

Fotodegradación de anaranjado de metilo y verde de bromocresol con radiación ultravioleta

Hernán Zapata Gamarra. Wendilay Matos Romaní

Resumen

El presente trabajo se refiere a la investigación realizada simulando un agua residual industrial, que puede proceder de la industria textil o de cualquier otro tipo de industria, la cual fue tratada por fotodegradación. La fotocatalisis [1] con radiación ultravioleta se presenta como una alternativa sencilla y económica para el tratamiento de aguas residuales coloreadas. Para este estudio las muestras sintéticas fueron expuestas a radiación ultravioleta con un catalizador de dióxido de titanio, agua oxigenada como agente oxidante y diferentes valores de pH. El parámetro para realizar el seguimiento de la decoloración fue el grado de degradación de color el cual fue evaluado por absorción ultravioleta. Los resultados de la decoloración de las aguas residuales sintéticas fueron de aproximadamente 1 h a las condiciones apropiadas de pH, catalizador y oxidante.

Palabras clave

Fotodegradación, fotocatalisis, aguas residuales coloreadas, anaranjado de metilo, verde de bromocresol.

Abstract

This paper refers to research conducted simulating industrial wastewater, which may come from the textile industry or any other industry, which was treated by photodegradation. Photocatalysis [1] with ultraviolet radiation appears as a simple and economical alternative for treating wastewater colored. For this study the synthetic samples were exposed to ultraviolet radiation with titanium dioxide catalyst, hydrogen peroxide as oxidizing agent and at different pH values. The parameter for monitoring the degree of discoloration was color degradation which was evaluated by ultraviolet absorption. The results of the discoloration of the synthetic wastewaters were approximately 1 h appropriate pH conditions, catalyst and oxidant.

Keywords

Photodegradation, photocatalysis, colored wastewater, methyl orange, bromocresol green.

Introducción

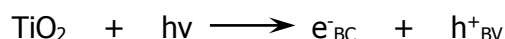
Existe en la actualidad una gran cantidad de aguas residuales coloreadas orgánicas que no son tratadas y que son desechadas en ríos, lagos y mares y que, además de ser tóxicos o no para la biota, disminuyen la eficiencia de la fotosíntesis en las aguas y como consecuencia el porcentaje de oxígeno disuelto disminuye. Pero ahora existe una aplicación de la energía ultravioleta para la eliminación de estos contaminantes en aguas residuales con ayuda de un catalizador y oxidante adecuado.

La generalidad del método ha sido probada a nivel de laboratorio para compuestos orgánicos coloreados. Este proyecto se realizó con una lámpara de luz ultravioleta, pero esta tecnología también podría ser desarrollada aplicando la energía solar [2], a pesar que sólo el 5% de la luz del sol que llega a la troposfera, contiene la energía necesaria para activar al dióxido de titanio. Este tratamiento es una tecnología limpia porque aprovecha la radiación ultravioleta (que puede provenir del sol) y utiliza reactivos que no son contaminantes así como sus productos de reacción.

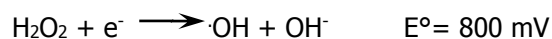
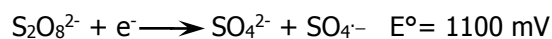
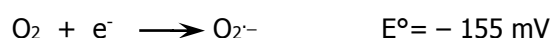
Fundamentos

En nuestro proceso fotocatalítico, la oxidación tiene lugar directamente en la superficie de la película del semiconductor, siendo la radiación ultravioleta, la única fuente de energía empleada y el peróxido de hidrógeno el único oxidante.

En general, el proceso fotocatalítico se inicia con la iluminación de un semiconductor, en nuestro caso el TiO_2 , con luz UV, 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 :



Dicha fotooxidación origina pares de electrón – hueco, algunos de los cuales migran hacia la superficie del semiconductor. La interacción de éstas especies con adsorbatos de la superficie del sólido, conduce a la formación de radicales, capaces de atacar y oxidar compuestos orgánicos presentes en el agua. Algunos compuestos aceptores de éste electrón fotoactivado son, por ejemplo, el oxígeno, el ión persulfato y el agua oxigenada [3] :



Como se puede apreciar, el oxígeno no tiene mucha eficiencia en la captura del electrón fotogenerado en la superficie del dióxido de titanio; el ión persulfato genera un radical con un potencial de reducción muy alto, pero éste es tan oxidante que podría reaccionar con el agua, disminuyendo la eficiencia de éste, además de producir iones sulfato que son

contaminantes. Los problemas anteriores no los presenta el radical hidroxilo generado a partir del agua oxigenada, por ello se ha elegido éste compuesto para nuestro trabajo.

Experimentalmente se ha comprobado que una gran variedad de compuestos pueden ser mineralizados a CO₂ y ácidos minerales por acción de una suspensión de TiO₂, iluminado con luz en el rango espectral UV. El radical formado, hidroxilo, es un radical muy energético y ataca una gran variedad de moléculas orgánicas.

Proceso Experimental

Materiales:

Los equipos empleados fueron :

- XplorerGLX
- Espectrofotometro Jenway
- Lámpara de radiación ultravioleta

Muestras :

Se prepararon dos muestras sintéticas por separado : anaranjado de metilo con concentración de 100 ppm y verde de bromocresol también con una concentración de 100 ppm. Las modificaciones de pH se realizaron utilizando ácido sulfúrico e hidróxido de sodio. El agente oxidante fue agua oxigenada y el semiconductor fue dióxido de titanio.

Procedimiento :

Primero se procedió a realizar un barrido de exploración, para determinar la

longitud de onda a la cual cada colorante da la máxima absorbancia. Los valores obtenidos fueron :

- Para anaranjado de metilo :
515 nm a pH = 2
465 nm a pH = 4 – 10
- Para verde de bromocresol :
445 nm a pH = 2
615 nm a pH = 4
610 nm a pH = 6 – 8

Una vez determinado estos valores, se evaluaron los siguientes parámetros, en orden : pH, concentración de peróxido de hidrógeno y concentración de dióxido de titanio; para lo cual se midió la absorbancia en cada experimento a la longitud de onda ya determinada.

Resultados :

Con la absorbancias iniciales y finales se determinó el porcentaje de color remanente, con la siguiente fórmula :

$$\%CR = \frac{A_f}{A_i} \times 100$$

Donde : A_f : absorbancia final

A_i : absorbancia inicial

Todas las muestras se evaluaron por triplicado y se obtuvo un promedio, el cual se muestra en las tablas 1 – 6.

A continuación se muestran los resultados obtenidos para el anaranjado de metilo y para el verde de bromocresol :

Tabla 1 : Porcentaje de color remanente a diferentes valores de pH, para el anaranjado de metilo con 1 500 ppm H₂O₂ y 100 ppm TiO₂

Tiempo min	pH				
	2	4	6	8	10
0	100	100	100	100	100
30	57.07	82.84	100	100	94.70
60	21.43	70.08	89.77	100	82.12
90	4.01	50.13	74.13	83.40	62.70
120	1.43	29.50	66.64	64.38	60.21

Tabla 2 : Porcentaje de color remanente a diferentes concentraciones de peróxido de hidrógeno, para el anaranjado de metilo a pH = 2 y con 100 ppm TiO₂

Tiempo min	H ₂ O ₂ , ppm						
	1 800	1 500	1 200	900	600	300	0
0	100	100	100	100	100	100	100
30	53.33	57.07	36.61	67.88	72.15	67.16	100
60	24.35	21.43	21.59	27.01	24.35	25.13	100
90	14.84	4.01	12.65	15.85	15.00	16.75	100
120	3.69	1.43	0.97	5.98	5.32	9.68	100

Tabla 3 : Porcentaje de color remanente a diferentes concentraciones de dióxido de titanio, para el anaranjado de metilo a pH = 2 y con 1 200 ppm H₂O₂

Tiempo min	TiO ₂ , ppm					
	100	80	60	40	20	10
0	100	100	100	100	100	100
30	36.61	28.35	31.75	73.36	45.86	39.54
60	21.59	18.25	20.68	44.71	32.36	29.34
90	12.65	13.50	13.10	31.08	10.95	21.96
120	0.97	0.38	1.66	10.71	3.65	4.74

Tabla 4 : Porcentaje de color remanente a diferentes valores de pH, para el verde de bromocresol con 1 200 ppm H₂O₂ y 60 ppm TiO₂

Tiempo		pH		
min	2	4	6	8
0	100	100	100	100
30	24.44	38.04	44.43	48.64
60	8.46	28.65	25.09	25.86
90	4.65	27.02	23.96	23.51

Tabla 5 : Porcentaje de color remanente a diferentes concentraciones de peróxido de hidrógeno, para el verde de bromocresol a pH = 2 y con 60 ppm TiO₂

Tiempo	H ₂ O ₂ , ppm						
min	1 800	1500	1200	900	600	300	0
0	100	100	100	100	100	100	100
30	43.49	28.90	24.44	65.43	69.89	66.82	100
60	22.58	8.27	8.46	31.51	56.13	42.94	100
90	5.11	2.67	4.65	12.45	25.46	22.58	100

Tabla 6 : Porcentaje de color remanente a diferentes concentraciones de dióxido de titanio, para el verde de bromocresol a pH = 2 y con 1 500 ppm H₂O₂

Tiempo	TiO ₂ , ppm					
min	100	80	60	40	20	10
0	100	100	100	100	100	100
30	26.30	13.66	28.90	22.03	14.78	12.08
60	17.84	12.45	8.27	14.41	9.67	8.27
90	3.35	1.44	2.67	1.28	1.27	0.91

Gráfico 1 : Degradación del anaranjado de metilo, en función del pH.

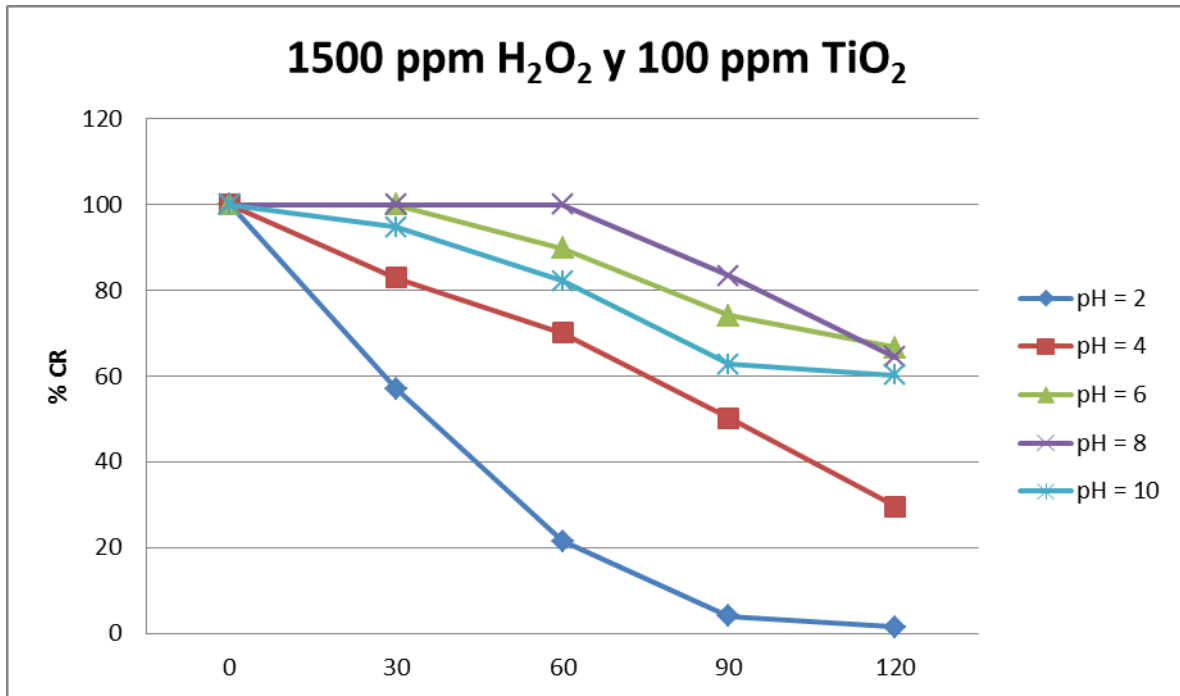


Gráfico 2 : Degradación del anaranjado de metilo en función de la concentración del peróxido de hidrógeno.

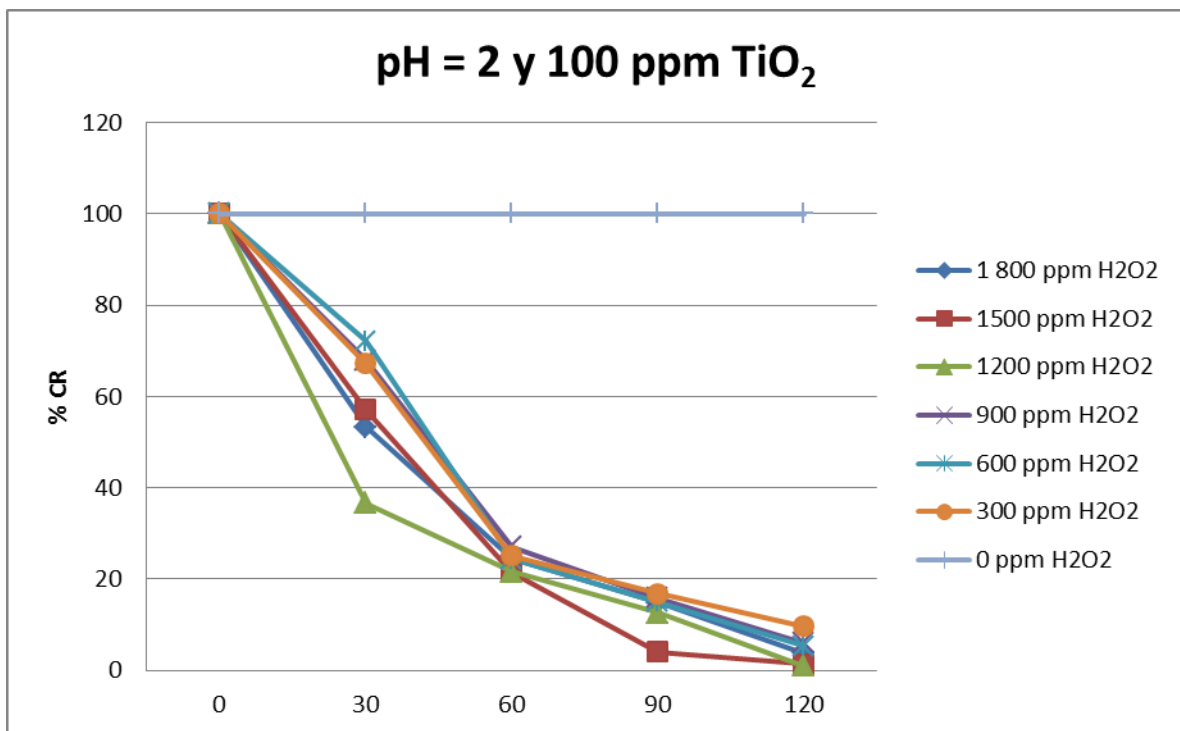


Gráfico 3 : Degradación del anaranjado de metilo en función de la concentración del dióxido de titanio.

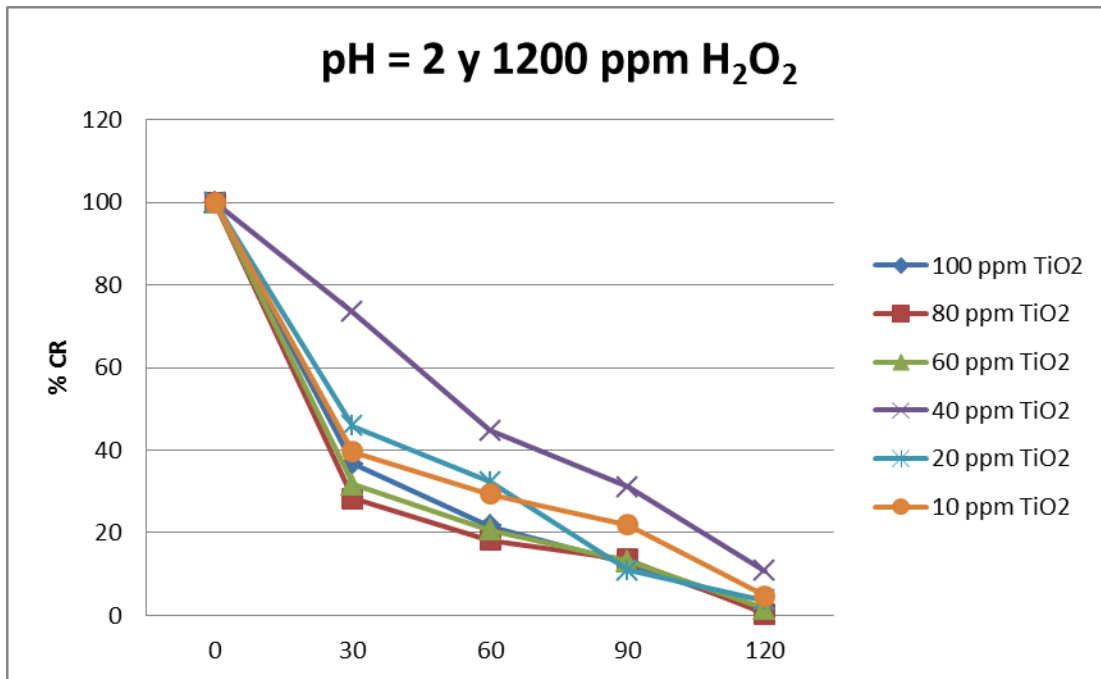


Gráfico 4 : Degradación del verde de bromocresol en función del pH.

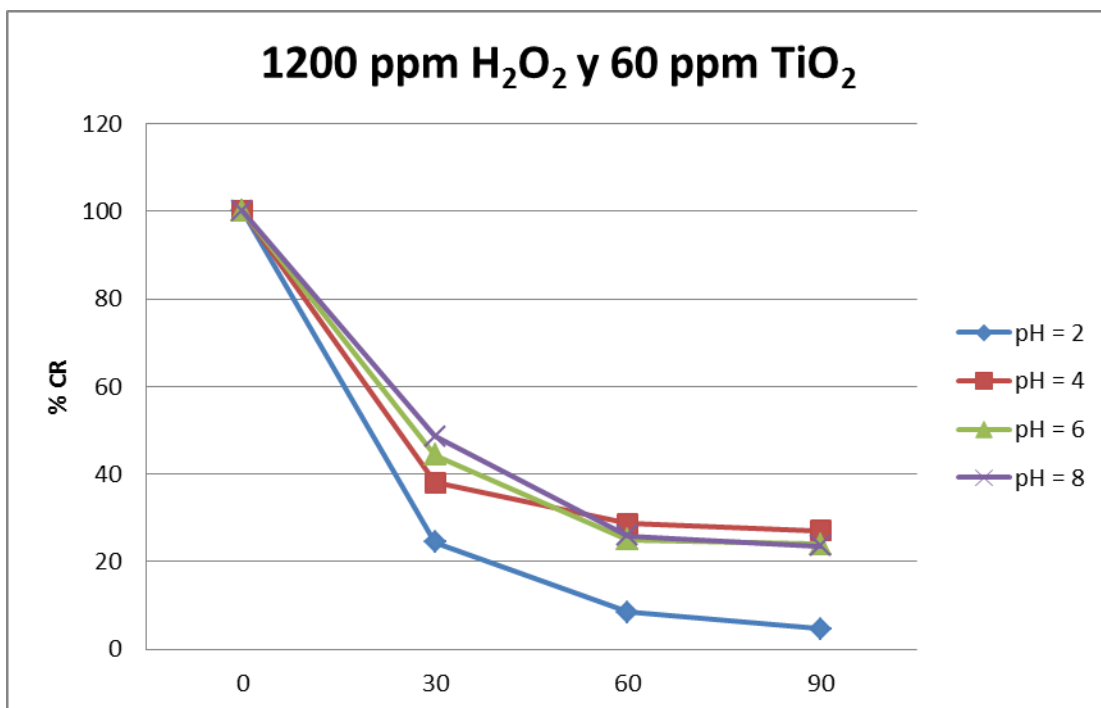


Gráfico 5 : Degradación del verde de bromocresol en función de la concentración del peróxido de hidrógeno.

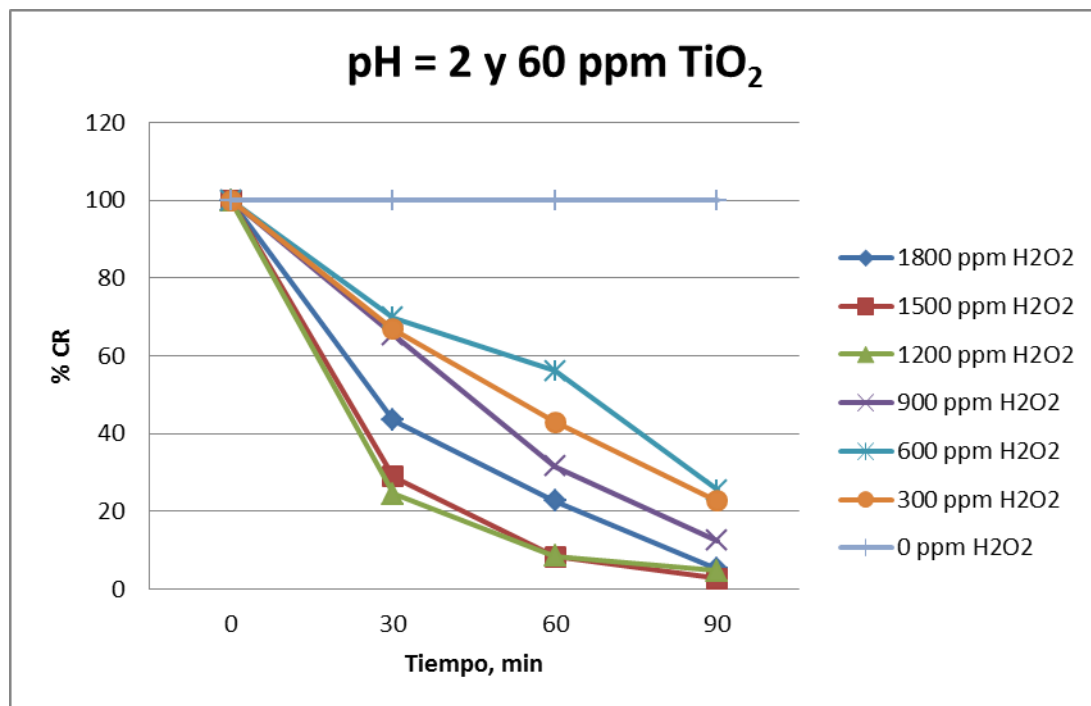
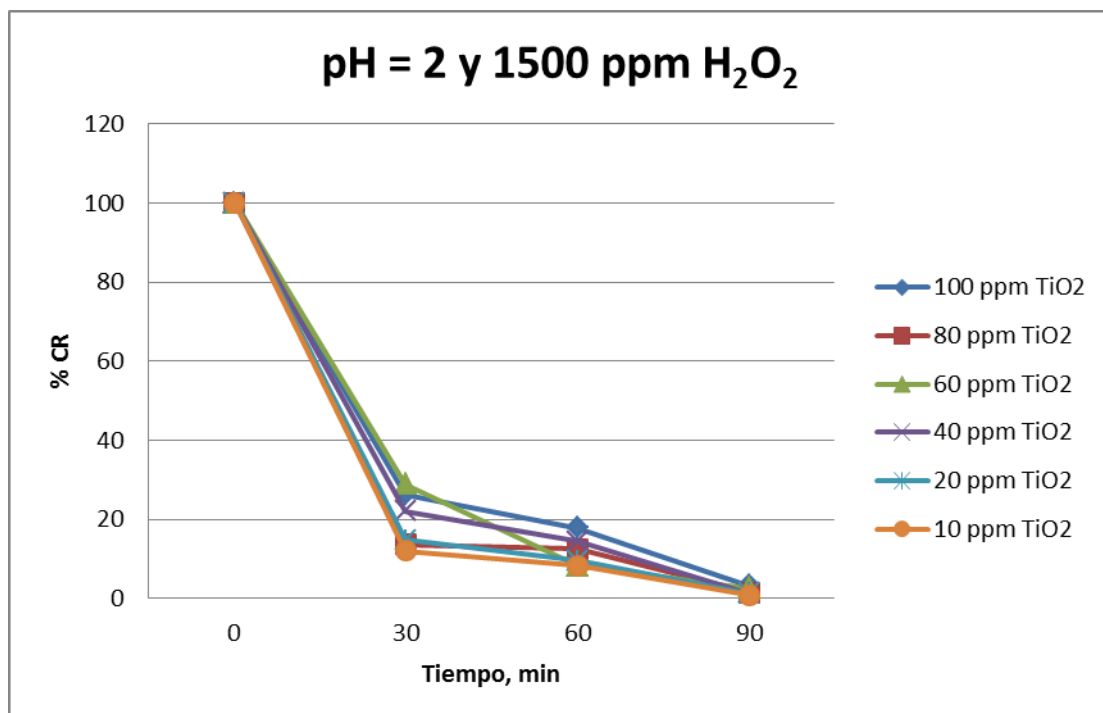


Gráfico 6 : Degradación del verde de bromocresol en función de la concentración del dióxido de titanio



Discusión de resultados :

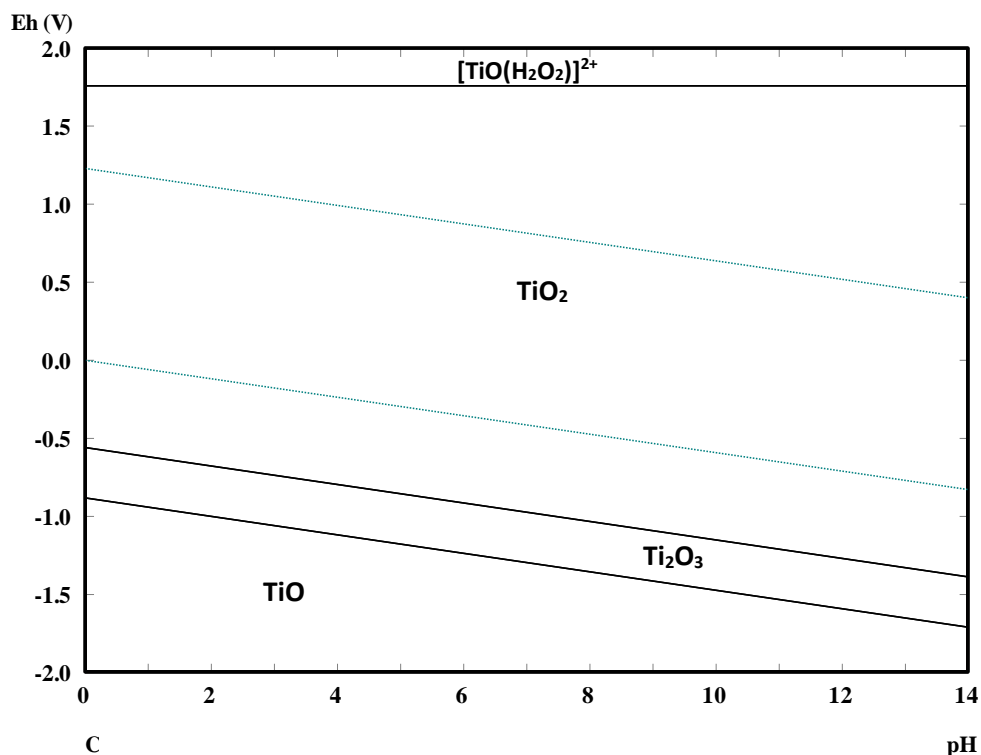
A continuación se comentan los resultados obtenidos para los dos colorantes evaluados.

a) Anaranjado de metilo :

En la Tabla 1 y Gráfico 1 se observa que a pH mayor e igual a 4 el proceso baja su eficiencia, ello podría deberse a que a

medida que se eleva el pH, el ión hidróxido descompone al peróxido de hidrógeno, y éste podría elevar el potencial redox de la solución haciendo que el dióxido de titanio se convierta en $\text{TiO}(\text{H}_2\text{O}_2)^{2+}$, el cual no tiene actividad foto catalítica. Ver Gráfica 7.

Gráfico 7 : Diagrama de Pourbaix para el dióxido de titanio[4]



En la Tabla 2 y Gráfico 2, se observa que la concentración óptima se encuentra a 1 500 ppm de peróxido de hidrógeno y a medida que esta concentración aumenta la eficiencia decae, ello podría deberse a que al elevarse demasiado el potencial redox de la solución, el dióxido de titanio se está disolviendo. Ver Gráfica 7.

En la Tabla 3, apreciamos que los mejores valores se encuentran a 80 ppm de dióxido de titanio, pero en la Gráfica 3 se observa que para 60 y 80 ppm de fotocatalizador, la cinética de fotodegradación transcurre casi igual.

b) Verde de bromocresol :

En la Tabla 4 y Gráfico 4, se observa que a pH mayor e igual a 4, el proceso de fotodegradación, también baja su eficiencia y la razón es la misma que para el anaranjado de metilo, es decir el dióxido de titanio se está disolviendo. Ver Gráfica 7.

En la Tabla 5, se aprecia que para 1200 ppm de peróxido de hidrógeno, la eficiencia es la más alta, pero en la Gráfica 5, además observamos que la cinética de fotodegradación, es casi la misma que para 1500 ppm del agente oxidante.

En la Tabla 6, se nota que a mínimas concentraciones de dióxido de titanio la fotodegradación del colorante transcurre de manera rápida, pero en el Gráfico 6, además se aprecia que para 10, 20 y 80 ppm de semiconductor, la cinética es casi la misma.

Conclusiones :

- Para el anaranjado de metilo, las condiciones óptimas para la decoloración fueron : pH igual a 2, 1500 ppm de peróxido de hidrógeno y 60 ppm de dióxido de titanio. El tiempo necesario para dicha decoloración fue de 120 min.
- Para el verde de bromocresol, las condiciones óptimas para la decoloración fueron : pH igual a 2, 1200 ppm de peróxido de hidrógeno y 10 ppm de dióxido de titanio. El tiempo necesario para dicha decoloración fue 90 min.
- Se logró el objetivo del trabajo que era la decoloración de los colorantes evaluados utilizando peróxido de hidrógeno y luz ultravioleta.

Recomendaciones

Se aconseja que para un posterior trabajo de investigación de este tipo, se incluya el estudio de espectros infrarrojos de las muestras para poder confirmar los productos obtenidos.

Referencias:

- [1] GARCÉS , L. Fotocatálisis con TiO_2 de los colorantes azul de metileno y naranja reactivo 84 utilizando colector solar. Medellín, 2003, 220p. Tesis (Magister en Ingeniería Ambiental). Universidad de Antioquia. Ingeniería Ambiental
- [2] Blanco, J. y Malato, S, (1996). Tecnología de fotocatálisis solar:

utilización de la radiación solar para el tratamiento de contaminantes industriales. España: Instituto de Estudios Almerienses

[3] Wardman P. Reduction potentials of one-electron couples involving free

radicals in aqueous solution. J. phys. Chem. 1989; 18 : 1637 – 1755.

[4] Outokumpu. [programa de computadora]. HSC Chemistry 7.1; 2010.