

Miguel Ángel Gutiérrez Díaz, Jaime Jiménez Becerril, Irma García Sosa, Miguel Ángel Valenzuela
Degradación fotocatalítica de fluoresceína sódica con óxido de titanio
Ciencia Ergo Sum, vol. 10, núm. 1, marzo, 2003
Universidad Autónoma del Estado de México
México

Disponible en: <http://www.redalyc.org/articulo.oa?id=10410109>



Ciencia Ergo Sum,
ISSN (Versión impresa): 1405-0269
ciencia.ergosum@yahoo.com.mx
Universidad Autónoma del Estado de México
México

Degradación fotocatalítica de fluoresceína sódica con óxido de titanio

Miguel Ángel Gutiérrez Díaz*, Jaime Jiménez Becerril*,
Irma García-Sosa* y Miguel Ángel Valenzuela Zapata**

Recepción: junio 10 de 2002

Aceptación: septiembre 26 de 2002

* Departamento de Química. Instituto Nacional
de Investigaciones Nucleares. A.P. 18-1027,
México, D.F.

Correo electrónico: jjb@nuclear.inin.mx e
igs@nuclear.inin.mx

** Laboratorio de Catálisis y Materiales. ESQIE-
Instituto Politécnico Nacional. Zacatenco, 07738,
México, D.F.

Correo electrónico: mavalenz@ipn.mx

Resumen. La degradación fotocatalítica heterogénea de compuestos orgánicos tóxicos se ha estudiado intensamente como un tratamiento alternativo de aguas residuales, subterráneas y potable. En este trabajo se presenta un experimento sencillo de fotocatalisis que ilustra el proceso. La experimentación consiste en preparar diferentes concentraciones de un compuesto orgánico a degradar, en este caso sal sódica de fluoresceína. A estas soluciones se les adicionó óxido de titanio y se irradiaron con luz UV de 354 nm, en agitación continua y burbujeo de aire. La reacción se llevó a cabo en un cuarto oscuro y a temperatura ambiente. Se tomaron alícuotas para medir la cantidad de compuesto orgánico remanente en la solución por espectrometría de UV-vis. Los resultados obtenidos se graficaron para observar la cantidad de compuesto degradado.

Palabras clave: fotocatalisis, fluoresceína, óxido de titanio.

Photocatalytic Degradation of Sodium Fluorescein Using Titanium Oxide

Abstract. Heterogeneous photocatalytic degradation of toxic organics compounds has been intensively studied as an alternative treatment for wastewater, groundwater and drinking water. This work presents a simple experiment that illustrates the photocatalytic process. The experiment entailed preparing solutions of several concentrations of an organic compound to degrade, in this case sodium fluorescein. Aliquots of solution were taken and mixed with titanium oxide and irradiated with UV light of 354 nm, during continuous stirring and air bubbling. The reaction was carried out in a dark room and at room temperature. Some aliquots were taken to measure, by UV-vis spectrometry, the amount of sodium fluorescein remanent in the solution. The results obtained were analyzed as the photocatalytic degradation of fluorescein and the amount degraded was calculated.

Key words: photocatalytic, fluorescein, titanium oxide.

Introducción

Fotocatalisis

La eliminación de compuestos químicos tóxicos en las aguas de desecho es uno de los retos más importantes en el control de la contaminación ambiental. La mayor parte de los contaminantes provienen de la industria (refinación del petróleo, textiles, cementos, etc.), pero también del hogar (plaguicidas, detergentes, fertilizantes, etc.). Por tal motivo,

el estudio de nuevos procesos de oxidación para la destrucción de estos compuestos es de interés mundial.

Una de las investigaciones más relevantes es el de la aplicación de la energía solar en la fotodegradación de compuestos orgánicos. Se trata de la fotocatalisis, un proceso catalítico promovido por energía luminosa, con una longitud de onda que es capaz de excitar a un semiconductor (catalizador), generalmente un óxido metálico, al grado de hacer que se comporte como un material conductor en la

superficie o región interfacial entre el sólido y la solución, en el cual se desarrollarán reacciones de óxido-reducción. La generación de radicales libres muy reactivos es una de las explicaciones que justifican el proceso redox que da como resultado la mineralización completa del reactivo orgánico en cuestión; esto es, la conversión de compuestos orgánicos a CO_2 , H_2O , NO_3^- , iones haluros, fosfatos, etc. (Hoffmann *et al.*, 1995; Fox y Dulay, 1993).

Existen diversos materiales con propiedades idóneas para actuar como catalizadores; por ejemplo: elementales (Si, Ge), compuestos (SiC, GaN, ZnS, CdS, PbS; TiO_2 , WO_3 , óxidos de hierro) y aleaciones, entre muchas más (Pierret, 1994). Los fotocatalizadores más investigados hasta el momento son los óxidos metálicos semiconductores y, particularmente, el TiO_2 , que presenta una banda prohibida (*bandgap*) de 3.2 eV, la que se excita con radiación electromagnética (luz) correspondiente a la región UV. El dióxido de titanio anatasa producido por Degussa bajo el nombre comercial de P25 es el catalizador más utilizado, pues hasta ahora ha demostrado una mayor fotoactividad (Blake, 1999).

Las características generales de un buen catalizador son: una elevada superficie específica, una distribución de partícula uniforme, forma esférica de las partículas y ausencia de porosidad interna, económicamente accesible, elevada estabilidad química, no tóxico y que se prepare a partir de materias primas baratas (Blanco *et al.*, 2001).

Uso de la fotocatalisis para degradar compuestos orgánicos

Existe un gran interés en el uso de métodos no convencionales que destruyan compuestos orgánicos potencialmente tóxicos presentes en el agua. La fotocatalisis heterogénea ha recibido una creciente atención debido a que es un proceso útil en la descontaminación del agua y además sus costos son bajos, ya que permite usar la luz solar como fuente de radiación y un catalizador modificado de TiO_2 (Serpone y Pelizzetti, 1989).

Se utilizó fluoresceína sódica (SF) como un compuesto modelo para la evaluación de la actividad fotocatalítica del óxido de titanio.

Se han realizado algunos experimentos que buscan ser económicos y demostrativos de la eliminación de compuestos contaminantes en aguas (Bumpus *et al.*, 1999; Willet y Hites, 2000; Herrera-Melián *et al.*, 2001).

Nogueira y Jardim (1993) presentaron un experimento de fotodegradación del azul de metileno usando luz solar

en conjunto con TiO_2 , con la finalidad de que se utilice como una forma de divulgación de la fotocatalisis.

En el presente trabajo se utilizó

fluoresceína sódica (SF) como un compuesto modelo para la evaluación de la actividad fotocatalítica del óxido de titanio. A la fluoresceína también se le conoce como resorcinolf-taleína sódica, uranina, amarillo uranina. Su fórmula estructural se muestra en la figura 1.

La fluoresceína sódica es un polvo higroscópico de color naranja-rojizo. Al solubilizarlo en agua toma una coloración fluorescente verde-amarillo muy intensa, perceptible aun por debajo de 0.02 ppm cuando es iluminado con luz UV.

La coloración de la fluoresceína desaparece cuando la solución está en medio ácido y reaparece en medio neutro o alcalino. Tiene un coeficiente de absorción molar máximo en agua de 493.5 nm. Perteneció al grupo de los colorantes xantenos, que dan coloraciones muy brillantes del rango de verdes-amarillos a violetas oscuros y azules. La fluoresceína pertenece al grupo de los derivados hidroxilados; los grupos hidroxilo pueden formar fácilmente sales con metales alcalinos. La fluoresceína se utiliza en medicina (oftalmología), en el laboratorio químico como indicador y escasamente para entintar seda y lana con colores amarillos intensos (Budavari, 1998 y Kirk y Othmer, 1984).

1. Metodología

1.1. Preparación de soluciones

Se utilizaron soluciones acuosas de 2, 4 y 6 ppm de fluoresceína sódica, reactivo analítico marca Sigma.

1.2. Esquema del equipo de fotocatalisis

En la figura 2 se muestra el dispositivo montado para realizar los experimentos, el cual consistió de un equipo de agitación magnética sobre el que se colocó un vaso de precipitados con

la solución y el TiO_2 , al cual se le adicionaba oxígeno por medio de burbujeo de aire, y se irradiaba con luz UV de una lámpara de las llamadas de luz negra, con longitudes de onda de 320 a 380 nm con un pico en energía a 365 nm. La agitación magnética y la cantidad de oxígeno (aire) se mantuvieron constantes durante todos los experimentos.

Figura 1. Fórmula estructural de la fluoresceína sódica.

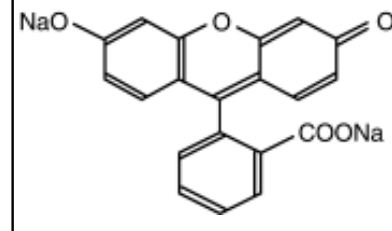


Figura 2. Representación gráfica del arreglo experimental de la evaluación fotocatalítica. A) equipo de burbujeo, B) lámpara de luz UV y C) agitador magnético.

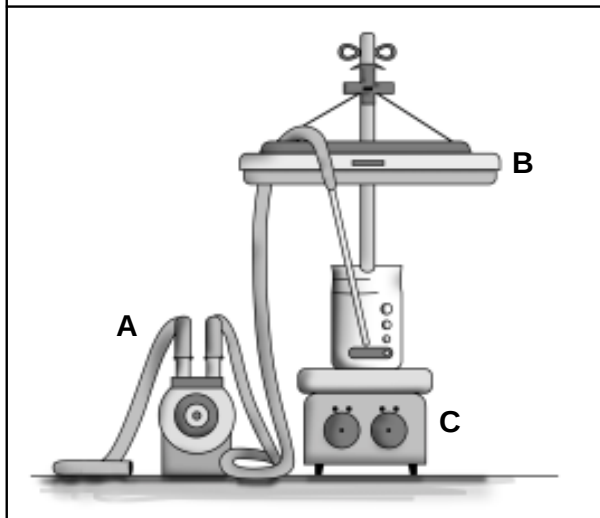
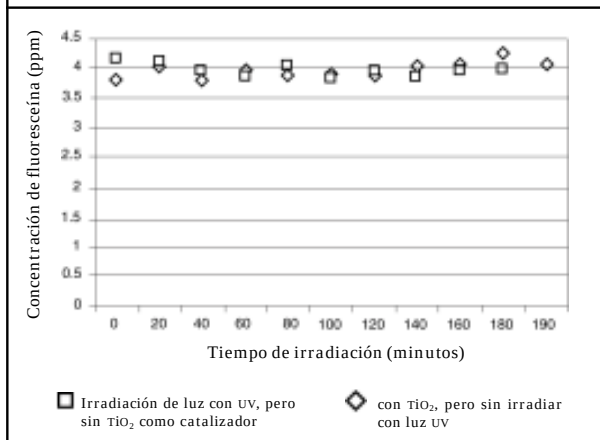


Figura 3. Resultados de los experimentos previos con una solución de 4 ppm de fluoresceína sódica.



1.3. Medición de fluoresceína por espectrometría UV-vis

Se utilizó un espectrómetro UV-vis Perkin-Elmer Lambda 10 para medir la concentración de la SF remanente de las muestras. Primero se determinó la banda de absorción de fluoresceína sódica, para lo cual se hizo un barrido de 600 a 200 nm. En éste se observan dos bandas intensas, una a 487.3 y otra a 232.3 nm.

Después se realizó una curva de calibración utilizando la absorción a 232 nm con soluciones de 0.4, 1, 2 y 4 ppm de SF. Posteriormente se midieron las concentraciones de los ensayos. Con los resultados obtenidos se trazaron gráficas de concentración de fluoresceína en la solución en función del tiempo de irradiación.

1.4. Experimentos de fotocátalisis

1.4.1. Experimentos previos

Se realizaron pruebas previas con la finalidad de conocer la estabilidad de la UV y comprobar con ello que su degradación era debido a la fotocátalisis. Las pruebas consistieron en:

- iluminar la solución con luz UV, dejar la agitación continua y burbujeo de aire pero sin agregar el TiO₂, y
- agregar el TiO₂, con burbujeo de aire y agitación, pero sin irradiación luminosa de la solución.

Estas pruebas se realizaron en un cuarto oscuro, a temperatura ambiente y con una concentración de 4 ppm de SF.

1.4.2. Experimentos variando la relación catalizador/solución

Esto se hizo con la finalidad de conocer si era posible degradar el material orgánico utilizando la menor cantidad de TiO₂. Para ello, después de conocer la estabilidad de la SF, se realizaron pruebas donde se varió la cantidad de TiO₂ de 10, 20 y 40 mg por 60 mL de solución, que equivalen a 0.17, 0.33 y 0.67 g/L de relación semiconductor/solución. Estas pruebas se realizaron bajo las siguientes condiciones: temperatura ambiente, en un cuarto cerrado, con agitación continua, con luz UV de 365 nm y burbujeo de aire.

1.4.3. Experimentos a diferentes concentraciones de compuesto orgánico

Se tomaron 60 mL de las soluciones de 2, 4 y 6 ppm de SF y se les adicionaron 20 mg de óxido de titanio Degussa P25 a cada una (relación de 0.33 g/L). En otros experimentos se utilizó más solución pero manteniéndose siempre la misma relación de semiconductor/solución. Cada suspensión se mantuvo en agitación continua y con burbujeo de aire. Se tomaron alícuotas de 5 mL a intervalos de 20 minutos durante 4 horas. Cada alícuota se filtró con una membrana Millipore de 0.45 m antes de efectuar los análisis de fluoresceína sódica remanente en las alícuotas.

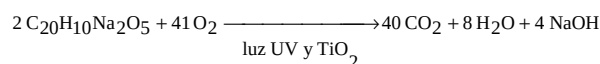
2. Resultados

a) De los experimentos previos se esperaba observar si la fluoresceína sódica era estable a la fotólisis directa, esto es, al ser irradiada con luz UV. Asimismo, si el TiO₂ tenía un efecto directo sobre la degradación. Los resultados obtenidos de ambos experimentos se muestran en la figura 3, donde se puede observar que la concentración de la fluoresceína sódica (4 ppm) no se modificó al someterlo a ambos procesos por separado, aun después de 4 horas de reacción. Además, no se detectó cambio alguno en la coloración de la solución original.

b) En la figura 4 se muestra la disminución de la concentración de la fluoresceína sódica al irradiar con luz UV soluciones de 4 ppm utilizando diferentes cantidades de TiO_2 (0.17, 0.33 y 0.67 g/L). Las curvas presentaron un perfil similar entre ellas (forma y pendiente), lo que indica que la cinética de la fotodegradación debe ser igual. Sin embargo, al aumentar la cantidad de TiO_2 respecto a la cantidad de solución, aumenta la fotodegradación de la fluoresceína. Por otro lado, en el intervalo de 0.33 g/L y 0.67 g/L, no se observó un aumento de la fotodegradación, por lo que se puede decir que una relación de 0.33 g/L permite la fotocatalisis sin exceder el uso del catalizador. En todos los casos se determinó cuantitativamente la concentración de fluoresceína sódica remanente, no así la mineralización completa de dicho compuesto, pero fue evidente la disminución del color original.

c) En la figura 5 se muestran los perfiles de degradación fotocatalítica de la fluoresceína sódica a diferentes concentraciones de solución 2, 4 y 6 ppm y con una relación catalizador/solución de 0.33 g/L. En estos experimentos se evidenció la degradación de la SF con el uso del óxido de titanio como catalizador. En la curva 5a que corresponde a la fotodegradación de la solución a concentración de 2 ppm de SF, se observó que a los 180 minutos de reacción se degradó completamente el compuesto orgánico.

La fotodegradación de la fluoresceína quedaría esquematizada mediante la siguiente reacción:



Se sabe que cuando una partícula de semiconductor se excita con luz lo suficientemente energética, se crean pares electrón-hueco cuya vida media está en el intervalo de nanosegundos; en este lapso deben migrar dichas especies a la superficie y reaccionar con las especies absorbidas. El proceso neto es la catálisis de la reacción entre un oxidante (por ejemplo, oxígeno) y un reductor (fluoresceína).

La eficiencia de la reacción fotocatalítica depende de diversos factores. Uno de los aspectos más críticos es la alta probabilidad de recombinación de los pares electrón-hueco, que compite con la separación de cargas. La baja eficiencia, especialmente con luz visible, es una de las limitaciones más severas de la fotocatalisis heterogénea. Para aumentar la eficiencia del proceso fotocatalítico se han intentado varias estrategias, entre las que se encuentran la modificación del semiconductor, uso de sistemas de semiconductores acoplados y uso de fotocatalizadores soportados con aplicación de potenciales eléctricos.

Figura 4. Resultados de los experimentos de fotocatalisis de fluoresceína sódica utilizando diferentes relaciones de catalizador/volumen de solución.

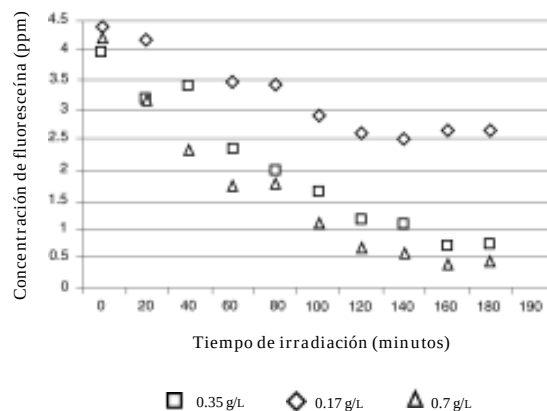
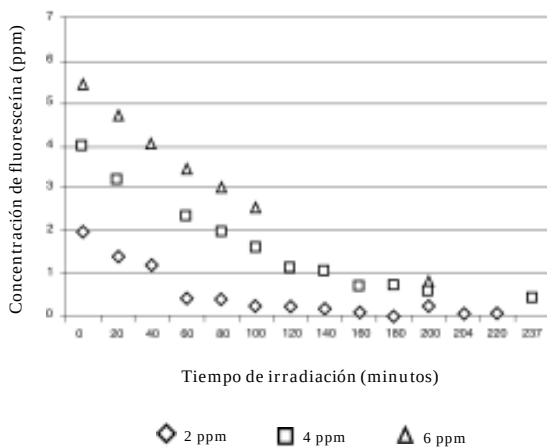


Figura 5. Resultados de la fotodegradación de fluoresceína a diferentes concentraciones iniciales.



A pesar de estas limitaciones, los procesos fotocatalíticos basados en el material más común, el dióxido de titanio, han alcanzado un elevado grado de madurez tecnológica, y con este trabajo se pretende motivar al estudio en este campo.

Conclusiones

En general, los procesos de oxidación avanzada, y en particular la fotocatalisis, degradan de manera eficaz los compuestos orgánicos disueltos en el agua. El óxido de titanio Degussa p25 demostró ser un buen fotocatalizador ya que degrada al compuesto orgánico de manera rápida, no es tóxico, es barato y químicamente estable. Es posible, mediante un experimento sencillo, llevar a cabo la demostración de dicho proceso y ello se puede hacer al observar la desaparición de la coloración.

Bibliografía

- Blake, D. M. (1999). *Bibliography of Work on the Heterogeneous Photocatalytic Removal of Hazardous Compounds from Water and Air*. Update Number 3, January. NREL/TP-570-26797. Golden, CO. National Renewable Energy Laboratory, USA.
- Budavari S. (ed.) (1998). *The Merck Index On Line*, 12a. Merck & Co., NJ, USA.
- Blanco, J.; S. Malato; C. A. Estrada; E. R. Bandala; S. Gelover y T. Leal (2001). "Purificación de aguas por fotocatálisis heterogénea: estado del arte", en M. A. Blesa (ed.). *Eliminación de contaminantes por fotocatálisis heterogénea*. Actas de la Tercera Reunión de Coordinación de la Red CYTED VIII-G. Mar de Plata, Argentina.
- Bumpus, J. A.; J. Triker; K. Adrzejewski; H. Rhoads y M. Tatarko (1999). "Remediation of Water Contaminated With an Azo Dye: An Undergraduate Laboratory Experiment Utilizing an Inexpensive Photocatalytic Reactor", *J. Chem. Educ.* 76 (12), 1680.
- Fox, A. M. and M.T. Dulay (1993). "Heterogeneous Photocatalysis", *Chem. Rev.*, 93, 341.
- Herrera-Melián, J. A.; J. M. Doña-Rodríguez; E. T. Rendón; A. Soler-Vila; M. Brunet-Quetglas; A. Azcárate y L. Pascual-Pariente (2001). "Solar Photocatalytic Destruction of *p*-Nitrophenol: A Pedagogical Use of Lab Wastes", *J. Chem. Educ.*, 78 (6), 775.
- Hoffmann, M. R.; S. T. Martin; W. Choi y D. W. Bahnemann (1995). "Environmental Applications of Semiconductor Photocatalysis", *Chem. Rev.*, 95, 69.
- Kirk, R. y D. F. Othmer (eds.) (1984). "Xanthene Dyes", *Encyclopedia of Chemical Technology*. Third Edition, Vol. 24. Ed. John Wiley and Sons.
- Nogueira R. F. P. y W. F. Jardim (1993). "Photodegradation of Methylene Blue", *J. Chem. Educ.*, 70 (10), 861.
- Pierret, R. F. (1994). *Fundamentos de Semiconductores. Temas selectos de energía*. Segunda edición, Addison Wesley Iberoamericana.
- Serpone, N. y E. Pelizzetti (eds.) (1989). *Photocatalysis. Fundamentals and Applications*. John Wiley and Sons, USA.
- Willet, K. L. and R. A. Hites (2000). "Chemical Actinometry: Using *o*-Nitrobenzaldehyde to Measure Lamp Intensity in Photochemical Experiments", *J. Chem. Educ.*, 77 (7), 900.

La Colmena

Revista de la Universidad Autónoma del Estado de México

Un espacio
para la expresión
lúcida, inteligente y creativa.



PUBLICACIÓN TRIMESTRAL



Universidad Autónoma del Estado de México

UAEM

MAYORES INFORMES:
Av. Gómez Farías No. 200-2, Ote. (1er piso),
Col. Centro, Toluca, Estado de México, C.P. 50000.
Teléfonos: (722) 213 75 29 y 213 75 30
E-mail: lacolmena@mail.uaemex.mx
virgrr@prodigy.net.mx

Degradación fotocatalítica

de fluoresceína sódica con óxido de titanio

Miguel Ángel Gutiérrez Díaz*, Jaime Jiménez Becerril*,
Irma García-Sosa* y Miguel Ángel Valenzuela Zapata**

Recepción: junio 10 de 2002

Aceptación: septiembre 26 de 2002

* Departamento de Química. Instituto Nacional de Investigaciones Nucleares. A.P. 18-1027, México, D.F.

Correo electrónico: jjb@nuclear.inin.mx e igs@nuclear.inin.mx

** Laboratorio de Catálisis y Materiales. ESQIE-Instituto Politécnico Nacional. Zacatenco, 07738, México, D.F.

Correo electrónico: mavalenz@ipn.mx

Resumen. La degradación fotocatalítica heterogénea de compuestos orgánicos tóxicos se ha estudiado intensamente como un tratamiento alternativo de aguas residuales, subterráneas y potable. En este trabajo se presenta un experimento sencillo de fotocatalisis que ilustra el proceso. La experimentación consiste en preparar diferentes concentraciones de un compuesto orgánico a degradar, en este caso sal sódica de fluoresceína. A estas soluciones se les adicionó óxido de titanio y se irradiaron con luz UV de 354 nm, en agitación continua y burbujeo de aire. La reacción se llevó a cabo en un cuarto oscuro y a temperatura ambiente. Se tomaron alícuotas para medir la cantidad de compuesto orgánico remanente en la solución por espectrometría de UV-vis. Los resultados obtenidos se graficaron para observar la cantidad de compuesto degradado.

Palabras clave: fotocatalisis, fluoresceína, óxido de titanio.

Photocatalytic Degradation of Sodium Fluorescein Using Titanium Oxide

Abstract. Heterogeneous photocatalytic degradation of toxic organics compounds has been intensively studied as an alternative treatment for wastewater, groundwater and drinking water. This work presents a simple experiment that illustrates the photocatalytic process. The experiment entailed preparing solutions of several concentrations of an organic compound to degrade, in this case sodium fluorescein. Aliquots of solution were taken and mixed with titanium oxide and irradiated with UV light of 354 nm, during continuous stirring and air bubbling. The reaction was carried out in a dark room and at room temperature. Some aliquots were taken to measure, by UV-vis spectrometry, the amount of sodium fluorescein remanent in the solution. The results obtained were analyzed as the photocatalytic degradation of fluorescein and the amount degraded was calculated.

Key words: photocatalytic, fluorescein, titanium oxide.

Introducción

Fotocatalisis

La eliminación de compuestos químicos tóxicos en las aguas de desecho es uno de los retos más importantes en el control de la contaminación ambiental. La mayor parte de los contaminantes provienen de la industria (refinación del petróleo, textiles, cementos, etc.), pero también del hogar (plaguicidas, detergentes, fertilizantes, etc.). Por tal motivo,

el estudio de nuevos procesos de oxidación para la destrucción de estos compuestos es de interés mundial.

Una de las investigaciones más relevantes es el de la aplicación de la energía solar en la fotodegradación de compuestos orgánicos. Se trata de la fotocatalisis, un proceso catalítico promovido por energía luminosa, con una longitud de onda que es capaz de excitar a un semiconductor (catalizador), generalmente un óxido metálico, al grado de hacer que se comporte como un material conductor en la

superficie o región interfacial entre el sólido y la solución, en el cual se desarrollarán reacciones de óxido-reducción. La generación de radicales libres muy reactivos es una de las explicaciones que justifican el proceso redox que da como resultado la mineralización completa del reactivo orgánico en cuestión; esto es, la conversión de compuestos orgánicos a CO_2 , H_2O , NO_3^- , iones haluros, fosfatos, etc. (Hoffmann *et al.*, 1995; Fox y Dulay, 1993).

Existen diversos materiales con propiedades idóneas para actuar como catalizadores; por ejemplo: elementales (Si, Ge), compuestos (SiC, GaN, ZnS, CdS, PbS; TiO_2 , WO_3 , óxidos de hierro) y aleaciones, entre muchas más (Pierret, 1994). Los fotocatalizadores más investigados hasta el momento son los óxidos metálicos semiconductores y, particularmente, el TiO_2 , que presenta una banda prohibida (*bandgap*) de 3.2 eV, la que se excita con radiación electromagnética (luz) correspondiente a la región UV. El dióxido de titanio anatasa producido por Degussa bajo el nombre comercial de P25 es el catalizador más utilizado, pues hasta ahora ha demostrado una mayor fotoactividad (Blake, 1999).

Las características generales de un buen catalizador son: una elevada superficie específica, una distribución de partícula uniforme, forma esférica de las partículas y ausencia de porosidad interna, económicamente accesible, elevada estabilidad química, no tóxico y que se prepare a partir de materias primas baratas (Blanco *et al.*, 2001).

Uso de la fotocatalisis para degradar compuestos orgánicos

Existe un gran interés en el uso de métodos no convencionales que destruyan compuestos orgánicos potencialmente tóxicos presentes en el agua. La fotocatalisis heterogénea ha recibido una creciente atención debido a que es un proceso útil en la descontaminación del agua y además sus costos son bajos, ya que permite usar la luz solar como fuente de radiación y un catalizador modificado de TiO_2 (Serpone y Pelizzetti, 1989).

Se utilizó fluoresceína sódica (SF) como un compuesto modelo para la evaluación de la actividad fotocatalítica del óxido de titanio.

Se han realizado algunos experimentos que buscan ser económicos y demostrativos de la eliminación de compuestos contaminantes en aguas (Bumpus *et al.*, 1999; Willet y Hites, 2000; Herrera-Melián *et al.*, 2001).

Nogueira y Jardim (1993) presentaron un experimento de fotodegradación del azul de metileno usando luz solar

en conjunto con TiO_2 , con la finalidad de que se utilice como una forma de divulgación de la fotocatalisis.

En el presente trabajo se utilizó

fluoresceína sódica (SF) como un compuesto modelo para la evaluación de la actividad fotocatalítica del óxido de titanio. A la fluoresceína también se le conoce como resorcinolf-taleína sódica, uranina, amarillo uranina. Su fórmula estructural se muestra en la figura 1.

La fluoresceína sódica es un polvo higroscópico de color naranja-rojizo. Al solubilizarlo en agua toma una coloración fluorescente verde-amarillo muy intensa, perceptible aun por debajo de 0.02 ppm cuando es iluminado con luz UV.

La coloración de la fluoresceína desaparece cuando la solución está en medio ácido y reaparece en medio neutro o alcalino. Tiene un coeficiente de absorción molar máximo en agua de 493.5 nm. Perteneció al grupo de los colorantes xantenos, que dan coloraciones muy brillantes del rango de verdes-amarillos a violetas oscuros y azules. La fluoresceína pertenece al grupo de los derivados hidroxilados; los grupos hidroxilo pueden formar fácilmente sales con metales alcalinos. La fluoresceína se utiliza en medicina (oftalmología), en el laboratorio químico como indicador y escasamente para entintar seda y lana con colores amarillos intensos (Budavari, 1998 y Kirk y Othmer, 1984).

1. Metodología

1.1. Preparación de soluciones

Se utilizaron soluciones acuosas de 2, 4 y 6 ppm de fluoresceína sódica, reactivo analítico marca Sigma.

1.2. Esquema del equipo de fotocatalisis

En la figura 2 se muestra el dispositivo montado para realizar los experimentos, el cual consistió de un equipo de agitación magnética sobre el que se colocó un vaso de precipitados con

la solución y el TiO_2 , al cual se le adicionaba oxígeno por medio de burbujeo de aire, y se irradiaba con luz UV de una lámpara de las llamadas de luz negra, con longitudes de onda de 320 a 380 nm con un pico en energía a 365 nm. La agitación magnética y la cantidad de oxígeno (aire) se mantuvieron constantes durante todos los experimentos.

Figura 1. Fórmula estructural de la fluoresceína sódica.

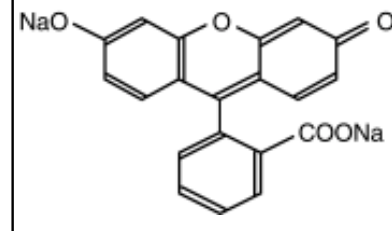


Figura 2. Representación gráfica del arreglo experimental de la evaluación fotocatalítica. A) equipo de burbujeo, B) lámpara de luz UV y C) agitador magnético.

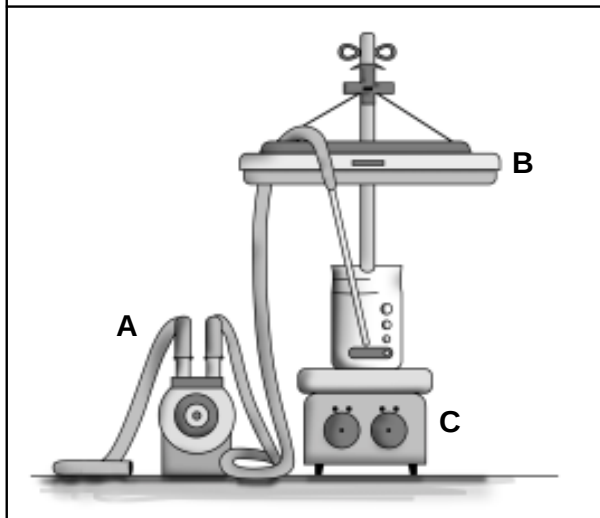
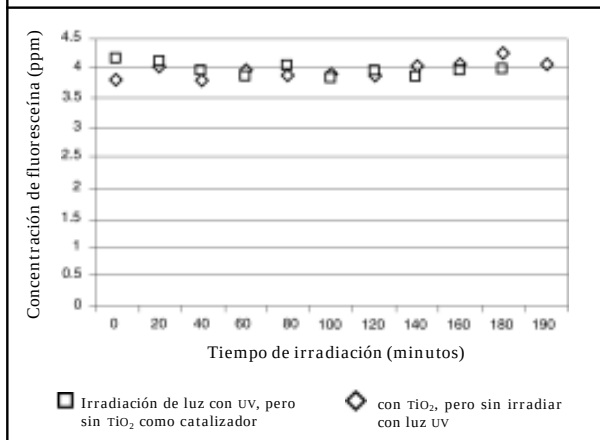


Figura 3. Resultados de los experimentos previos con una solución de 4 ppm de fluoresceína sódica.



1.3. Medición de fluoresceína por espectrometría UV-vis

Se utilizó un espectrómetro UV-vis Perkin-Elmer Lambda 10 para medir la concentración de la SF remanente de las muestras. Primero se determinó la banda de absorción de fluoresceína sódica, para lo cual se hizo un barrido de 600 a 200 nm. En éste se observan dos bandas intensas, una a 487.3 y otra a 232.3 nm.

Después se realizó una curva de calibración utilizando la absorción a 232 nm con soluciones de 0.4, 1, 2 y 4 ppm de SF. Posteriormente se midieron las concentraciones de los ensayos. Con los resultados obtenidos se trazaron gráficas de concentración de fluoresceína en la solución en función del tiempo de irradiación.

1.4. Experimentos de fotocátalisis

1.4.1. Experimentos previos

Se realizaron pruebas previas con la finalidad de conocer la estabilidad de la UV y comprobar con ello que su degradación era debido a la fotocátalisis. Las pruebas consistieron en:

- iluminar la solución con luz UV, dejar la agitación continua y burbujeo de aire pero sin agregar el TiO₂, y
- agregar el TiO₂, con burbujeo de aire y agitación, pero sin irradiación luminosa de la solución.

Estas pruebas se realizaron en un cuarto oscuro, a temperatura ambiente y con una concentración de 4 ppm de SF.

1.4.2. Experimentos variando la relación catalizador/solución

Esto se hizo con la finalidad de conocer si era posible degradar el material orgánico utilizando la menor cantidad de TiO₂. Para ello, después de conocer la estabilidad de la SF, se realizaron pruebas donde se varió la cantidad de TiO₂ de 10, 20 y 40 mg por 60 mL de solución, que equivalen a 0.17, 0.33 y 0.67 g/L de relación semiconductor/solución. Estas pruebas se realizaron bajo las siguientes condiciones: temperatura ambiente, en un cuarto cerrado, con agitación continua, con luz UV de 365 nm y burbujeo de aire.

1.4.3. Experimentos a diferentes concentraciones de compuesto orgánico

Se tomaron 60 mL de las soluciones de 2, 4 y 6 ppm de SF y se les adicionaron 20 mg de óxido de titanio Degussa P25 a cada una (relación de 0.33 g/L). En otros experimentos se utilizó más solución pero manteniéndose siempre la misma relación de semiconductor/solución. Cada suspensión se mantuvo en agitación continua y con burbujeo de aire. Se tomaron alícuotas de 5 mL a intervalos de 20 minutos durante 4 horas. Cada alícuota se filtró con una membrana Millipore de 0.45 m antes de efectuar los análisis de fluoresceína sódica remanente en las alícuotas.

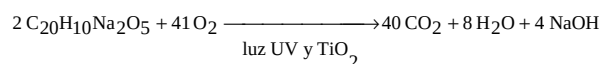
2. Resultados

a) De los experimentos previos se esperaba observar si la fluoresceína sódica era estable a la fotólisis directa, esto es, al ser irradiada con luz UV. Asimismo, si el TiO₂ tenía un efecto directo sobre la degradación. Los resultados obtenidos de ambos experimentos se muestran en la figura 3, donde se puede observar que la concentración de la fluoresceína sódica (4 ppm) no se modificó al someterlo a ambos procesos por separado, aun después de 4 horas de reacción. Además, no se detectó cambio alguno en la coloración de la solución original.

b) En la figura 4 se muestra la disminución de la concentración de la fluoresceína sódica al irradiar con luz UV soluciones de 4 ppm utilizando diferentes cantidades de TiO_2 (0.17, 0.33 y 0.67 g/L). Las curvas presentaron un perfil similar entre ellas (forma y pendiente), lo que indica que la cinética de la fotodegradación debe ser igual. Sin embargo, al aumentar la cantidad de TiO_2 respecto a la cantidad de solución, aumenta la fotodegradación de la fluoresceína. Por otro lado, en el intervalo de 0.33 g/L y 0.67 g/L, no se observó un aumento de la fotodegradación, por lo que se puede decir que una relación de 0.33 g/L permite la fotocatalisis sin exceder el uso del catalizador. En todos los casos se determinó cuantitativamente la concentración de fluoresceína sódica remanente, no así la mineralización completa de dicho compuesto, pero fue evidente la disminución del color original.

c) En la figura 5 se muestran los perfiles de degradación fotocatalítica de la fluoresceína sódica a diferentes concentraciones de solución 2, 4 y 6 ppm y con una relación catalizador/solución de 0.33 g/L. En estos experimentos se evidenció la degradación de la SF con el uso del óxido de titanio como catalizador. En la curva 5a que corresponde a la fotodegradación de la solución a concentración de 2 ppm de SF, se observó que a los 180 minutos de reacción se degradó completamente el compuesto orgánico.

La fotodegradación de la fluoresceína quedaría esquematizada mediante la siguiente reacción:



Se sabe que cuando una partícula de semiconductor se excita con luz lo suficientemente energética, se crean pares electrón-hueco cuya vida media está en el intervalo de nanosegundos; en este lapso deben migrar dichas especies a la superficie y reaccionar con las especies absorbidas. El proceso neto es la catálisis de la reacción entre un oxidante (por ejemplo, oxígeno) y un reductor (fluoresceína).

La eficiencia de la reacción fotocatalítica depende de diversos factores. Uno de los aspectos más críticos es la alta probabilidad de recombinación de los pares electrón-hueco, que compite con la separación de cargas. La baja eficiencia, especialmente con luz visible, es una de las limitaciones más severas de la fotocatalisis heterogénea. Para aumentar la eficiencia del proceso fotocatalítico se han intentado varias estrategias, entre las que se encuentran la modificación del semiconductor, uso de sistemas de semiconductores acoplados y uso de fotocatalizadores soportados con aplicación de potenciales eléctricos.

Figura 4. Resultados de los experimentos de fotocatalisis de fluoresceína sódica utilizando diferentes relaciones de catalizador/volumen de solución.

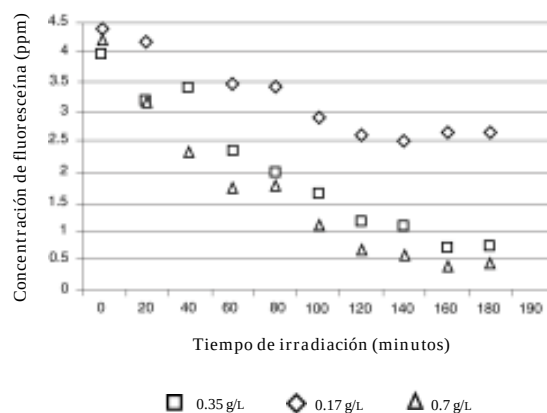
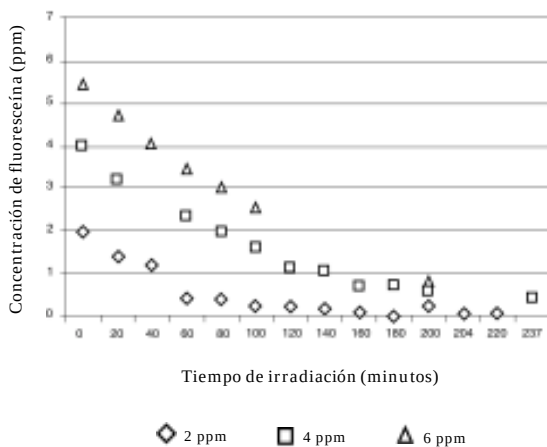


Figura 5. Resultados de la fotodegradación de fluoresceína a diferentes concentraciones iniciales.



A pesar de estas limitaciones, los procesos fotocatalíticos basados en el material más común, el dióxido de titanio, han alcanzado un elevado grado de madurez tecnológica, y con este trabajo se pretende motivar al estudio en este campo.

Conclusiones

En general, los procesos de oxidación avanzada, y en particular la fotocatalisis, degradan de manera eficaz los compuestos orgánicos disueltos en el agua. El óxido de titanio Degussa p25 demostró ser un buen fotocatalizador ya que degrada al compuesto orgánico de manera rápida, no es tóxico, es barato y químicamente estable. Es posible, mediante un experimento sencillo, llevar a cabo la demostración de dicho proceso y ello se puede hacer al observar la desaparición de la coloración.

Bibliografía

- Blake, D. M. (1999). *Bibliography of Work on the Heterogeneous Photocatalytic Removal of Hazardous Compounds from Water and Air*. Update Number 3, January. NREL/TP-570-26797. Golden, CO. National Renewable Energy Laboratory, USA.
- Budavari S. (ed.) (1998). *The Merck Index On Line*, 12a. Merck & Co., NJ, USA.
- Blanco, J.; S. Malato; C. A. Estrada; E. R. Bandala; S. Gelover y T. Leal (2001). "Purificación de aguas por fotocatálisis heterogénea: estado del arte", en M. A. Blesa (ed.). *Eliminación de contaminantes por fotocatálisis heterogénea*. Actas de la Tercera Reunión de Coordinación de la Red CYTED VIII-G. Mar de Plata, Argentina.
- Bumpus, J. A.; J. Triker; K. Adzrejewski; H. Rhoads y M. Tatarko (1999). "Remediation of Water Contaminated With an Azo Dye: An Undergraduate Laboratory Experiment Utilizing an Inexpensive Photocatalytic Reactor", *J. Chem. Educ.* 76 (12), 1680.
- Fox, A. M. and M.T. Dulay (1993). "Heterogeneous Photocatalysis", *Chem. Rev.*, 93, 341.
- Herrera-Melián, J. A.; J. M. Doña-Rodríguez; E. T. Rendón; A. Soler-Vila; M. Brunet-Quetglas; A. Azcárate y L. Pascual-Pariente (2001). "Solar Photocatalytic Destruction of *p*-Nitrophenol: A Pedagogical Use of Lab Wastes", *J. Chem. Educ.*, 78 (6), 775.
- Hoffmann, M. R.; S. T. Martin; W. Choi y D. W. Bahnemann (1995). "Environmental Applications of Semiconductor Photocatalysis", *Chem. Rev.*, 95, 69.
- Kirk, R. y D. F. Othmer (eds.) (1984). "Xanthene Dyes", *Encyclopedia of Chemical Technology*. Third Edition, Vol. 24. Ed. John Wiley and Sons.
- Nogueira R. F. P. y W. F. Jardim (1993). "Photodegradation of Methylene Blue", *J. Chem. Educ.*, 70 (10), 861.
- Pierret, R. F. (1994). *Fundamentos de Semiconductores. Temas selectos de energía*. Segunda edición, Addison Wesley Iberoamericana.
- Serpone, N. y E. Pelizzetti (eds.) (1989). *Photocatalysis. Fundamentals and Applications*. John Wiley and Sons, USA.
- Willet, K. L. and R. A. Hites (2000). "Chemical Actinometry: Using *o*-Nitrobenzaldehyde to Measure Lamp Intensity in Photochemical Experiments", *J. Chem. Educ.*, 77 (7), 900.

La Colmena

Revista de la Universidad Autónoma del Estado de México

Un espacio
para la expresión
lúcida, inteligente y creativa.



PUBLICACIÓN TRIMESTRAL



Universidad Autónoma del Estado de México

UAEM

MAYORES INFORMES:

Av. Gómez Farías No. 200-2, Ote. (1er piso),
Col. Centro, Toluca, Estado de México, C.P. 50000.

Teléfonos: (722) 213 75 29 y 213 75 30

E-mail: lacolmena@mail.uaemex.mx

virgrr@prodigy.net.mx