



# XXVI CONGRESO PERUANO DE QUÍMICA

AREQUIPA – PERÚ – 17 al 19 DE OCTUBRE - 2012



## EVALUACIÓN DE DIFERENTES TÉCNICAS DE TRATAMIENTO DE AGUAS RESIDUALES, UTILIZANDO PERÓXIDO DE HIDRÓGENO

Hernán Zapata Gamarra. Wendilay Matos. Adriana Barja

### RESUMEN

El presente trabajo comparó tres métodos distintos de tratamiento químico de aguas residuales, pero utilizando un mismo agente oxidante, peróxido de hidrógeno. Se empleó, una solución acuosa de 100 pp<sup>1</sup>m de verde de bromocresol y peróxido de hidrógeno como agente decolorante, pero aplicado de tres distintas formas, como son : medios muy alcalinos, uso del hierro (II) como catalizador y uso de dióxido de Titanio con luz ultravioleta. Los parámetros evaluados para ello fueron : pH, concentración de catalizador y concentración de agente oxidante; el seguimiento del proceso fue utilizando la técnica de espectroscopia ultravioleta-visible, con la cual se evaluó la degradación y/o pérdida de color. Los resultados obtenidos fueron una degradación del 97,8 % utilizando un pH 2 e ión ferroso como catalizador, 99,1 % con pH 2 y utilizando dióxido de titanio y luz ultravioleta y 96 % de decoloración elevando sólo el pH a 13; como se puede apreciar el peróxido de hidrógeno es un buen agente oxidante.

**Palabras clave :** Fenton, peróxido de hidrógeno, dióxido de titanio, radical hidroxilo, ultravioleta-visible, tratamiento de agua residual.

---



# XXVI CONGRESO PERUANO DE QUÍMICA

AREQUIPA – PERÚ – 17 al 19 DE OCTUBRE - 2012



## EVALUATION OF DIFFERENT TECHNIQUES OF WASTEWATER TREATMENT USING HYDROGEN PEROXIDE

### ABSTRACT

This study compared three different methods of chemical treatment of wastewater, but using a common oxidizing agent hydrogen peroxide. Was used, a 100 ppm aqueous solution of bromocresol green and hydrogen peroxide as bleaching agent, but applied in three different ways, namely: highly alkaline media, use of iron (II) as catalyst and using titanium dioxide ultraviolet light. Parameters evaluated for this were: pH, concentration of catalyst and concentration of oxidizing agent, the process was monitoring technique using ultraviolet-visible spectroscopy, which was evaluated with the degradation and / or discoloration. The results were 97.8% degradation using a pH 2 and ferrous ion catalyst, 99.1% at pH 2 and using titanium dioxide and ultraviolet light discoloration and 96% only raising the pH to 13; as can appreciate the hydrogen peroxide is a good oxidizing agent.

**Keywords:** Fenton, hydrogen peroxide, titanium dioxide, hydroxyl radical, ultraviolet-visible, wastewater treatment.

### I. INTRODUCCIÓN

El principal problema ambiental de la industria textil, es que consume grandes cantidades de agua, lo que genera una gran cantidad de agua residual; éstas aguas poseen, entre otras sustancias, elevadas concentraciones de colorantes, que de llegar a las aguas superficiales sin tratamiento previo, dificultan el paso de la radiación solar, interfiriendo así con la fotosíntesis, además de elevar la demanda química de oxígeno del sistema acuático. Es por ésta razón, que las aguas residuales provenientes de la industria textil, no deben ser vertidas al ambiente sin un tratamiento previo; otro beneficio que se obtiene con el tratamiento de las aguas textiles, es el reciclaje del agua y la reutilización para su proceso, ya que hoy en día, los recursos de aguas naturales cada vez se están agotando.



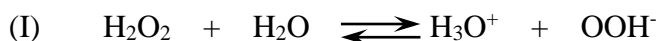
## XXVI CONGRESO PERUANO DE QUÍMICA

AREQUIPA – PERÚ – 17 al 19 DE OCTUBRE - 2012

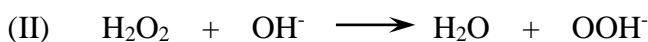


El trabajo realizado, utilizó peróxido de hidrógeno como agente decolorante, pero aplicado de tres maneras diferentes : medios muy alcalinos, uso de ión ferroso en medio ácido y uso de dióxido de titanio con luz ultravioleta.

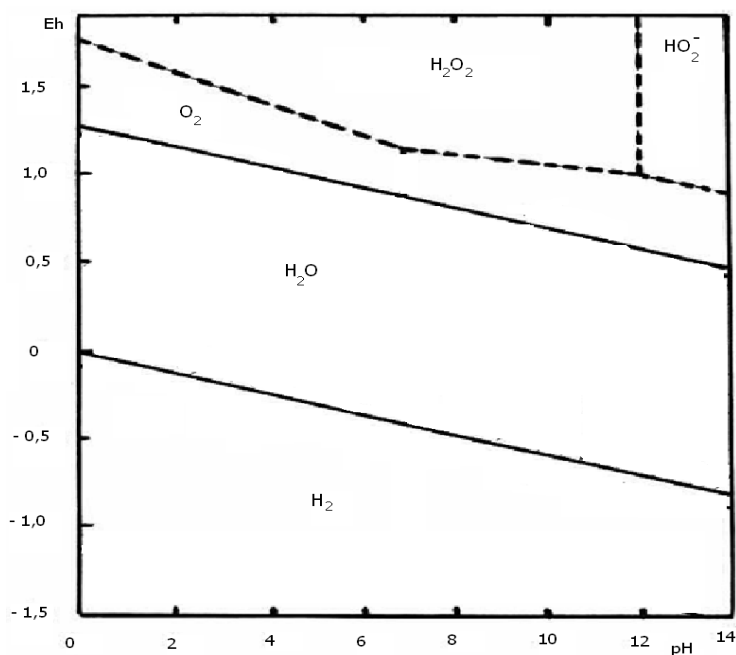
El peróxido de hidrógeno es un ácido débil ( $pK_a = 11,64^1$ ), que se ioniza según la reacción (I) :



Por tanto en medios alcalinos, el peróxido de hidrógeno forma el ión perhidroxilo, según la reacción (II) :



que es la encargada de producir el blanqueo, debido a que ésta especie posee un elevado potencial redox, según se muestra en el diagrama de Pourbaix en la figura 1.



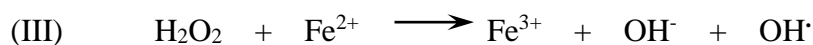
**Figura 1** : Diagrama de Pourbaix del peróxido de hidrógeno

Si se utiliza medio ácido y una sal ferrosa, el peróxido de hidrógeno se descompone a radical hidroxilo, reacción conocida como proceso Fenton; éste proceso implica las siguientes reacciones<sup>2</sup> :

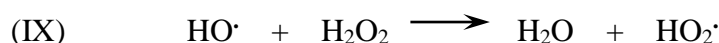
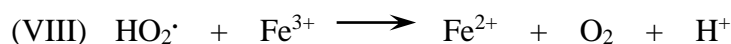
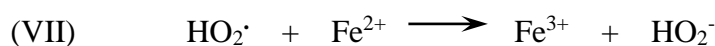
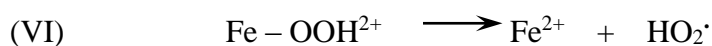
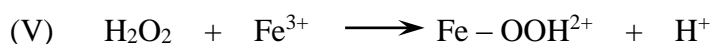


## XXVI CONGRESO PERUANO DE QUÍMICA

AREQUIPA – PERÚ – 17 al 19 DE OCTUBRE - 2012

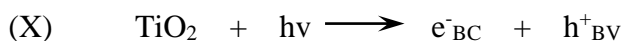


A  $\text{pH} < 3$ , la reacción es autocatalítica, ya que el hierro (III) descompone al peróxido de hidrógeno en oxígeno y agua a través de un mecanismo en cadena :



Como se puede observar el proceso Fenton, genera radicales hidroxilo, el cual es un oxidante muy enérgico, como se aprecia en la Tabla 1<sup>3</sup>.

En el proceso fotocatalítico, la oxidación tiene lugar directamente en la superficie de la película de un semiconductor, siendo la radiación ultravioleta, la única fuente de energía empleada. En general, éste proceso se inicia con la iluminación de un semiconductor, en nuestro caso el dióxido de titanio, con luz ultravioleta, con el fin de lograr la excitación del sólido. El semiconductor presenta una banda de valencia (BV) llena de electrones y una banda de conducción (BC) que contiene estados energéticos vacíos<sup>4</sup> :



Dicha fotooxidación origina pares de electrón – hueco, algunos de los cuales migran a la superficie del semiconductor. La interacción de éstas especies con adsorbatos de la superficie del

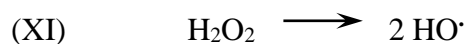


## XXVI CONGRESO PERUANO DE QUÍMICA

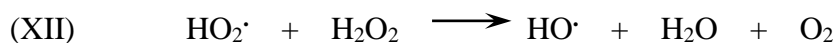
AREQUIPA – PERÚ – 17 al 19 DE OCTUBRE - 2012



sólido, conduce a la formación de radicales, capaces de atacar y oxidar compuestos orgánicos presentes en el agua; en el caso del agua oxigenada, dichos radicales son radicales hidroxilos, según la reacción (XI) :



En exceso de peróxido de hidrógeno, tienen lugar reacciones competitivas, como la reacción (IX) y las siguientes reacciones :



**Tabla 1** : Potenciales de algunos agentes oxidantes

Especie	Eh° V, 25 °C
Flúor	3,03
Radical hidroxilo	2,80
Oxígeno atómico	2,42
Ozono	2,07
Peróxido de hidrógeno	1,78
Radical perhidroxilo	1,70
Permanganato	1,68
Dióxido de cloro	1,57
Ácido hipocloroso	1,49
Cloro	1,36
Bromo	1,09
Yodo	0,54



# XXVI CONGRESO PERUANO DE QUÍMICA

AREQUIPA – PERÚ – 17 al 19 DE OCTUBRE - 2012



## II. PARTE EXPERIMENTAL

### MUESTRA :

Se preparó agua residual sintética con 100 ppm de verde de bromocresol, los pH fueron regulados con ácido sulfúrico e hidróxido de sodio. El agente oxidante fue peróxido de hidrógeno de 120 vol, el semiconductor utilizado fue dióxido de titanio proveniente de la empresa Merck y la sal ferrosa utilizada fue sulfato ferroso heptahidratado.

### EQUIPOS .

Los equipos utilizados fueron un potenciómetro GLXplorer, marca Pasco, un espectrofotómetro Jenway con 2 nm de ancho de banda y una lámpara de radiación ultravioleta.

### PROCEDIMIENTO :

Primero se procedió a realizar un barrido de exploración, para determinar la longitud de onda a la cual el colorante da la máxima absorbancia, los valores obtenidos fueron :

445 nm a pH = 2

615 nm a pH = 4

610 nm a pH = 6 – 8

Una vez determinados éstos valores se procedió a evaluar, por triplicado, los siguientes parámetros en orden :

- para medios muy alcalinos : pH y concentración de peróxido de hidrógeno
- para proceso Fenton : pH, concentración de peróxido de hidrógeno y concentración de ión ferroso.
- Para proceso fotocatalítico : pH, concentración de peróxido de hidrógeno y concentración de dióxido de titanio.

Los parámetros anteriores se evaluaron, determinando el porcentaje de decoloración de la solución, el cual fue calculado utilizando las absorbancias de la solución medidas a diferentes tiempos :

$$\%D = (1 - (A_f/A_i)) \times 100$$

Donde :  $A_f$  : absorbancia final

$A_i$  : absorbancia inicial



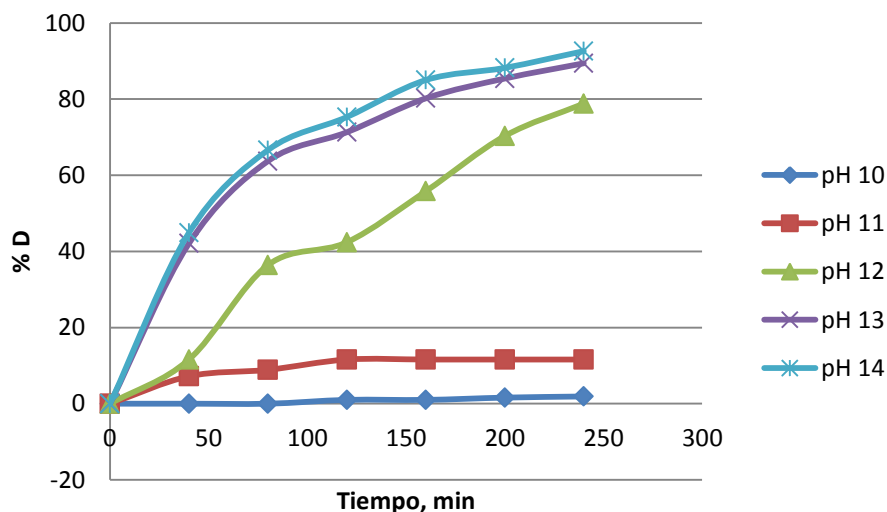
# XXVI CONGRESO PERUANO DE QUÍMICA

AREQUIPA – PERÚ – 17 al 19 DE OCTUBRE - 2012

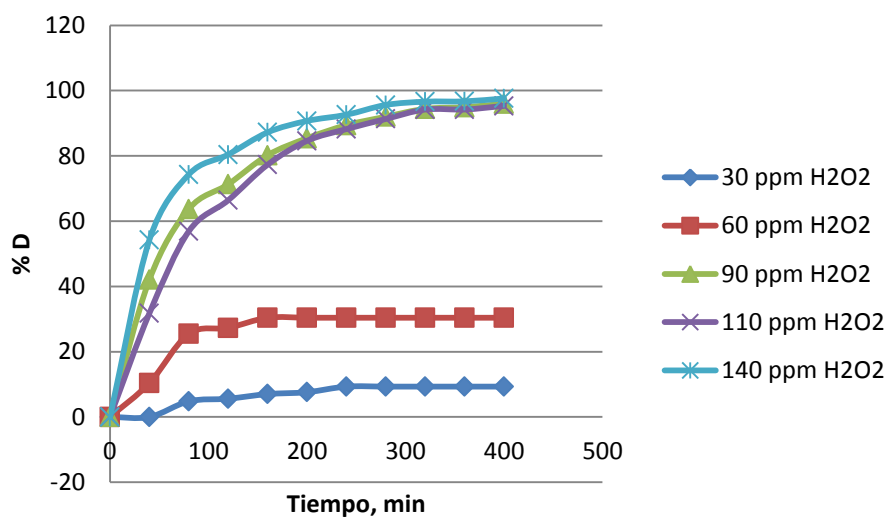


## III. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

MEDIO ALCALINO :



**Figura 2 :** Porcentaje de decoloración a diferentes valores de peache, con 90 ppm H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>



**Figura 3 :** Porcentaje de decoloración a diferentes concentraciones de peróxido de hidrógeno, evaluados a pH = 13



## XXVI CONGRESO PERUANO DE QUÍMICA

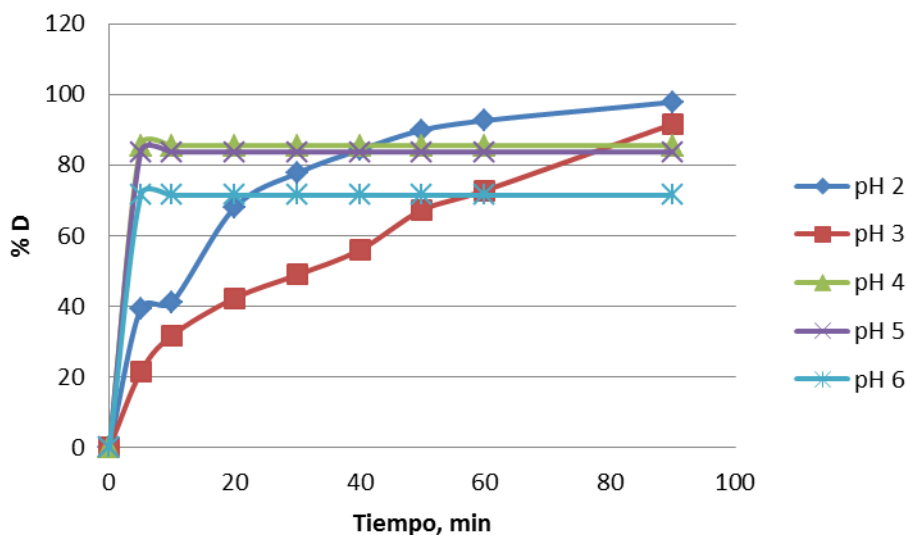
AREQUIPA – PERÚ – 17 al 19 DE OCTUBRE - 2012



En la figura 2, se puede apreciar que a  $\text{pH} > 11$ , la decoloración aumenta, ello es debido a que por encima de esos valores de  $\text{pH}$  se incrementa el porcentaje de ión perhidroxilo, pero a  $\text{pH} > 13$ , si bien el porcentaje de decoloración aumenta, también aumenta la descomposición del peróxido de hidrógeno, lo cual limita nuestro proceso debido a que se pierde agente oxidante.

En la figura 3, se fijó el  $\text{pH}$  en 13 y se evaluaron distintas concentraciones de peróxido de hidrógeno, obteniéndose que a concentraciones por encima de 90 ppm de agente oxidante, la cinética de decoloración aumenta, no habiendo incrementos significativos cuando se trabaja a concentraciones más elevadas; ello se debe a que en estas concentración en exceso, aumenta la descomposición del peróxido de hidrógeno, perdiéndose éste agente oxidante y no utilizándose para el proceso de decoloración.

### PROCESO FENTON :



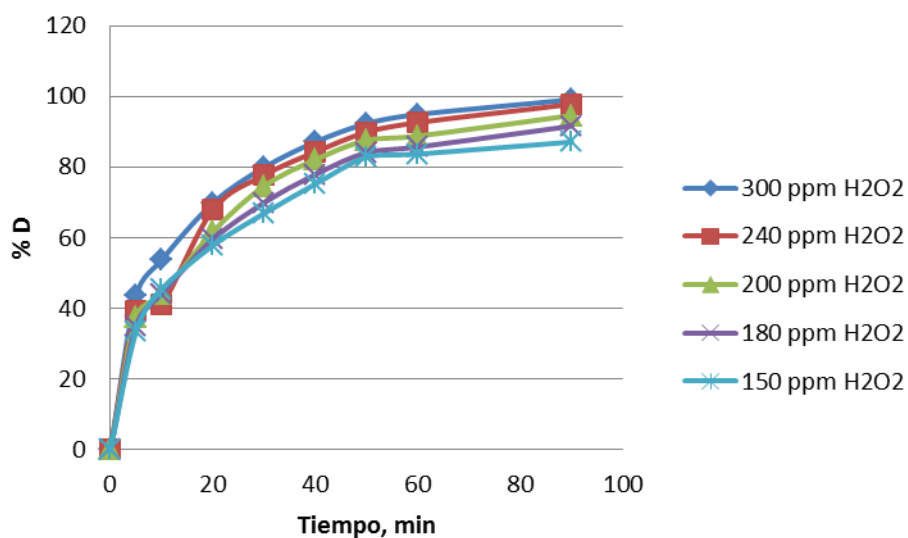
**Figura 4 :** Porcentaje de decoloración a diferentes valores de  $\text{pH}$ , con 25 ppm  $\text{Fe}(\text{II})$  y 240 ppm  $\text{H}_2\text{O}_2$



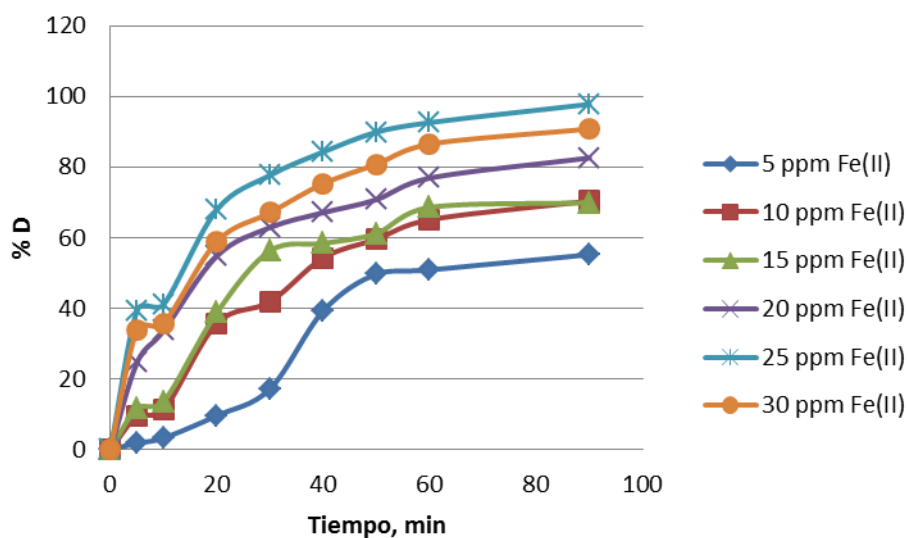


# XXVI CONGRESO PERUANO DE QUÍMICA

AREQUIPA – PERÚ – 17 al 19 DE OCTUBRE - 2012



**Figura 5 :** Porcentaje de decoloración a diferentes concentraciones de peróxido de hidrógeno, con 25 ppm Fe (II) y pH = 2



**Figura 6 :** Porcentaje de decoloración a diferentes concentraciones de ión ferroso, con 240 ppm H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> y pH = 2



## XXVI CONGRESO PERUANO DE QUÍMICA

AREQUIPA – PERÚ – 17 al 19 DE OCTUBRE - 2012



En la figura 4, se aprecia que a  $\text{pH} > 3$ , el proceso no funciona, ello es debido a que el ión ferroso y el ión férrico sólo se encuentran disponibles a  $\text{pH}$  muy ácidos, ver figura 7, por tanto la acción catalizadora se elimina.

En la figura 5, observamos que a medida que aumentamos la concentración del peróxido de hidrógeno, aumenta la decoloración de la muestra, pero a concentraciones mayores a 240 ppm, no se manifiesta un incremento significativo del mismo debido a que a esas concentraciones tan elevadas se incrementa la descomposición del peróxido de hidrógeno, según la reacción (IX) y (VIII).

En la figura 6, tenemos que la degradación del colorante aumenta con la elevación de la concentración del ión ferroso, pero a concentraciones mayores a 240 ppm  $\text{Fe}^{2+}$ , ésta decrece; ello es debido a que se incrementan las reacciones de descomposición del peróxido de hidrógeno según se aprecia en la reacción (VIII).

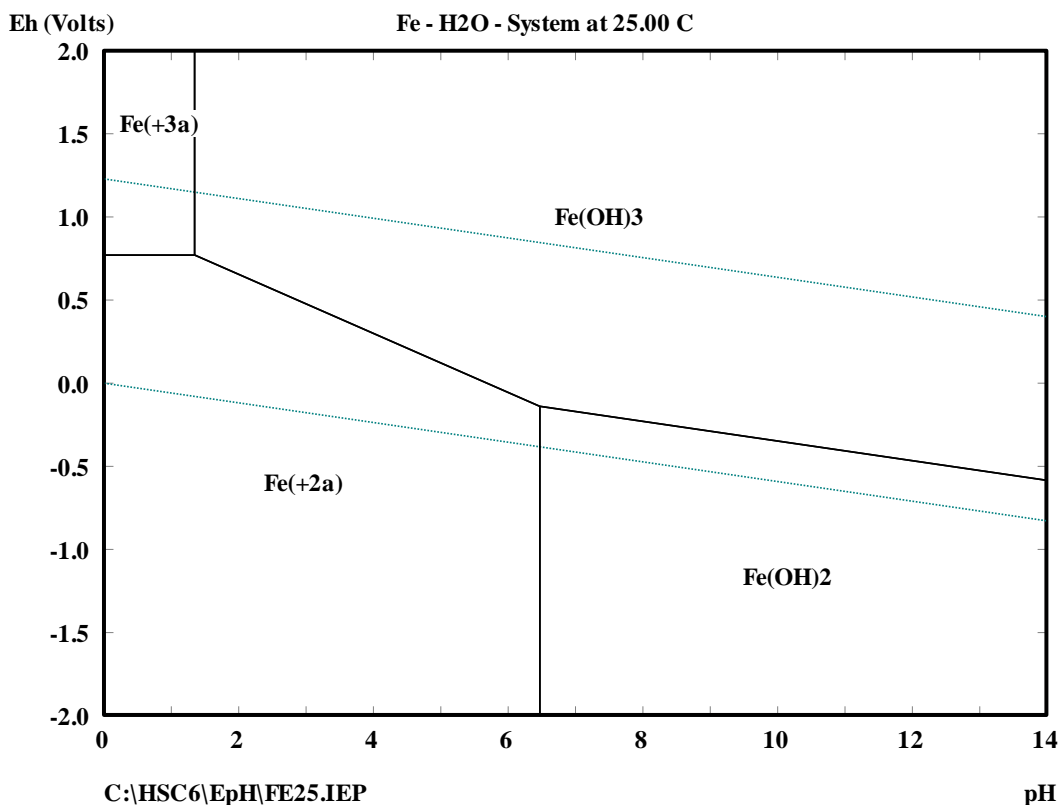


Figura 7 : Diagrama de Pourbaix para el Hierro<sup>5</sup>

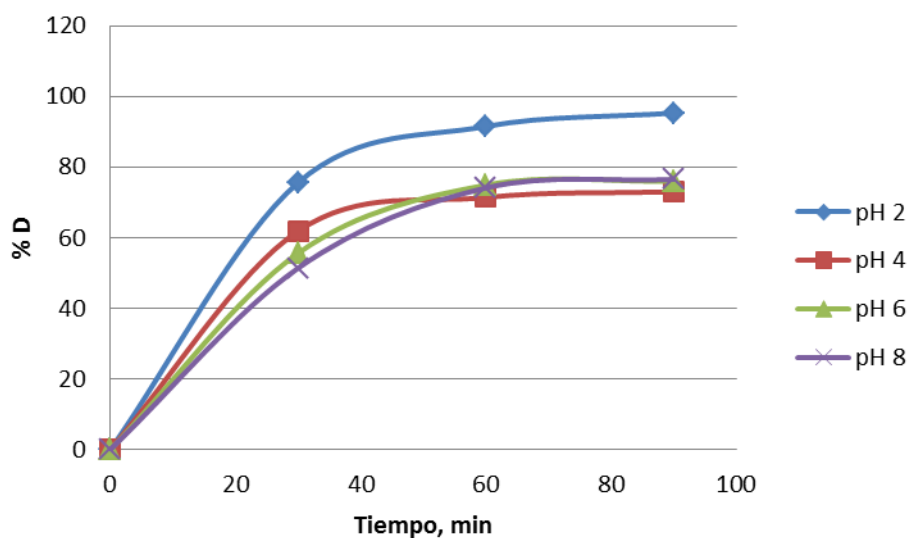


# XXVI CONGRESO PERUANO DE QUÍMICA

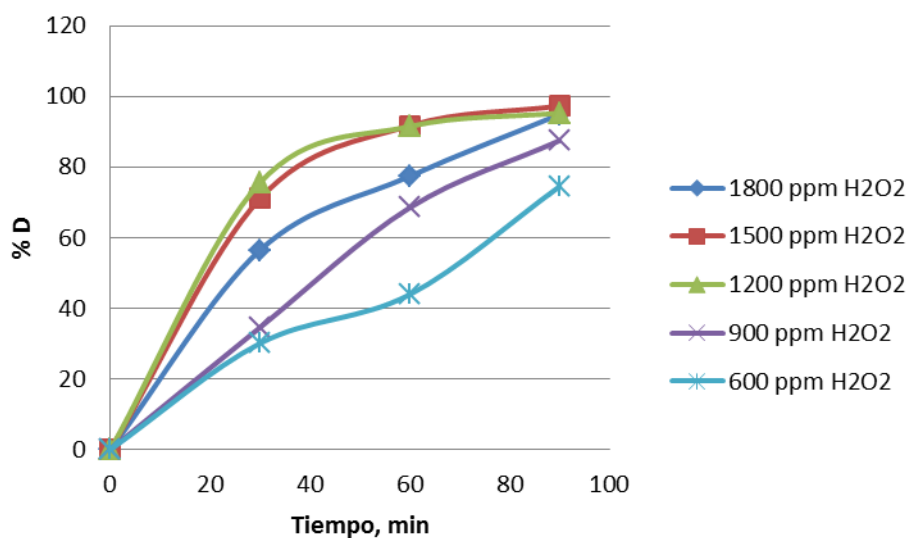
AREQUIPA – PERÚ – 17 al 19 DE OCTUBRE - 2012



## PROCESO FOTOCATALÍTICO :



**Figura 8 :** Porcentaje de decoloración a diferentes valores de pH, con 60 ppm  $\text{TiO}_2$  y 1200 ppm  $\text{H}_2\text{O}_2$

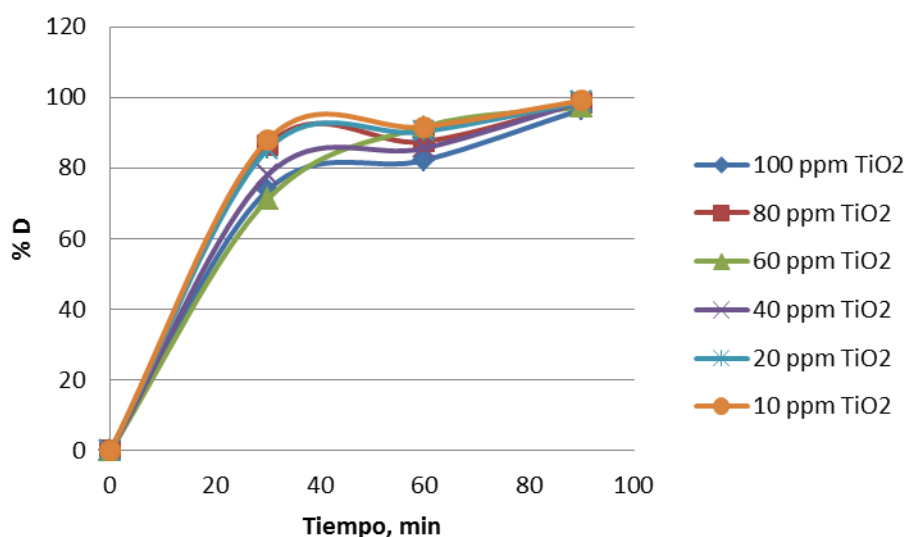


**Figura 9 :** Porcentaje de decoloración a diferentes concentraciones de peróxido de hidrógeno, con 60 ppm  $\text{TiO}_2$  y pH = 2



## XXVI CONGRESO PERUANO DE QUÍMICA

AREQUIPA – PERÚ – 17 al 19 DE OCTUBRE - 2012



**Figura 10 :** Porcentaje de decoloración a diferentes concentraciones de dióxido de titanio, con 1500 ppm H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> y pH = 2

En la figura 8, apreciamos que a pH > 2, el proceso baja su eficiencia, ello podría deberse a que el proceso se ve ayudado por una alta concentración de iones hidrónio.

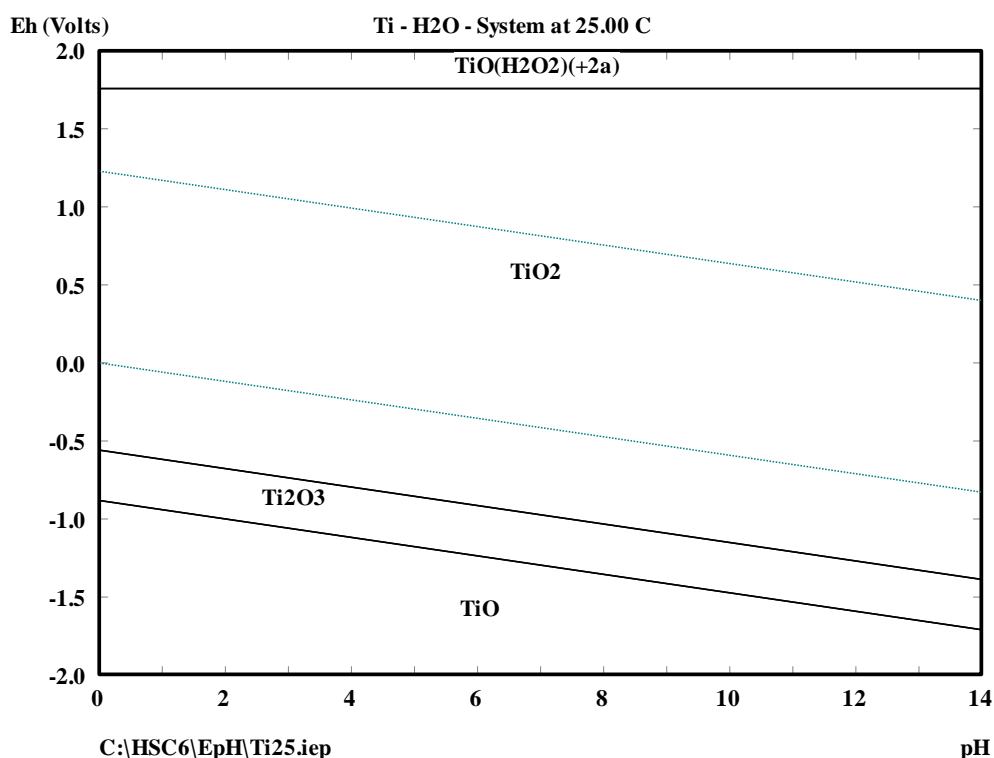
En la figura 9, observamos que a medida que aumentamos la concentración de peróxido de hidrógeno, el proceso de decoloración mejora, ello es debido a que mejora la eficacia de la absorción de radiación ultravioleta por parte del peróxido de hidrógeno, pero si ésta aumenta demasiado, la eficiencia disminuye, debido a que a concentraciones elevadas de agente oxidante el potencial redox de la solución aumenta y el dióxido de titanio se convierte en  $\text{TiO}(\text{H}_2\text{O}_2)^{2+}$ , el cual no tiene actividad fotocatalítica, ver figura 11.

Finalmente en la figura 10, tenemos que el aumento en la concentración del dióxido de titanio no mejora la catálisis del proceso, lo que demuestra que éste óxido es sólo un catalizador, no participando como es lógico en la reacción, pero a medida que ésta concentración aumenta se aprecia un leve decaimiento del rendimiento de la decoloración, pero ello es debido a que a altas concentraciones, el sistema es más turbio, lo que dificulta la penetración de la radiación ultravioleta.



## XXVI CONGRESO PERUANO DE QUÍMICA

AREQUIPA – PERÚ – 17 al 19 DE OCTUBRE - 2012



**Figura 11** : Diagrama de Pourbaix para el Titanio<sup>5</sup>

### IV. CONCLUSIONES

- El proceso Fenton y el proceso fotocatalítico, presentan altos porcentajes de decoloración (97,8 % y 99,1 % respectivamente), y en tiempos relativamente bajos, 90 min; ello es debido a que el agente decolorante es el radical hidroxilo, el cual es un excelente agente oxidante.
- El proceso en medio alcalino, presenta un 96 % de rendimiento en la decoloración y tiempos relativamente altos de reacción, 400 min; ello es debido a que el ión perhidroxilo, no es un agente oxidante tan fuerte, pero en contraposición, este método es más económico, tomando únicamente en cuenta que además del peróxido de hidrógeno sólo estamos utilizando soda cáustica.



# XXVI CONGRESO PERUANO DE QUÍMICA

AREQUIPA – PERÚ – 17 al 19 DE OCTUBRE - 2012



## V. AGRADECIMIENTOS

Este trabajo pudo ser realizado gracias al apoyo financiero del Instituto tecnológico Tecsup 1, así como a las facilidades proporcionadas por el anterior jefe de departamento de Química y Metalúrgica Ing. Venancio Astucuri.

## VI. REFERENCIAS

1. Dean, J. "Lange's handbook of chemistry". McGraw-Hill, New York, pp 8.20; 1999.
2. Durán, A; Hernández, J.; Roth, C.; Durán, C.; Frontana, B.; Ramirez, R. Tratamiento de aguas residuales mixtas e industriales utilizando el reactivo de Fenton electrogenerado. *Tecnología y Ciencia* 2003; 18, 10 – 15.
3. Blanco, J; Malato, S. "Tecnología de fotocátalisis solar para el tratamiento de contaminantes industriales". Ed. Instituto de estudios almerienses, España. 1996.
4. Garcés, L. 2003. "Fotocátalisis con dióxido de titanio de los colorantes azul de metileno y naranja reactivo 84 utilizando un colector solar", tesis para optar el título de magister en ingeniería ambiental, Universidad de Antioquía. Medellín. 2003.
5. Outokumpu. [Programa de computadora]. HSC Chemistry 7.1, 2010.