensiva para la degradación de otros colorantes presentes en efluentes de la industria textil.

Fuente de financiamiento: Fondo de estímulo para el desarrollo de la investigación (FEDI) UNAC.

Conflicto de Interés: El autor del artículo declara que no existe ningún potencial conflicto de interés relacionado con el mismo.

Agradecimiento

Se agradece los servicios del Laboratorio de Materiales de la Pontificia Universidad Católica del Perú (PUCP) por la caracterización fisicoquímica del catalizador y a la Facultad de Ingeniería Química de la Universidad Nacional del Callao (UNAC) por el uso de sus instalaciones de laboratorio e instrumentación para la realización del presente trabajo de investigación.

Referencias

- Alarcón-Rodas, C. (2014). Tratamiento de aguas residuales proveniente de la fase de teñido de la curtiembre mediante un sistema fisicoquímico basado en la oxidación avanzada con la ayuda del semiconductor TiO₂ en presencia de luz UV. [Tesis de pregrado, Universidad San Francisco de Quito]. Repositorio digital Universidad San Francisco de Quito. <https://repositorio.usfq.edu.ec/handle/23000/3241>
- Anjaneyulu, Y., Sreedhara-Chary, N., & Suman-Raj, S. (2005). Decolourization of industrial effluents – available methods and emerging technologies – a review. *Rev. Environ. Sci. Technol.*, 4 (1), 245–273. <https://link.springer.com/article/10.1007/s11157-005-1246-z>
- Arroyave, J., Garcés, L., Arango, J., Agudelo, C., y Martínez, C. (2009). Empleo del reactivo de Fenton para la degradación del colorante Tartrazina. *Revista Lasallista de Investigación*, 6(1), 27-34. http://www.scielo.org.co/scielo.php?pid=S1794-44492009000100004&script=sci_abstract&tlng=es
- Bandala, E., Chacón J., Leal, M. (2002). Tratamiento de agua residual proveniente de la industria textil mediante fotocatalisis solar, XXVIII Congreso Interamericano de Ing. Sanitaria y Ambiental, Cancún, México. <https://www.academia.edu/16138635>
- Blanco, J., Malato, S., Bahnemann, D., Bockelman, D., Weichgrebe, D., Carmona, F., & Martinez, F. (1994). *Proceedings of 7th Inter. Symp. On Solar Thermal Conc. Tech.*, IVTAN, 540-550. <http://biblioteca.cio.mx/tesis/09270.pdf>
- Brown, M. & De Vito, S. (2009). Predicting azo dye toxicity. *Crit. Rev. Environ. Sci. Technol*, 23(1), 249–324. <https://www.tandfonline.com/doi/abs/10.1080/10643389309388453>
- Carbajo, J. (2013). Aplicación de la fotocatalisis solar a la degradación de contaminantes orgánicos en fase acuosa con catalizadores nanoestructurados de TiO₂. [Tesis de doctorado, Universidad Autónoma de Madrid]. https://digital.csic.es/bitstream/10261/100081/1/Carbajo%20Olleros,%20J.%20_Tesis_2013.pdf
- Castro-Peña, L. y Durán-Herrera, J. (2014). Degradación y decoloración de agua contaminada con colorantes textiles mediante procesos de oxidación avanzada. *Tecnología en Marcha*, 27(2), 40-50. <http://dx.doi.org/10.18845/tm.v27i2.1807>
- Corzo-Lucioni, A., y Vega-Baudrit, J. (2012). Estudio cinético de la degradación foto catalítica oxidativa de colorantes empleados en la industria textilera. *Revista Iberoamericana de Polímeros*, 13 (2), 60-68. <https://reviberpol.files.wordpress.com/2019/07/2012-lucioni.pdf>
- Cortázar-Martínez, A., Coronel-Olivares, C., Escalante-Lozada, J., y Gonzales-Ramírez, C. (2012). Contaminación generada por colorantes de la industria textil. Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo. *Boletín Científico de la Escuela Preparatoria*, 4. <https://www.uaeh.edu.mx/scige/boletin/prepa4/n3/e1.html>
- Días, A., Sampaio, A., y Bezerra, R. (2007). Environmental applications of fungal and plant systems: decolourisation of textile wastewater and related dyestuffs. *Environmental Bioremediation Technologies*, 445-463. https://doi.org/10.1007/978-3-540-34793-4_19
- Escudero, J. (2015). Regeneración de aguas contaminadas por plaguicidas (sustancias prioritarias y preferentes), con elevado potencial de lixiviación, mediante fotocatalisis solar. [Tesis de doctorado, Universidad de Murcia]. <http://hdl.handle.net/10201/45819>
- Favero, J., Eyzaguirre, R., Morales, J. y Solari, M. (2013). Degradación de colorantes azo en efluentes de la industria textil por tratamiento biológico fotocatalítico. *Anuario de investigaciones 2013*, 130-131. https://repositorio.ulima.edu.pe/bitstream/handle/20.500.12724/3585/Quino_Favero_Javier.pdf?sequence=1&isAllowed=y
- Forero, J., Ortiz, O., y Ríos, F. (2005). Aplicación de procesos de oxidación avanzada como tratamiento de fenol en aguas residuales industriales de refinería. *Dialnet CT&F (Ciencia, Tecnología y Futuro)*, 3 (1), 97-109. <https://dialnet.unirioja.es/servlet/articulo?codigo=5513926>

- Gavril, M. & Hodson, P. (2007). Investigation of the Toxicity of the Products of Decoloration of Amaranth by *Trametes versicolor*. *J. Environ. Qual.*, 36 (1), 1591–1598. <https://doi.org/10.2134/jeq2006.0433>
- Garcés, L., Mejía, E., y Santamaría, J. (2005). Cinética de degradación y mineralización del colorante Rojo Amaranto por medio de la fotocatalisis con luz solar. *Revista Lasallista de Investigación, Colombia*, 2(1), 19-26. <https://www.redalyc.org/articulo.oa?id=69520104>
- Iglesia-Juez, A., Kubacka, A., Colon, G. & Fernández, M. (2013). Photocatalytic Nanooxides: The case of TiO₂ and ZnO. *Elsevier*, 245-266. https://www.researchgate.net/publication/283159295_Photocatalytic_Nanooxides_The_Case_of_TiO2_and_ZnO
- Kandelbauer, A. (2005). Biorremediation of the Decolorization of Textile Dyes. *A Review*, 26(3), 269-288. <https://graz.pure.elsevier.com/en/publications/bioremediation-for-the-decolorization-of-textile-dyes-a-review>
- Manrique, L., Laguna, E., Osorio, E., Serna, E. y Torres, R. (2017). Tratamiento de aguas contaminadas con colorantes mediante fotocatalisis con TiO₂ usando luz artificial y solar. *Producción + Limpia*, 12 (2), 50-60. <https://dialnet.unirioja.es/servlet/articulo?codigo=6307155>
- Moreno, M. (2021). Preparación de óxidos semiconductores como soportes de clústeres cuánticos atómicos. [Tesis de maestría, Universidad de Santiago de Compostela]. Departamento de Química Física – Grupo Nanotecnología y Magnetismo (NANOMAG) – Instituto de Cerámica. <https://www.um.es/documents/3456781/23713240/TFM+Preparacion+de+oxidoss+semiconductorespdf/4b8e3355-0322-23bc-2ea4-33aefa1a1757?t=1639995529237>
- Pavas, E., Molina, K., Valencia, L. C., Ruiz, J., Quintero, L., Serna, J., Rincón, M., Villegas, A. y Rivera, D. (2006). 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, noviembre de 2006. <https://publicaciones.eafit.edu.co/index.php/cuadernos-investigacion/article/view/1356/1227>
- Paramasivam, I., Jha, H., Liu, N. & Schmuki, P. (2012). A Review of photocatalysis using self-organized TiO₂ nanotubes and other ordered oxide nanostructures. *Small structures*, 8(20), 3073-3103. <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/sml.201200564>
- Pey, J. (2008). Aplicación de procesos de oxidación avanzada (fotocatalisis solar) para el tratamiento y reutilización de efluentes textiles. *Chemosphere*, 40 (1), 369-373. <https://riunet.upv.es/handle/10251/2241>
- Ramsay, J. y Nguyen, T. (2002). Decoloration of textile dyes by *Trametes versicolor* and its effect on dye toxicity. *Biotechnol. Lett.*, 24 (1), 1757–1761. <https://link.springer.com/article/10.1023/A:1020644817514>
- Rehman, A., Bhatti, H., y Rehman H. (2008). Textile effluents affected seed germination and early growth of some winter vegetable crops: a case study. *Water Air Soil Pollut.*, 198 (1), 155-163. <https://link.springer.com/article/10.1007/s11270-008-9834-5>
- Rodríguez, M. y Barrera D. (2020). Procesos de oxidación avanzada en el tratamiento de agua. Universidad Autónoma del Estado de México. <http://hdl.handle.net/20.500.11799/109361>
- Romero, M., Blanco, J., Sánchez, B., Vidal, A.; Malato, S., Cardona, A. & García, E. (1999). Solar photocatalytic degradation of water and air pollutants: challenges and perspective. *Solar Energy*. 66 (1), 169-182. [https://doi.org/10.1016/S0038-092X\(98\)00120-0](https://doi.org/10.1016/S0038-092X(98)00120-0)

Serrano, D. (2013). Fotodegradación de Aguas de Proceso de la Industria Textil. España: Proyecto de fin de Carrera. Universidad Carlos III de Madrid. <http://hdl.handle.net/10016/17031>

Tomasini, A., y Moeller, G. (2010). Tratamiento Biológico con Biomasa suspendida anaerobio/aerobio de un agua real textilera con colorante Azo. Revista AIDS, III (1), 1-10. <https://biblat.unam.mx/fr/revista/revista-aidis-de-ingenieria-y-ciencias-ambientales/articulo/tratamiento-biologico-con-biomasa-suspendida-anaerobioaerobio-de-una-agua-real-textilera-con-colorante-azo>

Xianghua, K., Xiaoming, S., Xiaolin, L. & Yadong, L. (2003). Catalytic growth of ZnO nanotubes. Materials Chemistry and Physics. 82 (1), 997. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2003.09.004>