

PRACTICA 4: FOTODEGRADACIÓN DE UN COLORANTE (Índigo Carmín) EN UN REACTOR DISCONTINUO DE MEZCLA PERFECTA

1. Objetivo:

El objetivo de la práctica es el estudio de la cinética de fotodegradación a temperatura ambiente de un colorante (índigo carmín), mediante catálisis heterogénea (semiconductor en fase sólida, TiO_2) y homogénea (mezcla Fenton, $\text{Fe(II)/H}_2\text{O}_2$). Para ello, se evaluará la disminución con el tiempo, de la concentración del colorante en disolución acuosa mediante la medida de la absorbancia. Posteriormente, se obtendrá la constante de velocidad de la reacción de fotodegradación. Este método de eliminación de sustancias químicas esta considerado como una Tecnología Avanzada de Oxidación (TAO) y se engloba dentro de las técnicas desarrolladas en las últimas décadas para dichos fines.

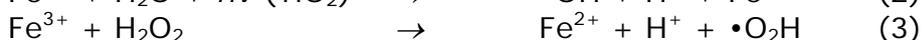
2. Introducción teórica

En la actualidad, la gran cantidad de procesos industriales en los que se producen de manera inevitable productos contaminantes es considerable. En el pasado, dichos productos eran vertidos sin control ni tratamiento previo al medio ambiente. No obstante, la legislación de muchos países ha obligado a la industria química a introducir cambios en los procesos de fabricación para evitar o disminuir el vertido de dichos contaminantes mediante procesos finales de tratamiento de estas "aguas residuales".

La utilización de semiconductores como catalizadores, tales como TiO_2 , en procesos de oxidación química para la descomposición de contaminantes presentes en disoluciones acuosas está en la actualidad en pleno desarrollo. Son muchas las especies químicas capaces de ser degradadas por este procedimiento. Cuando suspensiones de TiO_2 son irradiadas con longitudes de onda en el rango del espectro visible (700-400nm) producen una excitación electrónica desde la banda de valencia a la banda de conducción del TiO_2 , esto produce la activación de la superficie del semiconductor que reacciona con el oxígeno, el agua e iones hidroxilo (OH^-) para producir radicales hidroxilo (OH^\bullet) (ecuaciones 1, 2 y 3). Además se producen otros radicales, como los superóxidos y perhidroxílicos con las

moléculas de oxígeno. La elevada reactividad de dichos radicales provoca que estos reaccionen con las moléculas contaminantes presentes y se produzca su oxidación completa, siendo en muchos casos el producto final de la oxidación CO_2 (4). De manera complementaria y para aumentar el número de OH^\bullet presentes en el medio se puede utilizar un sistema catalítico homogéneo adicionando sales de Fe(II) y peróxido de hidrógeno (H_2O_2) (mezcla Fenton), que producen un número elevado de grupos OH^\bullet que acelerarán la etapa de iniciación (ecuaciones 1 y 2).

INICIACIÓN



REACCIÓN



TERMINACIÓN



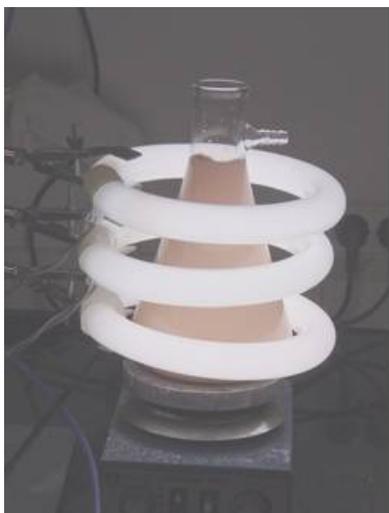
A continuación se detallan algunas de las propiedades de los catalizadores sólidos durante las reacciones heterogéneas:

- Tienen lugar en la superficie de los catalizadores sólidos.
- Difusión exterior de los reactantes desde el fluido hasta la superficie del catalizador.
- Difusión interior a través de los poros del catalizador.
- Adsorción de los reactantes sobre la superficie del catalizador.
- Transformación química de las especies adsorbidas sobre la superficie del catalizador.
- Desorción de los productos a través de los poros del catalizador.
- Difusión a través de los poros del catalizador.
- Difusión exterior de los productos desde la superficie del catalizador a la masa del fluido.

3. Parte Experimental

Se utilizará como reactor de la reacción de fotodegradación un reactor discontinuo de mezcla perfecta. En el interior del reactor se introducirá una barra agitadora para asegurar una disolución de mezcla

perfecta. La reacción de descomposición del colorante será activada por iluminación de tres lámparas fluorescente comerciales encargadas de



activar al catalizador, $\text{TiO}_2/\text{Fe(II)}/\text{H}_2\text{O}_2$. Las tres lámparas fluorescentes se colocan en la parte exterior del reactor. Para mejorar la eficacia de la excitación del catalizador se colocara un aislante de luz (espejo reflectante).

El análisis de la descomposición del colorante se efectuará por determinación del máximo de absorción a 611nm mediante el empleo de un espectrofotómetro de UV-Visible (ver anexo sobre espectroscopia UV-Vis). El parámetro a estudiar será el grado de descomposición del

colorante y el grado de conversión del proceso con el tiempo, analizando la concentración de la disolución en índigo carmín en el reactor con el tiempo mediante la medida de la absorbancia. Finalmente se determinará la cinética de la reacción de descomposición del colorante.

El reactor fotocatalítico es un vaso de precipitados de 1 L que se llena de la disolución de índigo carmín 10^{-2}M diluyéndola con agua hasta 47 ppm y un volumen total de 900 mL, de esta disolución madre se toma una pequeña cantidad (aprox. 3 ml) para determinar su absorbancia a 611 nm, de manera que se pueda conocer la concentración inicial con precisión.

Durante la etapa de llenado es importante no mojar las lámparas fluorescentes con la disolución, y además las lámparas deben quedar centradas y no tocar ninguno de los lados del reactor.

Lleno el reactor con la disolución madre se harán los cálculos oportunos, para que la disolución contenga 0,5g/L de TiO_2 , 0,1g/L de Fe(II) y 1mL/L de H_2O_2 (30%) como catalizador de la reacción. Después de haber confirmado el peso obtenido a la profesora/profesor de laboratorio, se procederá al pesado en la balanza o granatario, del TiO_2 y Fe(II) , y posterior adicción al reactor teniendo la precaución de que no quede pegado en las paredes. Además habrá que introducir un imán magnético para

homogeneizar la mezcla. Una vez homogeneizada la mezcla, encendidas las lámparas y colocada la carcasa protectora, se adiciona el H_2O_2 medido con pipeta, empezando a contarse el tiempo desde este instante.



Se toma una primera muestra a los 5 min, de comenzar el proceso, para ello se llena un tubo de centrifuga en sus $\frac{3}{4}$ partes, procediéndose a introducir en la centrifuga y equilibrándolo con otro tubo lleno hasta el mismo nivel colocado en la posición opuesta a la del tubo problema. Se procederá a centrifugar durante 10 min, para separar la fase líquida de las partículas finas de TiO_2 . Transcurrido ese tiempo, y sin sacar los tubos de la centrifuga, con una pipeta Pasteur se succionará parte de la fase líquida -evitando succionar suspensión de TiO_2 - suficiente para llenar como mínimo las $\frac{2}{3}$ partes de la cubeta de UV-Vis. Posteriormente a diferentes tiempos -cada 10 min- se toman alícuotas de la mezcla de reacción, siguiendo el protocolo anteriormente descrito. Con los valores de la absorbancia para diferentes tiempos de reacción y la curva de calibrado se obtendrá la concentración del colorante en la disolución.

Al usar la centrifugadora siempre se deben introducir los tubos de dos en dos y enfrentados para no desestabilizar ésta, el volumen (peso) de cada pareja de tubos debe ser el mismo.

Se efectuará una recta de calibrado como se describe a continuación.

CONSTRUCCIÓN DE LA RECTA DE CALIBRADO PARA EL ÍNDIGO CARMÍN DISUELTO EN AGUA

- De forma simultánea a la obtención de los puntos de la cinética se efectúa la recta de calibrado.

- A partir de la disolución ya preparada (10^{-2}M) y haciendo uso de matraces aforados de 100 ml preparar 5 disoluciones, de Índigo carmín de distinta concentración (ojo esta concentración ha de ser conocida y lo mas exacta posible-, la más concentrada debe serlo algo más que el agua problema, obteniéndose las demás por dilución a partir de la más concentrada. Antes de preparar las disoluciones consultar al profesor si los cálculos realizados y el método es correcto).

- Se mide la absorbancia de cada una de las disoluciones a la longitud de onda seleccionada previamente (avisad al profesor que os indique como funciona el equipo).

- Se representa absorbancia, A , frente a concentración, $[]$.

- Se obtienen una serie de puntos que se ajustan a una recta siempre que las absorbancia no superen el valor de 2.

Precauciones:

- Las pesadas y medidas de volúmenes han de ser muy exactas, luego hay que utilizar matraces aforados, pipetas adecuadas al volumen que se quiere tomar y al menos dos números decimales en la pesada. Los matraces se deben agitar una vez aforados, para garantizar la homogeneidad de la disolución.

- Las cubetas disponen de dos caras lisas y otras dos estriadas, las caras lisas son por las que debe pasar el haz de luz incidente y se deben mantener siempre limpias, cuidando de no tocar con los dedos ya que la grasa de la huella dactilar también absorbe luz. *Para manipular la cubeta se hace a través de las caras estriadas.*

- El volumen que se añade en la cubeta para la medida de absorbancia no es relevante, solo es necesario que supere al menos los 2/3 de la capacidad total por lo que este se puede añadir con una pipeta Pasteur. La cubeta se lava con agua y posteriormente se enjuaga con la disolución a medir, rellenándose a continuación para la medida.

- Una vez obtenida la representación Abs vs. $[IC]$ hay que ajustar los datos a una recta, para así poder extrapolar a cualquier valor dentro de ese rango. Este ajuste se puede hacer utilizando la aplicación Origin 6.0[®] cuyo manual esta disponible en la documentación aportada.

Conocida la concentración inicial y la concentración a diferentes tiempos de la disolución de índigo carmín, se conocerá la concentración en moles/l y mg/L de la disolución de índigo carmín a cada tiempo y finalmente, se estimará el rendimiento de la reacción de descomposición.

Transcurrido el tiempo adecuado para la toma de las alícuotas correspondientes, se procederá al apagado de las lámparas y a la limpieza de todo el material utilizado, vertiéndose por la pila (precaución con el imán) la disolución de índigo carmín.

Para poder determinar los parámetros cinéticos asociados al proceso de fotodegradación, como por ejemplo la constante de velocidad. Para ello será necesario determinar la derivada del gradiente de la concentración con respecto al tiempo, hallar su logaritmo y representarlo en función del logaritmo de la concentración. Los valores de la derivada se obtendrán dividiendo " Δ concentración" entre " Δ tiempo" (tiempo transcurrido entre la

toma de alícuotas, es decir 5 ó 10 min). A continuación se tomarán logaritmos y los datos se representarán en papel milimetrado. Finalmente se hará un ajuste por mínimos cuadrados. De la pendiente se obtendrá el valor de la constante cinética del proceso de fotodegradación.

Materiales y reactivos:

Reactivos:

- Disolución acuosa de índigo carmín 10^{-2} M.
- Óxido de titanio, TiO_2 (99,9% de pureza).
- Sulfato de amonio y hierro(II) hexahidratado.
- Peroxido de hidrógeno (30% p/v)

Material:

- Vaso de precipitados de 1 L.
- 5 matraces aforados de 100 mL.
- Pipetas de 1, 5 y 10 mL.
- Tres lámparas fluorescentes.
- Caja de aislamiento (espejo de radiación).
- Agitador magnético
- Barra agitadora.
- Espátula.
- Centrifugadora.
- 10 tubos de centrífuga.
- Balanza o granatario y pesa sustancias.
- Espectrofotómetro UV-Visible.
 - cubetas de metacrilato.
 - pipetas Pasteur.

4. Medidas de seguridad y vertido de residuos.

Se tomarán las medidas de seguridad generales descritas al inicio de este "Guión de Prácticas.

EXPERIMENTO 4: FOTODEGRADACIÓN DE UN COLORANTE (Indigo Carmín) EN UN REACTOR DISCONTINUO DE MEZCLA PERFECTA:

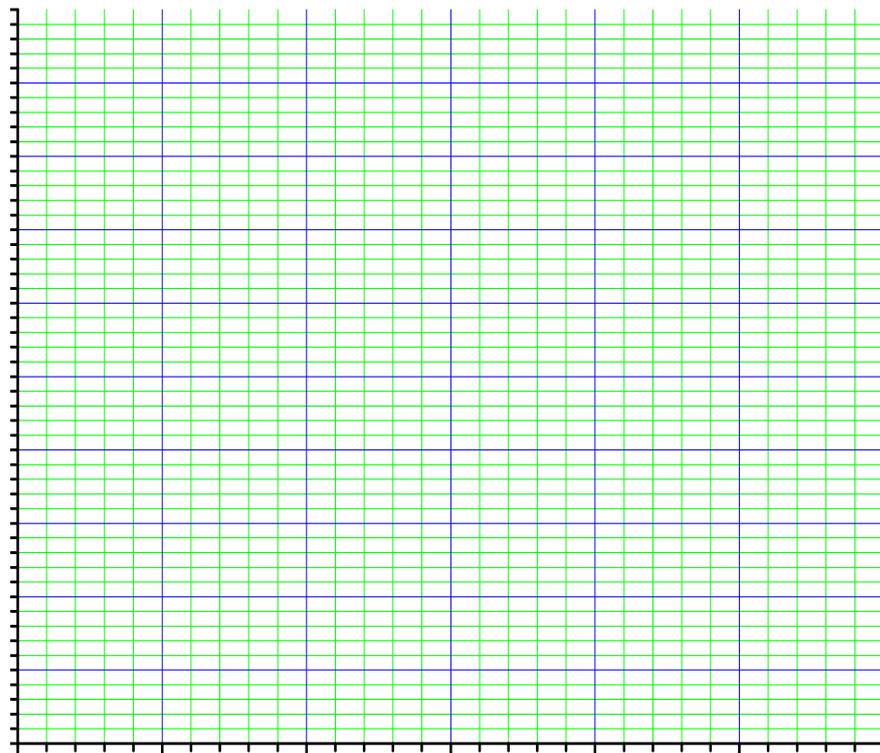
Nombre y apellidos del coordinador:

Nombre y apellidos de los otros miembros del equipo:

Grupo de laboratorio:

Fecha de realización de la práctica:

Curva de calibrado

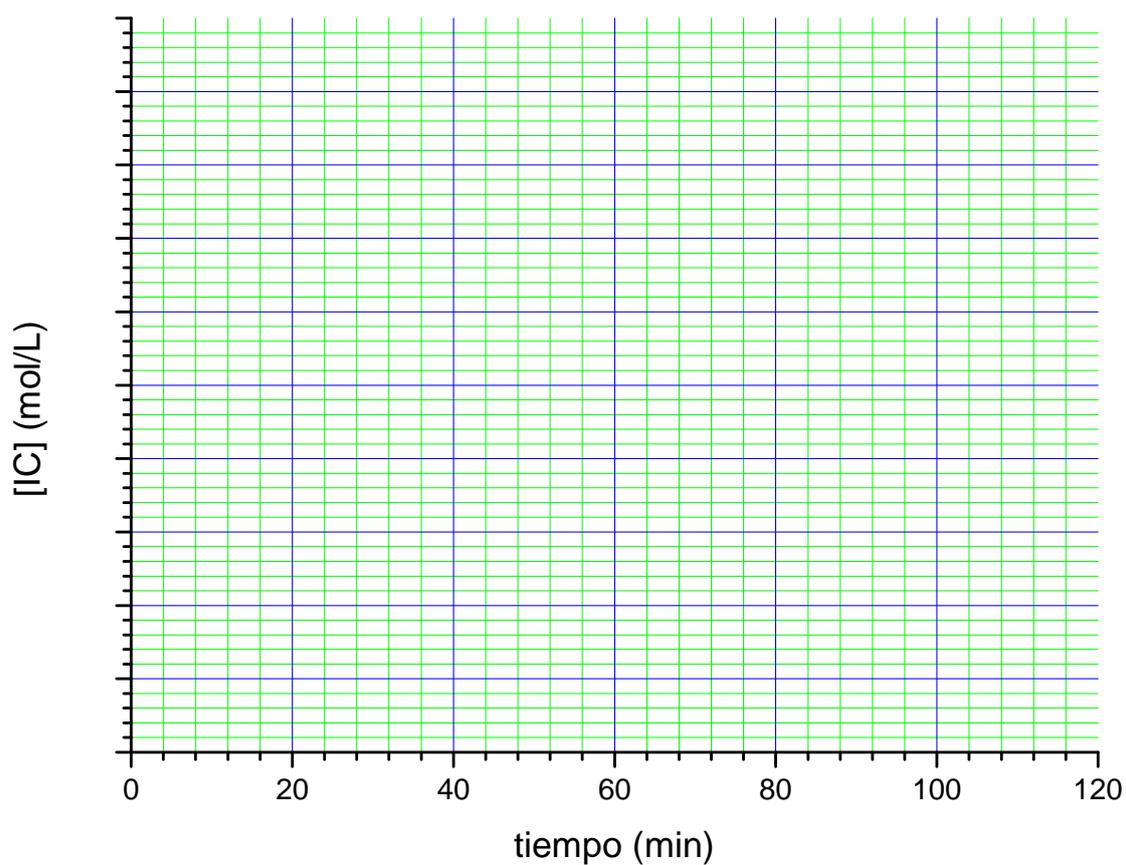


Coeficiente de extinción molar: $\epsilon =$

Determinar el rendimiento de la reacción de descomposición con el tiempo.

Tabla 1.- Evolución de la reacción de descomposición.

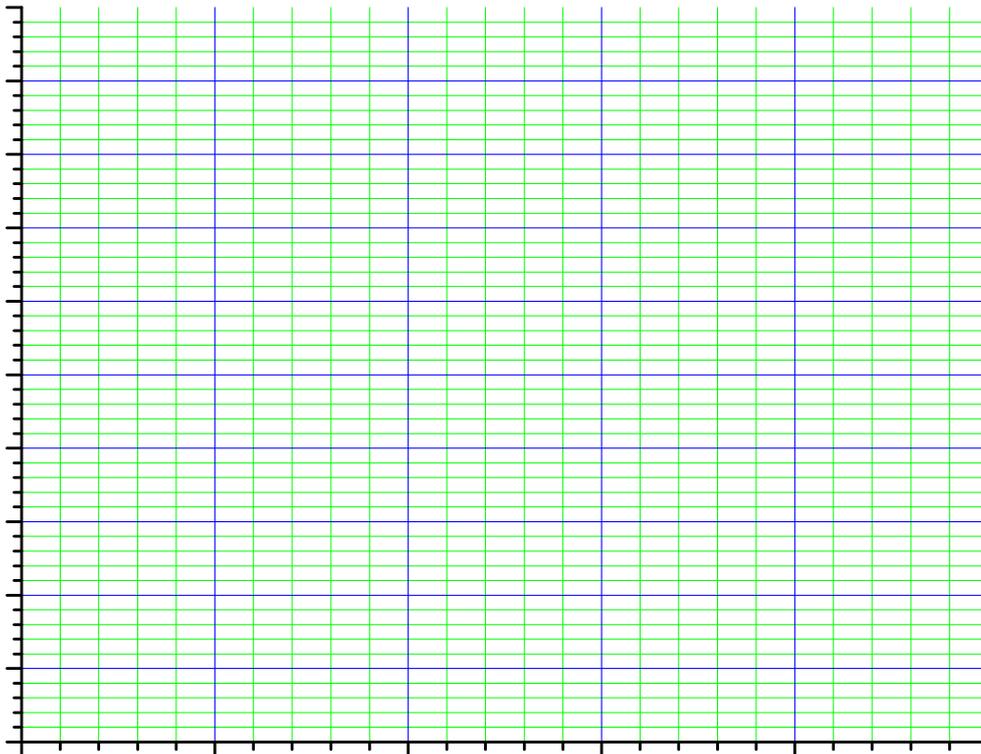
Tiempo (min)	0	5	10	20	30	40	50	60	70	80	90	100	110	120
Absorbancia ($\lambda=611\text{nm}$)														
[IC] (mol/L)														
Rend (%)														



Disminución de la absorbancia (a 611 nm) de la disolución de índigo carmín con el tiempo durante la reacción de fotodegradación.

Determinar la constante de velocidad de la reacción.

Tiempo (min)	[IC] (mol/L)	$\Delta[IC]$ (mol/L)	Δ tiempo (min)	$\ln(-\Delta[IC]/\Delta$ tiempo)	$\ln [IC]$
0					
5					
10					
20					
30					
40					
50					
60					
70					
80					
90					
100					
110					
120					



Determinar la constante de velocidad y el orden de reacción del proceso de fotodegradación.

.....

(Continuad en el anverso de esta hoja)