

Cinética de degradación y mineralización del colorante Naranja Reactivo 84 en aguas

Luis Fernando Garcés Giraldo^{1/} Gustavo Antonio Peñuela Mesa²

Línea de investigación: Tratamiento de Aguas. Grupo de Investigación Aplicada en Medio Ambiente GAMA y Semillero de investigación en Gestión y Medio Ambiente SIGMA.

Kinetics of degradation and mineralization of the Orange reactive 84 dye in water

Resumen

Introducción: El empleo de la energía solar para la eliminación de contaminantes en aguas residuales, mediante el uso de un fotocatalizador adecuado, permite aprovechar directamente la energía solar que llega a la superficie terrestre para provocar una serie de reacciones químicas que dan lugar a la eliminación de compuestos orgánicos en las aguas de vertidos urbanos, industriales y agrícolas y cambiar el estado de oxidación de los metales pesados de tal forma que pasan de estar disueltos a una forma insoluble. **Objetivo:** Determinar la cinética de degradación y mineralización del colorante naranja reactivo 84 presente en aguas. **Materiales y métodos:** para determinar la cinética de degradación y mineralización del colorante naranja reactivo 84 durante la fotocatalisis, se comprobó el orden de la reacción para cada uno de los experimentos realizados, considerando tanto las concentraciones de color y DQO residuales; para, posteriormente, determinar las constantes de velocidad y los tiempos de vida media de color presente en el agua después de las 8 horas de tratamiento. **Resultados:** la concentración óptima de fotocatalizador y agente oxidante para la degradación del naranja reactivo 84 en una concentración en el agua de 340 mg/L encontradas en esta investigación son: 40 mg/L de TiO_2 y 2 $\text{mLH}_2\text{O}_2/\text{L}$ sin inyección de aire ya que este disminuye el porcentaje de degradación final del colorante. **Conclusión:** Una de las tecnologías de este tipo que resulta atractiva para la descontaminación de aguas con sustancias orgánicas tóxicas es la degradación fotocatalítica

basada en el uso de dióxido de titanio (TiO_2) como fotocatalizador y luz ultravioleta solar de baja energía (320-390 nm).

Palabras clave: Fotocatálisis. Dióxido de titanio. Irradiación solar. Fotodegradación. Naranja reactivo 84. Aguas residuales.

Abstract

Introduction: The use of sunlight to eliminate contaminants from waste water by the use of an appropriate photocatalizer, allows the direct use of the solar energy that comes to earth, starting several chemical reactions that eliminate organic compounds from waste water with urban, industrial and agricultural origins, and change the oxidation status of heavy metals in a way that they turn from a dissolved form to an insoluble one. **Objective:** To determine the kinetics of degradation and mineralization of reactive orange 84 dye present in water. **Materials and methods:** To determine the kinetics of degradation and mineralization of the Orange reactive 84 dye during photocatalysis, we proved the order of the reaction for each experiment made, considering the color concentrations and remaining chemical demand of oxygen (OCD) to, later, determine the constants of velocity and life time media of the color present in the water after the 8 hours of treatment. **Results:** The optimal concentration of photocatalyst and oxidation agent to degrade the reactive orange 84 in a concentration in water of 340mg/L found in our research were: 40 mg/L of TiO_2 and 2 $\text{mLH}_2\text{O}_2/\text{L}$ with no air injection, because

¹ Ingeniero Sanitario, Magister en Ingeniería Ambiental, Especialista en Cuenca Hidrográficas, y Especialista en Ingeniería Ambiental. Decano de la Facultad de Ingenierías, Corporación Universitaria Lasallista. Director del Grupo de Investigación Aplicada en Medio Ambiente GAMA/ ² Químico. Doctor en Química Ambiental. Director del Grupo de Diagnóstico y Control de la Contaminación, Universidad de Antioquia.

Correspondencia: Luis Fernando Garcés Giraldo. e-mail: lugarces@lasallista.edu.co

Fecha de recibo: 16/12/2005; fecha de aprobación: 21/02/2006

it diminishes the percentage of final degradation of the dye. **Conclusion:** One of the technologies of this kind that can be interesting for decontaminating water with toxic organic substances is the photocatalytical degradation based on the use of

titanium dioxide (TiO_2) as photocatalyst and low energy ultra-violet sunlight (320-390nm).

Key Words: Photocatalysis. Dye. Titanium dioxide. Sunlight irradiation. Photodegradation. Orange reactive 84 dye. Waste water.

Introducción

La descontaminación solar de aguas residuales con colorantes utilizados en la industria textil, por medio de fotosensibilizadores, evitará que a los recursos hídricos lleguen compuestos orgánicos de difícil degradación, muchos de ellos tóxicos como es el caso de algunos colorantes; esto permitirá que las plantas de potabilización capten aguas de más fácil tratamiento, y la fauna y flora acuática corran menos peligro de extinción. Este tratamiento es una tecnología limpia porque aprovecha la energía solar, se usan fotosensibilizadores no contaminantes, y no se originan subproductos tóxicos y lodos, ya que los compuestos orgánicos se mineralizan. Además, los fotosensibilizadores se pueden recuperar y reutilizar nuevamente. Uno de los colorantes que más se emplea en la industria textil es el naranja reactivo 84, utilizado para el teñido de telas de algodón, acetato, nylon, poliéster, acrílico y lana con el fin de generar el color "rojo marlboro".¹

En las aplicaciones prácticas del proceso de degradación oxidativa, no es suficiente la desaparición de los contaminantes, es imprescindible también la conversión de al menos un importante porcentaje del carbón orgánico en carbón inorgánico, en forma de CO_2 . El fin del proceso es la mineralización completa de todo el carbono orgánico, para asegurar que tanto el contaminante como cualquier otro producto intermedio formado durante el proceso fotocatalítico ha sido generado. En algunos casos, la degradación parcial del contaminante puede ser aceptable si el producto final es un producto inocuo.^{1,2}

La radiación solar que llega al fotosensibilizador varía con la hora del día, la estación del año, la posición geográfica con respecto a la línea ecuatorial, las nubes, la contaminación atmosférica,

la altitud sobre el nivel del mar, la profundidad en la columna de agua y el grado de contaminación del agua entre otros.^{2,3,4}

En los estudios cinéticos de fotodegradación, el tiempo de vida media indicará la estabilidad del compuesto a través del tiempo. En las fotodegradaciones con luz solar, la comparación del tiempo de vida media con otros indicados en la literatura se debe hacer con cuidado, ya que este varía con la estación del año, la hora y la latitud.^{2,5,6}

El objetivo del presente estudio fue determinar la cinética de degradación y mineralización del colorante naranja reactivo 84 presente en aguas residuales.

Materiales y métodos

Se utilizó un colector solar cilindro parabólico compuesto (CPC), con tubos de vidrio (Schott-Duran). Para el correcto funcionamiento del colector se contó con una motobomba y un tanque de recirculación. Los tubos de vidrio se unieron con conexiones de PVC. Cada ensayo se hizo por triplicado. La degradación del colorante se llevó a cabo por el seguimiento del color (espectrofotometría) y la mineralización por medio de la DQO. En el ensayo donde hubo aireación, se burbujeó a un caudal de 10L/min. Cada ensayo se hizo por triplicado.

En la Tabla 1, se presentan los experimentos realizados para la degradación del colorante naranja reactivo 84.

El tiempo de vida media se determina con la ecuación 3 ó 5 dependiendo del orden de reacción de la fotodegradación. El orden de la reacción se determina observando en cual de esas dos ecuaciones la gráfica se ajusta a una línea recta, y de esa gráfica se calcula la constante de velocidad. Las gráficas son logaritmo de la concentración residual versus tiempo y $1/$ (concentración residual) versus tiempo.^{2,3,7,8}

Tabla 1. Experimentos para la degradación y mineralización del naranja reactivo 84

Experimento	Concentración de colorante (mg/L)	Concentración de TiO ₂ (mg/L)	Cantidad de H ₂ O ₂ (mL/L)	Aireación
M1	340	40	2.0	No
M2	340	80	3.0	No
M3	340	80	3.0	Si

Si el orden de la reacción es 1, se debe utilizar la siguiente ecuación:

$$-\ln[C] - \ln[C_0] = kt$$

Ecuación 1

Expresada en logaritmos decimales:

$$\log[C] = -(k/2.303)t + \log[C_0]$$

Ecuación 2

De donde se puede determinar el tiempo de vida media:

$$t_{1/2} = 0.693/k$$

Ecuación 3

Si el orden de la reacción es 2:

$$1/[C] - 1/[C_0] = kt$$

Ecuación 4

De donde se puede determinar el tiempo de vida media:

$$t_{1/2} = 1/k[C_0]$$

Ecuación 5

En cinética química, hay muchos métodos para determinar el orden de la reacción, pero el expuesto es el más usado en los estudios cinéticos de Fotodegradación.^{2,3,7}

Resultados y Discusión

Los porcentajes de degradación y mineralización para el naranja reactivo 84 se observan en la Tabla 2.

Tabla 2. Porcentaje de degradación y mineralización del colorante naranja reactivo 84

Experimento	Duración (h)	Porcentaje de degradación		Porcentaje de mineralización	
		Porcentaje	Desviación estándar	Porcentaje	Desviación estándar
M1	8	88.70	6.65	45.32	1.01
M2	8	76.77	1.76	45.36	1.37
M3	8	81.85	9.43	52.77	1.26

Tabla 3. Orden de la reacción, constante de velocidad y tiempo de vida media para la degradación del colorante naranja reactivo 84

Ensayo	Orden de la reacción	Constante de velocidad (h ⁻¹)	Correlación	Desviación estándar	Tiempo de vida media (h)
M1	1	0.1299	0.9942	2.13	5.33
M2	1	0.0828	0.9953	2.08	8.35
M3	1	0.0841	0.9893	2.09	8.23

Tabla 4. Orden de la reacción, constante de velocidad y tiempo de vida media para la mineralización del colorante naranja reactivo 84

Ensayo	Orden de la reacción	Constante de velocidad (h ⁻¹)	Correlación	Desviación estándar	Tiempo de vida media (h)
M1	s-1	0.0276	0.9592	2.09	25.09
M2	s-1	0.0331	0.9594	2.08	20.97
M3	s-1	0.0350	0.9450	2.07	19.63

La comprobación del orden de la reacción se hizo representando gráficamente el logaritmo de la concentración residual del colorante y de la concentración de la DQO, contra el tiempo; para determinar si era de primer orden, y 1/(concentración residual del colorante ó concentración de la DQO) contra tiempo, para la de segundo orden. La gráfica de una reacción de primer orden se aproxima más a una recta, que los datos de la gráfica de una reacción de segundo orden, pero como algunas reacciones mostraron gráficas que no fueron totalmente rectas para ser de primer orden; se llegó a la conclusión que eran de pseudo primer orden, ya que las gráficas para segundo orden estuvieron lejos de ser rectas.

Por la anterior razón se llegó a la conclusión que el orden de reacción de las fotodegradaciones sensibilizadas con dióxido de titanio fue de pseudo primer orden o de primer orden. La reacción de primer orden dependería de la constante de degradación del colorante, pero en la pseudoprimer orden depende de la constante de degradación del colorante y de la constante del peróxido de hidrógeno pero en menos proporción. Los tiempos de vida media y las velocidades de reacción fueron calculados de acuerdo con las ecuaciones 3 y 5.

En las Tablas 3 y 4 se muestran el orden de la reacción, la constante de velocidad y el tiempo de vida media para cada uno de los ensayos realizados en la degradación y mineralización del colorante naranja reactivo 84. La comprobación del orden de la reacción, el cálculo del tiempo de vida media y las velocidades de reacción fueron realizados de acuerdo con lo planteado en las ecuaciones 3 y 5.

La reacción de degradación del naranja reactivo 84 más rápida (Tabla 3) fue con el ensayo M1

(40 mg/L de TiO₂ y 2 ml H₂O₂/L); en este mismo ensayo fue donde se originó el mayor porcentaje de degradación (88.70%); de acuerdo con la Tabla 3, fue la mayor velocidad de degradación y el menor tiempo de vida media (5.33 h).

Las mayores velocidades de degradación y los menores tiempos de degradación se alcanzaron con la menor concentración de fotocatalizador y peróxido de hidrógeno, sin aireación.

La velocidad de degradación depende de varios factores, uno de ellos es que el agente oxidante esté adsorbido sobre la superficie del TiO₂, cuando este sea fotoactivado. La adsorción del H₂O₂ se facilita porque está disuelto en el agua, pero en cambio el O₂, así sea burbujeado continuamente, debido a su baja solubilidad en agua su adsorción se puede dificultar.

En la mineralización (Tabla 4), las constantes de velocidad de reacción y los tiempos de vida media tienen el siguiente orden de mayor a menor: M3>M2>M1. Los tiempos de vida media respectivamente son: 19.63, 20.97 y 25.09 horas. Los porcentajes de mineralización son: 52.77, 45.36 y 45.32%. No hubo una completa mineralización y por esto los tiempos de vida media de la mineralización dieron mucho más altos que el tiempo de duración de los ensayos que fue de ocho horas. Por lo tanto, bajo estas condiciones experimentales, para que haya una completa mineralización se requiere de más tiempo de irradiación. El porcentaje de mineralización para el colorante naranja reactivo 84, fue mucho más bajo que el porcentaje de degradación, lo que indica que la velocidad de mineralización es más lenta.

Por lo tanto la concentración óptima de fotocatalizador y agente oxidante para la degra-

dación del naranja reactivo 84 en una concentración en el agua de 340 mg/L encontradas en esta investigación son: 40 mg/L de TiO_2 y 2 mL H_2O_2 /L sin inyección de aire ya que este disminuye el porcentaje de degradación final del colorante.

Conclusión

Una de las tecnologías de este tipo que resulta atractiva para la descontaminación de aguas con sustancias orgánicas tóxicas es la degradación fotocatalítica basada en el uso de dióxido de titanio (TiO_2) como fotocatalizador y luz ultravioleta solar de baja energía (320-390 nm).

Referencias

1. GARCÉS G., Luis F. fotocátalisis con TiO_2 de los colorantes azul de metileno y naranja reactivo 84 utilizando colector solar. Medellín, agosto 2003; 208 p. Tesis de maestría. Universidad de Antioquia. Facultad de Ingeniería.
2. MANSILLA, H. y otros. Tratamiento de residuos líquidos de la industria de celulosa y textil. En: Eliminación de contaminantes por fotocátalisis heterogénea. Capítulo 13. Texto colectivo elaborado por la red CYTED VII-G. La Plata, Argentina. 2001: p 60-64.
3. PEÑUELA MESA., Gustavo A. Fotólisis y fotodegradación sensibilizada con Fe^{3+} y TiO_2 de pesticidas en aguas naturales. Universidad de Barcelona. Departamento de Química analítica. 149 p. (dic. 1998). Barcelona.
4. PEÑUELA MESA, Gustavo. Destoxificación solar de aguas mediante la fotocátalisis o fotosensibilización. En: Revista facultad de Ingeniería. Universidad de Antioquia. No 19. (dic. 1999). Medellín.
5. GARCÉS GIRALDO., Luis F y otros. Fotocatálisis de aguas residuales de la industria textil utilizando colector solar. En: Revista Lasallista de Investigación. Volumen 1. Número 1. p 7-14. Junio 2004. Caldas.
6. GARCÉS GIRALDO., Luis F y otros. Fotocatálisis de aguas residuales de la industria textil utilizando colector solar. En: La fotocátalisis como alternativa para el tratamiento de aguas residuales. Volumen 1. Número 1. p 83-92. Junio 2004. Caldas.
7. GARCÉS GIRALDO., Luis F y PEÑUELA MESA., Gustavo. Cinética de degradación y mineralización del colorante azul de metileno. En: Ingeniería Sanitaria y Ambiental. Número 79. p82-84. Marzo, Abril 2005. Buenos Aires, Argentina.
8. GARCÉS GIRALDO., Luis F y PEÑUELA MESA., Gustavo. Fotocatálisis con TiO_2 del azul de metileno utilizando colector solar. En: Ingeniería Química. Número 425. Junio 2005. Madrid, España.