

Evaluación de las condiciones óptimas para la mineralización y degradación del azul Novactive FHBRNS en aguas*

Luis Fernando Garcés Giraldo**

Resumen

Introducción. La investigación consistió en la eliminación de sustancias recalcitrantes en el agua, es decir, contaminantes sintéticos presentes en aguas residuales, mediante el uso de FeCl_3 y TiO_2 y un agente oxidante como es el H_2O_2 . Este sistema permite aprovechar la energía de la luz artificial para, sin ninguna etapa intermedia, provocar una serie de reacciones químicas que den lugar a la mineralización o eliminación de los contaminantes disueltos en las aguas objeto de estudio. **Objetivo.** Encontrar las condiciones óptimas para el tratamiento de aguas residuales con azul Novactive FHBRNS, por procesos de oxidación avanzada empleando luz artificial. **Materiales y métodos.** Se utilizó una lámpara de luz ultravioleta marca MIGHTY PURE de 60 Hz, con una cubeta de vidrio que almacena 15 L de muestra; la muestra se recirculó con bomba que manejó un flujo de 0.047 L/s. **Resultados.** Se obtuvieron un porcentaje de degradación del 97.3% y un porcentaje de mineralización de 65.8% con el FeCl_3 . En este mismo experimento fue donde se obtuvieron los mejores resultados para la degradación y mineralización del colorante con el TiO_2 . **Conclusión.** El colorante degrada y mineraliza más rápidamente con el FeCl_3 ; esto sucedió en el ensayo E7 (60 mg/L FeCl_3 y 1.0 mL/L de H_2O_2).

Palabras clave: fotodegradación, Azul Novactive FHBRNS, agente oxidante, fotólisis, fotocatalisis.

Evaluation of the optimal conditions for the mineralization and the degradation of Novactive blue FHBRNS in water

Abstract

Introduction. This research work consisted on the removal of recalcitrant substances in water. They are synthetic pollutants in waste water and can be

removed by the use of FeCl_3 and TiO_2 , plus an oxidation agent, like H_2O_2 . This system allows the use of artificial light for, with no intermediate stages, provoke chemical reactions that bring the mineralization or the degradation of the pollutants dissolved in the water studied. **Objective.** To find the optimal conditions to treat waste waters with Novactive blue FHBRNS, by the use of oxidation processes that uses artificial light. **Materials and methods.** A 60 Hz MIGHTY PURE ultra-violet lamp was used, with a glass cuvette that contained 15 L of the sample. The sample was re-circulated with a pump, which had a 0.047L/s flow. **Results.** A 97.3% degradation rate and a 65.8% mineralization rates were obtained with FeCl_3 . In this same experiment the best degradation and mineralization rates of the dye were obtained with TiO_2 . **Conclusion.** The dye gets degraded and mineralized faster with FeCl_3 . This took place in the E7 trial (60 mg/L FeCl_3 and 1.0 mL/L of H_2O_2).

Key words: photodegradation, Novactive blue FHBRNS, oxidation agent, photolysis, photocatalysis.

Avaliação das condições ótimas para a mineração e degradação do azul novactive FHBRNS em águas

Resumo

Introdução. A investigação consistiu a eliminação de substâncias recalcitrantes na água, isto é, contaminantes sintéticos presentes em águas residuais, mediante o uso de FeCl_3 e TiO_2 e um agente oxidante como é o H_2O_2 . Este sistema permite aproveitar a energia da luz artificial para, sem nenhuma etapa intermédia, provocar uma série de reações químicas que dêem lugar à mineração ou eliminação dos contaminantes dissolvidos nas águas objeto de estudo. **Objetivo.** Encontrar as condições ótimas para

* Derivado del proyecto de investigación: "FeCl₃ and TiO₂ interaction with H₂O₂ in the liquid waste treatment from the textile industry using artificial light trough factorial model", para optar al título de doctor of Science in Environmental Engineering. Financiado por el Fondo para el Desarrollo de la Investigación de la Corporación Universitaria Lasallista.

** Director de Investigación de la Corporación Universitaria Lasallista. Investigador Grupo GAMA

o tratamiento de águas residuais com azul Novactive FHBRNS, por processos de oxidação avançada empregando luz artificial. **Materiais e métodos.** Utilizou-se um lustre de luz ultravioleta marca MIGHTY PURE de 60 Hz, com uma cuba de vidro que armazena 15 L de mostra; a mostra se re-circulou com bomba que manejou um fluxo de 0.047 L/s. **Resultados.** Obtiveram-se uma porcentagem de degradação de 97.3% e uma porcentagem de mineração

de 65.8% com o FeCl₃. Neste mesmo experimento foi onde se obtiveram os melhores resultados para a degradação e mineração do corante com o TiO₂. **Conclusão.** O corante degrada e minera mais rapidamente com o FeCl₃; isto sucedeu no ensaio E7 (60 mg/L FeCl₃ e 1.0 ML/L de H₂O₂).

Palavras importantes: foto-degradação, azul Novactive FHBRNS, agente oxidante, fotólises, foto-catalises.

Introducción

La fotocatalisis es definida como la *aceleración de una fotorreacción mediante la presencia de un catalizador*. El catalizador activado por la absorción de la luz acelera la reacción con el reactivo a través de un estado excitado o, bien, mediante la aparición de pares electrón-hueco, si el catalizador es un semiconductor (e^- y h^+). En este último caso, los electrones excitados son transferidos hacia la especie reducible, a la vez que el catalizador acepta electrones de la especie oxidable que ocuparán los huecos; de esa manera, el flujo neto de electrones será nulo, y el catalizador permanecerá inalterado¹⁻¹⁰.

Una partícula semiconductor será el catalizador ideal para una reacción determinada: si los productos se forman con una elevada especificidad, si permanece inalterada durante el

proceso, si se requiere la formación de pares electrón-hueco y si no se almacena energía fotónica en los productos finales, siendo una reacción exotérmica y, en principio, solo cinéticamente retardada⁹⁻¹⁶.

Materiales y métodos

El colorante Azul Novactive FHBRNS es uno de los más utilizados en la industria textil para el teñido de prendas. La concentración promedio en el agua fue de 300 mg/L, que es la concentración típica de los efluentes industriales textiles con este colorante. En la tabla 1 se presentan los ensayos que se realizaron; cada ensayo se hizo por triplicado para disminuir el error experimental. Para los experimentos se utilizó el peróxido de hidrógeno como agente oxidante (H₂O₂). La duración de los ensayos fue de dos horas.

Tabla 1. Condiciones de los experimentos para los tres colorantes

Experimento	Azul Novactive FHBRNS (mg/L)	TiO ₂ (mg/L) o FeCl ₃ (mg/L)	H ₂ O ₂ (mL/L)
E1	300	0	0
E2	300	30	0
E3	300	30	0.5
E4	300	30	1.0
E5	300	60	0
E6	300	60	0.5
E7	300	60	1.0
E8	300	0	0.5
E9	300	0	1.0

Fuente: elaboración propia

La degradación del colorante se evaluó midiendo la concentración del contaminante por seguimiento del color (fotometría), y la mineralización, utilizando la técnica del carbono orgánico total (COT).

Para el montaje de los experimentos se llevó a cabo el siguiente procedimiento:

- Se midieron 15 L de agua, los cuales se colocaron en el tanque de vidrio.

- Se adicionó el colorante en el tanque que quedó con una concentración de 300 mg/L.
- Inicialmente se agitó manualmente la solución y luego se recirculó a través de la bomba y la lámpara.
- Se tomó la muestra para medir el color y el COT inicial.
- Se adicionaron las sustancias químicas de acuerdo con los experimentos de la tabla 1 (peróxido de hidrógeno, dióxido de titanio, cloruro férrico y sus respectivas mezclas).
- Se midió continuamente el pH para ajustarlo en 4 cuando se trabajó con FeCl_3 ; se adicionó H_2SO_4 o NaOH , según los valores. Con TiO_2 los valores de pH fueron medidos sin requerir adicionar ácidos o bases, por ser más estables (pH aproximados a 7).
- Se tomaron las muestras para ser analizadas en el laboratorio; estas fueron tomadas cada 20 minutos para medir el color, y cada 40 minutos se midió el COT.
- Luego de terminar cada experimento se procedía a lavar la lámpara con solución de mezcla sulfocrómica diluida y bastante agua, para dejarlo limpio para el siguiente experimento.
- Los análisis de color y COT fueron realizados inmediatamente en el laboratorio.

Para el procesamiento de la información se empleó el programa R 2.7.2, y los métodos utilizados fueron: análisis de varianza (ANOVA) de tres factores con un nivel de confianza del 95% y un nivel de potencia para detectar diferencias significativas del 100%, y análisis factorial 3^3 para optimizar las variables respuesta: porcentaje de degradación y porcentaje de mineralización.

Resultados y discusión

En la tabla 2 se presentan los resultados para la degradación y la mineralización de agua con el colorante Azul Novactive FHBRNS.

Tabla 2. Resultados para la degradación y mineralización del azul Novactive FHBRNS

Ensayo	Resultados con FeCl_3				Resultados con TiO_2			
	% degradación		% mineralización		% degradación		% mineralización	
	%	D. E.	%	D. E.	%	D. E.	%	D. E.
E1	28.6	1.1	5.3	0.9	28.6	0.9	5.3	0.4
E2	54.3	1,3	26.6	0.9	47.8	0.4	21.3	0.6
E3	64.3	0.9	30.3	1.0	55.4	0.3	26.7	0.8
E4	74.8	0.2	40.3	1.1	60.7	0.2	34.8	0.6
E5	62.2	0.5	34.5	1.5	54.1	0.7	24.0	0.7
E6	87.6	0.4	51.7	0.8	68.5	0.8	37.0	0-3
E7	97.3	0.3	65.8	0.4	80.4	0.1	58.1	0.5
E8	36.7	1.0	13.4	0.7	36.7	1.3	13.4	0.3
E9	44.4	1.2	19.3	0.6	44.4	0.7	19.3	0.4

Fuente: elaboración propia

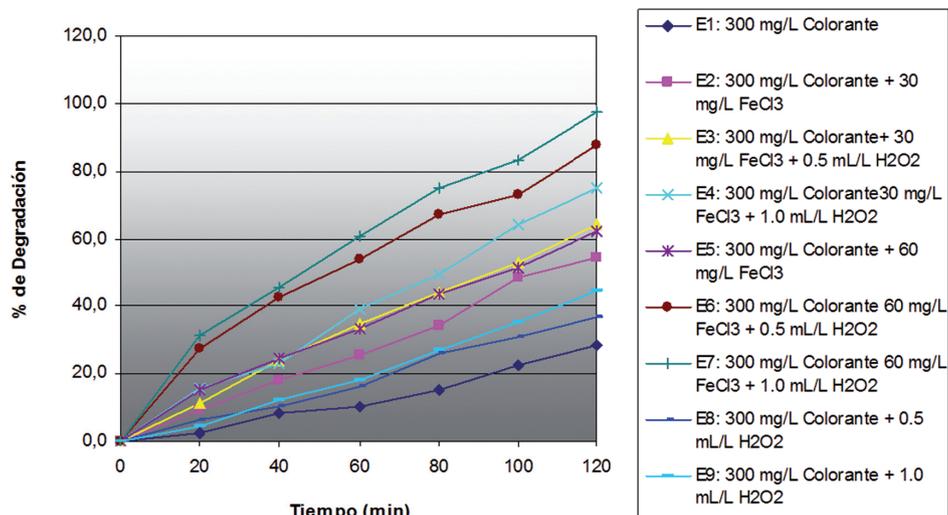


Figura 1. Porcentaje de degradación del colorante azul Novactive FHRNS con FeCl_3 en los diferentes ensayos

Fuente: elaboración propia

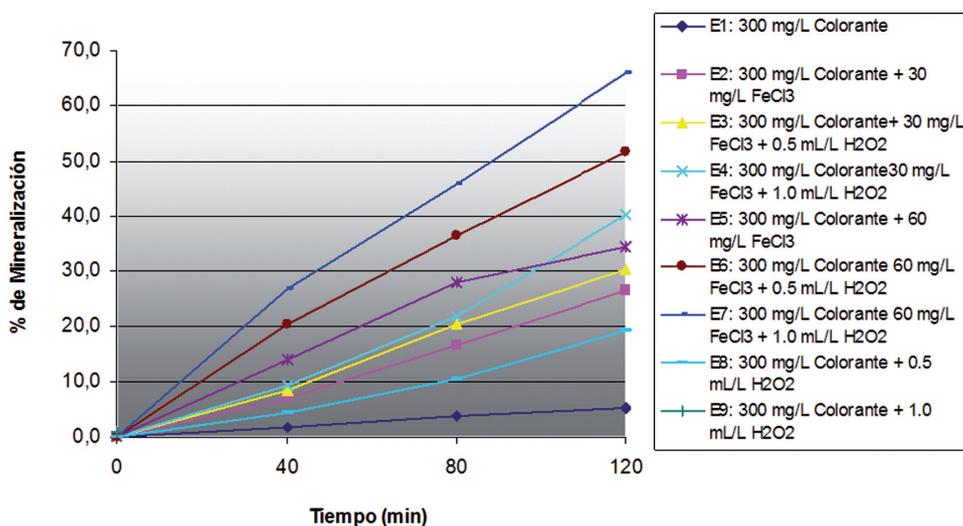


Figura 2. Porcentaje de mineralización del colorante azul Novactive FHRNS con FeCl_3 en los diferentes ensayos

Fuente: elaboración propia

En la tabla 2 y en las figuras 1 y 2 se muestran los porcentajes de degradación y mineralización para diferentes ensayos con FeCl_3 del colorante Azul Novactive FHRNS; se infiere que en la fotólisis (E1) los porcentajes de degradación y mineralización fueron los resultados más bajos encontrados para este colorante: 28.6 y 5.3 %, respectivamente.

El empleo de 30 mg/L del FeCl_3 (E2) incrementó el porcentaje de degradación y mineralización del colorante en un 54.3 y 26.6%, respectivamente; este ensayo se realizó con el objetivo de determinar si el FeCl_3 fotoactivado es capaz de generar, a partir del agua, suficientes radicales hidroxilo libre como para degradar y mineralizar el azul Novactive FHRNS. Por esta

razón se hizo la fotocatalisis sin peróxido de hidrógeno.

En comparación con el uso de solo FeCl_3 , el empleo de 30 mg/L de FeCl_3 y 0.5 mL/L de H_2O_2 (E3) incrementó los porcentajes de degradación y mineralización del colorante en un 64.3 y 30.3%, respectivamente. Esto es explicable ya que en este ensayo el agente oxidante es el radical hidroxilo. Con el aumento del peróxido de hidrógeno de 0.5 mL/L a 1.0 mL/L (E4) se pretendía incrementar la velocidad de degradación del azul Novactive FHBRNS, ya que esta es una fuente de radicales hidroxilo. Comparando los ensayos E3 y E4, se comprobó que a mayor peróxido de hidrógeno son mayores los porcentajes de degradación y mineralización del colorante (la cantidad de FeCl_3 fue constante); para el ensayo E4 los porcentajes de degradación y mineralización fueron 74.8 y 40.3%, respectivamente.

El aumento del FeCl_3 de 30 mg/L a 60 mg/L, usando solo el fotosensibilizador (ensayos E2 y E5, respectivamente), incrementó los porcentajes de degradación y mineralización del colorante en un 62.2% y 34.5%, respectivamente, aunque el aumento entre ambos ensayos no es significativo (7 y 8%, respectivamente). El ensayo con 60 mg/L de FeCl_3 y 0.5 mL/L (E6) incrementó los porcentajes de degradación y mineralización en un 87.6% y 51.7%; este ensayo es uno de los mejores para este colorante. Al aumentar la cantidad de peróxido de hidrógeno en 1 mL/L (E7) se obtuvieron un 97.3% de degradación y un 65.8% de mineralización en dos horas. Este es el mejor ensayo obtenido para el colorante Azul Novactive FHBRNS.

Para comprobar la importancia de la oxidación química con peróxido de hidrógeno en esta investigación, se realizaron los ensayos E8 y E9 con 0.5 mL/L y 1.0 mL/L, respectivamente; se obtuvieron un 36.7 y un 44.4% de degradación, respectivamente, y un 13.4 y 19.3% de mineralización, respectivamente. Los porcentajes de degradación y mineralización del colorante aumentaron con el incremento en la cantidad del peróxido de hidrógeno; esto es muy probable debido a que el H_2O_2 tiene un alto potencial de oxidación.

La tabla 2 y las figuras 3 y 4 muestran los porcentajes de degradación y mineralización

para diferentes ensayos con TiO_2 ; para la fotocatalisis (E1) los porcentajes de degradación y mineralización fueron los resultados más bajos encontrados para este colorante: 28.6 y 5.3%, respectivamente. El empleo de 30 mg/L del TiO_2 (E2) incrementó los porcentajes de degradación y mineralización del colorante en un 47.8 y 21.3%, respectivamente; este ensayo se realizó con el objetivo de determinar si el TiO_2 fotoactivado es capaz de generar, a partir del agua, suficientes radicales hidroxilo libre como para degradar y mineralizar el Azul Novactive FHBRNS. Por esta razón se hizo la fotocatalisis sin peróxido de hidrógeno.

En comparación con el uso de solo TiO_2 , el empleo de 30 mg/L de TiO_2 y 0.5 mL/L de H_2O_2 (E3) incrementó los porcentajes de degradación y mineralización del colorante en un 55.4 y 26.7%, respectivamente. Esto es explicable ya que en este ensayo el agente oxidante es el radical hidroxilo, de gran poder oxidante. El radical hidroxilo se forma fácilmente a partir del peróxido de hidrógeno por la presencia de dióxido de titanio, cuando este es fotoactivado por la luz ultravioleta.

Con el aumento del peróxido de hidrógeno de 0.5 mL/L a 1.0 mL/L (E4) se pretendía incrementar la velocidad de degradación del Azul Novactive FHBRNS, ya que esta es una fuente de radicales hidroxilo. Comparando los ensayos E3 y E4 se comprobó que a mayor peróxido de hidrógeno son mayores los porcentajes de degradación y mineralización del colorante (la cantidad de TiO_2 fue constante).

Es interesante determinar si el TiO_2 fotoactivado es capaz de generar, a partir del agua, suficientes radicales hidroxilo como para degradar y mineralizar el Azul Novactive FHBRNS. Por esta razón se hizo la fotocatalisis sin peróxido de hidrógeno. El aumento del TiO_2 de 30 mg/L a 60 mg/L, usando solo el fotosensibilizador (ensayos E2 y E5, respectivamente), incrementó los porcentajes de degradación y mineralización del colorante en un 54.1% y 24.0%, respectivamente, aunque el aumento entre ambos ensayos no es significativo (7 y 3%, respectivamente).

El ensayo con 60 mg/L de TiO_2 y 0.5 mL/L (E6) incrementó los porcentajes de degradación y

mineralización en un 68.5% y 37.0%; este ensayo es uno de los mejores para este colorante con el TiO_2 . Al aumentar la cantidad de peróxido de hidrógeno en 1 mL/L (E7) se obtuvieron

un 80.4% de degradación y un 58.1% de mineralización en dos horas. Este es el mejor ensayo obtenido para el colorante azul Novactive FHBRNS con TiO_2 .

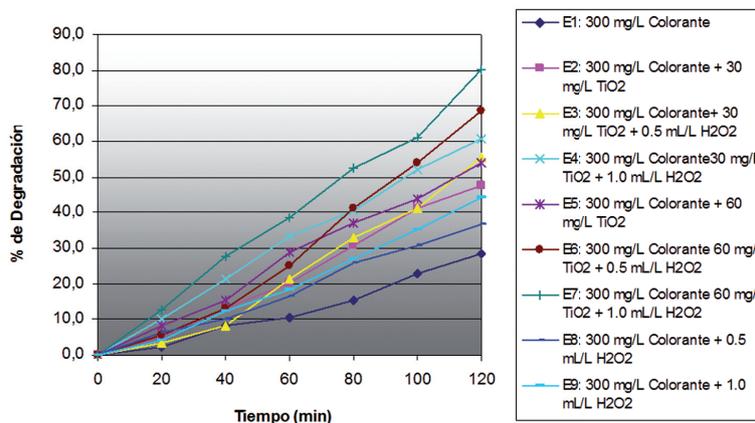


Figura 3. Porcentaje de degradación del colorante azul Novactive FHBRNS con TiO_2 en los diferentes ensayos

Fuente: elaboración propia

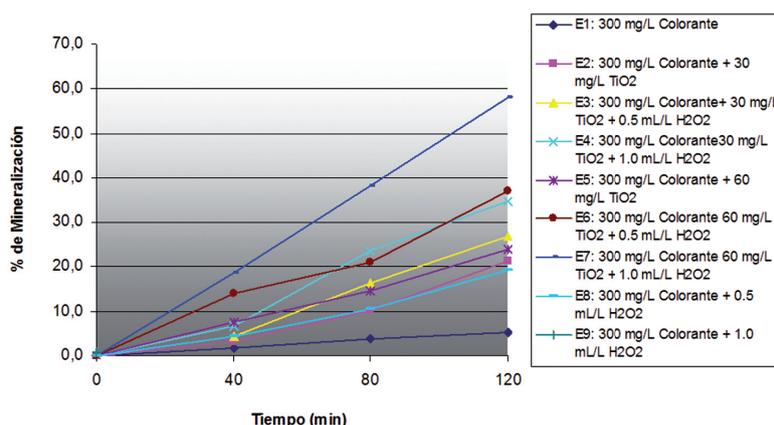


Figura 4. Porcentaje de mineralización del colorante azul Novactive FHBRNS con TiO_2 en los diferentes ensayos

Fuente: elaboración propia

Conclusión

Si se comparan los fotocatalizadores utilizados para el colorante Azul Novactive FHBRNS (FeCl_3 y TiO_2), se concluye que el colorante degrada y mineraliza más rápidamente con el FeCl_3 . Esto sucedió en el ensayo E7 (60 mg/L FeCl_3

y 1.0 mL/L de H_2O_2), donde se obtuvieron un porcentaje de degradación del 97.3% y un porcentaje de mineralización de 65.8%. En este mismo experimento fue donde se obtuvieron los mejores resultados para la degradación y mineralización del colorante con el TiO_2 .

Referencias

1. GARCÉS GIRALDO, Luis Fernando. Fotocatálisis con TiO₂ de los colorantes azul de metileno y naranja reactivo 84 utilizando colector solar. Medellín, 2003, 220 p. Tesis (Magíster en Ingeniería Ambiental). Universidad de Antioquia. Ingeniería Ambiental.
2. GARCÉS GIRALDO, Luis F. y *et al.* La fotocatalisis como alternativa para el tratamiento de aguas residuales. En: Revista Lasallista de Investigación. Corporación Universitaria Lasallista. Jun. 2004. Vol. 1, No. 1. p. 83-92.
3. MALATO RODRÍGUEZ, Sixto; *et al.* Descontaminación de aguas de lavado de envases de plaguicidas mediante Fotocatálisis solar. Madrid: Ciemat, 2001. 189 p.
4. LIU, G.; *et al.* Photooxidation pathway of sulforhodamine-B dependence on the adsorption mode on TiO₂ exposed to visible light radiation. En: Environmental science & technology. 2000. Vol. 34. p. 3982-3990.
5. GÓMEZ, L.; *et al.* Fotooxidación de vertidos químicos: Revisión y experiencias de procesos de oxidación avanzada. En: Ingeniería Química. Madrid. sep. 2000. No. 371. p. 211-216.
6. VIDAL, A.; *et al.* Oxidación solar fotocatalítica: Aplicación al tratamiento de afluentes cianurados. En: Ingeniería Química. Madrid. Ene. 2001, No 375. p. 161-165.
7. VIDAL, A.; *et al.* Procesos solares fotocatalíticos en el tratamiento de afluentes: aplicaciones al tratamiento de aguas de lavado conteniendo plaguicidas. En: Ingeniería Química. Madrid. Enero 2002. No 386. p. 106-111.
8. LI, X. Z. y LI, F. B. Study of Au/Au³⁺-TiO₂ photocatalysis toward visible Photooxidation for water and wastewater treatment. En: Environmental science & technology. 2001. No. 35. p. 2381-2387.
9. ZHAO, Wei; *et al.* Photodegradation of Sulforhodamine-B dye in platinized titania dispersions under visible light irradiation: Influence of Platinum as a functional co-catalyst. En: The Journal of physical chemistry. Mayo, 2002. Vol. 16, No. 16. p 5022-5028.
10. GULYAS, h.; *et al.* Experiences with solar application of photocatalytic oxidation for dye removal from a model textile industry wastewater. En: Water Pollution VI. Modelling, Measuring and Prediction. Editorial C.A. Brebbia. 2001. p 153-165,
11. PÉREZ, L.; *et al.* Degradación de desechos de laboratorio mediante fotocatalisis solar. México: Instituto Mexicano de Tecnología del Agua, 2001.
12. NI, Meng; *et al.* A review and recent developments in photocatalytic water-splitting using TiO₂ for hydrogen production. In: Renewable and sustainable Energy Reviews. Mar. 2005. Vol. 20, No. 40. p. 1-26.
13. MANSILLA, H.; *et al.* Tratamiento de residuos líquidos de la industria de celulosa y textil. En: CYTED VII-G. Eliminación de contaminantes por fotocatalisis heterogénea. La Plata, Argentina : CYTED VII-G, 2001. p. 60-84.
14. TELLO RENDON, Erick Danilo. Optimización de tecnologías fotocatalíticas de oxidación avanzada aplicadas al tratamiento de residuos líquidos de laboratorio. Las Palmas de Gran Canaria, 2000, 333 p. Tesis doctoral. Universidad de las Palmas de Gran Canaria.
15. GALINDO, Catherine; BARD, Allen J. And KISPERS, Lowell D. Photodegradation of the aminoazobenzene acid orange 52 by three advanced oxidation processes: UV/H₂O₂, UV/TiO₂, and VIS/TiO₂. Comparative mechanistic and kinetic investigations. In: Journal of Photochemistry and Photobiology. Jan. 2000. Vol. 130, No.1. p. 35-47.
16. POZZO, R. L.; *et al.* Radiation extinction of slurried TiO₂ as a function of mechanical action and ionic composition of the suspending media: a key factor in the photocatalytic efficiency. In: Applied Catalysis B: Environmental. Jul. 2002. Vol. 38, No. 1. p: 61-69.