

Artículo Original

Tratamiento de aguas residuales de la industria textil por medio de luz ultravioleta: una comparación de dióxido de titanio y fenton¹.

Luis Fernando Garcés Giraldo^{2*}, Marta Lucía Hernández Ángelo³.

RESUMEN

Introducción. En este artículo se presenta la experimentación que se tuvo con la degradación del colorante rojo Recoltive con dióxido de titanio, peróxido y fenton, utilizando como medio la lámpara UV. Los ensayos realizados implicaron la variación de la cantidad de estos oxidantes. **Objetivo.** Comparar los tratamientos con dióxido de titanio y fenton para aguas residuales coloreadas. **Materiales y métodos.** El equipo usado consistió de una cubeta de vidrio de longitudes 41 cm x 25,5 cm x 20 cm que almacenaba 15 L de muestra, una lámpara de luz ultravioleta de marca MIGHTY PURE de 60 Hz y una bomba que maneja un flujo de 0,047 L/s. Se adicionó el colorante en el tanque quedando con una concentración de 100 mg/L. Se midió continuamente el pH para ajustarlo en 5,0; cuando se trabajó con fenton y con TiO₂ los valores de pH fueron medidos sin requerir adicionar ácidos o bases, por ser más estables. **Resultados.** La mejor combinación para tratar un agua de la industria textil con lámpara de luz UV y dióxido de titanio es 100 mg/L de TiO₂ y 2% v/v de H₂O₂. El ensayo que presentó la degradación óptima del color fue con fenton 30 mg/L de FeCl₃ y 1% de v/v de H₂O₂. **Conclusiones.** La utilización de procesos de oxidación avanzada como la fotocatalisis con TiO₂ o fotofenton, produjo diferentes resultados respecto a la reducción del porcentaje de degradación del colorante y mayores velocidades de reacción; la reacción fotofenton fue la que produjo los mejores porcentajes y tiempos de reducción (E13 con 30 mg/L FeCl₃ y 1% v/v de H₂O₂).

Palabras clave: Fotocatalisis; fotodegradación; fotofenton; colorantes; degradación; dióxido de titanio.

1 Investigación financiada con apoyo del Fondo de Fomento a la Investigación de la Corporación Universitaria Lasallista

2 Ingeniero Sanitario, Doctor en Ingeniería, magíster en Ingeniería Ambiental y Especialista en Ingeniería Ambiental. Vicerrector de Investigación de la Corporación Universitaria Lasallista. Investigador de Investigación GAMA. lugarces@lasallista.edu.co

3 Ingeniera Química, Especialista en Ingeniería Ambiental, magíster en Ingeniería Ambiental. Instructora del Sena-Centro de los Recursos Naturales renovables La Salada. Antioquia, Colombia. martahez55@yahoo.com

Autor para correspondencia: (*): Corporación Universitaria Lasallista. Carrera 51 118Sur-57. Caldas - Antioquia - Colombia. Teléfono: 574-3201999. Correo electrónico: lugarces@lasallista.edu.co

Artículo recibido: 28/03/2012; Artículo aprobado: 12/05/2012.

Treatment of waste water from textile industries by the use of ultra violet light: Comparing titanium dioxide and phenton

ABSTRACT

Introduction. In this paper, an experiment made with the degradation of the Recoltive red dye with titanium dioxide, peroxide and phenton using the UV lamp as a medium, is presented. The tests made involved the variation of the quantities of these oxidants.

Objective. To compare the treatments with titanium dioxide and phenton for colored waste water. **Materials and methods.** The equipment used consisted of a 41 cm x 25,5 cm x 20 cm glass bucket that contained 15L of sample; a MIGHTY PURE ultra violet lamp 60 Hz and a pump that drives a 0,047 L/s flow. The dye was added in the tank and then the concentration was 100 mg/L. The pH was continuously measured in order to adjust it in 5,0. When phenton and TiO₂ were used, either acids or bases were required to measure the pH values, because they were more stable. **Results.** The best combination to treat water from textile industries with UV light lamp and titanium dioxide is 100 mg/L of TiO₂ and 2% v/v of H₂O₂. The test with the optimal degradation of the color was that with phenton, 30 mg/L of FeCl₃ and 1% v/v of H₂O₂. **Conclusions.** The use of advanced oxidation processes such as photo catalysis with TiO₂ or photo phenton, had different results concerning the reduction of the dye's degradation percentage and higher reaction speeds. The photo phenton reaction was the one with the best percentages and reduction time periods (E13 with 30 mg/L FeCl₃ and 1% v/v of H₂O₂).

Key words: Photo catalysis, photo degradation, photo phenton, dyes, degradation, titanium dioxide.

Tratamento de águas residuais da indústria têxtil por meio de luz ultravioleta: uma comparação de dióxido de titânio e fenton

RESUMO

Introdução. Neste artigo se apresenta a experimentação que se teve com a degradação do corante vermelho Recoltive com dióxido de titânio, peróxido e fenton, utilizando como medeio o lustre UV. Os ensaios realizados implicaram a variação da quantidade destes oxidantes. **Objetivo.** Comparar os tratamentos com dióxido de titânio e fenton para águas residuais coloridas. **Materiais e métodos.** A equipe usada consistiu de uma cuba de vidro de longitudes 41 cm x 25,5 cm x 20 cm que armazenava 15 L de mostra, um lustre de luz ultravioleta de marca MIGHTY PURE de 60 Hz e uma bomba que maneja um fluxo de 0,047 L/s. Adicionou-se o corante no tanque ficando com uma concentração de 100 mg/L. Mediu-se continuamente o PH para ajustá-lo em 5,0; quando se trabalhou com fenton e com TiO₂ os valores de PH foram medidos sem requerer adicionar ácidos ou bases, por ser mais estáveis. **Resultados.** A melhor combinação para tratar um água da indústria têxtil com lustre de luz UV e dióxido de titânio é 100 mg/L de TiO₂ e 2% v/v de H₂O₂. O ensaio que apresentou a degradação ótima da cor foi com fenton 30 mg/L de FeCl₃ e 1% de v/v de H₂O₂. **Conclusões.** A utilização de processos de oxidação avançada como a foto-catálises com TiO₂ ou foto-fenton,

produziu diferentes resultados com respeito à redução da percentagem de degradação do corante e maiores velocidades de reação; a reação foto-fenton foi a que produziu as melhores percentagens e tempos de redução (E13 com 30 mg/L FeCl₃ e 1% v/v de H₂O₂).

Palavras importantes: foto-catálises; foto-degradação; foto-fenton; corantes; degradação; dióxido de titânio.

▣ INTRODUCCIÓN

La industria textil es generadora de grandes cantidades de aguas residuales. Los colorantes son los mayores contaminantes de este tipo de aguas, por lo que deben ser, y las sustancias químicas que los conforman deben ser degradadas.

Es de anotar que el proceso de elaboración de productos textiles consta de un gran número de operaciones unitarias, que utilizan gran variedad de materias primas –algodón, lana, fibras sintéticas o mezclas de ellas–, utilizan diferentes reactivos y métodos de producción, lo que hace que el impacto ambiental de sus efluentes líquidos sea muy variado.

En la actualidad se están utilizando diferentes procesos avanzados de oxidación (POA), para la degradación química de los colorantes: ozono, ozono combinado con radiación UV, peróxido de hidrógeno/UV, fotocatalisis heterogénea y homogénea 1-3. También se han estudiado tratamientos combinados de fotocatalisis y oxidación electrolítica 4-8. En algunos ensayos la eficiencia de los sistemas de O₃, H₂O₂/O₃ y H₂O₂/UV, para tratar efluentes que contenían mezclas de colorantes, mostraron que los mejores resultados

fueron obtenidos con el sistema O₃/UV, que elimina el 78% del color, y el 74% de la demanda química de oxígeno (DQO) en 15 minutos, mientras que el empleo de H₂O₂/UV alcanza eliminaciones del 94%, tanto en color como en DQO en el mismo tiempo de tratamiento 9,10.

El tratamiento del agua residual con luz ultravioleta puede lograrse con longitudes de onda entre 240 y 280 nm y se obtiene la máxima eficiencia a los 260 nm. Las lámparas de arco de mercurio a baja presión producen una longitud de onda ultravioleta cercana a los 254 nm 9,10. Existen dos tipos básicos de cámaras de exposición del agua a la radiación ultravioleta: a) aquellas en que las lámparas están sumergidas en el agua, y las que están fuera de ella. En las unidades de luz ultravioleta de lámparas sumergidas se debe proveer un espacio aislado donde se ubica la lámpara, lo que se logra rodeando la misma con un material transparente a los rayos con una camisa de cuarzo –de los plásticos, solo el PTFE (Teflón) es parcialmente transmisible–. b) las lámparas están suspendidas sobre el agua que se está tratando, en forma casi rasante 11,12.

En este artículo, se presenta la experimentación que se tuvo con la degradación del colorante rojo Recoltime con dióxido de titanio, peróxido de hidrógeno y fenton, utilizando como medio la lámpara UV. Los ensayos realizados implicaron la variación de la cantidad de estos oxidantes.

▣ MATERIALES Y MÉTODOS

El equipo utilizado consistió de una cubeta de vidrio de longitudes 41 cm x 25,5 cm x 20 cm que almacenaba 15 L de muestra.

Una lámpara de luz ultravioleta de marca MIGHTY PURE de 60 Hz y una bomba que maneja un flujo de 0,047L/s.

El procedimiento de los experimentos de degradación con la lámpara fue el siguiente: se midió el volumen de agua, se adicionó

el colorante en el tanque quedando con una concentración de 100 mg/L. Inicialmente se agitó manualmente la solución y luego se recirculó, a continuación se midió el color inicial. Posteriormente, se adicionaron las sustancias químicas de acuerdo con los experimentos planteados en la tabla 1.

Tabla 1. Ensayos para la experimentación con TiO₂ y FeCl₃.

Experimento	Colorante (mg/L)	Concentración TiO ₂ (mg/L)	De H ₂ O ₂ (%v/v)
E1	100	0	0,0
E2	100	50	0,0
E3	100	50	1,0
E4	100	50	2,0
E5	100	100	0,0
E6	100	100	1,0
E7	100	100	2,0
E8	100	0	1,0
E9	100	0	2,0
Experimento	Colorante (mg/L)	FeCl ₃ (mg/L)	H ₂ O ₂ (%v/v)
E10	100	30	1,0
E11	100	30	0,5
E12	100	30	0,0
E13	100	50	1,0
E14	100	50	0,5
E15	100	50	0,0

Se midió continuamente el pH para ajustarlo en 5,0 cuando se trabajó con fenton, y con TiO₂ los valores de pH fueron medidos sin requerir adicionar ácidos o bases, por ser más estables.

La degradación se evaluó midiendo el color, a una longitud de onda de 510 nm en un espectrofotómetro Spectronic 21, previa elaboración de la curva de calibración del color. Para realizar la medición de la mineralización, se hicieron

inicialmente ensayos con la DQO, pero los resultados presentaron altibajos, por lo que se determinó realizarla evaluación del porcentaje de COT, el que se hizo por el método Walckley-Black. Las variables de estudio fueron analizadas mediante modelos lineales utilizando el paquete estadístico SAS. Para la validación de los supuestos de normalidad, se realizó para el TiO₂ por la distribución normal, y para los ensayos con fenton, con la prueba Duncan, ya que se presentaron porcentajes de degradación

similares para las concentraciones de 1,0 y 0,5% v/v de peróxido de hidrógeno.

■ RESULTADOS

Ensayos con TiO₂ y H₂O₂

Al comparar los ensayos con las mejores degradaciones para las concentraciones de 0, 50 y 100 mg/L de dióxido de titanio y las concentraciones de 0, 1 y 2 % v/v de peróxido de hidrógeno, según se muestra en la Figura 1, se identifica que el efecto

al aumentar la concentración del dióxido de titanio es incrementar la degradación del color del rojo Recoltive, lo que ratifica que el aumento del TiO₂ permite que existan más sitios activos para generar radicales hidroxilos y, por ende, mayor probabilidad de que se incremente el porcentaje de degradación y de mineralización.

Es importante resaltar que algunos ensayos presentan recombinación, que es la unión de dos radicales hidroxilo, lo que genera cambios en las condiciones de la degradación.

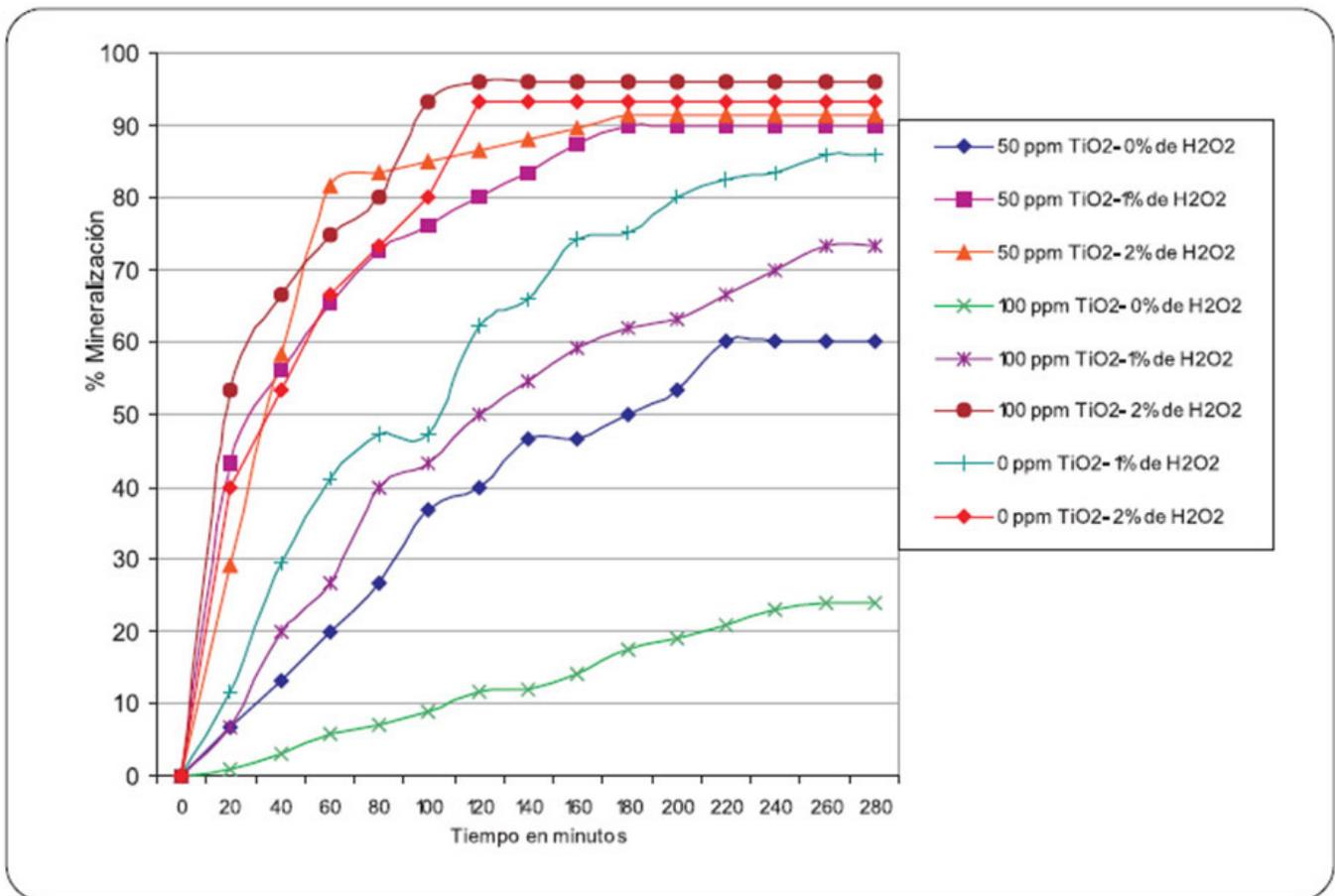


Figura 1. Comparación de la degradación de color para las diferentes concentraciones de TiO₂ y H₂O₂.

Fuente: elaboración propia.

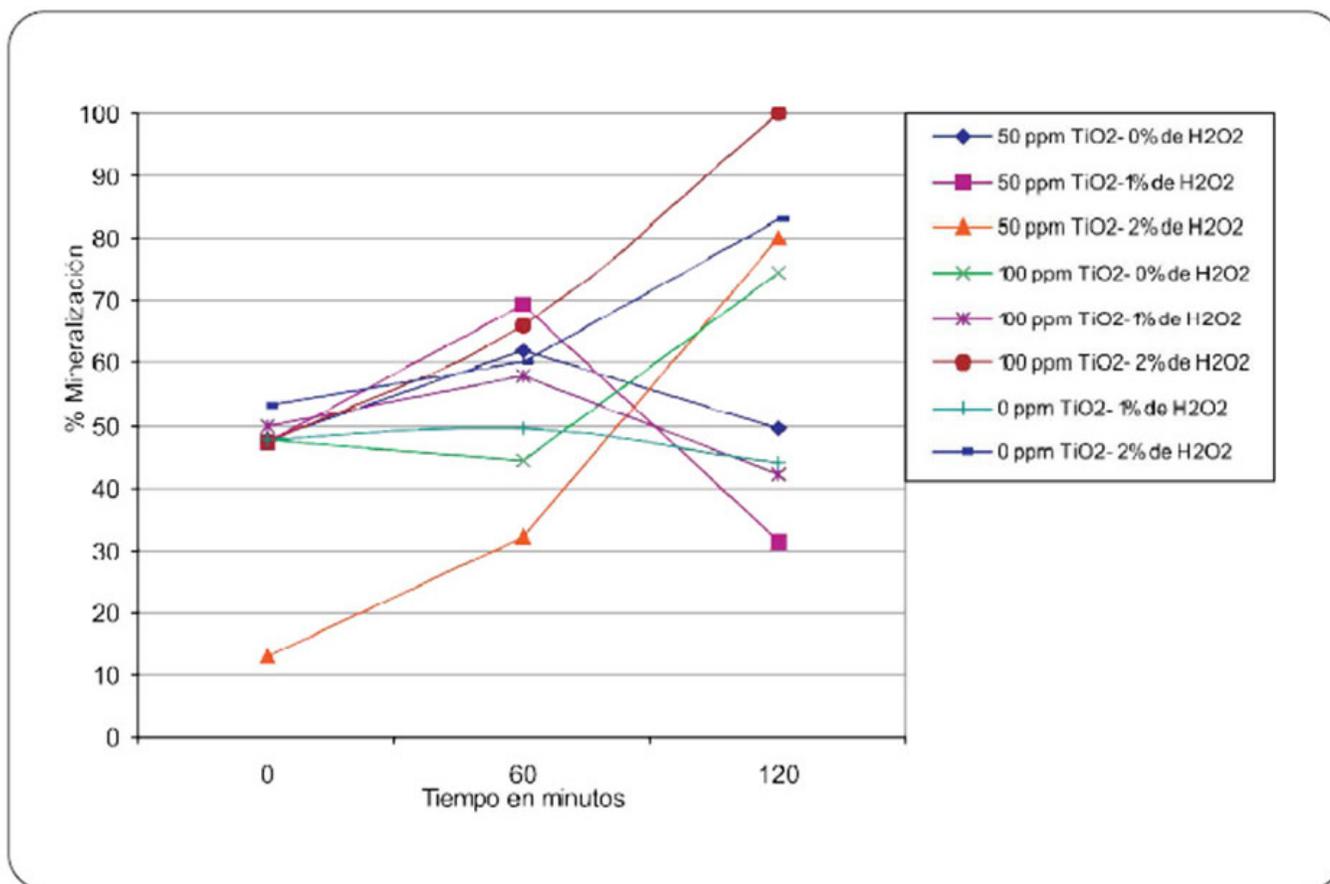


Figura 2. Mineralización para los diferentes ensayos con TiO₂ con lámpara UV.

Fuente: elaboración propia.

De la figura anterior se concluye que la mejor combinación para tratar un agua de la industria textil con lámpara de luz UV es 100 mg/L de TiO₂ y 2% v/v de H₂O₂. De esta misma figura se resalta que los tres ensayos que presentan mayor degradación son los correspondientes a una concentración de 2% v/v de H₂O₂ y las degradaciones varían para las concentraciones de mayor a menor para el TiO₂.

En la Figura 2 se evidencia que los porcentajes de mineralización fueron similares a los presentados con la degradación de los compuestos por medio de la lámpara UV.

Por lo anterior se concluye que, nuevamente, el mejor ensayo es para 100 mg/L de TiO₂ y 2% v/v de H₂O₂.

Ensayos con Fenton

En forma comparativa para todos los ensayos con lámpara UV y combinando FeCl₃ y H₂O₂, se presentan los resultados en la Figura 3. Los mejores porcentajes de degradación se obtuvieron con la combinación de 30 mg/L de FeCl₃ y 1% v/v de H₂O₂.

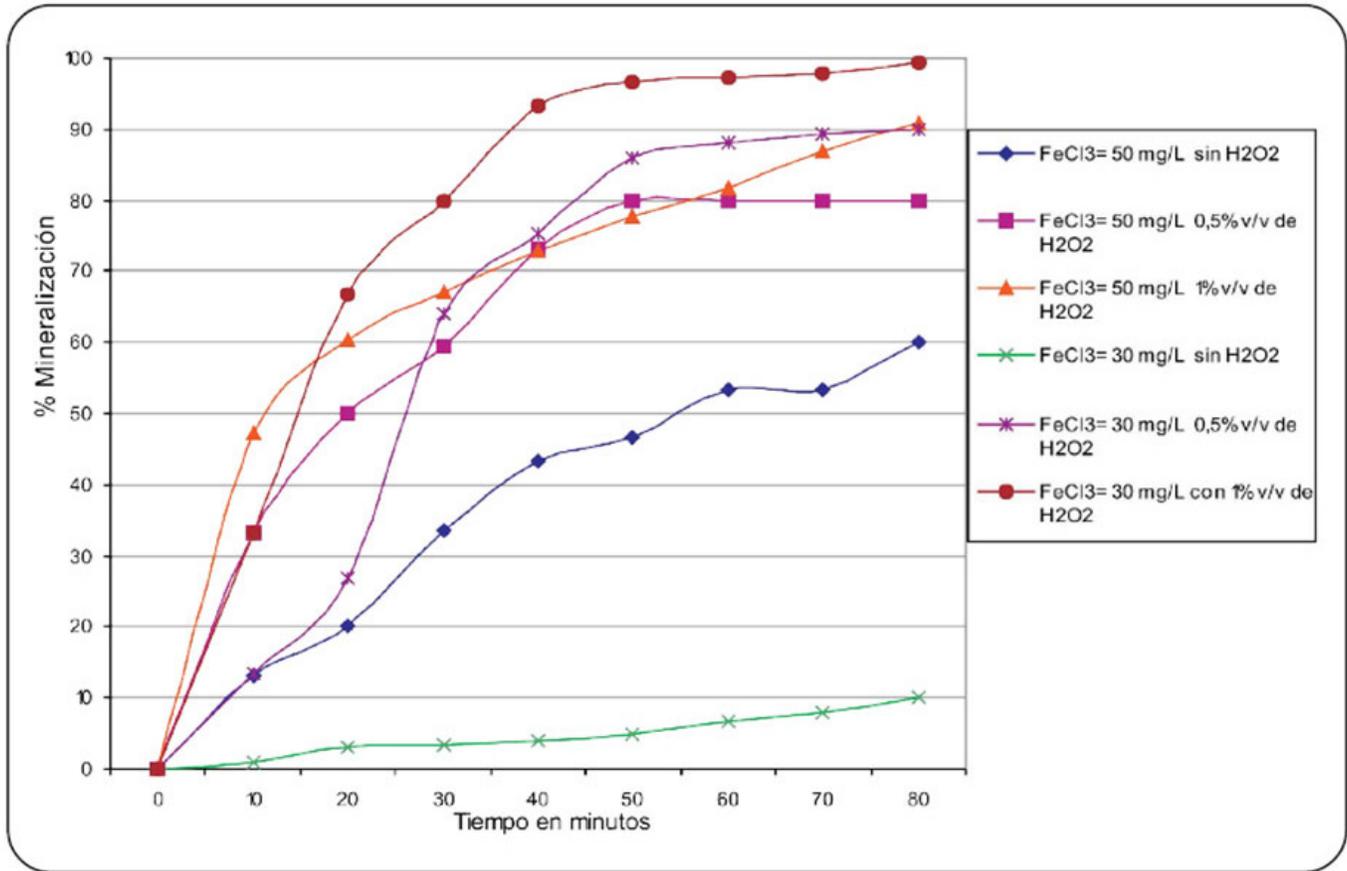


Figura 3. Resultados comparativos de los diferentes ensayos con fenton utilizando lámpara UV.
Fuente: elaboración propia.

Todos los ensayos realizados con la lámpara UV y con variaciones del FeCl₃ y del H₂O₂ muestran mineralización de los productos contaminantes, corroborando que con lámpara UV y fenton las aguas residuales con rojo Recoltive no solo degradan su color, sino también en los compuestos del mismo, algunos de ellos, tóxicos.

El ensayo que presentó la degradación óptima del color fue de 30 mg/L de FeCl₃ y 1% de v/v de H₂O₂ (Figura 4).

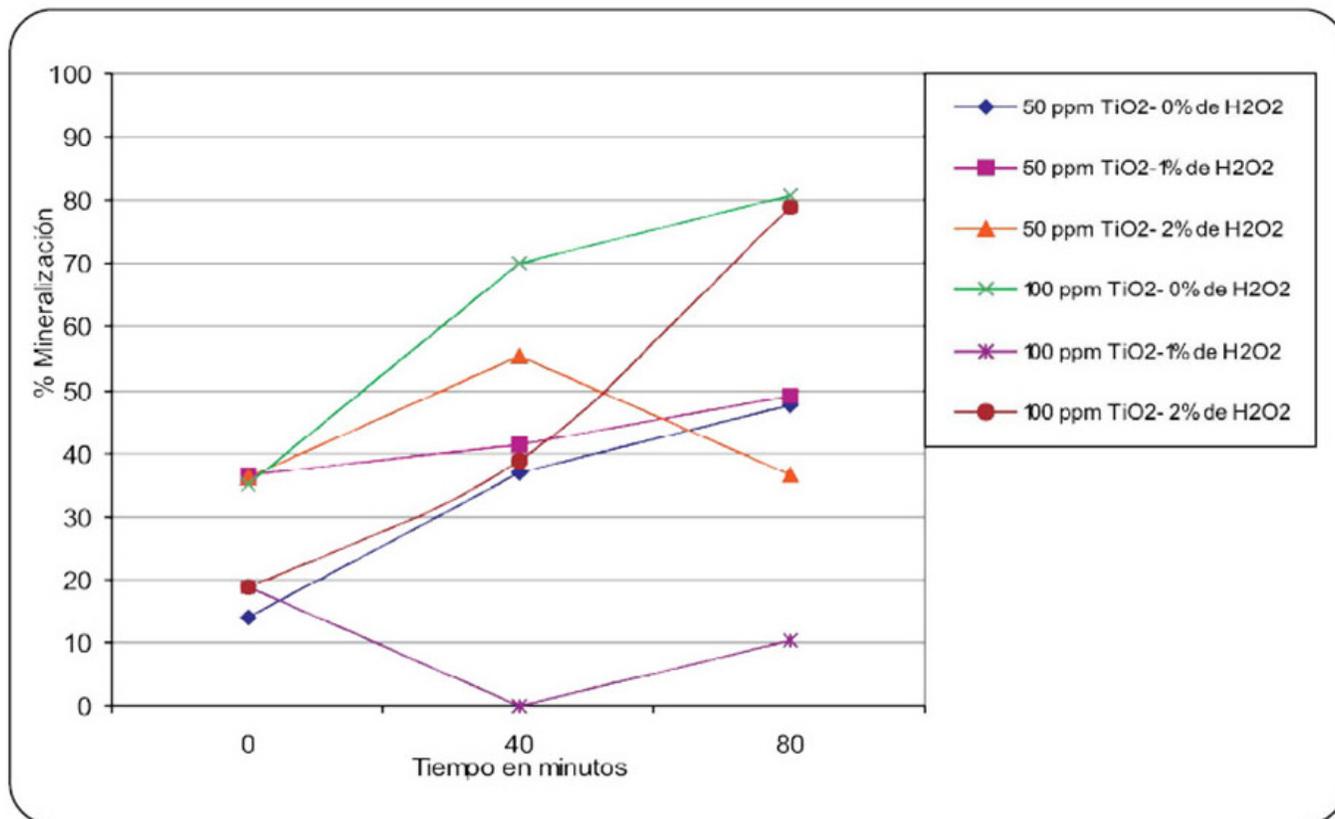


Figura 4. Mineralización para los diferentes ensayos con fenton con lámpara UV. Fuente: elaboración propia.

Cinética de la reacción

Los resultados obtenidos en los ensayos con lámpara UV y TiO₂ para la cinética de la reacción se presentan en la tabla 2.

Tabla 2. Orden de reacción, constante de velocidad y tiempo de vida media para el rojo Recoltive en lámpara con TiO₂.

Código del ensayo	Orden de la reacción	Constante de velocidad K, [h ⁻¹]	Correlación	Tiempo de vida media t ^{1/2} [h]
E1	s-1	0,07	0,87	9,34
E2	1	0,16	0,98	4,18
E3	1	0,51	0,99	1,36
E4	1	1,17	0,93	0,59
E5	1	0,06	0,99	10,9
E6	1	0,3	0,98	2,97
E7	s-1	1,22	0,91	0,56
E8	1	0,45	0,94	1,47
E9	1	1,13	0,95	0,61

La reacción es de orden 1, lo que indica que se ajustaban los parámetros a una línea recta. De esta tabla se deduce que a mayor cantidad de H₂O₂ y de TiO₂, mayor es la velocidad de reacción.

La reacción que presentó un tiempo de vida media inferior fue aquella donde se combinaron 100 mg/L de dióxido y 2% v/v de peróxido, para una media de 0,56 horas (33 minutos), como se había establecido en

los análisis de degradación y mineralización discutidos en la sección anterior.

En la tabla 3 se relaciona la velocidad de reacción de los experimentos realizados con fenton. Los ensayos con mejores velocidades de reacción se presentaron para una concentración de 30 mg/L de FeCl₃ y 1%v/v de H₂O₂ y para 50 mg/L de FeCl₃ y 1%v/v de H₂O₂.

Tabla 3. Orden de reacción, constante de velocidad y tiempo de vida media para el rojo Recoltive en lámpara UV con fenton.

Código del ensayo	Orden de la reacción	Constante de velocidad K, [h ⁻¹]	Correlación	Tiempo de vida media t ^{1/2} [h]
E10	1	3,74	0,98	0,18
E11	s-1	1,99	0,97	0,34
E12	1	0,08	0,97	9,09
E13	1	2,16	0,91	0,32
E14	1	1,26	0,96	0,54
E15	1	0,19	0,95	3,58

Con base en los resultados de degradación analizados anteriormente, y las constantes de velocidad de la tabla 3, se observa que hubo una relación directa entre ambas variables; es decir, a mayor porcentaje de degradación del colorante fue mayor la constante de velocidad (la reacción fue más rápida), y por tanto, menor el tiempo de vida media (tiempo necesario para alcanzar una degradación del colorante del 50%).

Análisis de varianza

Para evaluar el efecto que tenían las variables estudio sobre la variable respuesta

degradación del colorante, se realizó el análisis de varianzas teniendo en cuenta los ensayos con TiO₂ y los de fenton, utilizando la siguiente ecuación:

$$Y_{ijk} = \mu + \alpha_i + \beta_j + \gamma_k + (\alpha\beta)_{ij} + (\beta\gamma)_{jk} + \epsilon_{ijk} \quad (1)$$

Donde:

μ es la media global del modelo

α_i es el efecto del i-ésimo nivel del factor medio.

i = Referido la Lámpara UV.

β_j es el efecto del j-ésimo nivel del factor TiO_2 .

$j = 0, 50$ y 100 .

γ_k es el efecto del i-ésimo nivel del factor H_2O_2 .

$k = 0, 1$ y 2 .

$(\alpha\beta)_{ij}$ es el efecto de interacción entre los niveles de los factores Medio y TiO_2 $\forall ij$ $(\alpha\gamma)_{ik}$ es el efecto de interacción entre los niveles de los factores Medio y H_2O_2 $\forall ik$ $(\beta\gamma)_{ijk}$ es el efecto de interacción entre los niveles de los factores TiO_2 y H_2O_2 $\forall jk$

e_{ijk} es el efecto de atribuido al error aleatorio, que en este diseño es representado por el efecto de interacción entre los tres factores, que se supone no debe ser significativa

y con esto permite la estimación de las varianzas $\forall ijk$

y_{ijk} es la medida del porcentaje de degradación observado en los respectivos niveles de los tres factores bajo estudio $\forall ijk$

Modelo para TiO_2

Este modelo general de regresión lineal explica el 96,50% de la varianza de la degradación del colorante, siendo altamente significativo (F: 13,80, Grados de libertad: 10, $p < 0,005$). En la tabla 4 se aprecia que ambas interacciones son mayores que el nivel de significancia del 5%. En cambio, si alcanzaron la significancia estadística las relaciones tanto del medio como del H_2O_2 .

Tabla 4. Resultados del modelo de ANOVA para TiO_2

Fuente	Grados de libertad	Suma de cuadrados de tipo III	Media cuadrática	F	Valor p
Medio	1	6.632,29	6.632,29	73,58	0,0004
TiO_2	2	54,79	27,36	0,3	0,7506
H_2O_2	2	3.494,71	1.747,35	19,39	0,0044
Medio * TiO_2	2	907,88	453,33	5,04	0,0634
TiO_2 * H_2O_2	3	1.423,00	474,33	5,26	0,0526

En la Figura 5 se muestra el análisis gráfico de las interacciones: se aprecia cómo la presencia de H_2O_2 (niveles de 1 y 2) hace que la degradación se favorezca. En cuanto a los niveles de TiO_2 que se adicionen, la mejor combinación de TiO_2 y H_2O_2 es 100 mg/L y 2%v/v, respectivamente, y esta se diferencia de todas las demás que tienen valores muy similares.

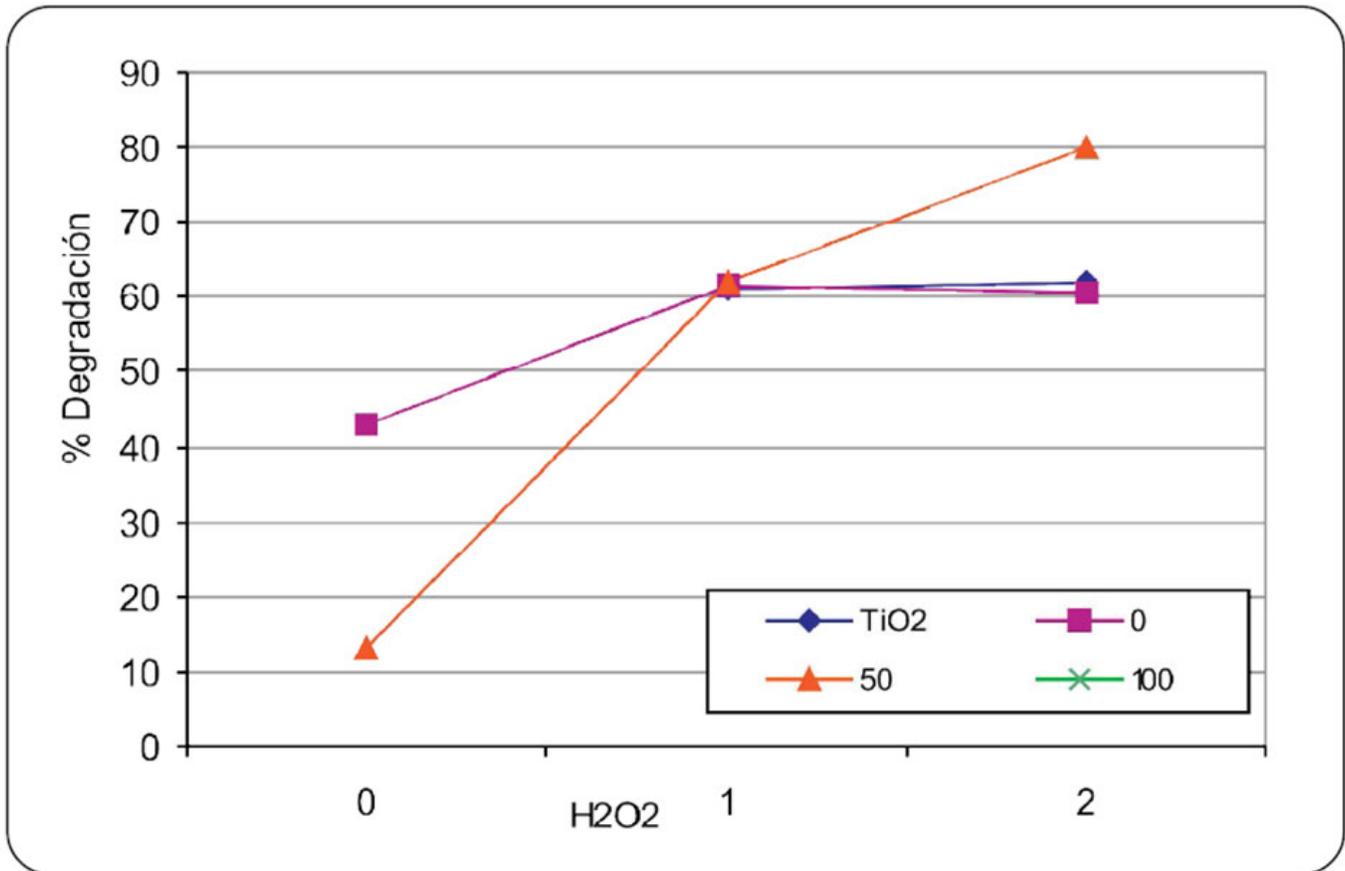


Figura 5. Efecto de las interacciones entre el TiO₂ y H₂O₂.
Fuente: elaboración propia.

Modelo para fenton

Este modelo general de regresión lineal explica el 95,78% de la varianza de la degradación del colorante, aunque con una probabilidad no significativa (F: 5,04, Grados de libertad: 9, p=0,176). En la tabla 5, se observa que solo el efecto del H₂O₂ resulta ser significativo, lo que indica que el porcentaje de degradación depende únicamente del nivel de H₂O₂ utilizado en el proceso.

ANÁLISIS DE RESULTADOS

En este estudio, los resultados mostraron

que bajo las condiciones en que se hizo el experimento se puede utilizar cualquiera de los niveles de los factores fenton (FeCl₃) con lámpara de UV, es decir, lo que debe asegurarse es el nivel de H₂O₂ que fue el factor que resultó significativo para que se maximice el porcentaje de degradación, el cual debería ser 1%v/v de H₂O₂.

En los ensayos donde no se usó H₂O, el TiO₂ presenta unos tiempos de vida media muy altos, lo que hace este proceso poco eficiente.

El orden de las reacciones para la degradación del rojo Recoltive con H₂O₂, y en cada caso con dióxido de titanio o cloruro

férrico, fue de orden 1, indicando que la relación entre la concentración de colorante y el tiempo es logarítmica.

La utilización de procesos de oxidación avanzadas como la fotocatalisis con TiO₂ o fotofenton produjeron diferentes resultados respecto a la reducción del porcentaje de degradación del colorante y mayores velocidades de reacción, siendo la reacción fotofenton la que produjo los mejores porcentajes y tiempos de reducción (E13 con 30 mg/L FeCl₃ y 1% v/v de H₂O₂).

El uso de compuestos que promueven una mayor formación de radicales •OH en disolución durante el tratamiento de las aguas varía con la mayor concentración de H₂O₂ y produce incrementos de la eficiencia de más del 20%.

■ REFERENCIAS

- Alonso, F. T. (1998). Catálisis heterogénea: Aplicaciones medioambientales. *Investigación y ciencia*, 259, 44-45.
- Bumpus, J. A., Tatarko, M., Tricker, J., Andrzejewski, K. and Rhoads, H. (1999). Remediation of water contaminated with an azo dye: an undergraduate laboratory experiment utilizing an inexpensive photocatalytic reactor. *Journal of Chemistry Education*. 76(12); pp.1680-1683. DOI: 10.1021/ed076p1680
- Doña Rodríguez, J. M. y Pérez, J. (1999). *Fotocatalisis y detoxificación solar: fundamentos y estado actual*. Las Palmas de Gran Canaria, España: Universidad de las Palmas de Gran Canaria
- Garcés, L. F., Hernández, M. L., Peñuela, G. A., Rodríguez, A., Salazar, J. A. (2005). Degradación de aguas residuales de la industria textil por medio de fotocatalisis. *Revista Lasallista de Investigación*, 2(1), 15-18.
- Garcés, L. F., Hernández, M. L., Peñuela, G. A., Rodríguez, A., Salazar, J. A. (2006). Fotodegradación sensibilizada con TiO₂ del colorante rojo Recoltime utilizando lámpara de luz UV. *Producción Más Limpia*, 1(1), 54-62.
- Hidritec. (s.f.). *Radiación ultravioleta*. Asturias, España. Recuperado de disponible en: <http://www.hidritec.com/tecultravioleta.htm>
- Hoyos, O. E. y Álvarez, E. (1999). *Propuesta para la prevención y reducción de contaminantes a las aguas residuales en una planta deteñido de hilos e hilazas*. Medellín: SENA, Centro Nacional Textil.
- Qamar, M., Saquib, M. And Muneer, M. (2005). Photocatalytic degradation of two selected dyederivatives, chromotrope 2B and amido black10B, in aqueous suspensions of titanium dioxide. *Dyes and Pigments*, 65(1), 1-9.
- Queral, M.A. y Giménez, J. (1995). Fotocatalisis y tratamiento de aguas contaminadas. *Tecnología del agua*, 140, 29-35.
- Rojas, R. (Septiembre, 2002). *Sistemas de Tratamiento de aguas residuales*. Trabajo presentado en el Curso Internacional "Gestión Integral de Tratamiento de Aguas Residuales" de la Cepis, Brasil).
- Saupe, G.B. et al. (2005). Evaluation of a new poroustitanium-niobium mixed oxide for photocatalytic water decontamination. *Microchemical Journal*, 81(1), 156-162.

Tello Rendón, E. D. (2001). *Optimización de tecnologías fotocatalíticas de oxidación avanzada aplicadas al tratamiento de residuos líquidos de laboratorio* (Tesis Doctoral). Universidad de Las Palmas de Gran Canaria, Gran Canaria, España.

Wright, H. B. y Cairns, W. L. (1998). *Desinfección de agua por medio de luz ultravioleta*. Trabajo presentado en el Simposio Regional Sobre Calidad del Agua: Desinfección Efectiva. Simposio sobre calidad del agua: desinfección efectiva, Lima, Perú. Recuperado de <http://www.bvsde.paho.org/bvsacg/e/fulltext/simposio/ponen10.pdf>