



Degradación fotocatalítica del colorante negro reactivo 5 (RB-5) empleando zeolitas naturales modificadas térmicamente

Sánchez Viveros José Manuel^{1*}, Espinoza Tapia Julio César², Colín Luna José Antonio², Zacahua Tlacuatl Gregorio³, Chávez Rivas Fernando¹, Hernández Pérez Isaías²

¹ESFM-IPN, Departamento de Física, Av. IPN S/N, Gustavo A. Madero, Ciudad de México, C.P. 07738. México.

²AM-Azcapotzalco, Departamento de Ciencias Básicas, Av. San Pablo No. 180, Azcapotzalco, Ciudad de México, C.P. 02200. México.

³ESIQIE - IPN, Laboratorio de Posgrado, Av. IPN S/N, Gustavo A. Madero, Ciudad de México, C.P. 07738. México.

*Autor para correspondencia: sac_viveros@yahoo.com.mx

Recibido:

5/Junio/2016

Aceptado:

8/Julio/2016

Palabras clave

Zeolita,
Fotocatalizador,
Colorante negro reactivo 5

Keywords

Zeolite,
Photocatalyst,
Reactive black 5 dye

RESUMEN

En el presente trabajo se analizaron muestras minerales de zeolitas, en forma de polvos y sometidas a tratamiento térmico de 250, 350 y 500 °C, respectivamente, las cuales son de interés particular debido a sus propiedades catalíticas. El proceso de tratamiento consiste en molienda mecánica de las muestras sólidas, proceso que se realizó durante 3 horas, posteriormente la calcinación de la muestra se efectuó en 4 horas. La caracterización estructural de los materiales se llevó a cabo por DRX, mientras que la morfología se determinó con SEM y se calculó el ancho de banda prohibida de los materiales empleando RD-UV-Vis y la transformada de Kubelka-Munk. La reacción de fotodegradación de un compuesto textil llamado, colorante reactivo 5 (RB-5) se llevó a cabo en un reactor intermitente con una lámpara de luz blanca de $\lambda = 570$ nm, a presión y temperatura ambiente; la cinética de degradación se monitoreó en la banda de absorción ($\lambda = 595$ y 310 nm) con espectroscopia UV-Vis.

ABSTRACT

In the this work mineral zeolitic samples was analyzed, in powder form and heat treated 250, 350 and 500 ° C, respectively, which are of particular interest due to their catalytic properties. The treatment process consists of mechanical grinding of solid samples, process conducted for 3 hours, subsequently calcining the sample for 4 hours. The structural characterization of the materials was carried out by XRD, while morphology was determined by SEM and width bandgap materials by using RD-UV-Vis and Kubelka-Munk transform. Photo-degradation reaction of textile compound called, reactive black 5 dye (RB-5) was carried out in a batch reactor with a white light lamp of $\lambda = 570$ nm, ambient temperature and pressure; the kinetics of degradation reaction was monitored by checking the variation on absorption band ($\lambda = 595$ and 310 nm) with UV -Vis spectroscopy.

Introducción

Las zeolitas son un grupo de materiales tectosilicatos (silicatos tridimensionales), que están constituidos por redes de tetraedros de SiO₄ y AlO₄, enlazados entre sí por los átomos de oxígeno presentes en los vértices. En estos materiales la red tetraédrica genera la formación de cavidades intercrystalinas, las cuales son del tamaño suficiente como para alojar cationes, que compensan el exceso de carga negativa de la red (generado por los átomos de aluminio en coordinación tetraédrica incorporados a la estructura) (Elaiopoulos et al., 2010).

Los materiales zeolíticos contienen óxidos metálicos, que presentan una fuerte acidez superficial, por la presencia de sitios ácidos, que es debido al alto contenido de átomos de aluminio en la estructura. La acidez superficial en un sólido es una propiedad que permite la liberación o donación de un protón (ácido de Brönsted), o también se puede presentar una recepción de electrones (ácido de Lewis); que son de gran utilidad en un gran número de reacciones de la industria química. Los sitios ácidos presentes en las zeolitas naturales, permiten que estos materiales sean considerados como catalizadores, para su uso en diferentes reacciones químicas (Niwa et al., 2010).

La densidad estructural de los materiales zeolíticos se define como el número de tetraedros por 1 Å³, y solo se consideran de "tipo zeolítico" todas aquellas estructuras que tienen una densidad menor a 21. En las estructuras con menor densidad, alrededor del 45 % del volumen total del cristal está compuesto por moléculas de agua; la cual forma cationes que se adhieren a la superficie, y pueden ser expulsados si se le proporciona calor al material (Balkus et al., 1995). Estos minerales se representan con esta fórmula: M_{x/n}Al_xSi_yO_{2(x+y)}W H₂O; que fue propuesta por Smith, donde M representa un catión metálico de valencia n (Na, Ca, K, Mg, etc.), "x" es el número de átomos de aluminio, "y" corresponde a los átomos de silicio, finalmente "w" se asigna al número de moléculas de agua, el cual es variable, dependiendo del tipo de zeolita (Bosch y Schifter, 1997).

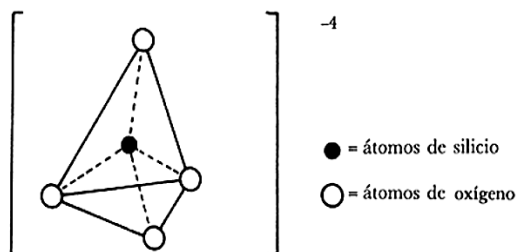


Figura 1. Unidad básica estructural de un tetraedro de silicio.

Las redes tetraédricas que tienen las zeolitas es específica para cada material, por tal razón se identifican configuraciones en común que permiten agrupar las estructuras en ciertas familias. La unidad básica primaria de las zeolitas para construir una estructura es el TO₄ (en donde T = Si, Al, P, por lo general); la unión de pequeños tetraedros genera unidades secundarias de construcción, que son anillos formados por cuatro o seis tetraedros, anillos dobles o estructuras poliédricas. La tercera ramificación se produce debido a las diferentes maneras en las cuales las unidades secundarias se enlazan entre sí para finalmente construir las diversas estructuras zeolíticas (García y Pérez, 2002).

En la Figura 2 siguiente se muestra el esquema de los pasos anteriormente mencionados para formación de estructuras de materiales zeolíticos basados en tetraedros tipo TO₄.

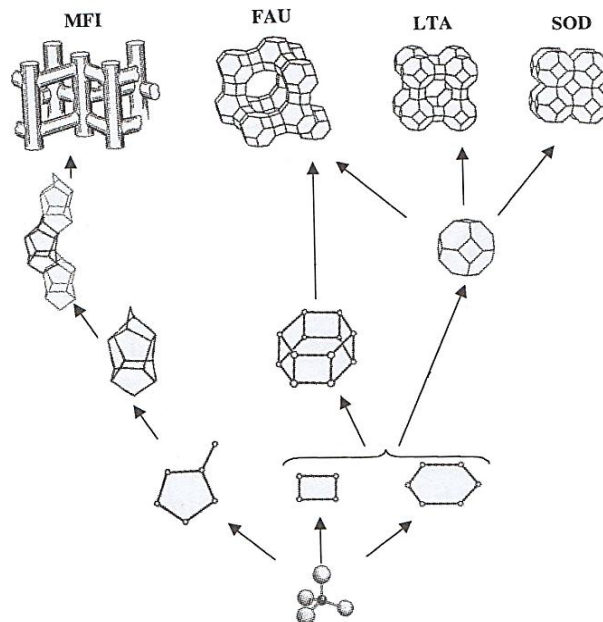


Figura 2. Construcción de las diferentes redes zeolíticas partiendo del TO₄ (García y Pérez, 2002).

La industria textil genera una gran cantidad de desechos contaminantes para el medio ambiente y una elevada toxicidad para los seres vivos, los cuales son descargados a diferentes cuerpos de agua (ríos, lagos, mares y océanos). Dentro de los contaminantes emitidos por la industria textil, que presentan un gran impacto en el ecosistema, se encuentran principalmente los colorantes azoicos, que además de proporcionar color a las telas, debido a sus propiedades físicas y químicas, presentan estructuras complejas de elevada estabilidad

fotoquímica, química y biológica; esto representa un grave problema de contaminación que no puede ser resuelto mediante los procesos convencionales de tratamiento de aguas (Prihod'ko y Soboleva, 2013). Hoy en día, este tipo de procesos son ineficientes para la eliminación de colorantes azoicos, esto es, porque generan otro tipo de contaminantes o pseudoproductos (por ejemplo: las aminas cíclicas); los cuales, poseen una gran toxicidad para los seres vivos, y en algunos casos, pueden llegar a ser cancerígena (Sakkas et al., 2010).

El colorante Negro Reactivo No. 5 o RB-5 es un ejemplo característico de este tipo de contaminantes, debido a que se caracteriza por tener dos grupos azo (-N=N-) y dos grupos vinilsulfona (R-SO₂-Ar), en su molécula presenta una elevada resistencia y estabilidad química. De acuerdo a la literatura, esta molécula, es compleja y, por lo tanto, difícil de descomponer por procesos fisico-químicos, por lo que su eliminación representa un reto desde el punto de vista científico y tecnológico. La Figura 3 muestra la estructura química del colorante RB-5 (Lucas, 2006).

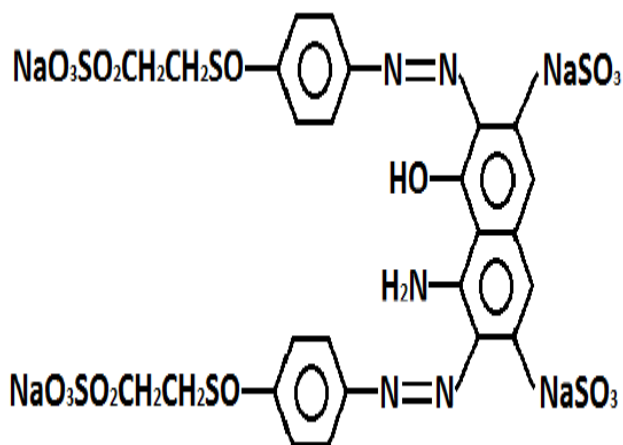


Figura 3. Molécula orgánica del colorante reactivo Black 5.

Existen diferentes tecnologías emergentes, que han sido probadas, para tratar de resolver el problema de la contaminación de colorantes orgánicos en agua; entre ellos se encuentran los procesos de oxidación avanzada, en particular, la fotocatalisis heterogénea, es un proceso que emplea materiales tipo semiconductores, particularmente TiO₂, que han demostrado ser una de las alternativas más viables, para eliminar diversos contaminantes orgánicos (Natarajan et al., 2011).

La fotocatalisis es una reacción catalítica, que involucra la absorción de luz (fotones) por parte de un catalizador (sustrato); ambos son necesarios, para llevar a cabo o acelerar una reacción química. La etapa inicial consiste

en generar un par electrón-hueco (pueden ser varios pares) en las partículas del material (Tayade et al., 2011). Estas especies, sirven como agentes para producir y acelerar, reacciones de óxido-reducción de compuestos orgánicos e inorgánicos.

Es de vital importancia, encontrar una alternativa sustentable, para remediar la contaminación por parte de la industria textil. En este trabajo se presentan los resultados de materiales zeolíticos, que se sometieron a un tratamiento térmico y una molienda mecánica, con el propósito de degradar y decolorar, un colorante orgánico del tipo azoico, con alto peso molecular, y resistencia química; el cual puede ser sumamente tóxico para el medio ambiente, en especial, los cuerpos receptores de agua.

Metodología

Molienda mecánica y tratamiento térmico

La zeolita se extrajo de un depósito sedimentario en el poblado de Etna, Oaxaca; su forma física es una toba, o en otras palabras, una roca muy porosa y ligera, de color verdusco claro (verde pastel) con pequeños puntos negros y verdes más intensos (verde bosque), de geometría no uniforme. En un principio, se somete a un proceso de molienda mecánica, empleando molino de bolas, por 3 horas.

Estos materiales, fueron sometidos a un proceso de calcinación durante 4 horas, las temperaturas que se establecieron fueron de 250, 350 y 500 °C (y se nombraron ZNM250, ZNM350 y ZNM500). La temperatura se mantuvo estable, mediante rampas de calibración de temperatura. El equipo empleado fue una mufla marca Thermolyne Sybron.



Figura 4. Tratamientos físicos aplicados a la zeolita natural.

Caracterización

Los análisis de DRX de las muestras se llevaron a cabo en un difractómetro de polvos Rigaku modelo Miniflex 600, con un monocromador de grafito y empleando radiación tipo CuK_α ($\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$), el potencial eléctrico (V) fue de 40 kV y la intensidad de corriente (I) de 15 mA; el tamaño de paso fue de 0.001° con una velocidad de barrido de $2^\circ/\text{min}$, en un intervalo de la posición angular de $5^\circ - 70^\circ$; con el tamaño de paso se obtiene una buena resolución el patrón de difracción de rayos X.

La microscopia SEM (Scanning Electron Microscopy, por sus siglas en inglés), se controlaron estas condiciones en el laboratorio: microscopio de electrones QUANTA 3D FEG (FOCUSED ION BEAM), usando un bombardeo de electrones con 15 kV, 16 nA, con un vacío de 100 mbar, las magnificaciones de las imágenes, abarcaron los rangos de 1000x hasta los 50000x.

La RD-UV-Vis se realizó en un portamuestra de cuarzo en un espectrofotómetro de UV-Vis marca Varian modelo Cary I, con esfera de integración para sólidos, se utilizó como blanco de referencia una muestra de MgO . Los espectros obtenidos, fueron analizados con la ecuación de la transformada de Kubelka-Munk, para la determinación del ancho de banda prohibida (Bandgap E_g).

Evaluación Fotocatalítica

La evaluación fotocatalítica, de la disolución del RB-5 con los materiales zeolíticos tratados térmicamente, se llevó a cabo en un reactor por lotes, con volumen de 250 ml con una concentración de 100 ppm, se manejó un pH = 2.5, el cual se obtuvo con una disolución de HCl, se utilizó una lámpara de luz blanca de $\lambda = 570 \text{ nm}$ con 13 watts; y finalmente se adicionaron 0.5 mL de H_2O_2 y 50 mg de catalizador. Las reacciones se realizaron con agitación constante, a temperatura de 293 K y presión ambiente; la concentración del colorante en la disolución con respecto al tiempo, se monitoreó a través de espectroscopia UV-Vis. Los espectros se obtuvieron mediante un espectrofotómetro Varian modelo Cary I con $v = 600 \text{ nm}/\text{min}$ de velocidad de barrido; en un intervalo de longitud de onda de $\lambda = 190 - 900 \text{ nm}$. La reacción química de la degradación del colorante, se llevó a cabo por 200 min, para todas las diferentes corridas, con toma de muestra cada lapso de 20 min. Las bandas de absorción de interés, de la molécula del RB-5 se encuentran, en 595 y 310 nm, respectivamente. La Figura 5 muestra un esquema del sistema de reacción empleado durante este proceso fotocatalítico.

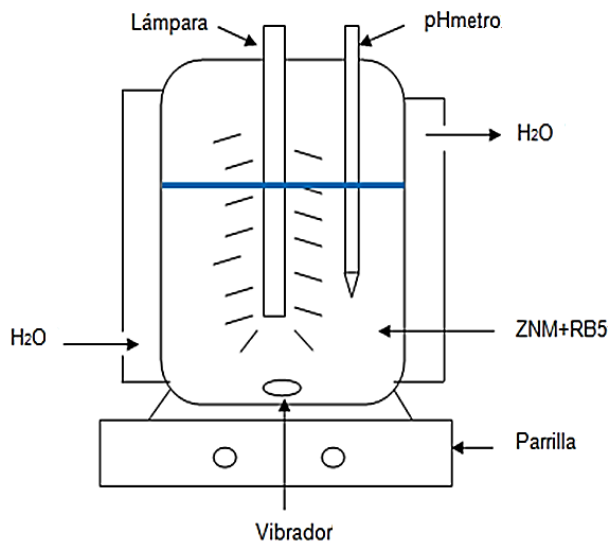


Figura 5. Esquema del sistema de reacción empleado

Resultados y discusión

El difractograma experimental obtenido por DRX se muestra en la Figura 6, del cual se aprecian diversos elementos, entre ellos la estructura cristalina (correspondiente a los picos afilados y anchos) y, además la presencia de una fase amorfa (fondo o background del patrón), debido a que la muestra está constituida de SiO_2 (vidrio), el cual es un constituyente, que no tiene un ordenamiento periódico de sus átomos, por esa razón, no cumple la condición de Bragg para difractar y, entonces se forma un fondo no uniforme.

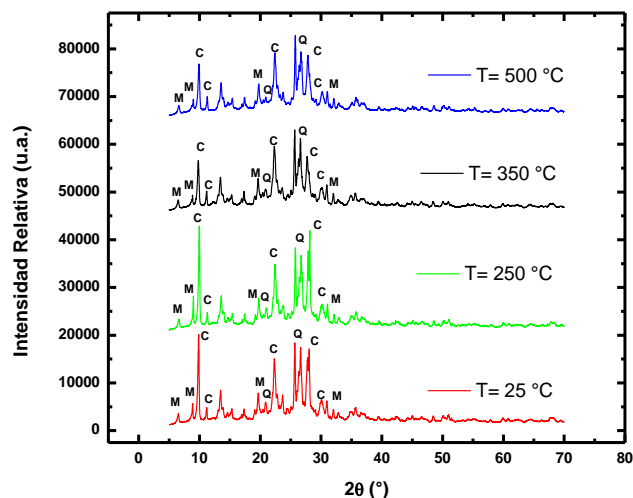


Figura 6. Difractogramas de DRX de las muestras zeolíticas, donde C = clinoptilolita, M = mordenita y Q = α -cuarzo.

Al aplicar un análisis cualitativo de fases, usando el método de Hanawalt, que consiste en buscar las tarjetas de cada sustancia en una base de datos de difracción, se encontraron fases zeolíticas correspondientes a clinoptilolita y mordenita, principalmente, además se hallaron fases no zeolíticas como el α -cuarzo.

Se sabe que las zeolitas naturales de la región de Oaxaca, contienen diferentes fases mineralógicas (de acuerdo a Database of Zeolite Structures IZA - SC), tales como: erionita, heulandita, feldespatos, óxidos de hierro, etc., pero la fase clinoptilolita y mordenita son las mayoritarias en composición. Por medio de esta técnica, no se lograron determinar señales relacionadas con el óxido de hierro, debido a que su contenido se encuentra por debajo del límite de detección de DRX.

La determinación del tamaño de cristalita, asociada a cada fase se presenta en la Tabla 1, se observa el efecto que ejerce la temperatura sobre la estructura del mineral, como en el cambio constante del diámetro promedio de la cristalita (formalmente llamado dominio coherente de difracción), que en otras palabras, es la distribución de volumen del valor medio de las columnas (señales tratadas). En las muestras se observa que; el tamaño de la columna disminuye en función del tratamiento térmico. El tamaño de la clinoptilolita es mayor con respecto a las otras dos fases presentes, la tendencia se representa de la siguiente manera:

$$D_{\text{clinoptilolita}} > D_{\text{mordenita}} > D_{\alpha\text{-cuarzo}}$$

Tabla 1. Determinación del tamaño promedio de cristalita usando el método Debye - Scherrer.

Muestra	D (nm) clinoptilolita	D (nm) mordenita	D (nm) α -cuarzo
ZNM25	48.37	42.61	45.14
ZNM250	47.35	43.78	45.15
ZNM350	46.93	42.83	44.56
ZNM500	46.05	42.55	43.48

La determinación del tamaño de cristalita fue aproximada, empleando el método de Debye-Scherrer (analítico), se deja claro que no se tomó en cuenta el factor estructural, la función instrumental, y se utilizó una geometría esférica, para todas las cristalitas presentes, por lo que en base a las consideraciones anteriores; la expresión utilizada fue la siguiente.

$$D = \frac{0.89\lambda}{\beta \cos \theta}$$

Las micrografías de SEM, con una amplificación específica de 1000x (ver Figura 7), muestran una distribución no uniforme en el tamaño de partícula; la cual puede ser ordenada en 4 tipos; pequeña ($< 1 \mu\text{m}$), mediana ($1 - 5 \mu\text{m}$), grande ($6 - 10 \mu\text{m}$) y extra-grande ($> 10 \mu\text{m}$). Para la muestra no calcinada (ver Figura 7A) se tienen tamaños del orden pequeño y mediano, la mayoría cae en el primer rango; para ZNM250 y ZNM350 (ver Figura 7B y 7C) las partículas tienen el orden de medianos en su mayoría, y algunos grandes; para el caso de ZNM500 (ver Figura 7D), la tendencia del tamaño se inclina hacia los grandes y extra-grandes; el crecimiento aparente es debido, a la aglomeración de partículas pequeñas o medianas (cúmulos), para formar tamaños mayores. Es decir, que el crecimiento de partículas es proporcional al calor suministrado, entre mayor sea éste, el tamaño aumentara en gran manera.

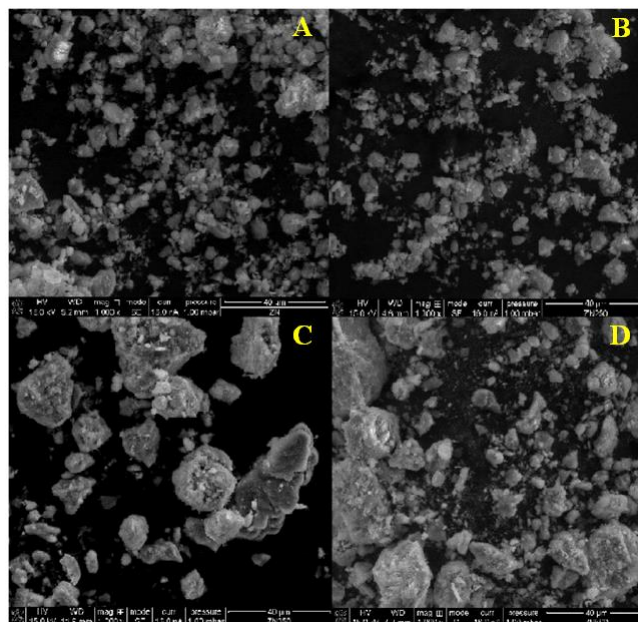


Figura 7. Micrografías de SEM de las zeolitas: A) ZNM25, B) ZNM250, C) ZNM350 y D) ZNM500.

A estos materiales se les realizó RD-UV-Vis, resultados a los cuales, se les aplicó la ecuación de la transformada de Kubelka-Munk en una transición indirecta, con el objetivo de determinar su bandgap, los resultados se observan en la Figura 8. Con base en los mismos, se observa que el tratamiento térmico aplicado a las muestras zeolíticas, afecta de manera leve el valor del bandgap (brecha energética); para ZNM500 se tiene un valor de 2.4 eV, mientras que para ZNM25, ZNM250 y ZNM500 el valor es aproximadamente de 2.6 eV. El

hecho de tener un valor bajo en el bandgap es positivo, debido a que la energía empleada para generar el par electrón-hueco, será de una longitud de onda mayor (en el rango del espectro visible), es decir, se necesitará menor energía para realizar la reacción química.

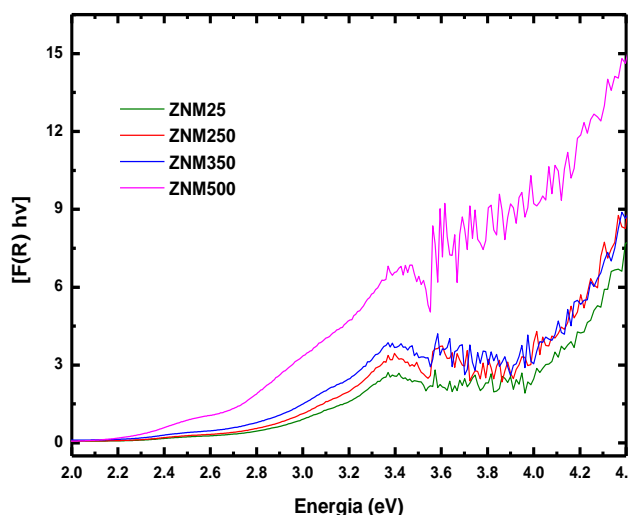


Figura 8. Curva de RD-UV-Vis con transformada de K-M en transición indirecta de los diferentes materiales.

Las bandas de absorción en 310 y 595 nm, respectivamente (Damodar et al., 2010), en espectroscopia UV-Vis, conforman la huella digital de la molécula RB-5 (ver Figura 9). Utilizando la ley de Lambert-Beer, a diferentes concentraciones permitió la construcción de una curva de calibración.

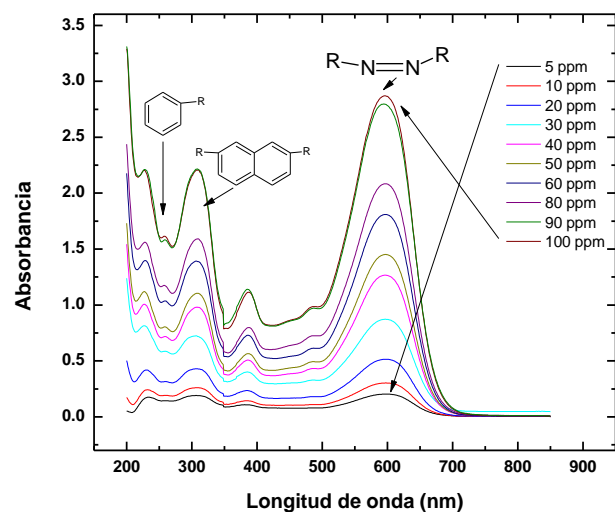


Figura 9. Curva de calibración del RB5.

Se identificaron 3 señales características del colorante, la primera se ubica en 595 nm en la región visible y, corresponde a los enlaces azo (enlace doble del nitrógeno), después en 310 nm, en la región

Ultravioleta, donde se encuentran los grupos nafténicos (estructuras cíclicas saturadas), finalmente, en 254 nm la banda es asignada a los grupos fenilos (derivados del benceno).

La reacción de decoloración del RB-5 (ver Figura 10), fue monitoreada en la banda de absorción en 595 nm, en donde el eje y representa la disminución de la concentración (C/C_0), donde C_0 es la concentración inicial del colorante (corresponde al punto máximo en 595 nm), y C es el valor de la concentración en un momento determinado ($t = 20, 40, 60, 200$ min, respectivamente); mientras el eje x, se asocia al tiempo durante el cual se llevó la reacción.

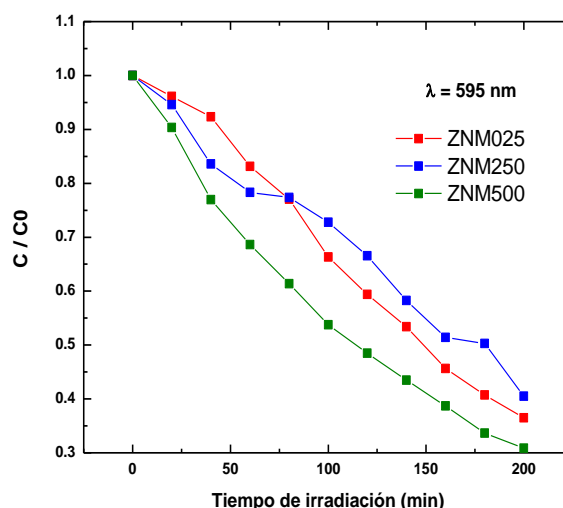


Figura 10. Curva de decoloración del azo-compuesto en la banda de absorción de 595 nm, como función del tiempo.

De estos resultados, uno puede observar que la reacción química, para decolorar la molécula orgánica RB-5 es más eficiente utilizando la zeolita ZNM500, con respecto a las zeolitas ZNM350, ZNM250 y ZNM25; porque se obtiene una concentración final (a $t = 200$ min) del colorante del 30 % (menor a comparación de las 3 muestras restantes). De manera presencial, se percibe la disminución en el color del compuesto orgánico (de un color negro oscuro hacia un amarillo claro), lo que demuestra que la reacción es factible y cuantitativamente es viable. El uso de zeolitas modificadas térmicamente, en presencia de luz y radicales $^{\circ}\text{OH}$, propicia la aceleración de la reacción de oxidación del colorante reactivo negro No. 5.

Esto indica que, la temperatura afecta positivamente los sitios activos (responsables de la actividad catalítica) de las zeolitas, y esto permite mejorar las propiedades estructurales y morfológicas, y de esa manera incrementar la velocidad de reacción de oxidación del RB-5.



Conclusiones

En base a los resultados se comprueba que, el calor suministrado a la muestra ZNM25 (a diferentes temperaturas $T = 250, 350$ y 500°C), genera fenómenos interesantes como: i) la disminución en el volumen de la celda por el desprendimiento de agua o de moléculas orgánicas, ii) variación del tamaño de cristalita y iii) aumento del tamaño y forma de las partículas por la aglomeración de unidades más pequeñas.

Con la técnica de difracción de Rayos X se caracterizó estructuralmente el conjunto de muestras: ZNM25, ZNM250, ZNM350 y ZNM500, donde se identificaron las fases zeolíticas, clinoptilolita y mordenita; así como la fase no zeolítica, α -cuarzo, además se determinaron los diámetros promedios de las cristalitas, correspondientes a esas fases mineralógicas.

Se determinó el tamaño de partícula de las zeolitas naturales modificadas térmicamente, con microscopía SEM, además se confirmó, que existe una aglomeración de partículas de menor tamaño, y el resultado fue el incremento del tamaño.

El tratamiento térmico de las muestras zeolíticas, mejora sus propiedades catalíticas, debido al incremento del número de sitios activos y, la desorción de moléculas de agua y gases, que se encuentran adsorbidos en la superficie, y son responsables de inhibir la actividad catalítica del material; debido a eso ocurre un incremento en la degradación del contaminante orgánico. La muestra que coadyuvo, a degradar más rápido el colorante reactivo negro 5, fue la ZNM500, obteniendo casi un 70% de conversión; finalmente, con la aplicación de este proceso de oxidación, se evitó la formación de aminas tóxicas, indicando así, que es una tecnología limpia.

Agradecimientos

José Manuel Sánchez Viveros agradece por la beca COFAA-IPN y BEIFI-01-2016119 recibida para el desarrollo de este proyecto.

Referencias

Balkuls K. J. Jr, Gabrielov A. G. and Sandler N. (1995). Molecular Sieve Synthesis using Metallocenes as Structure Directing Agents. *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* 368: 359.

Bosch Pedro y Schifter Isaac (1997). La Zeolita Una piedra que hierve, Colección *La Ciencia para Todos 55 Fondo de Cultura Económica. Mexico.*

Elaipoulos K., Grigoropoulou E., Salmas K. (2010). Prediction of adsorption isotherms of volatile organic compounds vapor on mesoporous materials through the CPS Model. *Proceedings of the 19th International Congress of Chemical and Process Engineering; Prague, Czech Republic; Aug 28 – Sept 1.*

García Martínez J., y Pérez Pariente J. (2002). Materiales Zeolíticos: Síntesis, Propiedades y Aplicaciones. 1ª Ed. *Publicaciones de la Universidad de Alicante, España*, p. 14–24.

Lucas Marco S. (2006). "Degradation of the azo dye Reactive Black 5 by Fenton and photo-Fenton oxidation", *J. Dyes and Pigments*, Vol. 71, p. 236–244.

Natarajan K., Natarajan, T.S., Bajaj H.C., Tayade R.J. (2011). Photocatalytic reactor based on UV-LED/TiO₂ coated quartz tube for degradation of dyes. *Chemical Engineering Journal*, 178, 40–49.

Niwa M., Katada N., Okumura K. (2010) Characterization and Design of Zeolite Catalysts. 1ª Ed. *Springer Series in MATERIALS SCIENCE, Japan*, p. 1–8.

Prihod'ko R.V., Soboleva N.M., (2013) Photocatalysis: Oxidative Processes in Water Treatment. *Journal of Chemistry*, 2013 p. 8.

Sakkas V. A., Islam M. A., Stalikas C., Albanis T.A., (2010) Photocatalytic degradation using design of experiments A review and example of the Congo red degradation, *J. of Hazardous Mater.*, Vol. 175, p. 33–44.

Tayade R.J., Bajaj H.C., Jasra R.V. (2011). Photocatalytic removal of organic contaminants from water exploiting tuned bandgap photocatalysts, *Desalination*, 275, 160–165.

Damodar Rahul and You Sheng-Jie, (2011) Performance of an integrated membrane photocatalytic reactor for the removal of Reactive Black 5, *Separation and Purification Technology*, 71, 44 – 49.