



Tratamiento de aguas contaminadas con colorantes mediante fotocátalisis con TiO_2 usando luz artificial y solar¹

Lis Manrique Losada², Erika Jasbleidy Laguna Castillo³,
Ederson Ardneth Osorio Restrepo⁴, Efraím Adolfo Serna Galvis⁵, Ricardo Antonio Torres Palma⁶

Treatment of dye-polluted waters by TiO_2 -photocatalysis using artificial and solar light

Tratamento de água contaminada com corantes por fotocátalise com TiO_2 usando luz artificial e solar

RESUMEN

Introducción. Las aguas residuales coloreadas son mezclas complejas que contienen sustancias recalcitrantes difíciles de oxidar por métodos convencionales. La fotocátalisis con TiO_2 en suspensión ha demostrado ser eficiente en la oxidación de sustancias por medio de fotoactivación del catalizador con luz artificial. El uso de la luz solar en el proceso reduce los costos de operación en una aplicación a escala real de estos residuos. **Objetivo.** Evaluar el tratamiento de una mezcla de colorantes azoicos por fotocátalisis con TiO_2 en suspensión, utilizando luz solar y artificial. **Materiales y métodos.** Se evaluó un reactor anular con iluminación artificial aplicando un diseño experimental Box-Behnken, variando las concentraciones de colorantes, TiO_2 y H_2O_2 . Con los resultados del primer sistema, la degradación del residuo modelo se llevó a cabo en un reactor tipo batch

1 Artículo derivado del proyecto de investigación "Degradación fotocatalítica de residuos orgánicos acuosos generados en laboratorio de docencia, con TiO_2 en suspensión". Financiado a través de la convocatoria N.º 566 del año 2012, vigencia: marzo del 2013 a febrero del 2014 y por la Universidad de la Amazonia a través de la convocatoria para proyectos de grupo de investigación del 2014.

2 Ingeniera química, magíster en Ingeniería Química, estudiante de Doctorado en Ingeniería Ambiental en la Universidad de Antioquia. Docente de la Universidad de la Amazonia. Líder del Grupo de Investigación en Materiales, Ambiente y Desarrollo (MADE) de la Universidad de la Amazonia. ORCID: 0000-0001-8457-608X

3 Química, Estudiante de Maestría en Ciencias Biológicas. Docente de la Universidad de la Amazonia. Investigadora en Grupo de Investigación en Materiales, Ambiente y Desarrollo (MADE) de la Universidad de la Amazonia. ORCID: 0000-0001-7335-3454

4 Químico. Investigador en Grupo de Investigación en Materiales, Ambiente y Desarrollo (MADE) de la Universidad de la Amazonia. ORCID: 0000-0002-0895-2327

5 Químico, estudiante de Doctorado en Ciencias Químicas. Docente de cátedra en el Instituto de Química, Facultad de Ciencias Exactas y Naturales, Universidad de Antioquia. Investigador en el Grupo de Investigación en Remediación Ambiental y Biotocatálisis (GIRAB) de la Universidad de Antioquia. ORCID: 0000-0001-5569-7878.

6 Químico, doctorado en Ciencias Químicas, postdoctorado en Potabilización de Aguas. Docente en el Instituto de Química, Facultad de Ciencias Exactas y Naturales, Universidad de Antioquia. Líder del Grupo de Investigación en Remediación Ambiental y Biotocatálisis (GIRAB) de la Universidad de Antioquia. ORCID: 0000-0003-4583-9849

usando luz solar. **Resultados.** El sistema con luz artificial mostró que la concentración de colorantes y de TiO_2 fueron los factores que influyeron significativamente sobre la remoción del color y la DQO; el diseño también permitió establecer expresiones matemáticas para la decoloración y la oxidación de la materia orgánica. El sistema con luz solar, después de 3 horas de tratamiento, removió 100 % del color y 80 % de la DQO. El seguimiento a los espectros UV-Vis durante el proceso evidenció

posible formación de ácidos carboxílicos y posterior mineralización. **Conclusiones.** La fotocatalisis con TiO_2 y luz solar demostró la capacidad degradativa del sistema foto-catalítico para la remediación de las aguas cargadas con mezclas de colorantes azoicos.

Palabras clave: fotocatalisis heterogénea con TiO_2 remoción de mezcla de contaminantes; tratamiento de aguas residuales; foto activación con luz solar y artificial.

ABSTRACT

Introduction. Colored wastewater is a complex mixture containing recalcitrant substances that are difficult to oxidize by conventional methods. Photocatalysis with suspended TiO_2 has been shown to be efficient in the oxidation of substances by photoactivation of catalyst with artificial light. The use of sunlight in the process reduces operation costs in a full scale application of this wastewater. **Objective.** Evaluate the treatment of a mixture of azoic dyes by photocatalysis with TiO_2 suspensions using solar and artificial light. **Materials and methods.** An annular reactor with artificial light was tested, and an experimental design was applied to evaluate the effect of dyes, TiO_2 and H_2O_2 concentrations. Under such favorable conditions, the dyes mixture was degraded using natural solar light and a batch reactor. **Results.** The artificial light system showed that dyes and TiO_2

concentrations were the factors that significantly influenced on color and chemical oxygen demand (COD) removals. Favorable operational conditions and model equations for color and COD diminutions were established from the experimental design. The system with sunlight removed 100 % of color and 80 % of COD after 3h of treatment. UV-vis spectrum of dyes mixture was studied during the process and this showed possible formation of carboxylic acids and subsequent mineralization. **Conclusion.** Photocatalysis with TiO_2 and sunlight showed the degradative capacity of the photocatalytic process for remediation of waters charged with mixtures of azoic dyes.

Keywords: heterogeneous photocatalysis by TiO_2 pollutants mixture removal, wastewater treatment, photo activation with solar and artificial light.

RESUMO

Introdução. As águas residuais coloridas são misturas complexas que contêm substâncias recalcitrantes difíceis para oxidar por métodos convencionais. A fotocatalise com TiO_2 em suspensão mostrou-se eficiente na oxidação de substâncias por fotoativação do catalisador com luz artificial. O uso da luz solar no processo reduz os custos operacionais em uma aplicação em larga escala destes resíduos. **Objetivo.** Avaliar o tratamento de uma mistura de corantes azo por fotocatalise com TiO_2 em suspensão, usando luz solar e artificial. **Materiais e métodos.** Se avaliou um reator anelar com iluminação artificial, aplicando um desenho experimental Box-Behnken, variando as concentrações de corantes, TiO_2 e H_2O_2 . Com os resultados do primeiro sistema a degradação do resíduo modelo foi levada a cabo num reator tipo

lote usando luz solar. **Resultados.** O sistema de luz artificial mostrou que a concentração de corante e TiO_2 foram os fatores que influenciam significativamente a remoção da cor e DQO; A modelagem permitiu estabelecer expressões matemáticas para a degradação e remoção da DQO. O sistema com luz solar, após 3 horas de tratamento fez remoção de 100% da cor e 80% da DQO. O acompanhamento do espectro UV-Vis durante o processo, mostra a possível formação de ácidos carboxílicos e mineralização subsequente. **Conclusões.** A fotocatalise com TiO_2 e luz solar mostrou a capacidade de degradação que tem o sistema fotocatalítico para a remediação das águas poluídas com misturas de corantes azo.

Palavras chave: Fotocatalise heterogênea com TiO_2 remoção de mistura de poluentes; Tratamento de águas residuais; fotoativação com luz solar e artificial.

INTRODUCCIÓN

Las aguas residuales coloreadas (ARC), comunes en la industria textil y alimentaria y en laboratorios, contienen múltiples sustancias orgánicas recalcitrantes y no biodegradables (Berrío, Agudelo, & Cardona, 2012), por lo que su descarga directa sobre los ecosistemas es una fuente de contaminación con alto impacto ambiental que puede inducir perturbaciones en la vida acuática. Adicionalmente, la mayoría de las sustancias que componen las ARC son poco fotolizables y poseen tiempos de vida media mayores a 2000 h cuando son expuestos a la luz solar (Sahel et al., 2010). Las ARC no solo son resistentes a la oxidación biológica sino también a tratamientos químicos convencionales como la hidrólisis ácida o básica, y, aunque los tratamientos con adsorbentes como el carbón activado granular son eficientes para la remoción de contaminantes orgánicos, son costosos, no degradativos y únicamente transfieren el contaminante de una fase acuosa a una sólida, lo que demanda un tratamiento posterior (Sahel et al., 2010). Por lo tanto, es necesaria la aplicación de tratamientos que degraden los contaminantes.

Recientemente, la aplicación de la fotocatalisis con TiO_2 a colorantes, fármacos, fenoles, pesticidas y compuestos organoclorados ha mostrado resultados promisorios, en los que el contaminante es transformado hasta CO_2 y H_2O (mineralizado) (Giraldo-Aguirre, Erazo-Erazo, Flórez-Acosta, Serna-Galvis, & Torres-Palma, 2015; Giraldo et al., 2010; Ljubas, Smoljanić, & Juretić, 2015a; Rubio-Clemente, Torres-Palma, & Peñuela, 2014). Este proceso aprovecha especies altamente oxidantes como el radical hidroxilo ($\cdot\text{OH}$) para eliminar las sustancias problema.

Cuando luz con energía > 3.20 eV (o longitud de onda < 380 nm) ilumina el semiconductor TiO_2 (dióxido de titanio), ocurre la excitación de electrones desde la banda de valencia hacia la banda de conducción (Ohtani, 2014). El hueco generado oxida el agua (o el anión hidróxido) para producir el radical hidroxilo. De otro lado, los electrones pueden reaccionar con el oxígeno disuelto formando anión radical superóxido, el cual evoluciona hacia radicales hidroxilo, perhidroxilo o peróxido de hidrógeno (Ljubas, Smoljanić, & Juretić, 2015b), los cuales también pueden oxidar los contaminantes.

La principal ventaja de la fotocatalisis heterogénea es la posibilidad de incorporar la energía solar en la fotoactivación del catalizador, por lo que el proceso de degradación adquiere un valor ambiental

adicional significativo y se convierte en una técnica sostenible. El uso de la luz solar en la fotodegradación de contaminantes de aguas residuales hace, de este, un proceso económicamente viable, en particular para aplicaciones a gran escala (Borges, Sierra, Cuevas, García, & Esparza, 2016). Adicionalmente, este proceso es de bajo costo, no tóxico, estable químicamente y de alta fotoactividad, y se ha demostrado en aplicaciones a tratamiento de aguas residuales industriales y lixiviados, mejorando la biodegradabilidad de compuestos orgánicos refractarios (Hassan, Zhao, & Xie, 2016).

Los colorantes aniónicos como el rojo congo (RC), el naranja de metilo (NM) y el negro de eriocromo T (NET) son sustancias recalcitrantes comúnmente usadas en los laboratorios como indicadores y / o agentes complejantes. Son de carácter ácido, altamente solubles en agua y poco oxidables por tratamientos convencionales (Vahdat et al., 2012). De hecho, una mezcla de estas tres sustancias puede ser utilizada como un modelo de ARC a ser tratada mediante el proceso foto-catalítico con TiO_2 .

En el presente trabajo se evaluó el tratamiento mediante la fotocatalisis con TiO_2 de un ARC modelo que contenía tres colorantes aniónicos. En primer lugar, se aplicó un diseño experimental para determinar el efecto de las variables operacionales (cantidad de TiO_2 , concentración de contaminantes y cantidad de H_2O_2) sobre la decoloración y oxidación de los colorantes en un sistema de reacción anular y con iluminación artificial. Con base en el diseño experimental se determinaron las condiciones óptimas del tratamiento y se establecieron las expresiones matemáticas que correlacionan la remoción del color y la disminución de la demanda química de oxígeno con los parámetros operacionales significativos del sistema. Finalmente, las condiciones experimentales obtenidas previamente fueron aplicadas a un sistema tipo batch, con luz solar como fuente de radiación. Para este último sistema se analizaron la participación de fotólisis directa, el efecto de la adición de peróxido de hidrógeno y las posibles transformaciones estructurales que conducen a la degradación de los colorantes.

MATERIALES Y MÉTODOS

Reactivos

Los colorantes, rojo congo (RC), naranja de metilo (NM), negro de eriocromo T (NET) y el peróxido de hidrógeno (H_2O_2 , 30 %), todos, grado analítico, fueron

proporcionados por Carlo Erba®. El dióxido de titanio (TiO_2 Degussa P25) fue comprado a Evonik®. El ARC modelo se preparó con mezclas de colorantes y agua destilada.

En la mezcla de colorantes, la concentración del NET se mantuvo constante en 20 mg L^{-1} . Las concentraciones del RC y el NM se variaron entre 5 mg L^{-1} y 15 mg L^{-1} , de tal forma que en la mezcla sumaran 20 mg L^{-1} . De este modo, la concentración total de colorantes en la mezcla fue de 40 mg L^{-1} en todos los ensayos.

Determinaciones analíticas

La decoloración de la mezcla de colorantes fue monitorizada mediante un espectrofotómetro Shimadzu UV 1800 por lectura de la absorbancia a 470 nm , (longitud de onda de mayor absorbancia de la mezcla). La longitud de onda de lectura se definió experimentalmente por barridos UV-Vis de la mezcla en diferentes concentraciones. El seguimiento a la oxidación de la mezcla de colorantes se hizo con la medición de la demanda química de oxígeno (DQO) por el método de reflujo cerrado (American Public Health Association, 2005). La energía acumulada (Q , medida en kJ L^{-1}) para la radiación solar fue calculada con la ecuación 1.

$$Q = \sum_{i=0}^n \frac{I \Delta t_i}{V} \quad \text{Ecuación N.º 1}$$

Donde I es el flujo incidente de fotones en kJ s^{-1} (determinado usando la información de la estación meteorológica de Macagual de la Universidad de la Amazonia en Florencia-Caquetá); $I \Delta t_i$ es el tiempo entre muestras medido en segundos, y V es el volumen en litros de la solución tratada.

Sistemas de reacción

El sistema de reacción con fuente de luz artificial consistió de un foto-reactor anular de borosilicato de 0.45 m de longitud, con un tubo interno de cuarzo donde se alojó una lámpara UV de mercurio de 30 W (PURA®). Los diámetros de los tubos externo e interno fueron 0.057 m y 0.028 m , respectivamente. El reactor se alimentó por medio de una manguera de látex a partir de un reservorio con capacidad para 0.820 L . Se mantuvo un lazo de recirculación con un caudal de $3 \times 10^{-5} \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$ y agitación constante. El sistema

de reacción con iluminación solar (foto-reactor solar tipo batch) consistió de un tubo de reacción con tapa rosca de 50 mL de capacidad, ubicado en un colector solar de aluminio con forma parabólica. El reactor contenía 40 mL de la mezcla reaccionante.

Diseño experimental y parámetros operacionales

Para el tratamiento de las mezclas en el foto-reactor anular se evaluó la influencia de tres parámetros experimentales: concentración de TiO_2 ($0.5 - 1.5 \text{ g L}^{-1}$), dosis de H_2O_2 ($0.0 - 1.0 \text{ mL L}^{-1}$) y concentraciones de RC y NM ($5.0 - 15.0 \text{ mg L}^{-1}$), tomando como variables de respuesta la decoloración (medida como el descenso de la absorbancia a 470 nm) y la oxidación de la mezcla reaccionante (mediante la determinación de la DQO). Se aplicó un diseño experimental Box- Behnken de dos niveles (máximo y mínimo) con cinco réplicas del punto central (tabla 1). Inicialmente el ARC modelo y el catalizador (TiO_2) se agitaron durante 30 min en la oscuridad (lámpara apagada) para alcanzar equilibrio de adsorción-desorción; luego se iluminaron durante 6 h . Para determinar la absorbancia de las muestras y la DQO, estas se centrifugaron por 30 minutos a 5000 rpm y se filtraron con membranas de celulosa ($0.45 \mu\text{m}$ de tamaño de poro).

En el caso del reactor tipo batch, inicialmente el ARC modelo con el TiO_2 se agitó durante 15 min en la oscuridad. Después del proceso de adsorción, según el caso se adicionó 1 mL L^{-1} de H_2O_2 y luego se permitió la acción de la luz solar durante 3 h .

RESULTADOS

Degradación fotocatalítica en el foto-reactor anular

Teniendo en cuenta que los parámetros operacionales tales como la cantidad de catalizador, la concentración inicial del contaminante y la adición de otros agentes oxidantes (como H_2O_2) determinan la eficiencia de la fotocatalisis heterogénea con TiO_2 en el tratamiento de aguas (Hassan *et al.*, 2016; Spasiano, Marotta, Malato, Fernández-Ibáñez, & Di Somma, 2015), y que el diseño de experimentos ha mostrado ser una herramienta útil para determinar el efecto de las variables en la fotocatalisis con TiO_2 (López-Vásquez, Colina-Márquez, & Machuca-Martínez, 2011), en esta investigación se evaluó el efecto de los parámetros operacionales sobre la degradación del ARC modelo mediante el diseño experimental, siguiendo la decoloración de la solución y la disminución en la DQO, además de la adsorción de los colorantes sobre el catalizador, y el pH inicial y final de las soluciones

(tabla I). En la tabla I se presentan los porcentajes de decoloración y de oxidación obtenidos por la mezcla de colorantes, excluyendo los porcentajes de adsorción alcanzados durante 30 min en la oscuridad.

Para la decoloración del agua modelo se construyó la gráfica de efectos principales y el diagrama de Pareto, como se muestra en la figura 1.

Tabla I. Porcentajes de adsorción (% A), decoloración (% D) y oxidación (% O) de la mezcla de colorantes en el foto-reactor anular con luz artificial después de 6 h de iluminación.

No. Exp.	[TiO ₂] (g L ⁻¹)	[H ₂ O ₂] (mL L ⁻¹)	[RC] (mg L ⁻¹)	[NM] (mg L ⁻¹)	pH inicial	pH final	% A	% D	% O
1	1,00	0,50	10,00	10,00	6,09	4,99	54,75	55,71	34,91
2	1,00	1,00	15,00	5,00	6,14	5,36	35,90	68,32	50,32
3	1,00	1,00	5,00	15,00	5,89	4,60	21,10	36,61	25,02
4	1,50	0,50	5,00	15,00	5,71	4,87	35,10	40,93	20,70
5	1,50	0,50	15,00	5,00	6,12	4,93	49,63	74,12	50,11
6	0,50	0,00	10,00	10,00	5,81	4,94	10,10	43,22	28,13
7	0,50	0,50	15,00	5,00	6,18	5,17	17,05	47,54	28,44
8	0,50	0,50	5,00	15,00	6,13	5,38	18,80	20,21	6,70
9	1,00	0,00	15,00	5,00	6,27	5,53	38,60	66,12	47,33
10	1,50	0,00	10,00	10,00	5,36	5,06	35,80	56,21	32,23
11	0,50	1,00	10,00	10,00	6,27	5,48	27,45	51,13	22,41
12	1,00	0,00	5,00	15,00	6,13	4,96	18,30	39,83	22,32
13	1,50	1,00	10,00	10,00	4,83	4,09	51,50	61,92	33,31

Fuente: elaboración propia

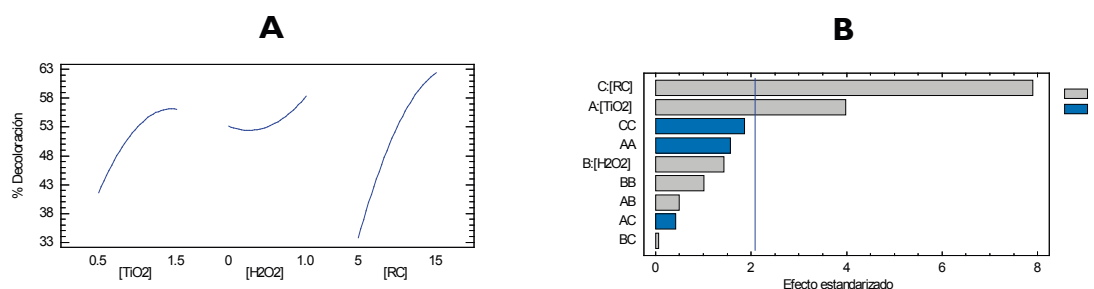


Figura 1. Análisis estadístico para la decoloración de la mezcla. A: Gráfico de efectos principales para la decoloración y B: Diagrama Pareto.

Fuente: los autores

En cuanto a la oxidación de la mezcla de colorantes, la gráfica de efectos principales y diagrama de Pareto (figura 2) presentaron tendencias similares a las observadas para la decoloración (figura 1).

De otro lado, la aplicación del diseño experimental también permitió la construcción de expresiones

matemáticas que relacionaron las variables de respuesta con los parámetros evaluados, mediante regresiones múltiples. En este caso, se obtuvieron las ecuaciones simplificadas en términos de los parámetros experimentales estadísticamente significativos, según los diagramas de Pareto (figuras 1B y 2B). Las ecuaciones 2 y 3 representan

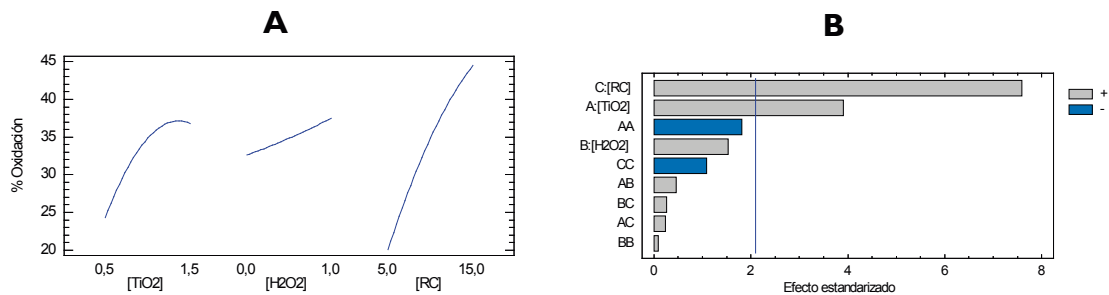


Figura 2. Análisis estadístico para la oxidación de la mezcla. **A:** Gráfico de efectos principales para oxidación, y **B:** Diagrama Pareto. **Fuente:** los autores

las expresiones matemáticas obtenidas para la decoloración y la oxidación, respectivamente. En estas ecuaciones, el coeficiente de cada parámetro indica el peso de cada uno de estos, y el signo refleja el efecto positivo o negativo.

$$\% \text{ Decoloración} = 6.60208 + 14.4188 [\text{TiO}_2] + 2.85925 [\text{RC}] \quad \text{Ecuación 2}$$

$$\% \text{ Oxidación} = -5.63817 + 12.5512 [\text{TiO}_2] + 2.85925 [\text{RC}] \quad \text{Ecuación 3}$$

Los signos de los coeficientes para las variables de concentración de catalizador y colorante en las ecuaciones 2 y 3 reflejan los resultados previos sobre

el efecto de estas variables (figura 1B y figura 2B). Adicionalmente, las ecuaciones (ecuaciones 2 y 3) obtenidas pueden ser utilizadas para predecir los porcentajes de oxidación y de decoloración para el sistema.

Para verificar la capacidad predictiva de las expresiones matemáticas obtenidas, se compararon los valores experimentales y los valores calculados con las ecuaciones 2 y 3 (figura 3). La distribución de los puntos alrededor de la línea diagonal, junto con los valores de los coeficientes de correlación (R: 0.978 para el porcentaje de decoloración y R: 0.951 para el porcentaje de oxidación) muestran que existe un ajuste aceptable entre los valores calculados y los experimentales.

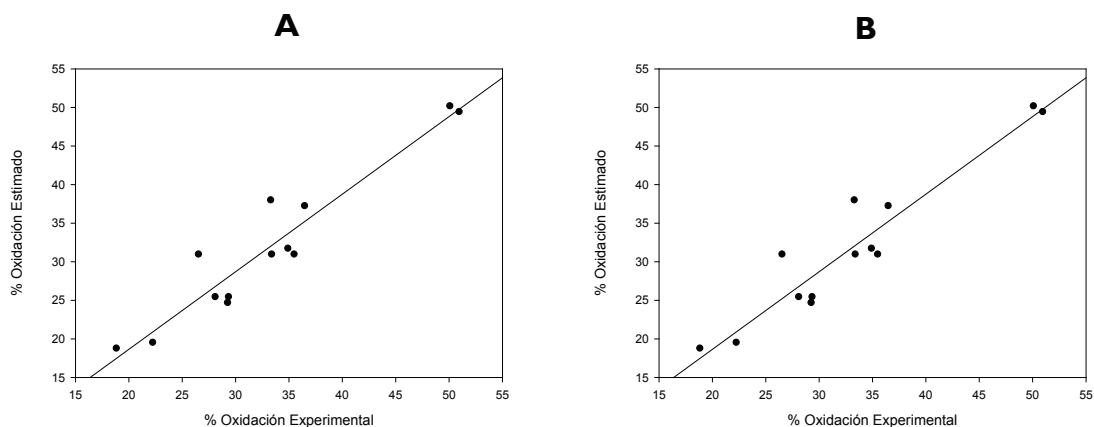


Figura 3. Comparación entre los porcentajes experimentales y estimados de decoloración (A), y de oxidación (B). **Fuente:** los autores

Con base en los análisis de efectos principales, la decoloración y la oxidación (figuras 1 y 2), se establecieron las condiciones operacionales adecuadas para la degradación de la mezcla de colorantes para el foto-reactor anular, siendo estas: 1.5 g L^{-1} de TiO_2 y 15.0 mg L^{-1} de RC, además de la presencia de H_2O_2 a 1.0 mL L^{-1} .

Adicionalmente, se llevó a cabo el tratamiento de la mezcla de colorantes (ARC) bajo las condiciones establecidas como óptimas en el foto-reactor anular. En la figura 4A se presenta la evolución de la

decoloración y la oxidación para dicho tratamiento. Los resultados muestran que después de 360 min de tratamiento foto-catalítico, tanto la absorbancia como la DQO disminuyen $\sim 65 \%$ y $\sim 40 \%$, respectivamente. Mientras, la predicción arrojada por las ecuaciones simplificadas (ecuaciones 9 y 10) es de 71.1% en la decoloración (error: 9.4%) y 49.8% en la oxidación (error: 24.5%). El error podría disminuirse a través de la inclusión de términos (cuadráticos de interacción entre variables, por ejemplo) en las ecuaciones modelo.

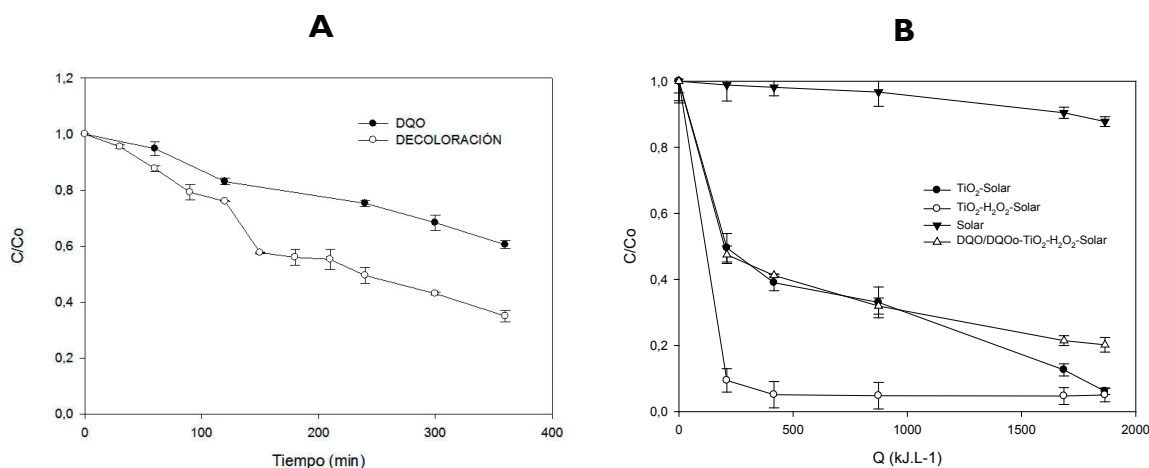


Figura 4. A: Decoloración y oxidación de la mezcla de colorantes bajo condiciones adecuadas en un foto-reactor anular y luz artificial. [TiO_2]: 1.5 g L^{-1} , [RC]: 15.0 mg L^{-1} , [H_2O_2]: 1.0 mL L^{-1} . B: Decoloración y oxidación de la mezcla de colorantes en reactor tipo batch con luz solar.

Fuente: los autores

Degradación fotocatalítica en el reactor tipo batch y con luz solar

Usando como base las concentraciones de colorantes y condiciones previamente establecidas, se desarrollaron experimentos en el foto-reactor solar. Inicialmente, se determinó la capacidad del sistema para degradar por fotólisis directa (sin catalizador y sin adición de H_2O_2) la mezcla de colorantes (figura 4B). En segundo lugar, se llevó a cabo el tratamiento de la mezcla mediante la fotocatalisis con TiO_2 , tanto en presencia como en ausencia de H_2O_2 . Además del avance en la decoloración y la oxidación, durante el tratamiento fueron analizados los cambios en el espectro de absorción de la mezcla de colorantes.

DISCUSIÓN

Fotocatálisis con TiO_2 en el foto-reactor anular y con luz artificial

Como muestra la figura 1A, tanto el incremento en la cantidad de catalizador, como el aumento en las concentraciones del RC (y consecuente disminución de la concentración de NM) y el H_2O_2 aumentan los porcentajes de decoloración de la solución. Una mayor cantidad de TiO_2 puede dar lugar a una mayor generación de especies oxidantes (radicales hidroxilo y huecos) capaces de degradar los contaminantes (Hassan et al., 2016), traduciéndose esto en mayores porcentajes de decoloración del agua tratada.

Al incrementar la concentración de RC, se favorece la interacción de este con la superficie del catalizador, aumentando así la probabilidad de degradación de este colorante sobre los otros dos. De hecho, los dos grupos sulfonato del RC (NM y NET poseen un solo grupo sulfonato) hacen que experimente una fuerte atracción electrostática con la superficie del TiO_2 cargada positivamente (Ljubas et al., 2015a), haciéndolo más susceptible a la degradación. De otro lado, la influencia positiva de la adición de H_2O_2 puede asociarse a dos fenómenos: el H_2O_2 evita la recombinación de los pares electrón-hueco constituyéndose en una fuente adicional de $\cdot\text{OH}$ (Yasmina, Mourad, Mohammed, & Khaoula, 2014), y el H_2O_2 por sí mismo puede actuar como agente oxidante contribuyendo a la remoción de los contaminantes.

Pese a que la adición de H_2O_2 tiene una influencia positiva sobre el proceso foto-catalítico, el análisis estadístico (figura 1B) del sistema evidencia que bajo las condiciones evaluadas este parámetro tiene un efecto poco significativo en la degradación de los colorantes, mientras que las concentraciones de catalizador y contaminante presentan un efecto estadísticamente significativo.

Por otra parte, cabe mencionar que la degradación de la mezcla de contaminantes se ve fuertemente influenciada por la adsorción, que depende de la interacciones entre los grupos funcionales de los colorantes y la superficie del catalizador (Ljubas et al., 2015a; Suárez, Penagos, Manrique, & Gallego, 2006).

La tabla 1 muestra que el incremento en la concentración de RC (a una concentración fija de catalizador y H_2O_2 , experimentos 2 y 3, por ejemplo) ocasiona un incremento en el porcentaje de adsorción. De la misma manera, el aumento en la cantidad de TiO_2 favorece la adsorción (experimentos 5 y 7).

Además de la concentración de los contaminantes y el catalizador, otro parámetro que puede influir significativamente en la adsorción es el pH (Yasmina et al., 2014). Bajo las condiciones evaluadas en el diseño experimental, el pH inicial de las soluciones estuvo entre 4.8 y 6.3 (tabla 1), y debido a la naturaleza aniónica de los colorantes, en este rango de pH los contaminantes están cargados negativamente. De otro lado, el catalizador a un pH por debajo de 6.8 (punto isoeléctrico del TiO_2) se encuentra cargado positivamente. En consecuencia, la interacción

de cargas entre los colorantes y la superficie del catalizador favorece la adsorción.

Para la fotocatalisis con TiO_2 se ha encontrado que cuando las sustancias orgánicas son fácilmente adsorbidas sobre la superficie del catalizador estas tienen mayor probabilidad de ser degradadas tanto por la vía directa, es decir, por acción de los huecos, como por los radicales hidroxilo adsorbidos (Teh & Mohamed, 2011).

El incremento en las concentraciones de RC, TiO_2 y H_2O_2 influye positivamente en la oxidación de la mezcla (figura 2A). Sin embargo, es importante resaltar que un exceso de TiO_2 en la solución induce un efecto adverso para la reacción (decoloración y oxidación), debido a que elevadas concentraciones de este catalizador limitan el paso de la luz al sistema (Sakkas, Islam, Stalikas, & Albanis, 2010), por disminución de la potencia de irradiación efectiva que ingresa y por modificaciones en la trayectoria de la luz en el reactor (Prieto-Rodríguez et al., 2012).

Similar al caso de la decoloración, el diagrama de Pareto para la oxidación (figura 2B) indica que la composición de la mezcla y la dosis de TiO_2 son los factores que presentan efectos significativos sobre la degradación de la mezcla, mientras que la dosis de H_2O_2 evaluada no tiene un aporte estadísticamente significativo sobre esta variable de respuesta. Sin embargo, dada la conocida interacción del H_2O_2 con los electrones de la banda de conducción del catalizador, queda abierta la posibilidad de usar mayores concentraciones de H_2O_2 para buscar un efecto positivo significativo sobre el proceso.

Respecto a la capacidad oxidativa del tratamiento fotocatalítico aplicado, es destacable que, en varios casos, el sistema alcanza niveles de oxidación superiores al 50 % (tabla 1). Estos resultados indican que el proceso está transformando los contaminantes en compuestos más oxidados que los colorantes iniciales. De hecho, mediante el tratamiento con fotocatalisis con TiO_2 los colorantes naranja G o rojo ácido G (colorantes tipo azo como los aquí estudiados) experimentan transformaciones estructurales tales como la generación de dobles enlaces de oxígeno con los nitrógenos de los grupos azo, la hidroxilación de anillos aromáticos, la ruptura de anillos y la formación de ácidos carboxílicos, además de la desulfonación (Manickam-Periyaraman et al., 2016; Sakkas et al., 2010; Teh & Mohamed, 2011), lo que demuestra el poder oxidante del proceso.

Fotocatálisis con TiO_2 en el reactor tipo batch y con luz solar

El tratamiento fotocatalítico de la mezcla de colorantes en condiciones óptimas y usando luz artificial es capaz de disminuir considerablemente tanto el color como la DQO de la mezcla inicial, y evidencia el potencial de este proceso degradativo para su aplicación al tratamiento del ARC usando iluminación solar y un colector parabólico concéntrico (CPC). La luz solar posee una fracción de radiación UV-A que puede activar el TiO_2 . Dado que en Florencia-Caquetá (Colombia-Suramérica), dicha fuente de radiación es de gran intensidad (además de gratuita), hace más atractiva la aplicación de este proceso para la remediación de aguas contaminadas con los colorantes RC, NM y NET.

En la figura 4B se observa que después de 180 min (energía acumulada, Q : 1800 kJ L^{-1}) de tratamiento, la acción de la luz solar degrada tan solo el 10 % de la mezcla de colorantes. Paralelamente se evidencia que la fotocatalisis en ausencia de H_2O_2 es capaz de degradar más del 50 % de la mezcla en solo 15 min (Q : 250 kJ L^{-1}), y en presencia de H_2O_2 ~ 90 % de la mezcla es removida en el mismo lapso. La adición de H_2O_2 influye positivamente en la velocidad de degradación de los contaminantes, lo que puede asociarse con su acción química propia como agente oxidante, además de ser fuente de radicales hidroxilos, y evitar la recombinación del par electrón-hueco (favoreciendo la degradación de los colorantes por oxidación directa). De otro lado, es importante resaltar que en el foto-reactor solar se logran mayores porcentajes de decoloración y oxidación que en el foto-reactor anular con iluminación artificial. Estas diferencias pueden asociarse con el diseño del reactor, puesto que el sistema de tratamiento solar es un colector parabólico; este permite concentrar la energía solar, generando mayor intensidad de radiación (Spasiano et al., 2015), lo que finalmente se traduce en una mayor capacidad degradativa del sistema (Borges et al., 2016).

A partir de la evolución del espectro UV-vis para la mezcla durante 2 h en el sistema TiO_2 - H_2O_2 -solar se identificaron los cambios en las intensidades de las bandas de absorción con el paso de la degradación. El espectro inicial presenta tres bandas en 190, 240 y 470 nm; la intensidad de la banda ubicada en el dominio visible (470 nm) y asociada a los grupos cromóforos (azo) de los colorantes disminuye durante los primeros 30 min y desaparece completamente después de 60 min. La intensidad de la banda a 240 nm sufre un descenso hasta desaparecer a los 120 min de reacción; además, el espectro a este tiempo de tratamiento

muestra que las absorciones predominantes están por debajo de los 200 nm. Los cambios en los espectros UV-Vis, junto con la remoción de ~ 80 % de la DQO después de 180 min de tratamiento indican que las especies oxidantes generadas en el proceso fotocatalítico (huecos y radicales oxidantes) degradan los colorantes mediante ataques a los grupos cromóforos, para generar compuestos más oxidados que las sustancias de partida. La línea espectral demuestra también la eliminación de la banda visible (a 470 nm), y el incremento inicial de la banda ubicada a 190 nm sugiere que el sistema en las primeras etapas induce la ruptura de los grupos azo de los colorantes junto a la formación de grupos tipo ácido carboxílico (los cuales presentan fuertes absorciones alrededor de los 190 nm) (Manickam-Periyaraman et al., 2016). Como se ha reportado en la literatura (Rubio-Clemente et al., 2014), dichos ácidos pueden ser subsecuentemente removidos por la acción de los huecos a través del proceso foto-Kolbe, lo cual explica el decrecimiento de la banda a 190 nm a los tiempos más altos del tratamiento.

Todos estos resultados muestran que el proceso fotocatalítico usando el sol en la región de Caquetá como fuente de luz es una alternativa eficiente para el tratamiento de mezclas complejas de colorantes azoicos recalcitrantes. El tratamiento conduce al descenso tanto del color como de la DQO a través de pasos oxidativos que inclusive pueden llevar hasta la mineralización de los contaminantes..

CONCLUSIONES

La mezcla de los colorantes RC, NM y NET (ARC modelo) fue eficientemente degradada mediante la aplicación de fotocatalisis con TiO_2 utilizando como fuente de radiación luz UV artificial o luz solar. En el sistema con luz artificial se demostró que $[\text{TiO}_2]$: 1.5 g L^{-1} , $[\text{RC}]$: 15.0 mg L^{-1} y $[\text{H}_2\text{O}_2]$: 1.0 mL L^{-1} son las condiciones óptimas para el sistema evaluado y bajo tales condiciones se alcanza una remoción de 50 % y 30 % del color y la DQO, respectivamente, después de 6 h de tratamiento. Las expresiones matemáticas para la decoloración y la oxidación, como funciones de los parámetros evaluados y obtenidas a partir del diseño experimental, mostraron una correlación aceptable ($R > 0.95$) entre los valores experimentales y los predichos. El proceso desarrollado en el reactor tipo batch, con luz solar aprovechando la alta intensidad de radiación presente en la ciudad de Florencia-Caquetá (Colombia-Suramérica) remueve el 90 % del color y el 50 % de la DQO en los primeros 15 min de tratamiento. Adicionalmente,

el seguimiento de los espectros UV-Vis junto con la DQO durante este último tratamiento indican que los agentes degradativos involucrados en el proceso eliminan los colorantes mediante ataques a los grupos cromóforos, generando compuestos altamente oxidados. Los resultados alcanzados demuestran el gran potencial de la fotocatalisis solar en Colombia para el tratamiento de mezclas de contaminantes recalcitrantes como las ARC.

AGRADECIMIENTOS

Al CODECYT, la Gobernación del Caquetá y Colciencias por financiar esta investigación a través de la convocatoria de Jóvenes Investigadores 566 del año 2013 y a la Vicerrectoría de Investigaciones de la Universidad de la Amazonia por el apoyo económico e institucional con la convocatoria de proyectos interna del 2014.

REFERENCIAS

- American Public Health Association. (2005). *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*. (21st ed.). Disponible en https://www.mwa.co.th/download/file_upload/SMWW_1000-3000.pdf
- Berrío, L.; Agudelo, E. & Cardona, S. (2012). Sistemas de tratamiento para residuos líquidos generados en laboratorios de análisis químico. *Revista Gestión Y Ambiente*, 15(3), 113–124.
- Borges, M.; Sierra, M.; Cuevas, E.; García, R. & Esparza, P. (2016). Photocatalysis with solar energy: Sunlight-responsive photocatalyst based on TiO₂ loaded on a natural material for wastewater treatment. *Solar Energy*, 135, 527–535. <https://doi.org/10.1016/j.solener.2016.06.022>
- Giraldo-Aguirre, A. L.; Erazo-Erazo, E. D.; Flórez-Acosta, O.A.; Serna-Galvis, E.A.; & Torres-Palma, R. A. (2015). TiO₂ photocatalysis applied to the degradation and antimicrobial activity removal of oxacillin: evaluation of matrix components, experimental parameters, degradation pathways and identification of organics by-products. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 311, 95–103. <https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2015.06.021>
- Giraldo, A.; Peñuela, G.; Torres-Palma, R.; Pino, N. J.; Palominos, R. & Mansilla, H. D. (2010). Degradation of the antibiotic oxolinic acid by photocatalysis with TiO₂ in suspension. *Water Research*, 44(18), 5158–5167. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2010.05.011>
- Hassan, M.; Zhao, Y. & Xie, B. (2016). Employing TiO₂ photocatalysis to deal with landfill leachate: Current status and development. *Chemical Engineering Journal*, 285, 264–275. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2015.09.093>
- Ljubar, D.; Smoljanić, G. & Juretić, H. (2015a). Degradation of Methyl Orange and Congo Red dyes by using TiO₂ nanoparticles activated by the solar and the solar-like radiation. *Journal of Environmental Management*, 161, 83–91. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2015.06.042>
- Ljubar, D.; Smoljanić, G. & Juretić, H. (2015b). Degradation of Methyl Orange and Congo Red dyes by using TiO₂ nanoparticles activated by the solar and the solar-like radiation. *Journal of Environmental Management*, 161, 83–91. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2015.06.042>
- López-Vásquez, A. F.; Colina-Márquez, J. A. & Machuca-Martínez, F. (2011). Multivariable analysis of 2,4-d herbicide photocatalytic degradation. *Análisis multivariable de la degradación fotocatalítica del herbicida 2,4-D*, 78(168), 119–125.
- Manickam-Periyaraman, P.; Espinosa, S. M.; Espinosa, J. C.; Navalón, S.; Subramanian, S.; Álvaro, M. & García, H. (2016). Dyes decolorization using silver nanoparticles supported on nanometric diamond as highly efficient photocatalyst under natural Sunlight irradiation. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 4(4), 4485–4493. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2016.10.011>
- Ohtani, B. (2014). Revisiting the fundamental physical chemistry in heterogeneous photocatalysis: its thermodynamics and kinetics. *Physical Chemistry Chemical Physics: PCCP*, 16, 1788–97. <https://doi.org/10.1039/c3cp53653j>
- Prieto-Rodríguez, L.; Miralles-Cuevas, S.; Oller, I.; Fernández-Ibáñez, P.; Agüera, A.; Blanco, J. & Malato, S. (2012). Optimization of mild solar

- TiO₂ photocatalysis as a tertiary treatment for municipal wastewater treatment plant effluents. *Applied Catalysis B: Environmental*, 128, 119–125. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2012.03.034>
- Rubio-Clemente, A.; Torres-Palma, R. & Peñuela, G. (2014). Removal of polycyclic aromatic hydrocarbons in aqueous environment by chemical treatments: a review. *The Science of the Total Environment*, 478, 201–25. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2013.12.126>
- Sahel, K.; Perol, N.; Dappozze, F.; Bouhent, M.; Derriche, Z. & Guillard, C. (2010). Photocatalytic degradation of a mixture of two anionic dyes: Procion Red MX-5B and Remazol Black 5 (RB5). *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 212(2–3), 107–112. <https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2010.03.019>
- Sakkas, V.; Islam, M.; Stalikas, C. & Albanis, T. A. (2010). Photocatalytic degradation using design of experiments: a review and example of the Congo red degradation. *Journal of Hazardous Materials*, 175(1–3), 33–44. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2009.10.050>
- Spasiano, D.; Marotta, R.; Malato, S.; Fernandez-Ibañez, P. & Di Somma, I. (2015). Solar photocatalysis: Materials, reactors, some commercial, and pre-industrialized applications. A comprehensive approach. *Applied Catalysis B: Environmental*, 170–171, 90–123. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2014.12.050>
- Suárez, W.; Penagos, P.; Manrique, L. & Gallego, D. (2006). Efecto de la estructura química de los colorantes en su fotooxidación catalítica. Estudio con dos colorantes tipo reactivo utilizando TiO₂ y luz UV. *Ingeniería Química*, 38(435), 150–158.
- Teh, C. & Mohamed, A. (2011). Roles of titanium dioxide and ion-doped titanium dioxide on photocatalytic degradation of organic pollutants (phenolic compounds and dyes) in aqueous solutions: A review. *Journal of Alloys and Compounds*, 509(5), 1648–1660. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2010.10.181>
- Vahdat, A.; Bahrami, S.; Arami, M.; Bahjat, A.; Tabakh, F. & Khairkhah, M. (2012). Decoloration and mineralization of reactive dyes using electron beam irradiation, Part I: Effect of the dye structure, concentration and absorbed dose (single, binary and ternary systems). *Radiation Physics and Chemistry*, 81(7), 851–856. <https://doi.org/10.1016/j.radphyschem.2012.03.005>
- Yasmina, M.; Mourad, K.; Mohammed, S. & Khaoula, C. (2014). Treatment Heterogeneous Photocatalysis; Factors Influencing the Photocatalytic Degradation by TiO₂. *Energy Procedia*, 50, 559–566. <https://doi.org/10.1016/j.egypro.2014.06.068>