

FOTOCATÁLISIS HETEROGÉNEA CON TiO_2 PARA EL TRATAMIENTO DE DESECHOS LÍQUIDOS CON PRESENCIA DEL INDICADOR VERDE DE BROMOCRESOL

Carolay Yaneth Guarín Llanes*
Adriana Consuelo Mera Benavides**

Recibido: 28/02/2011

Aceptado: 05/10/2011

RESUMEN

La fotocatalisis heterogénea es un proceso avanzado de oxidación que se aplica en este trabajo para determinar la degradación y mineralización del indicador verde bromocresol, presente en desechos líquidos de laboratorios de análisis químico y ambiental, comúnmente generados en universidades. En el tratamiento se empleó dióxido de titanio Degussa P-25 como catalizador, un reactor tipo Batch, y radiación UV artificial con una longitud de onda de 360 nm. La degradación se cuantificó por espectrofotometría UV-visible, y la mineralización se evaluó por el parámetro de DQO. Las condiciones óptimas de tratamiento para los desechos son: 260 ppm de TiO_2 y un tiempo de retención de 60 minutos, con las que se obtuvo una degradación de 84,10% y una mineralización de 82.5 %. Los resultados obtenidos muestran que el proceso de fotocatalisis heterogénea puede ser útil en el tratamiento de efluentes que tenga la presencia del indicador verde de bromocresol.

Palabras clave: degradación, dióxido de titanio, luz UV, mineralización, verde de bromocresol.

✉ * Estudiante del Programa de Ingeniería Ambiental y Sanitaria, Universidad del Magdalena. Miembro del Grupo de Investigación de Residuos Peligrosos y Sólidos Urbanos (GIRPSU), Universidad del Magdalena. Correo: carolay_guarin@hotmail.com

✉ ** Magister en Ingeniería Sanitaria y Ambiental. Máster en Química Sostenible. Docente Programa de Ingeniería Ambiental y Sanitaria, Universidad del Magdalena. Directora del Grupo de Investigación Residuos Peligrosos y Sólidos Urbanos (GIRPSU), Universidad del Magdalena. amera@unicauca.edu

HETEROGENEOUS PHOTOCATALYSIS WITH TiO_2 FOR LIQUID WASTES TREATMENT WITH PRESENCE OF THE BROMOCRESOL GREEN INDICATOR

ABSTRACT

Heterogeneous photocatalysis is an advanced oxidation process applied to this kind of work for determining degradation and mineralization of the Bromocresol Green indicator present in chemical and environmental analysis laboratory liquid wastes, commonly generated in universities. Degussa P-25 titanium dioxide is used in the treatment as a catalyzer, as well as a batch-type reactor, and artificial UV radiation with a 360 nm wavelength. Degradation was quantified by UV-visible spectrophotometry and mineralization was evaluated through the DQO parameter. Optimal conditions of treatment for wastes are: 260 ppm TiO_2 and a retention time of 60 minutes; degradation was 84.10% and mineralization was 82.5%. Results obtained show that the heterogeneous photocatalysis process can be useful for treatment of effluents with presence of the Bromocresol Green indicator.

Key words: degradation; titanium dioxide; UV light; mineralization; Bromocresol green.

INTRODUCCIÓN

Actualmente un problema ambiental de importancia es la disposición final de los residuos líquidos peligrosos generados en laboratorios de análisis químico y ambiental, los cuales en su gran mayoría están siendo vertidos a los sistemas de alcantarillado sin tratamiento previo [1].

En los laboratorios de las universidades se efectúan actividades de docencia, investigación y extensión, en las cuales se generan desechos líquidos químicos en su mayoría de carácter ácido o básico, con alta carga de materia orgánica y coloración. En estos desechos se encuentra generalmente presencia de indicadores y colorantes como es el caso del verde de bromocresol (figura 1), que es un compuesto de la familia de los trifenilmetanos [2], que se utiliza en diversas actividades de laboratorio. Es ampliamente usado como colorante de seguimiento para la electroforesis en gel de agarosa de ADN [3, 4], como indicador ácido-base en los análisis de alcalinidad de aguas [5], y en pruebas de medio de contraste para la determinación de albúmina sérica [6, 7].

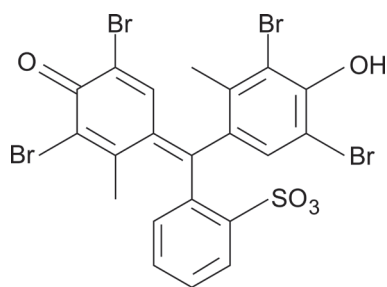


Figura 1. Estructura molecular del verde de bromocresol en medio ácido.

Fuente: elaboración propia

Aunque las fichas de seguridad del compuesto [8] puro o en solución, no reportan estudios que evidencien la afectación que estos residuos puedan causar al ambiente o a la salud humana, estas sugieren no incorporarlo a suelos y cuerpos de agua sin hacer tratamiento previo a los desechos que contienen este indicador.

Ante la necesidad de preservar el ambiente, el hombre ha buscado métodos para eliminar estos contaminantes químicos, generados en diferentes actividades, ya sean industriales, domésticas o de laboratorio.

Una de las tecnologías más relevantes para la eliminación de contaminantes tóxicos presentes en aguas residuales es la fotocatalisis heterogénea [9], la cual ha despertado interés en los investigadores a partir de los finales de la década de los 60 [10]. Esta técnica consiste en la absorción directa o indirecta por un sólido semiconductor de fotones de luz, visible o UV [11].

Este proceso avanzado de oxidación está definido como la aceleración de una fotorreacción mediante la presencia de un catalizador, el cual, al ser activado por la absorción de la luz, acelera el proceso e interacciona con la sustancia contaminante a través de un estado excitado (C^*) o bien mediante la aparición de pares de electrón-hueco. Los electrones excitados son transferidos hacia la especie reducible, a medida que el catalizador acepta electrones de la especie oxidable que ocuparán los huecos ($e^- h^+$); de esta manera, el flujo neto de los electrones será nulo y el catalizador permanecerá inalterado (figura 2) [12], y generará reacciones de óxido-reducción que provocan la degradación y la mineralización de la sustancia tratada [13].

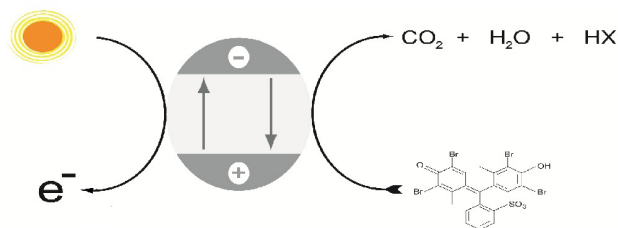


Figura 2. Proceso de Fotocatálisis Heterogénea.

Fuente: elaboración propia

En esta investigación, se estudiaron las condiciones fotocatalíticas necesarias para el tratamiento de desechos líquidos químicos, con presencia del indicador verde de bromocresol generados en laboratorios de análisis químico y ambiental. Los resultados alcanzados posicionan a la fotocatalisis

como una tecnología viable que permite disminuir el impacto ambiental provocado cuando se vierten estos desechos líquidos por los sistemas de alcantarillado, los cuales finalmente llegan a los cuerpos de agua.

1 MATERIALES Y MÉTODOS

Para el desarrollo de esta investigación, se utilizó un reactor tipo Batch que constó de agitación continua, y sin recirculación del desecho en un proceso aerobio. Este sistema consiste en un Baker (elaborado en pírex) con un volumen de 1000 ml, en el cual se introdujo una lámpara de luz negra con radiación UV, de 20 watts de potencia y con una longitud de onda de 360 nm; en todos los ensayos realizados el reactor se cubrió con papel reflectante, para permitir así que las radiaciones UV emitidas por la lámpara logran concentrarse con mayor intensidad en el interior del reactor y favorecieran los procesos de oxidación de la sustancia contaminante. Este montaje se puede observar en la figura 3.

Para optimizar la degradación y la mineralización fotocatalítica del indicador ácido-base verde de bromocresol se planteó un diseño factorial multinivel 3^2 utilizando el software STATGRAPHICS PLUS 5.1, y se seleccionaron las variables que se reportan en la tabla 1.

1.1 Recolección y tratamiento de los residuos

En esta parte de la investigación, se recolectaron, en un período de dos semanas, los desechos líquidos con presencia del indicador provenientes de la prueba química de análisis de alcalinidad de aguas; posteriormente se evaluaron las propiedades físicas y químicas de estos desechos: volumen, pH, demanda química de oxígeno (DQO) y concentración utilizando la absorbancia máxima determinada experimentalmente.

Luego se procedió a elaborar un desecho sintético, el cual se preparó simulando las condiciones del desecho real (60 ppm del indicador verde bro-

mocresol, y un pH de 4.25 unidades). Lo anterior se hizo por no contar con una elevada cantidad de desecho real que permitiera llevar a cabo todos los ensayos experimentales, requeridos por el programa estadístico utilizado para determinar las condiciones del tratamiento fotocatalítico.

El seguimiento del tratamiento aplicado en los ensayos se efectuó mediante la determinación de los porcentajes de degradación y mineralización del indicador verde bromocresol. El grado de degradación de la sustancia fue obtenido mediante un barrido cada 3 nm con un espectrofotómetro en la región UV- visible (190-800 nm), donde la absorbancia máxima se presentó a una longitud de onda de 418 nm.

La mineralización se determinó mediante ensayos de DQO utilizando el método de refluo cerrado por titulación según el STANDARD METHODS 5-17 [14]. Con este parámetro se mide el grado de oxidación total del contaminante.

Tabla 1. Variables empleadas en el proceso fotocatalítico

Factor	Bajo	Alto	Unidades
Tiempo	20	60	Minutos
Catalizador	100	500	ppm

Fuente: elaboración propia



Figura 3. Montaje experimental del sistema fotocatalítico

Fuente: elaboración propia

1.2 Condiciones para el inicio del tratamiento

El tratamiento fotocatalítico se aplicó utilizando diferentes concentraciones del catalizador Dióxido de Titanio Degussa P-25 (TiO₂) de acuerdo con el diseño experimental. En la tabla 2, se muestran las condiciones iniciales empleadas para el tratamiento del indicador.

Tabla 2. Condiciones iniciales para el tratamiento

Condiciones de tratamiento	
Valor de pH	4.25 unidades
Volumen de desecho tratado por experimento	500 ml
Cantidad de catalizador (TiO ₂) empleada en la experimentación	100 ppm
	300 ppm
	500 ppm
Condición física	Aerobio
Tiempo de tratamiento	60 minutos

Fuente: elaboración propia

1.3 Condiciones óptimas de tratamiento

Una vez determinadas las condiciones óptimas para el tratamiento mediante el software Statgraphics plus 5.1 y las predicciones respecto a los niveles de degradación y mineralización arrojados, se planteó un experimento confirmativo por triplicado para verificar los resultados obtenidos.

2 RESULTADOS Y DISCUSIÓN

2.1 Degradación y mineralización del indicador verde de bromocresol

En el tratamiento fotocatalítico utilizando desechos sintéticos, se obtuvieron porcentajes máximos de degradación de 99,38% como se muestra en la figura 4 y de mineralización 87,5% al utilizar 300 ppm del catalizador TiO₂ Degussa P-25 (figura 5).

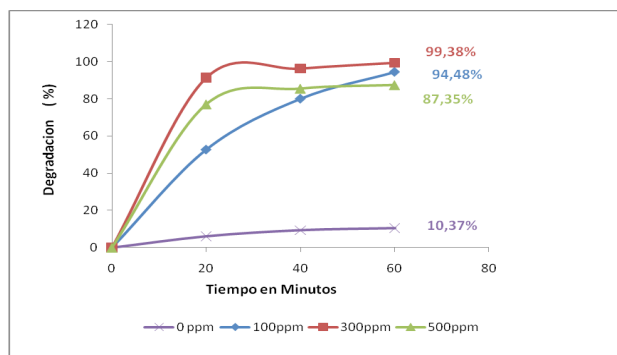


Figura 4. Porcentajes de degradación obtenidos en el tratamiento fotocatalítico

Fuente: elaboración propia

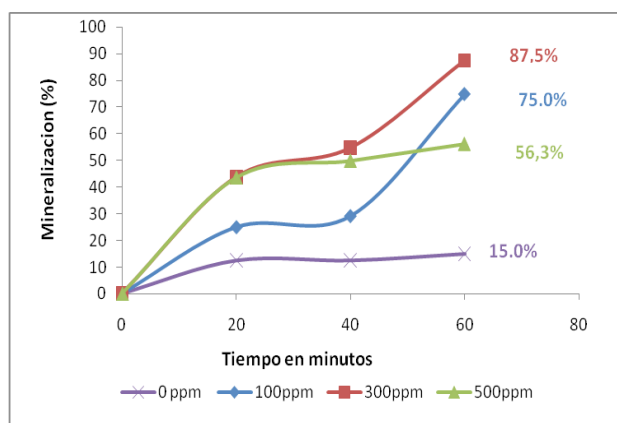


Figura 5. Porcentajes de mineralización en el tratamiento fotocatalítico

Fuente: elaboración propia

Para el estudio, igualmente, se aplicó un análisis estadístico, empleando el software Statgraphics 5.0, el cual contiene la tabla ANOVA, el diagrama de Pareto y las condiciones óptimas de operación para la degradación y mineralización de la sustancia contaminante.

El análisis de varianza indica los parámetros influyentes en el tratamiento fotocatalítico, con un nivel de confianza del 95%, es decir, un error máximo permisible del 5%. Todos aquellos factores o interacciones que obtengan un valor P < 0.05 son considerados como los más relevantes en el proceso de degradación del indicador verde de bromocresol. El modelo posee una correlación (valor de R²) de

Tabla 5. Análisis de varianza para la mineralización (tabla ANOVA)

Fuente	SC	g.l	Ms	F	p
A: Cantidad de TiO ₂	866,866	1	866,866	12,57	0,0019
B: Tiempo	276,909	1	276,909	4,02	0,0581
AA	1308,33	1	1308,33	18,98	0,0003
AB	1047,2	1	1047,2	15,19	0,0008
BB	628,327	1	628,327	9,11	0,0065
Error Total	1447,8	21	68,943		
R-cuadrado (ajustado para g.l.) = 82,9778 %					

Fuente: elaboración propia

El análisis de varianza para el proceso de mineralización (tabla 5) en el tratamiento fotocatalítico aplicado al indicador del verde de bromocresol muestra los parámetros más determinantes, con un intervalo de confiabilidad del 95%. Se obtiene un $R^2 = 82,97\%$, para la variabilidad que afecta la mineralización del proceso.

En la figura 7, el diagrama de Pareto se considera que los efectos más importantes en el momento de la obtención de la máxima mineralización son: cantidad de TiO₂, y las interacciones TiO₂ - TiO₂, tiempo - TiO₂, tiempo - tiempo.

Para este caso los parámetros de mayor incidencia son la cantidad de catalizador y la inte-

racción tiempo-tiempo; estos son directamente proporcionales a la variable de mineralización. La interacción TiO₂ - TiO₂, y TiO₂ - tiempo, muestran un efecto inversamente proporcional al porcentaje de mineralización.

2.2 Determinación de condiciones óptimas de operación

La optimización de las dos variables de respuestas (tabla 6) muestra que los efectos cuadráticos de la cantidad de TiO₂ influyen en la eficiencia del proceso fotocatalítico, y que a valores altos se presenta interferencia con otros factores como la intensidad lumínica en el volumen de control [15];

Gráfico de Pareto estandarizado para Mineralización

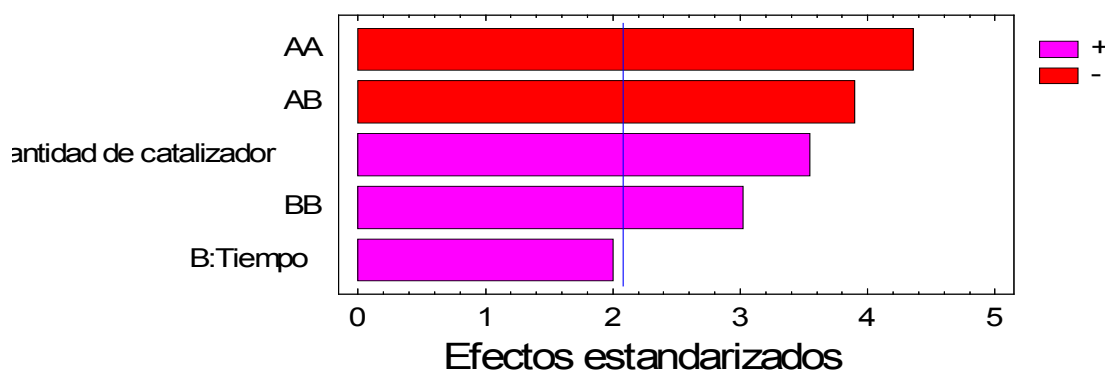


Figura 7. Diagrama de Pareto estandarizado para la mineralización del indicador.

Fuente: elaboración propia

adicionalmente, se demostró que el tiempo es una variable con efecto predominantemente lineal en el proceso y, por lo tanto, las mejores condiciones se presentan en su nivel alto dentro del diseño. La tabla 7 muestra las condiciones óptimas de operación para el porcentaje de degradación; estos datos son obtenidos del software utilizado.

Tabla 6. Condiciones óptimas de operación

Factor	Inferior	Superior	Óptimo
Cantidad de TiO ₂	100,0	500,0	260,171
Tiempo	0,0	60,0	60,0

Fuente: elaboración propia

Tabla 7. Variables de repuesta de las condiciones óptimas

Respuesta	Óptimo
Degradación	> 99 %
Mineralización	83,3%

Fuente: elaboración propia

2.3 Variación del pH en el proceso fotocatalítico

Los desechos líquidos a tratar al inicio del proceso presentaron un pH ácido de 4.25 unidades; estos desechos durante el tratamiento fotocatalítico cambiaron sus valores de pH ácido a un pH ligeramente neutro como se muestra en la figura 8. Esto indica que las moléculas del indicador se están degradando a sustancias posiblemente neutras.

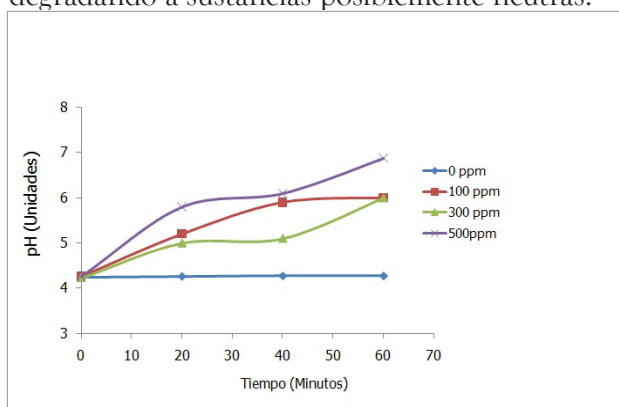


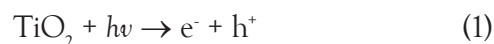
Figura 8. Variación del pH en el proceso fotocatalítico

Fuente: elaboración propia

Es importante resaltar que las soluciones de carácter ácido ayudan a la adsorción del colorante sobre la superficie del catalizador TiO₂, y favorecen así el porcentaje de decoloración en el proceso fotocatalítico, ya que a este pH también hay formación de radicales •OH [16].

2.4 Efectos del dióxido de titanio (TiO₂)

La irradiación de TiO₂ con luz ultravioleta de longitud de onda de 360 nm origina como resultado la degradación del indicador verde de bromocresol. Esto se explica porque, el dióxido de titanio TiO₂ tiene una brecha de banda de 3,2 eV, de esta manera el catalizador (TiO₂) es foto-excitado al tener contacto con la iluminación UV ($\lambda \leq 380$ nm). La reacción de la banda en la formación de pares electrón-hueco como se presenta en la ecuación 1:



Estos electrones-hueco pueden recombinarse, generando liberación de calor, o pueden migrar a la superficie del semiconductor, donde sufren reacciones redox con los iones y moléculas que se encuentran cerca del mismo [17].

El objetivo del proceso fotocatalítico es provocar una reacción entre los electrones activados con un agente oxidante para generar un producto reducido, y también una reacción entre los huecos generados con un agente reductor para originar un producto oxidado. Es importante resaltar que dependiendo de las condiciones utilizadas el radical •OH formado mediante este proceso es un oxidante fuerte (potencial redox estándar de 2.8 V), el cual puede oxidar con facilidad sustancias orgánicas, como los colorantes [18].

En los ensayos para el tratamiento de desechos con presencia del indicador verde de bromocresol, en los cuales se utilizaron tres concentraciones del catalizador (100 ppm, 300 ppm y 500 ppm), para determinar cuál revelaba mejor eficiencia en el proceso fotocatalítico a una concentración de 60 ppm del indicador, los resultados que se obtuvieron al utilizar 300 ppm de dióxido de titanio como cata-

lizador fueron una degradación de 99,38 % y una mineralización de 87,5%; al aumentar la concentración a 500 ppm los porcentajes de degradación y mineralización disminuyeron significativamente, y resultó que a altas concentraciones del catalizador en solución, se inhibe la entrada de la luz UV, y se generan bajos porcentajes de degradación y mineralización [19].

2.5 Aplicación de condiciones óptimas a desechos de laboratorio con presencia de indicador verde de Bromocresol

Al aplicar el tratamiento fotocatalítico heterogéneo utilizando las condiciones óptimas de tratamiento estimado por el software Statgraphics 5.0 a desechos reales de laboratorio, se obtuvo un porcentaje de degradación del 84,10% y de mineralización del 82,5%; estos resultados se presentan en la tabla 8. Los resultados obtenidos no alcanzaron los valores estimados por el software Statgraphics 5.0, sin embargo, se debe tener en cuenta que los desechos reales que se generan en el laboratorio contienen diferentes sustancias químicas, aparte del indicador, las cuales pueden de alguna manera dificultar la degradación y mineralización del indicador verde de bromocresol en el tratamiento fotocatalítico.

Los desechos a los cuales se les aplicó el tratamiento fotocatalítico son producto de ensayos de alcalinidad de aguas, las muestras utilizadas pueden ser de aguas superficiales, subterráneas, residuales, entre otras. Dichas aguas, por su naturaleza, tienen un porcentaje de materia orgánica que no posee coloración, teniendo en cuenta que el proceso fotocatalítico no es selectivo; este degrada y mineraliza la mayoría de los compuestos orgánicos existentes en el líquido residual, donde posiblemente se remueve más rápido la materia orgánica presente en las muestras de agua analizadas que la debida exclusivamente al indicador verde de bromocresol.

Otra posibilidad es que las aguas analizadas contengan presencia de iones sulfatos (SO_4^{2-}),

donde estos posiblemente migren a la superficie del TiO_2 en busca de huecos (h^+) y $\cdot\text{OH}$, formando radicales $\text{SO}_4^{\cdot-}$, donde son capaces de oxidar compuestos orgánicos, aunque en menor proporción que los radicales hidroxilo [20].

Tabla 8. Resultados de la aplicación del tratamiento fotocatalítico a desechos de laboratorio

Variables	Porcentajes
Degradación	84,10%
Mineralización	82,5%

Fuente: elaboración propia

3 CONCLUSIONES

La aplicación de la fotocatalisis heterogénea es viable para los residuos químicos líquidos que contienen el indicador verde de bromocresol debido a los porcentajes de degradación y mineralización obtenidos en el presente estudio.

Las condiciones óptimas para el tratamiento fotocatalítico de residuos que contienen el indicador ácido-base verde de bromocresol teniendo en cuenta el análisis estadístico con el programa utilizado son: 260 ppm de Dióxido de Titanio; un tiempo de 60 minutos de tratamiento, con un valor de pH en los desechos a tratar de 4.25 unidades.

Teniendo en cuenta los resultados obtenidos en esta investigación, esta técnica puede considerarse viable para ser aplicada a otros residuos que posean indicadores o colorantes con características iguales o similares al verde de bromocresol.

4 AGRADECIMIENTOS

El desarrollo de la presente investigación fue posible gracias a la colaboración del Biólogo Isaac Romero coordinador del Laboratorio de Calidad de Aguas de la Universidad del Magdalena, y a la participación activa del Grupo de Investigación de Residuos Peligrosos y Sólidos Urbanos (GIRPSU).

REFERENCIAS

- [1] A. C. Mera, "Fotocatálisis heterogénea útil en el tratamiento de residuos líquidos generados en laboratorios de análisis químico y ambiental," presentado en II Simposio Iberoamericano en Ingeniería de Residuos, Barranquilla, 2009.
- [2] M. A. Raggi *et al.*, "A calorimetric assay for dicyclomine hydrochloride using bromocresol green" *Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis*, vol. 3, no. 3, pp. 287-291, 1985.
- [3] D. N. Agbaba, y D. Radovic, "Spectrophotometric determination of molsidomine in pharmaceutical formulations using bromocresol green," *Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis*, vol. 11, no. 3, pp. 247-249, 1993.
- [4] H. Farsam, y M. R. Nadjari-Moghaddam, "Spectrophotometric determination of meperidine hydrochloride in pharmaceutical preparations by complexation with bromocresol green," *Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis*, vol. 2, no. 3-4, pp. 543-547, 1984.
- [5] J. A. Breland, y R. H. Byrne, "Spectrophotometric procedures for determination of sea water alkalinity using bromocresol green," *DeepSea Research Part I Oceanographic Research Papers*, vol. 40, no. 3, pp. 629-641, 1993.
- [6] L. J. Rasanayagam *et al.*, "Measurement of urine albumin using bromocresol green," *Clinica Chimica Acta*, vol. 44, no. 1, pp. 53-57, 1973.
- [7] D. Webster *et al.*, "An assessment of the suitability of bromocresol green for the determination of serum albumin," *Clinica Chimica Acta*, vol. 53, no. 1, pp. 101-108, 1974.
- [8] Scharlau. "Ficha de datos de seguridad, MSDS verde de bromocresol, indicador," [En línea], acceso agosto 2011; Disponible: http://www.scharlau.com/MSDS/es/VE0070_ES.pdf, 2010.
- [9] L. F. Garcés, y G. A. Peñuela, "Cinética de degradación y mineralización del colorante Naranja Reactivo 84 en agua," *Revista Lasallista de Investigación*, vol. 2, no. 2, pp. 21-25, 2005.
- [10] A. Fujishima *et al.*, "Heterogeneous photocatalysis: From water photolysis to applications in environmental cleanup," *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 32, no. 14, pp. 2664-2672, 2007.
- [11] J. Blanco *et al.*, "Purificación de Aguas por Fotocatálisis Heterogénea: estado del arte," en *Eliminación de contaminantes por fotocatalisis heterogénea*, M. Blesa, ed., pp. 51-76, Mar del Plata: Red CYTED VIII-G, 2001.
- [12] J. Blanco *et al.*, "Eliminación de Contaminantes por Fotocatálisis Heterogénea," en *Diseño de Reactores para fotocatalisis, evaluación comparativa de las distintas opciones*, M. Blesa, ed., pp. 243-266, Mar del Plata: Red CYTED VIII-G, 2001.
- [13] X. Doménech *et al.* "Procesos avanzados de oxidación para la eliminación de contaminantes," [En línea], acceso enero 2011; Disponible: <http://www.psa.es/webeng/solwater/files/CYTED01/06cap01.pdf>, 2010.
- [14] APHA *et al.*, "Chemical oxygen demand (COD) (5220)," en *Standard methods for the examination of water and wastewater*, APHA *et al.*, eds., pp. 5-15, Washington: American Public Health Association, American Water Works Association, Water Environment Federation, 1997.
- [15] L. B. Reuterghadh, y M. Iangphasuk, "Photocatalytic decolorization of reactive azo dye: A comparison between TiO₂ and us photocatalysis," *Chemosphere*, vol. 35, no. 3, pp. 585-596, 1997.
- [16] E. Kusvuran *et al.*, "Comparison of several advanced oxidation processes for the decolorization of Reactive Red 120 azo dye in aqueous solution," *Journal of Hazardous Materials*, vol. 109, no. 1-3, pp. 85-93, 2004.
- [17] W. Sadik *et al.*, "Photodecolorization of ponceau 4R by heterogeneous photocatalysis," *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, vol. 189, no. 1, pp. 135-140, 2007.
- [18] U. G. Akpan, y B. H. Hameed, "Parameters affecting the photocatalytic degradation of dyes using TiO₂-based photocatalysts: A review," *Journal of Hazardous Materials*, vol. 170, no. 2-3, pp. 550-529, 2009.
- [19] A. Fujishima *et al.*, "Titanium dioxide photocatalysis," *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews*, vol. 1, no. 1, pp. 1-21, 2000.
- [20] C. Galindo *et al.*, "Photochemical and photocatalytic degradation of an indigoid dye: a case study of acid blue 74 (AB74)," *Journal Photoch. Photobio*, vol. 141, no. 1, pp. 47-56, 2001.