



EVALUACIÓN DE COMPOSITOS TiO_2 /CLINOPTILOLITA EN LA FOTODEGRADACIÓN DEL TINTE MV-2B EN UN REACTOR-CONCENTRADOR SOLAR CPC

EVALUATION OF TiO_2 /CLINOPTILOLITE COMPOSITES IN MV-2B DYE PHOTODEGRADATION ON CPC SOLAR REACTOR

M.E. Trujillo-Camacho¹, C. García-Gómez¹, J.F. Hinojosa-Palafox¹ y F.F. Castellón-Barraza^{2*}

¹Depto. de Ing. Química y Metalurgia, Universidad de Sonora. Blvd. Luis Encinas y Rosales s/n, Col. Centro, Hermosillo, Sonora, 83000, México.

²Depto. de Nanocatálisis, Centro de Nanociencia y Nanotecnología, UNAM. Km. 107 Carretera Tijuana-Ensenada, CP. 22800, Ensenada, B.C., México.

Recibido 23 de Noviembre 2009; Aceptado 3 de Mayo 2010

Resumen

En este trabajo se reporta el desempeño de materiales de TiO_2 y TiO_2 /clinoptilolita (en proporciones en peso de 1/99, 10/90, 99/1 y 90/10) sintetizados por la técnica de sol gel, en los procesos de adsorción y degradación fotocatalítica del tinte metil violeta 2B (MV-2B). Los materiales fueron depositados sobre sustratos de vidrio y colocados en reactores tubulares acoplados a concentradores solares tipo CPC con dos diferentes razones de concentración geométrica. Los fotocatalizadores en polvo fueron caracterizados por difracción de rayos X, microscopía electrónica de transmisión (TEM) y método BET para la determinación del área superficial; los depósitos de los materiales se caracterizaron por perfilometría y microscopía electrónica de barrido (SEM). Los resultados mostraron que la incorporación de clinoptilolita mejora la calidad del depósito en los sustratos de vidrio al proporcionar mayor adherencia incrementando por arriba del 10%, la cantidad de tinte eliminado de la solución.

Palabras clave: concentradores CPC, fotocatalisis, TiO_2 /clinoptilolita, metil violeta 2B, radiación solar.

Abstract

In this work is reported the performance of TiO_2 and TiO_2 /clinoptilolite composites (with weight proportions of 1/99, 10/90, 99/1 and 90/10) synthesized by the sol-gel technique, in the adsorption and photocatalytic degradation of MV 2B dye (MV-2B). The materials were supported on glass substrates and mounted on tubular reactors coupled to CPC solar concentrator with two different geometric concentration ratios. The photocatalyzer powders were characterized by X-ray diffraction, transmission electron microscopy (TEM) and the BET method for surface area determination; the material deposits were characterized by profilometry and scanning electronic microscopy (SEM). The results showed that the incorporation of clinoptilolite improved the quality of the materials deposit on glass substrates by bringing a better adherence and also increased the efficiency of the degradation process by up 10%.

Keywords: CPC concentrators, photocathalysis, TiO_2 /clinoptilolite, methyl violet 2B, solar radiation.

* Autor para la correspondencia. E-mail: mariat@iq.uson.mx

1 Introduction

La fotocatalisis heterogénea es uno de los procesos avanzados de oxidación (PAO) más prometedores para la degradación de contaminantes. Se basa en la absorción directa o indirecta de luz por un material semiconductor que al absorberla, genera pares de e^- y h^+ , los cuales migran a la superficie del semiconductor y ahí pueden degradar directamente el contaminante o generar especies reactivas (radicales hidroxilo y/o superóxido) (Amat y col., 2005; Herrmann, 2005). Es un proceso no selectivo que puede emplearse como pretratamiento antes de un procedimiento convencional para tratar mezclas complejas, o como un proceso de postratamiento de aguas antes de descargas a cuerpos receptores (Gogate y col., 2004). Se han evaluado diferentes materiales semiconductores para la aplicación fotocatalítica, de todos el más utilizado es el TiO_2 por presentar una elevada estabilidad química que lo hace apto para trabajar en un amplio rango de pH, al mismo tiempo que es capaz de producir transiciones electrónicas por absorción de luz en el ultravioleta cercano (UV-A). La vía más utilizada para la síntesis de partículas nanométricas de dióxido de titanio, por su simplicidad y adaptabilidad, es la técnica sol-gel; la cual generalmente se basa en alcóxidos de titanio que producen soluciones de precursores amorfos de TiO_2 o polvos en la fase anatasa con un tamaño de partícula de 4-6 nm. Sin embargo, para la síntesis de polvos de TiO_2 nanométricos, los compuestos inorgánicos, como el $TiCl_4$ o $Ti(SO_4)_2$, son los más económicos (Zhang y col., 2000). En la última década se ha venido estudiando la diferentes formas de modificación del TiO_2 , entre estas, la incorporación de algún tipo de absorbente durante la síntesis sol-gel (Nikazar y col., 2007; Chu y col., 2008 y Mahalakshmi y col., 2009), esto con el fin de mejorar el transporte de los contaminantes a la superficie del semiconductor donde ocurren las reacciones de fotodegradación, o bien como soportes para facilitar la recuperación del semiconductor. También se ha discutido ampliamente el uso de luz artificial para la activación del material, debido a que la radiación por medio de lámparas es costosa; un método alternativo de activación con ventajas ambientales y económicas para el tratamiento de aguas contaminadas, es la utilización de energía solar, por medio de dispositivos que

buscan, en la mayoría de los casos, optimizar la recepción de luz solar concentrándola en un área menor, donde estaría suspendido o depositado el semiconductor. Entre los resultados publicados, podemos encontrar una variedad de artículos que reportan que los reactores fotocatalíticos soportados sobre colectores parabólicos compuestos (CPC) presentan las mejores eficiencias en cuanto a recolección de fotones y velocidad de reacción, comparados con colectores de otras geometrías (Bandala R. y col., 2004; Gernjak y col., 2004; Kositzi M. y col., 2004; Amat A. y col., 2005; Sichel C. y col., 2007). El concentrador CPC es una eficiente tecnología de baja concentración (que permite alcanzar temperaturas entre 60 y 240°C en sistemas con muy poco seguimiento solar o incluso fijos) que colecta tanto la radiación solar directa como la difusa, enfocándola hacia un tubo transparente por donde corre el agua que será tratada. Aunque estos dispositivos pueden diseñarse para alcanzar factores de concentración geométrica (C_g) de 10 (la concentración geométrica es la relación entre el área de la apertura por donde incide la luz solar y el área del receptor en donde se aprovecha la energía solar), para aplicaciones fotocatalíticas no es necesario alcanzar valores de C_g mayores a 2. La ventaja de este tipo de dispositivos diseñados con factores C_g de 1 sobre otros de diferente geometría y mismo factor C_g , es que tiene la capacidad de colocar en una menor área de fotocatalizador la misma cantidad de energía incidente, lo cual es útil para aplicaciones a gran escala. En resumen podemos ver que existe un gran interés en el estudio de los procesos de degradación fotocatalítica, enfocándose principalmente en la modificación de semiconductor, el uso de la energía solar como fuente de activación y en la búsqueda de técnicas viables que permitan el depósito del semiconductor, para facilitar su aplicación a gran escala.

En un estudio publicado por Nikazar y col., (2007), se menciona que la proporción óptima de TiO_2 /clinoptilolita para la degradación del tinte amarillo 23, utilizando TiO_2 comercial, en una proporción en peso de 10/90 respectivamente; en otros trabajos similares se manejan diferentes proporciones utilizando tanto TiO_2 comercial como TiO_2 sintetizado por hidrólisis de alcóxidos (sol-gel) y como adsorbentes carbón activado, zeolitas artificiales y naturales (Rincón y col.,

2007, Faghihian y col., 2004, Fukahori y col., 2003). En este trabajo se estudian los procesos de adsorción y fotodegradación de materiales compuestos de TiO₂/clinoptilolita preparados con la técnica de sol-gel, utilizando como precursor al TiCl₄, en proporciones en peso de 1/99, 10/90, 99/1 y 90/10, comparando con TiO₂ sol-gel solo, en la degradación del MV-2B (C₂₄H₂₈N₃Cl), miembro de la familia de los trifenilmetanos, los cuales son colorantes básicos para la lana, la seda o para el algodón. Estos tintes se utilizan en grandes cantidades para la industria textil y teñido de papel y aproximadamente el 15% de su producción mundial es liberada al medio ambiente en las aguas residuales. Particularmente el MV-2B es un agente mutágeno y veneno mitótico. Por otro lado, el adsorbente utilizado, es una zeolita natural de la región de Sonora, México; la cual se incorporó de forma química (durante la síntesis del semiconductor) al fotocatalizador. Los polvos del material compuesto fueron soportados en tubos de vidrio, que se colocaran en el interior de un reactor tubular montado en un concentrador solar tipo CPC. Los CPC se diseñaron con dos diferentes razones de concentración geométrica (C_g=1 y 2) para evaluar el efecto de la concentración solar sobre el proceso de degradación fotocatalítica.

2 Metodología

2.1 Catalizadores y contaminante modelo

Los polvos de los materiales TiO₂ puro y compositos TiO₂/clinoptilolita, fueron obtenidos por la técnica de sol-gel (Rincón y col., 2005), utilizando tetracloruro de titanio (Alfa Aesar, 99%) como precursor del TiO₂ y clinoptilolita natural (zeolita de carga aniónica) de un yacimiento ubicado en el municipio de Guadalupe de Ures, Sonora. Para el procedimiento de depósito de los materiales en sustratos de vidrio, se preparó una pasta con los fotocatalizadores en polvo y acetona, la cual fue barrida sobre el sustrato. El MV-2B se preparó con una concentración de 3x10⁻⁵ M en agua tridestilada (conductividad eléctrica inferior a 10 μS/cm) y solución buffer de referencia con un pH 7, en proporción de 1:1 por la alta dependencia del tinte básico a cambios de pH.

2.2 Caracterización

Los compositos TiO₂/clinoptilolita fueron caracterizados utilizando un difractor de rayos X Rigaku Geigerflex D/max-B con radiación de CuKα (λ = 1.522Å) y un monocromador de grafito. Se obtuvieron micrografías en un microscopio electrónico de transmisión (TEM) modelo JEOL 200CX para poder observar el tamaño de partícula y los aglomerados característicos. El área superficial por el método de BET se determinó por medio del equipo Micrometrics Gemini 2360, las muestras se desgasificaron por 5 horas a 200°C en una atmósfera de argón. Por otro lado, para observar el grosor de las películas de los fotocatalizadores, se utilizó un perfilómetro mecánico marca Sloan (modelo Dektak ST) y un microscopio electrónico de barrido (SEM) modelo JEOL JSM-5300.

2.3 Reactores solares

El depósito de los materiales, se realizó sobre varillas de vidrio de 0.7 cm de diámetro y una longitud de 10 cm. El área total de depósito de cada varilla fue de aproximadamente 22 cm², con una masa de fotocatalizador depositado de aproximadamente 0.00192 g/cm². Para la concentración de los rayos solares tanto directos como difusos en los reactores solares, se construyeron concentradores parabólicos compuestos (CPC) con factores de concentración geométrica (C_g) de 1 y 2. Se utilizó un semiángulo de aceptación de 24° y se consideró un diámetro del tubo reactor (tubo receptor) de 24 mm (Ralb, 1976). La Fig. 1 presenta el diseño de los CPC para ambos factores de concentración. Para la fabricación de los concentradores CPC se utilizó aluminio pulido comercial, que refleja un promedio de 78 % en el espectro UV. El reactor tubular fue de la marca Vycor con una transmitancia en el UV del 90 %. En la Fig. 2 se presenta el esquema en un arreglo triangular invertido dentro del reactor que fue acoplado al CPC, con sus dimensiones internas y externas.

Los procesos fotocatalíticos fueron realizados en la ciudad de Hermosillo, Sonora. Los CPC se inclinaron a la latitud del lugar (29° 04' N) y se orientaron en la dirección este-oeste, lo que maximiza la captación de radiación solar. El dispositivo experimental se operó por lotes utilizando 4 fotoreactores (Fig. 3) con un volumen

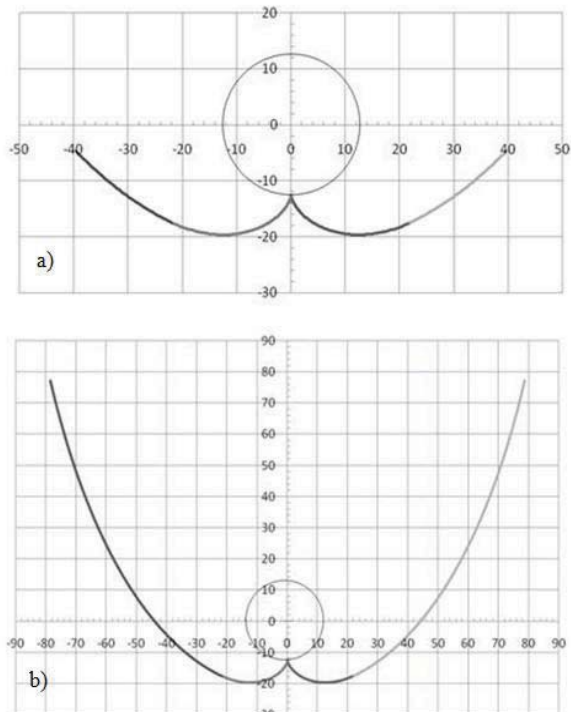


Fig. 1: Diseño de los CPC (escala en mm): a) $C_g=1$ y b) $C_g=2$.

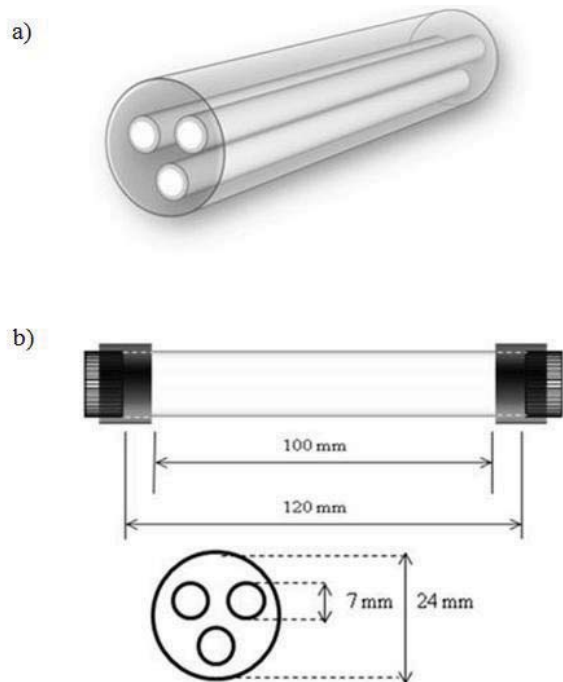


Fig. 2: Tubo reactor: a) arreglo de los tubos de vidrio con el catalizador depositado, b) esquema de dimensiones (arriba: vista frontal, abajo: vista lateral).

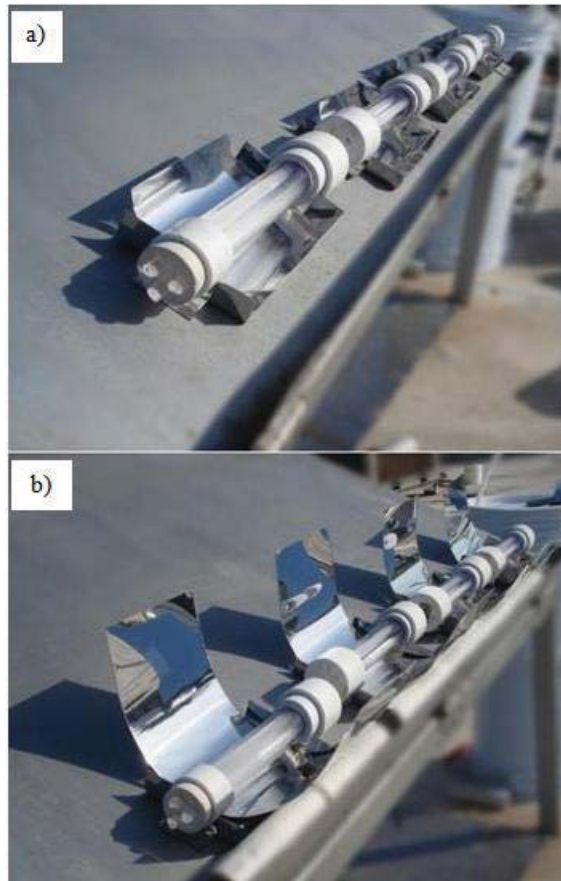


Fig. 3: Dispositivo experimental con cuatro fotoreactores tubulares acoplados a concentradores solares tipo CPC de a) $C_g=1$ y b) $C_g=2$.

de 35 ml. La determinación de la adsorción y degradación del tinte metil violeta 2B, se realizó por colorimetría midiendo la variación de la concentración del tinte en solución con un espectrofotómetro (Spectronic 21) a una longitud de onda máxima de 583 nm.

3 Resultados y discusión

3.1 Caracterización de materiales

La determinación del tamaño de cristal se realizó utilizando los datos obtenidos por difracción de rayos X, y la ecuación de Scherrer:

$$D = 0.9\lambda/B \cos \theta \quad (1)$$

donde $D(\text{nm})$ =diámetro del grano de cristal, λ (nm)=longitud de onda de rayos X, $\theta(\text{rad})$ =ángulo

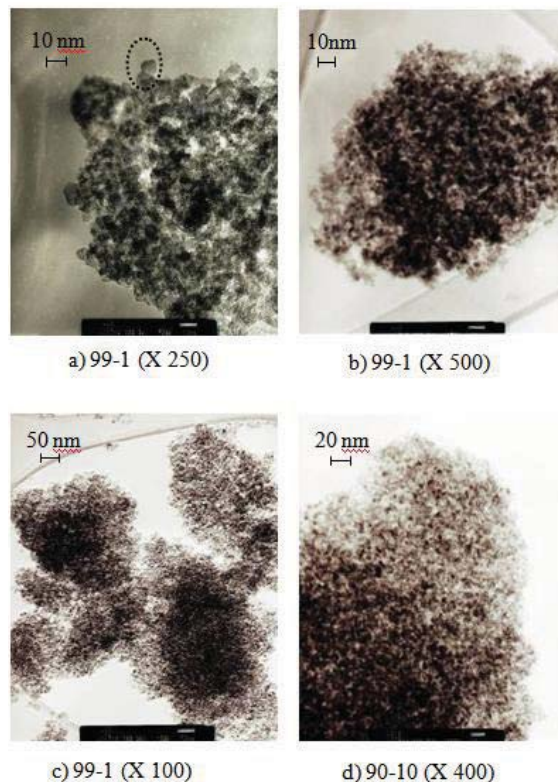


Fig. 4: Imágenes TEM de los materiales fotocatalizadores en polvo, con tratamiento térmico de 400°C.

de Bragg y $(\text{rad}) = \text{ancho del pico a la mitad de la altura máxima}$. En todos los materiales se obtienen diámetros de partícula de alrededor de 7 nm.

En la Fig. 4, donde se muestran las imágenes de TEM, identificamos las partículas de TiO_2 , de un tamaño aproximado de 6-8 nm (círculo punteado en la Fig. 4a) del compuesto 99/1, este dato es corroborado con el análisis de difracción de rayos X que se realizó a los composites 99/1, 90/10 y TiO_2 sol-gel (Tabla 1). En las figs. 4b y 4c observamos aglomerados de partículas de un tamaño de alrededor 300 nm, mientras que en la Fig. 4d, se muestra el compuesto 90/10, donde parece presentarse una mayor dispersión entre las partículas que forman el aglomerado. En este sentido, se ha reportado (Yu y col., 2000) que los materiales cuyos granos de partícula tienen un diámetro menor de 10 nm, tienden a formar aglomerados desperdiándose buena parte de su área activa, la presencia de un agente externo puede en algunos casos romper esos aglomerados aumentando el área superficial disponible. Esta

hipótesis parece confirmarse con el análisis del área superficial por la técnica de BET (S_{BET}). Los resultados de este estudio se muestran en la Tabla 2, e indican un aumento del S_{BET} en los materiales a mayor porcentaje de TiO_2 ; sin embargo, esta tendencia se invierte al llegar a la relación 90/10 que presenta la mayor área superficial, después de ese punto, al aumentar la proporción de TiO_2 , la S_{BET} disminuye. Estos resultados parecen indicar que la proporción óptima de TiO_2 /clinoptilolita, orientada a obtener la mayor área superficial (reflejada en la adsorción de nitrógeno), se encuentra alrededor de 90/10, sugiriendo que el 10% de clinoptilolita es el indicado para romper los aglomerados que tiende a formar el TiO_2 .

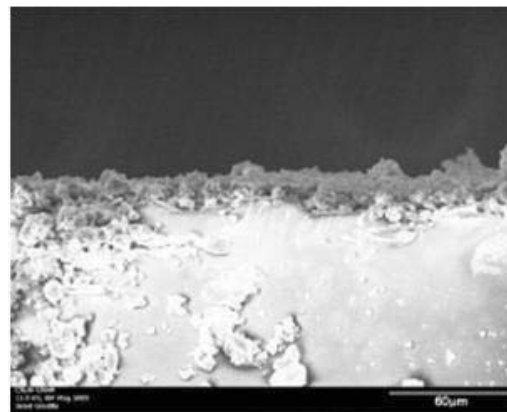
Tabla 1. Tamaños de grano calculados por el análisis de Difracción de Rayos X y la ecuación de Scherrer.

Material	Tamaño de grano (nm)
TiO_2 sol-gel	5.9
99/1	7.4
90/10	7.6

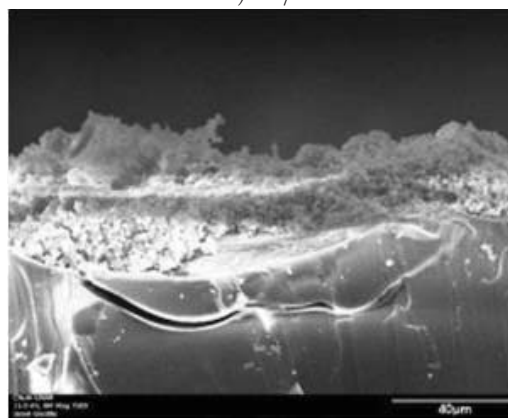
Tabla 2. Área superficial por la técnica de BET (S_{BET})

Material	Área superficial (m^2/g)
Clinoptilolita	16.11
1/99	26.85
10/90	76.07
90/10	189.26
99/1	144.35
TiO ₂ sol-gel	124.03

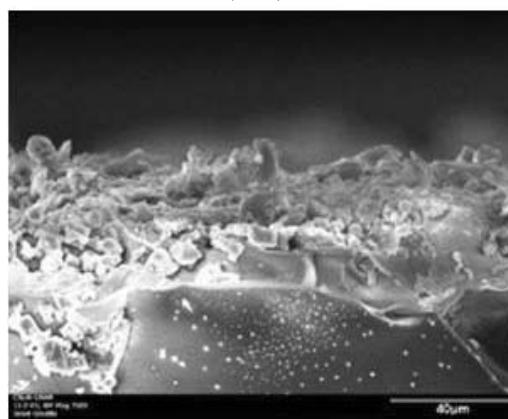
Por otro lado, se buscó evaluar alternativas para el tratamiento térmico de los materiales en polvo y depositados. Se sabe que un tratamiento térmico de 25-120°C solo elimina el agua adsorbida por el material, a temperaturas de 200 a 300°C, la pérdida de humedad se relaciona a la pérdida de grupos OH y agua de la red del gel, a esta temperatura también se pueden eliminar productos inorgánicos residuales; a temperaturas mayores a 450°C se detecta la presencia de la fase rutilo del TiO₂. En general, cuanto mayor es la temperatura y la duración del tratamiento térmico, menor es la porosidad, área específica de la película, se incrementa la cristalinidad, el tamaño de partícula, proporción de rutilo, y la adherencia al sustrato (vidrio o metal). En este caso se deseaba que el tratamiento térmico al material depositado no sobrepasara los 150°C, ya que una aplicación a mayor escala (siguiente etapa de esta investigación) requeriría un horno de mayor dimensión con capacidad de alcanzar una temperatura de 400°C. La evaluación de los depósitos de los polvos sobre sustratos de vidrio en función de diferentes tratamientos térmicos, dio como resultado que el tratamiento térmico más conveniente fue someter a los polvos a 400°C y posteriormente a la película a 150°C durante 1 hora, con lo cual se elimina cualquier residuo de acetona y se obtiene una buena adherencia al sustrato. La caracterización de estas películas se realizó por imágenes de SEM y perfilometría. En la Fig. 5 se muestran las imágenes de SEM de un corte transversal de las películas de los fotocatalizadores TiO₂/clinoptilolita y TiO₂ sol-gel. Las imágenes sugieren que la incorporación de la clinoptilolita (incisos a, b) favorece la formación de películas menos irregulares, que las películas de TiO₂ sol-gel (c), posiblemente debido a que la presencia de la clinoptilolita disminuye el tamaño de los aglomerados de TiO₂ como se observó en el análisis por SEM. La caracterización por perfilometría



a) 99/1



b) 90/10



c) TiO₂solgel

Fig. 5: Imágenes SEM, del corte transversal de las películas de 99/1, 90/10 y TiO₂ sol-gel solo depositados sobre vidrio.

metría determinó un grosor promedio en todas las películas de 3.5-3.7 µm, no se presentó una diferencia notable entre el grosor de la película del semiconductor solo.

3.2 Procesos de adsorción

Con el propósito de evaluar la capacidad y velocidad de adsorción de los materiales utilizados, se realizaron pruebas con los reactores solares, en ausencia de luz. Los resultados obtenidos se presentan en la Fig. 6. Se observa que durante los primeros 20 minutos se elimina la mayor parte del tinte y se define el desempeño de los materiales. La cantidad total de tinte adsorbido en cada material fue de 38%, 35%, 30% y 23 % para los compositos 1/99, 10/90, 90/10 y 99/1 respectivamente, y del 20% para TiO_2 sol-gel. De los resultados vemos que la cantidad de tinte adsorbido no es proporcional a la cantidad de clinoptilolita presente, ya que con solo 10% en peso de clinoptilolita (composito 90/10) se logró adsorber 35% del tinte inicial, un valor muy cercano al logrado por los compositos 1/99 y 10/90 (99 y 90% en peso de clinoptilolita). También es importante resaltar que el composito 90/10 logró un desempeño 7 % superior al composito 99/1, a pesar de ser relativamente pequeña la diferencia en los porcentajes de sus componentes. La discrepancia entre estos resultados y el análisis de BET (Tabla 2), puede deberse a la posibilidad de acceso a las porosidades, ya que el diámetro promedio de poros de la clinoptilolita es de ≈ 11.2 Å, mientras que el diámetro promedio de poro del TiO_2 sol-gel es de ≈ 76 Å (Trujillo y col., 2007); si vemos la diferencia de área molecular entre el nitrógeno (≈ 16.2 Å) utilizado en el método estándar de BET y el MV-2B (≈ 223 Å), podemos ver que en el caso de la adsorción del metil violeta, las porosidades no fueron de utilidad.

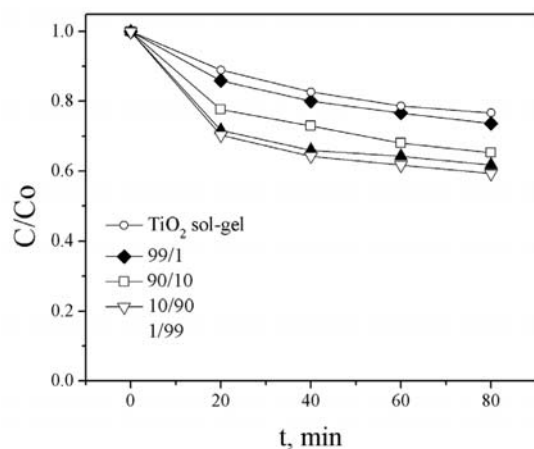


Fig. 6: Cinéticas de adsorción del tinte MV 2B en los diferentes materiales.

3.3 Evaluación fotocatalítica

Los resultados de la fotodegradación en el CPC de $C_g=1$ se muestran en la Fig. 7. Se puede observar que, como en el caso de la adsorción, los primeros 20 minutos son definitivos para establecer el desempeño de cada material. Los materiales con mejor capacidad de adsorción, los compositos 1/99 y 10/90, lograron una modesta eliminación 57 y 61 % respectivamente, alrededor de un 20% más del logrado por adsorción. Sin embargo, los compositos con mayor proporción de TiO_2 (99/1 y 90/10) y menor capacidad de adsorción, eliminaron un total de 89 y 82 % del tinte, estos resultados indican que aunque la etapa de adsorción es un factor importante en el proceso total de eliminación, el TiO_2 es quien hace el trabajo de descomposición del MV-2B, por lo que la relación TiO_2 /adsorbente debe ser igual o mayor a 90/10. Esto se ve más claramente al analizar el comportamiento del material TiO_2 sol-gel, pues a pesar de ser los materiales con menor capacidad de adsorción, en el proceso fotocatalítico aumentaron su rendimiento por arriba del 40%, lo que nos indica que la adsorción no es el factor determinante en el desempeño del catalizador. Los resultados de la fotodegradación con el CPC de $C_g=2$ que se muestran en la Fig. 8, muestran que al incrementar C_g , se obtienen remociones del tinte de 90 %, 87% y 77% para los fotocatalizadores 99/1, 90/10 y TiO_2 sol-gel, respectivamente; lo que representa un ligero incremento para todos los casos con respecto a las remociones obtenidas con los CPC de $C_g=1$.

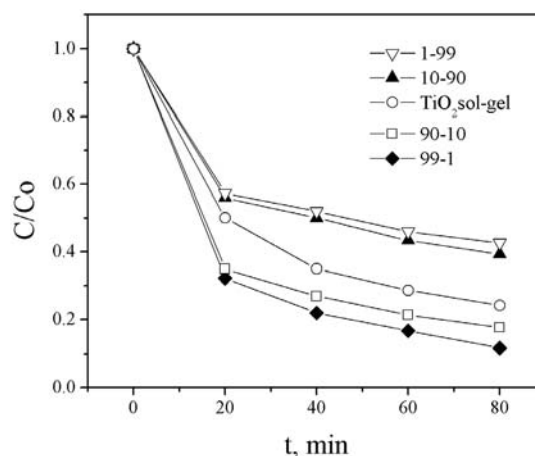


Fig. 7: Cinética de remoción de MV 2B en el reactor-CPC con un factor de concentración geométrica solar de 1 ($C_g=1$).

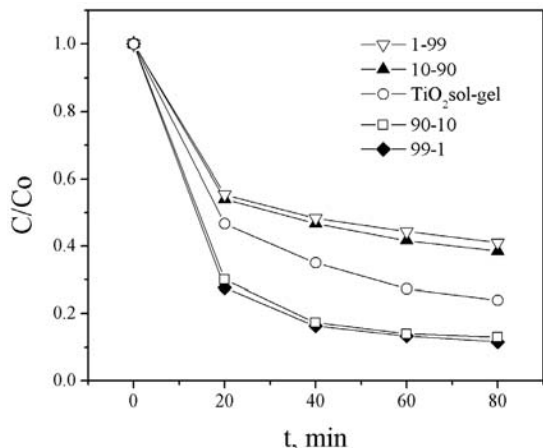


Fig. 8: Cinética de remoción de MV 2B en el reactor-CPC con un factor de concentración geométrica solar de 2 ($C_g=2$).

En este primer análisis, se observa que la presencia de la clinoptilolita interfiere en la capacidad cuantitativa de eliminación del tinte, entre mayor porcentaje de clinoptilolita, menor la cantidad de tinte eliminado, pero en pequeñas cantidades ($< 10\%$) aumenta considerablemente la capacidad de eliminación del tinte. Por otro lado, la afectación al factor cinético, se evaluó asumiendo en una primera instancia, que tanto el proceso de adsorción como el de fotodegradación corresponden a una reacción homogénea (o pseudohomogénea). Bajo esta simplificación, se encontró que todos los casos se ajustaron a una cinética de primer orden. En la Tabla 3 se presentan los valores de las constantes de velocidad para los procesos de adsorción y fotodegradación con C_g de 1 y 2 (con los correspondientes valores del coeficiente de correlación), todas obtenidas por el método simple de integración. De los resultados vemos que el compuesto 99/1 aumenta su velocidad de eliminación de una constante de velocidad de $0.651s^{-1}$ en la oscuridad (solo adsorción), a $4.131s^{-1}$ bajo la luz solar (fotodegradación), siendo el material que tiene la

mayor constante de velocidad de fotodegradación (en $C_g=1$ y 2), superando incluso al TiO_2 sol-gel. Al dividir la constante de velocidad del TiO_2 sol-gel entre la constante de velocidad de cada compuesto (los resultados se muestran en la tabla 4). Se aprecia que se tiene un incremento en la cinética de eliminación, cuando la clinoptilolita está presente en proporciones menores a 10% .

En lo que respecta, al efecto de C_g sobre la eficiencia cuantitativa y cinética de la eliminación del MV-2B, vemos que el aumento en factor de concentración geométrica del CPC, incrementa ligeramente la cantidad de tinte eliminado y el valor de las constantes de velocidad, en prácticamente todos los casos. Sin embargo, para el material compuesto 90/10, aunque la cantidad de tinte eliminado aumentó ligeramente (5%), el valor de la constante cinética se incrementó un 22% . Estos resultados no pueden atribuirse a un incremento de la excitación de los fotocatalizadores al aumentar la actividad fotónica, ya que el comportamiento de los semiconductores puros es prácticamente el mismo en ambos casos. También es evidente que si se le atribuye este incremento a la actividad fotocatalítica, la variación debería ser la misma para todos los casos; sin embargo, en el caso del material 90/10, la diferencia en el valor de la constante cinética es mayor que en los demás materiales, podemos suponer que el incremento en la temperatura de la solución por al aumenten en el factor de concentración geométrica, afecta la cinética de adsorción, y ya que este material (90/10) presenta la mayor área superficial, el efecto se refleja en una mayor degradación del tinte. Todos los resultados anteriores sugieren que el uso de la clinoptilolita además de servir como soporte del fotocatalizador y mejorar la adherencia al tubo de vidrio también parece mejorar el transporte del contaminante a la superficie reactiva, por la dispersión de los aglomerados que libera mayor área superficial y/o la posible atracción del tinte básico por la carga

Tabla 3. Constantes cinéticas de adsorción y fotodegradación del MV-2B, obtenidas por el método simple de integración.

Material	$k_{ads} \times 10^4 (s^{-1})$		$k_{C_g=1} \times 10^4 (s^{-1})$		$k_{C_g=2} \times 10^4 (s^{-1})$	
	r		$C_g=1$	r	$C_g=2$	r
TiO ₂ sol-gel	0.54	0.95	2.82	0.96	2.82	0.97
99/1	0.60	0.97	4.13	0.99	4.21	0.92
90/10	0.82	0.98	3.30	0.99	4.03	0.96
10/90	0.89	0.94	1.76	0.99	1.80	0.98
1/99	0.97	0.95	1.60	0.99	1.67	0.98

Tabla 4. Razón de proporción entre la constante de velocidad del TiO₂ sol-gel y las constantes de velocidad de cada composito.

	k TiO ₂ sol-gel/ k composito	
	Cg=1	Cg=2
99/1	0.68	0.67
90/10	0.85	0.71
10/90	1.59	1.56
1/99	1.60	1.69

aniónica de la clinoptilolita (Faghihian, 2004).

Para ampliar el análisis del estudio cinético se aplicó el modelo de Langmuir-Hinshelwood (L-H), el cual supone un mecanismo de reacción en el que participan un pre-equilibrio de adsorción y una reacción superficial lenta (Herrmann, 1999). La velocidad de reacción se define como:

$$r = \frac{dC}{dt} = \frac{kKC}{1 + KC} \quad (2)$$

donde C es la concentración del contaminante, k es la constante cinética de reacción, K es la constante de adsorción en el equilibrio ($K = k_{ads}/k_{des}$) y t el tiempo de irradiación. El modelo L-H se puede linealizar para poder ajustar los datos experimentales y hallar las respectivas constantes de la siguiente manera:

$$\frac{1}{r} = \frac{1}{kK} * \frac{1}{C} + \frac{1}{k} \quad (3)$$

Las constantes del modelo L-H (con el coeficiente de correlación correspondiente) obtenidas a partir de los datos de las gráficas 7 y 8, se muestran en la Tabla 5. Se observa que las constantes de adsorción en el equilibrio se mantienen valores similares para un factor de concentración geométrica de Cg=1 (entre 0.071 y 0.079 mgL⁻¹min⁻¹), en todos los materiales excepto en el 99/1 en donde el valor es menor (0.042 mgL⁻¹min⁻¹); al ser la razón de las constantes de adsorción y desorción la definición matemática de la constante de adsorción en el

equilibrio ($K = k_{ads}/k_{des}$), podemos inferir que la adsorción es el paso dominante o limitante (en el caso de la adsorción-desorción) y si damos como válida la comparación entre constantes cinéticas obtenidas por el método simple de integración, donde las constantes cinéticas de adsorción son considerablemente más pequeñas que las constantes cinéticas de fotodegradación, podemos sugerir que la etapa de adsorción es en todos los casos, la etapa limitante del proceso de eliminación del tinte. Esto es más evidente al aumentar el factor de concentración geométrica, este aumento provocó un incremento en los valores de las constantes de adsorción en el equilibrio (que siguen siendo menores de 1), acompañada con la disminución de las constantes cinéticas. Por otro lado, es importante resaltar el comportamiento especial que tiene el composito 99/1, en ambos análisis de datos (Métodos Simple de integración y Langmuir Hinshelwood) vemos que es el que tiene el mejor desempeño cinético en la fotodegradación del tinte, pero también es el composito menor beneficiado con el aumento de Cg.

Conclusiones

Los resultados sugieren que el uso de la clinoptilolita sirve como soporte del fotocatalizador y mejora la adherencia al tubo de vidrio, también parece mejorar el transporte del contaminante a la superficie reactiva, por la dispersión de los aglomerados que libera mayor área superficial; Sin embargo, la cantidad de clinoptilolita presente no es proporcional a la capacidad de adsorción del composito. Siendo el composito con una proporción en peso de 99/1, el que presentó el mejor desempeño en la eliminación del tinte MV-2B, en todos los sistemas fotocatalíticos estudiados.

Los reactores solares soportados sobre colectores CPC son eficiente para la remoción del tinte MV 2B.

Tabla 5. Valores de k y K para el proceso fotocatalítico del modelo L-H, en el CPC por lotes

Material	Cg = 1			Cg = 2		
	k (L mg ⁻¹ min ⁻¹)	K (L mg ⁻¹)	r	k (L mg ⁻¹ min ⁻¹)	K (L mg ⁻¹)	r
TiO ₂ sol-gel	0.075	0.079	0.964	0.055	0.091	0.928
99/1	0.299	0.042	0.950	0.062	0.071	0.935
90/10	0.097	0.076	0.983	0.083	0.100	0.916
10/90	0.042	0.073	0.935	0.031	0.083	0.914
1/99	0.030	0.078	0.910	0.028	0.081	0.949

El incremento en la concentración geométrica de 1 a 2, aumenta la cinética de adsorción, pero en algunos casos también disminuye la cinética de la reacción superficial, aun así el proceso global de eliminación se ve favorecido, aumentando en un promedio de 3% la cantidad de tinte eliminado.

Referencias

- Amat A.M., Arques A., López F., Miranda M.A. (2005). Solar photo-catalysis to remove paper mill wastewater pollutants. *Solar Energy* 79, 393-401.
- Bandala R., Arancibia C., Orozco S., Estrada C. (2004). Solar photoreactors comparison based on oxalic acid photocatalytic degradation. *Solar Energy* 77, 503-512.
- Chu D., Yuan X., Qin G., Xu M., Zheng P., Jia Lu J., Zha L. (2008). Efficient carbon-doped nanostructured TiO₂ (anatase) film for photoelectrochemical solar cells. *Journal of Nanoparticle Research* 10, 357-363.
- Faghihian H. (2004). Removal of cyanide from liquid wastes by modified clinoptilolite. *International Journal of Environment and Pollution* 22, 732 - 739.
- Fukahori S., Ichiura H., Kitaoka T., Tanaka H. (2003). Photocatalytic Decomposition of Bisphenol A in Water Using Composite TiO₂-Zeolite Sheets Prepared by a Papermaking Technique. *Environmental Science and Technology* 37 (5), 1048-1051.
- Gernjak W., Maldonado M., Malato S., Cáceres J., Krutzler T., Glaser A., Bauer R. (2004). Pilot-plant treatment of olive mill wastewater (OMW) by solar TiO₂ photocatalysis and solar photo Fenton. *Solar Energy* 77, 567-572.
- Herrmann J. (1999). Heterogeneous photocatalysis: Fundamentals and applications to removal of various types of aqueous pollutants. *Catalysis Today* 53, 115-129.
- Herrmann, J. (2005). Heterogeneous photocatalysis: state of the art and present applications. *Topics in Catalysis* 34, 49-65.
- Kositzi M., Poullos I., Malato S. Campos A. (2004). Solar photocatalytic treatment of synthetic municipal wastewater. *Water Research* 38, 1147-1154.
- Malato S., Blanco J., Maldonado M., Fernández P., Alarcón D., Collares M., Farinha J., Correia de Oliveira J. (2004). Engineering of solar photocatalytic collectors. *Solar Energy* 77, 513-524.
- Mahalakshmi M., Vishnu S., Banumathi A., Palanichamy M., Murugesan V. (2009). Photocatalytic degradation of aqueous propoxur solution using TiO₂ and H β zeolite-supported TiO₂. *Journal of Hazardous Materials* 161, 336-343.
- Nikazar M., Gholivand K., Mahanpoor K. (2007). Using TiO₂ supported on clinoptilolite as a catalyst for photocatalytic degradation of azo dye disperse yellow 23. *Water Kinetics and Catalysis* 48, 214-220.
- Rabl A. (1976). Solar concentrators with maximal concentration for cylindrical absorbers. *Applied Optics* 15 (7), 1871-1873.
- Rincón M.E., Trujillo-Camacho M.E., Miranda-Hernández M., Cuentas-Gallegos A.K., Orozco G. (2007). Raman and electrochemical impedance studies of sol-gel titanium oxide and single walled carbon nanotubes composite films. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology* 7, 1596-1603
- Rincón M.E., Trujillo M.E., Ávalos J., Casillas N. (2007). Photoelectrochemical processes at interfaces of nanostructured TiO₂/carbon black composites studied by scanning photoelectrochemical microscopy. *Journal of Solid State Electrochemistry* 11, 1287-1294.
- Sichel C., Blanco J., Malato S., Fernandez P. (2007). Effects of experimental conditions on *E. coli* survival during solar photocatalytic water disinfection. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 189, 239-246.

Trujillo M.E., Leyva L., Hinojosa F., Yeomans H. (2007). Procesos de adsorción y degradación fotocatalítica de metil violeta utilizando TiO₂/clinoptilolita. *XXXI Semana Nacional de Energía Solar*, Zacatecas,

Zacatecas.

Yu j. Zhao X., Zhao Q. (2000). Effect of surface structure on photocatalytic activity of TiO₂ thin films prepared by sol-gel method. *Thin Solid Films 379*, 7-14.