

DEGRADACIÓN DE COLORANTES DE AGUAS RESIDUALES DE UN FLORICULTIVO MEDIANTE UV/TiO₂/H₂O₂

E. GIL-PAVAS, D. BAYER, A. PÉREZ

Universidad EAFIT, Medellín-Colombia
Departamento de Ingeniería de Procesos.
Grupo de Investigación en Procesos Ambientales y Biotecnológicos.
egil@eafit.edu.co

Fecha Recepción: 21 de Agosto de 2006
Fecha Aceptación: 27 de Septiembre de 2006

RESUMEN

El proyecto consistió en el tratamiento fotocatalítico de aguas residuales provenientes del proceso de tinción de flores en un floricultivo, con el fin de degradar la mezcla de colorantes y materia orgánica presentes en el efluente de desecho. Los resultados del diseño de experimentos, fueron procesados estadísticamente mediante un modelo de superficie de respuesta y se utilizó el software estadístico Statgraphics 5.0, tomando como variables de entrada pH, concentración de catalizador (TiO₂) y concentración de peróxido de hidrógeno (H₂O₂). Se obtuvieron resultados ampliamente satisfactorios, una reducción de color del 99%, un porcentaje de mineralización del 95% y una biodegradabilidad final de 0.48.

Palabras Claves: Fotocatálisis, foto-fenton, TiO₂, H₂O₂, colorantes, UV.

INTRODUCCIÓN

Las aguas residuales generadas por las actividades industriales pueden ser procesadas por plantas de tratamiento biológico, por adsorción con carbón activado u otros adsorbentes, o por tratamientos químicos convencionales como la oxidación térmica, cloración, ozonización, permanganato de potasio, entre otros. Sin embargo, en algunos casos estos procedimientos no son los mejores para alcanzar un grado de pureza y descontaminación adecuado.^[1,10]

Al analizar en forma crítica la mayoría de los procesos industriales que actualmente producen y utilizan pigmentos y colorantes, observamos que claramente no existe un tratamiento adecuado a las sustancias contaminantes, simplemente hay un cambio físico del contaminante, es decir, se transforma el desecho líquido en desecho sólido, el cual finalmente tendrá que ser dispuesto en zonas adecuadas para ello. En la actualidad las normativas medio ambientales internacionales están controlando tanto las descargas líquidas como las sólidas y nuestro país lentamente está legislando sobre este particular, tomando como base la normativa medio ambiental de los Estados Unidos y de la Comunidad Europea.^[5,7]

Con este estudio se pretende encontrar un método viable para la degradación de los colorantes

presentes en el agua residual de un floricultivo y así contribuir a la minimización del impacto ambiental tan severo que producen este tipo de descargas a las fuentes de agua potable existentes en su entorno. La principal novedad de este proyecto es que se quiere introducir una solución eficaz y económicamente viable a un problema real de contaminación garantizando resultados satisfactorios.

MATERIALES Y MÉTODOS

Preparación de las muestras

Los experimentos fueron realizados en el laboratorio del Procesos Avanzados de Oxidación del grupo de investigación GIPAB. En esta investigación se utiliza el efluente proveniente del proceso de tinción de flores, el cual tiene un color verde oscuro. Los reactivos químicos utilizados fueron grado analítico y empleados sin ninguna purificación previa. En la tabla 1, se muestra la caracterización inicial del agua residual a tratar. El agua residual fue refrigerada durante el desarrollo de la investigación para evitar su degradación, lo que obligó posteriormente a calentar las muestras para adecuarlas a la temperatura ambiente y así poder realizar cada uno de los experimentos programados.

Tabla 1. Características iniciales del efluente

Parámetro	Unidades	Valor
DQO Inicial	mg/L	1531
DBO Inicial	mg/L	< 10
COT Inicial	mg/L	53.305
pH	-	3.74
Color	-	Verde oscuro

Equipo experimental

Los ensayos fueron llevados a cabo en un foto-reactor de tubos concéntricos marca Migthy Pure TM que consta de las siguientes partes: lámpara de luz UV con una longitud de onda de 254 nm. y 39 Watt de potencia ubicada en el interior del reactor y recubierta por un tubo de cuarzo. Para la medición del color se empleó el espectrofotómetro visible marca Spectronic modelo 4001, intervalo de trabajo 325-1100 nm. Se determinó el porcentaje de decoloración por medio de la siguiente ecuación:

$$\%Decoloración = \frac{\sum Aa - \sum Ab}{\sum Aa} \times 100$$

Donde:

Aa: absorbancia de la muestra original
 Ab: absorbancia de la muestra tratada [6]

Para determinar la cantidad de oxígeno requerido para oxidar la materia orgánica en una muestra de agua residual, se recurrió a la medición micro DQO reflujo cerrado. [2]

Variables de operación

La fotocatalisis está afectado por un gran número de variables tales como: características del catalizador, diseño del reactor, naturaleza y concentración inicial del contaminante, aditivos, agentes oxidantes y pH de la solución. De acuerdo a ensayos preliminares se seleccionaron las siguientes variables como las más significativas: concentración del catalizador (TiO₂), Concentración del agente oxidante (H₂O₂) y pH de la solución. [3]

PROCEDIMIENTO

Se realizaron 15 ensayos con su respectiva réplica teniendo un total de 30, variando las condiciones

iniciales de operación según lo establecido por el diseño de experimentos, El tiempo de reacción empleado para cada uno de los experimentos fue de 2 horas. Se utilizó agua residual proveniente del proceso de tinción de flores, la cual tiene una alta coloración debido a la mezcla de colorantes tipo azo y la gran cantidad de materia orgánica que allí también se encuentra. El procedimiento general que se utilizó para realizar cada uno de los ensayos fue el siguiente:

Se utilizaron 11 Litros de solución, posteriormente, se midió el pH y se ajustó según el diseño de experimentos, los ajustes se realizaron con hidróxido de sodio (NaOH 10%) para pH alcalino y con ácido sulfúrico (H₂SO₄ 96%) para pH ácido. Si el ensayo requería de catalizador, dióxido de titanio, este se pesaba y se agregaba a la muestra y después se recirculaba por 30 minutos en la oscuridad para su acondicionamiento, alcanzar el equilibrio de adsorción-desorción y el estado estacionario, si el ensayo requería peróxido de hidrógeno se agregaba después de los 30 min. en la oscuridad. Al terminar cada uno de los ensayos, las muestras que contenían dióxido de titanio se centrifugaban a 4000 rpm. por 15 minutos para separar el catalizador de la solución y luego se tomaban alícuotas de 3 ml. aproximadamente (esta es la capacidad de la celda) y se analizaban en el espectrofotómetro Spectronic Genesys 2 PC, en un barrido espectral entre 250 nm y 800 nm.

Para la realización de cada uno de los experimentos se empleó el diseño de experimentos de superficie de respuesta, usando una aplicación del software estadístico STATGRAPHICS 5.1. La aplicación estadística elegida fue la de Box Behnken. La determinación de los niveles se fijan un nivel máximo y un nivel mínimo y el programa de forma aleatoria proporciona el nivel intermedio para cada una de las variables utilizadas: pH, concentración de catalizador (TiO₂) y concentración de peróxido de hidrógeno (H₂O₂).

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Los datos obtenidos, fueron analizados estadísticamente, empleando el software Statgraphics donde se incluye: tabla ANOVA, diagrama de Pareto, grafica de superficie de respuesta, coeficientes de correlación y el valor óptimo de las variables que maximizan el porcentaje de reducción de color en la solución analizada. En la tabla 2 se muestran los resultados obtenidos una vez realizado el diseño de experimentos.

Tabla 2. Resultados del diseño de experimentos realizado.

Ensayo	TiO ₂	H ₂ O ₂	pH	DQO	Réplica DQO	% Reducción de Color	Réplica % Reducción de Color
1	0,5	0	6	342	345	9,516	9,803
2	0,5	1,5	6	246	246	74,226	72,989
3	0,25	0,75	6	273	275	54,053	55,463
4	0,5	0,75	4	287	285	55,305	56,833
5	0,25	0	4	301	300	6,835	7,132
6	0,25	0,75	6	273	275	53,85	55,385
7	0,5	0,75	8	478	478	43,362	44,326
8	0	0,75	4	273	275	62,173	60,776
9	0,25	0	8	465	463	8,25	9,2
10	0,25	1,5	8	506	503	67,168	69,758
11	0	0	6	470	473	2,42	2,496
12	0	0,75	8	369	367	53,429	53,267
13	0,25	1,5	4	349	352	68,221	69,473
14	0	1,5	6	301	300	83,817	86,403
15	0,25	0,75	6	273	275	53,749	55,683

El mayor porcentaje de reducción de color corresponde al ensayo 14 que se muestra tabla 2 con su respectiva réplica.

A todos los ensayos se les realizó medición de la DQO y porcentaje de reducción de color antes y después del tratamiento foto-oxidativo.

A continuación se muestran la tabla ANOVA para el porcentaje de degradación de color y demanda química de oxígeno (DQO).

Análisis del porcentaje de reducción de color

• Análisis de Varianza del Porcentaje de Reducción de Color

Por medio de la tabla 3 ANOVA, se pueden determinar los factores más significativos en el proceso de foto-oxidación de los colorantes presentes en las aguas residuales tratadas.

Se establece un nivel de confianza del 95% (error permisible del 5%), es decir, se aceptan como significativos aquellos que tengan un valor P (error) menor que 0.05. Según esto, los factores que más influyen en el proceso son: Concentración de peróxido de hidrógeno, pH y concentración de dióxido de titanio y varias interacciones entre ellos (Dióxido de Titanio – Peróxido de Hidrógeno, Peróxido de Hidrógeno – Peróxido de Hidrógeno, Peróxido de Hidrógeno – pH y pH – pH). El factor BB significa que la concentración de peróxido de hidrógeno tiene un comportamiento cuadrático con respecto al porcentaje de reducción de color. Se puede confirmar entonces lo observado en la tabla ANOVA donde tanto el pH como la concentración

de peróxido de hidrógeno y la concentración de dióxido de titanio y algunas de sus interacciones son factores determinantes que afectan a la variable de respuesta.

El pH afecta la forma química del compuesto a degradar, en nuestro caso los colorantes tipo azo, manifestándose a través de notables alteraciones de la velocidad de degradación de los colorantes, esto debido a que el pH ácido actúa como agente acelerador de las reacciones de descomposición de las moléculas de colorante y mejora de manera significativa la acción de el agente oxidante que en nuestro caso es el peróxido de hidrógeno, favoreciendo la descomposición de éste en más radicales OH[•] lo cual a su vez está favoreciendo las reacciones de óxido – reducción en el proceso foto – oxidativo. Los colorantes azo tipo ácido, tienden a reaccionar en medios básicos, hay una desnaturalización de la molécula, que puede producir intermediarios aún más tóxicos que los contaminantes originales (esto sin acción de la luz UV ni agentes oxidantes), por otra parte el proceso de degradación fotocatalítica no es eficiente en medio básico, ya que la acción oxidante del peróxido de hidrógeno se ve reducida y no se favorece la formación de radicales OH[•].

Se encontró además que para la degradación exitosa de este tipo de colorantes, el peróxido de hidrógeno es parte fundamental en el proceso debido a su alto poder como agente oxidante, este participa activamente en la reacción de oxidación

(captura de electrones hueco) y la generación de radicales OH[•], lo cual aumenta la velocidad de degradación de los colorantes.

La luz UV actúa como agente catalizador para la descomposición del peróxido y por ende la formación de radicales OH[•], estos radicales atacan

directamente a la molécula de los colorantes azo, rompiéndola por el enlace N=N, ya que esta parte es la más reactiva por tener una mayor densidad electrónica, además este lugar es el más inestable de la molécula del colorante, que al romperse tiende a formar óxidos de nitrógeno y N₂ gaseoso.

Tabla 3. ANOVA para porcentaje de reducción de color

FACTOR	SUMA DE CUADRADOS	GRADOS DE LIBERTAD	MEDIA DE CUADRADOS	RAZÓN F	VALOR P
A: TiO ₂	92.2608	1	92.2608	5.21	0.0342
B: H ₂ O ₂	17151.5	1	17151.5	968.34	0.0000
C: pH	167.936	1	167.936	9.48	0.0062
AA	46.3263	1	46.3263	2.62	0.1223
AB	174.92	1	174.92	9.88	0.0054
AC	8.39885	1	8.39885	0.47	0.4994
BB	1551.13	1	1551.13	87.57	0.0000
BC	40.9467	1	40.9467	2.31	0.01449
CC	91.3922	1	91.3922	5.16	0.0349
Bloques	4.85214	1	4.85214	0.27	0.6068
Error Total	336.534	19	17.7123		
TOTAL	19678.7	29			

R² = 98,2899%

Análisis de la demanda química de oxígeno (DQO)

▪ Análisis de Varianza del Porcentaje de la DQO

Por medio de la tabla 4 ANOVA, se pueden determinar los factores más significativos en el proceso de foto- oxidación de los colorantes presentes en las aguas residuales tratadas. Se establece un nivel de confianza del 95% (error permisible del 5%). Según esto, los factores que más influyen en el proceso son: pH y las

interacciones Peróxido de Hidrógeno – Peróxido de Hidrógeno (BB) y pH – pH (CC). El factor BB significa que la concentración de peróxido de hidrógeno tiene un comportamiento cuadrático con respecto a la DQO. Se puede confirmar entonces lo observado en la tabla ANOVA donde tanto el pH y las interacciones H₂O₂- H₂O₂ (BB) y pH- H (CC) son factores determinantes que afectan a la variable de respuesta.

Tabla 4. ANOVA para la demanda química de oxígeno

Factor	Suma de Cuadrados	Grados de libertad	Media de Cuadrados	Razón F	Valor p
A: TiO ₂	915,063	1	915,063	0,31	0,5828
B: H ₂ O ₂	7921	1	7921	2,7	0,1166
C: pH	91053,1	1	91053,1	31,07	0
AA	312	1	312	0,11	0,7478
AB	2701,13	1	2701,13	0,92	0,3491
AC	4802	1	4802	1,64	0,2159
BB	26474	1	26474	9,03	0,0073
BC	45,125	1	45,125	0,02	0,9025
CC	37225,8	1	37225,8	12,7	0,0021
Bloques	1,2	1	1,2	0	0,9841
Error Total	55680,2	19	2930,54		
TOTAL	222400	29			

R² = 89,52%

Al igual que en el porcentaje de reducción de color, las variables más significativas en el proceso de degradación de la DQO son el pH y la concentración de peróxido, esto se debe a que el proceso de foto-oxidación es más eficiente en medio ácido, debido a que el H₂O₂, se comporta de manera óptima en estas condiciones, se favorece la generación de radicales OH• y además se facilitan las reacciones de óxido-reducción, por otra parte el H₂O₂ es un agente oxidante efectivo y es el principal causante de la disminución de la DQO en el tiempo.

El programa estadístico permite calcular las condiciones óptimas del proceso, a partir de la maximización de la variable de respuesta más importante un nuestro caso que es el porcentaje de degradación de color.

Con estas condiciones se realizó el ensayo final, el cual a diferencia de los pertenecientes al diseño de experimentos tuvo un tiempo de recirculación de 5 horas (este tiempo mayor se debe a que se pretendía garantizar la mayor mineralización de la solución), durante las cuales se tomaron muestras cada media hora para la respectiva medición de la DQO, el porcentaje de reducción de color, la DBO y el carbono orgánico total (COT). Tabla 5.

Es claro, de acuerdo a estos resultados, que la DQO baja considerablemente y el grado de mineralización (COT) es muy alto. De acuerdo a los resultados

obtenidos en los análisis de DBO se observa que la muestra es biodegradable en las condiciones finales debido a que la relación DBO5/DQO, reportó un valor de 0.48, mayor a 0.35 el cual es el valor límite para que una muestra sea biodegradable, lo que es muy significativo para contribuir al mejoramiento del medio ambiente.

Tabla 5. Resultados finales en las condiciones óptimas

VARIABLE	VALOR INICIAL	VALOR FINAL
Porcentaje de Reducción de Color	-	98.87
DQO (ppm)	1531	129
DBO (ppm)	< 10	62
% Mineralización	-	95

En la figura 1 se puede observar la evolución del color con respecto al tiempo, ensayo realizado con las condiciones óptimas previamente establecidas. Los picos que aparecen en la gráfica corresponden a los diferentes colores presentes en la mezcla de colorantes analizada, cada una de las curvas corresponde a un tiempo determinado en el ensayo y se observa como los picos van disminuyendo a través del tiempo, lo que se ve reflejado en una disminución del color.

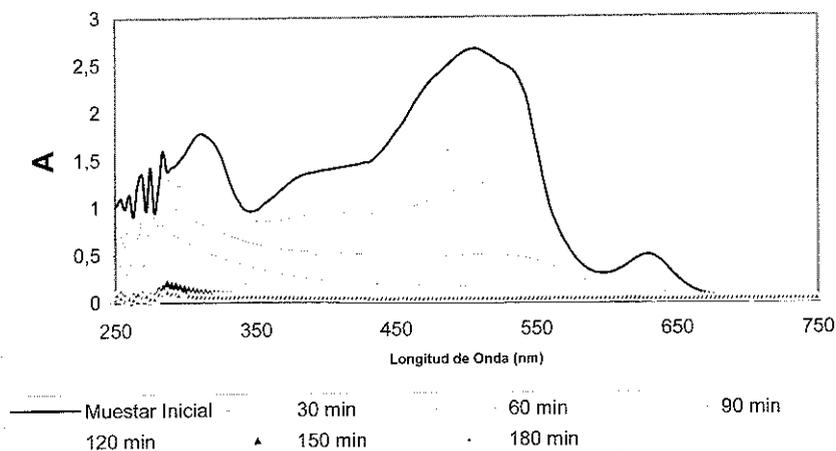


Figura 1. Variación de la absorbancia a través del tiempo

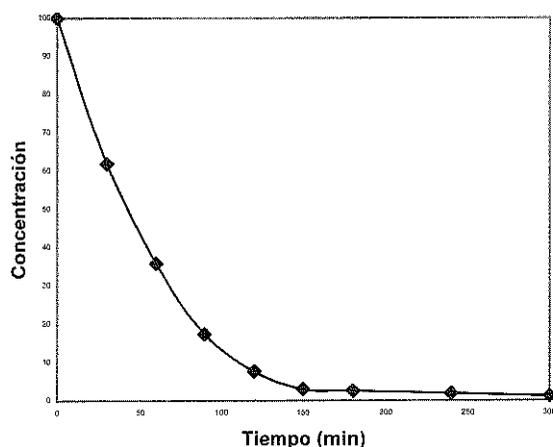
Cinética de reacción

Luego de realizar el análisis de resultados, se obtuvieron las condiciones óptimas de operación descritas anteriormente y se procedió a hacer los ensayos bajo estos parámetros, monitoreando

constantemente el porcentaje de reducción de color, la DQO y el COT. El proceso de degradación se realizó durante un tiempo de 5 horas de recirculación y se tomaron muestras cada 30 minutos, los resultados se muestran en la figura 2.

Para efectos prácticos y poder ajustar el proceso de degradación a un modelo cinético y con esto obtener la constante cinética de la velocidad de reacción, se utilizó una base de cálculo de 100 mg/L como concentración inicial de colorante, en primer lugar, porque no se sabía con exactitud el tipo específico de colorante y en segundo lugar, no se trataba de un colorante sino de una mezcla de colorantes.

Como se puede observar en la figura 2 esta reacción corresponde a una cinética de orden uno, a continuación se va a realizar la linealización de la gráfica anterior para así poder obtener el valor de la constante cinética k , corrobora que la reacción de foto – oxidación se ajusta a una cinética de pseudo



primer orden. Como se puede observar la correlación obtenida fue del 99.04% y la constante cinética obtenida fue de $0,0162 \text{ min}^{-1}$ que corresponde a la pendiente de la recta a la cual se ajustaron los datos experimentales, lo cual corrobora, que efectivamente la reacción es de pseudo primer orden. El valor de la constante cinética k está directamente relacionado con la velocidad de desaparición de los colorantes a través del tiempo, los cuales van disminuyendo su concentración a medida que este transcurre, adicionalmente con este valor se determina el tiempo necesario para alcanzar una concentración determinada partiendo de una concentración inicial.

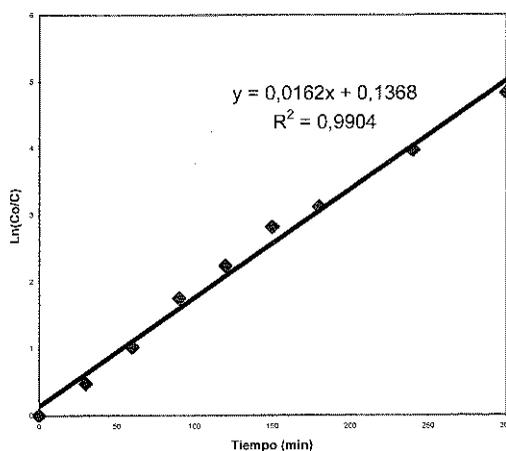


Figura 2. Concentración de Colorantes Vs. Tiempo.

CONCLUSIONES

La fotocatalisis es un tratamiento sencillo, efectivo e innovador y de fácil implementación para el tratamiento de las aguas residuales provenientes del floricultivo, la solución presentó las siguientes condiciones finales: un porcentaje de reducción de color del 99%, un porcentaje de mineralización del 95%, un porcentaje de oxidación del 92% y un aumento en la biodegradabilidad de un valor de 0.0065 a 0.48. Según los resultados del carbono orgánico total (COT) realizados después del tratamiento, se pudo constatar que se alcanzó una mineralización muy alta, lo cual indica que los contaminantes fueron casi completamente mineralizados hasta CO_2 y H_2O , el porcentaje de mineralización fue del 95%.

AGRADECIMIENTOS

Los autores le agradecen al Comité de Investigación de la Universidad EAFIT por el apoyo financiero para

la realización de este trabajo, así como al personal del laboratorio de ingeniería de procesos por su participación.

ABSTRACT

The project consisted of photocatalytic treatment of wastewaters resulting from the process of dyeing flowers, in order to degrade the mixture of dyes and organic matter present in the effluent waste. The results of the experimental design were processed statistically using a surface model response and Statgraphics 5.0 statistical software, using as input variables pH, concentration of catalyst (TiO_2) and concentration of hydrogen peroxide (H_2O_2). Broadly satisfactory results were obtained, a reduction of 99% dye, 95% of mineralization and a final biodegradability of 0.48.

Keywords: Photocatalysis, photo-Fenton, TiO_2 , H_2O_2 , Dyes

BIBLIOGRAFIA

- [1] DOMENECH, X.; JARDIM, W. y LITTER, M. (2001). Procesos avanzados de oxidación para la eliminación de contaminantes. Editor: Miguel Blesa, Red CYTED VIII-G, cap1. 3-25.
- [2] GREENBERG, A., et al. (1985). Standard methods for the examination of water and waste waster. Washington D.C: American public health association, 1268 p. ISBN 0-87553-131-8.
- [3] HERMANN, J.M. (1999). Heterogeneous photocatalysis: Fundamentals and applications to the removal of various types of aqueous pollutants. *Catalysis Today*. Vol. 53. p. 115-129.
- [4] KARKMAZ, M. et al. (2004). "Photocatalytic degradation of the alimentary azo dye amaranth: Mineralization of the azo group to nitrogen", *Applied Catal. B: Environ*, 51, 183-194.
- [5] LACHHEB, H. and PUZENAT, E. (2002). Photocatalytic degradation of various types of dyes (Alizarin S, Crocein Orange G, Methyl Red, Congo Red, Methylene Blue in water by UV-irradiated titania. EN: *Applied Catalysis*. Vol. 39. p. 75-90.
- [6] LONDOÑO, E.; YEPES, M.; CASTRO, R. (2001). Decoloración de Aguas de Teñido Textil por Métodos Físico-Químicos y Biológicos. Proyecto de Grado (Ingeniería Química). Medellín: Universidad Nacional de Colombia. Facultad de Minas. 94 p.
- [7] MANSILLA, H.; LIZAMA, C.; FREER, J.; BAEZA, J. (2002). Optimizad Photodegradation of Reactive Blue 19 on TiO₂ and ZnO Suspensions. EN: *Catálisis Today*. Vol. 76. p. 235-246.
- [8] SILVA, M.K. et al. (2002). Evaluation of Nb₂O₅ and Ag/Nb₂O₅ in the Photocatalytic Degradation of Dyes from Textile Industries. EN: *Brazilian Journal of Chemical Engineering*. Vol. 19. p. 359-363.
- [9] VSTATGRAPHICS. Plus for Windows 5.1. [CD – ROM]. [United States]: Statistical Graphics Corp. 1999-2004. ID number 465004111.
- [10] VIDAL, A; MALATO, S; BLANCO, J. (2002). Procesos solares fotocatalíticos en el tratamiento de efluentes, *Revista de Ingeniería Química*.