

Aplicación de ozonación y fotocátalisis heterogénea al colorante Negro de Eriocromo T

Ortiz Romero Vargas Ma. Elba*, Cortez Mercado Elizabeth, Solís Correa Hugo Eduardo, Ramírez Quirós Yara, Camargo Ortiz Verónica, Salazar Peláez Mónica Liliana.

Universidad Autónoma Metropolitana, Departamento de Ciencias Básicas. Av. San Pablo No. 180, Azcapotzalco, Ciudad de México. C.P. 02200. México.

*Autor para correspondencia: mariaelbaortiz@gmail.com

Recibido:

18/junio/2017

Aceptado:

16/octubre/2017

Palabras clave

Degradación, ozonación, fotocátalisis heterogénea

Keywords

Degradation, ozonation, heterogeneous photocatalysis

RESUMEN

Los colorantes textiles son contaminantes persistentes difíciles de eliminar y dañan el ecosistema acuático al que se liberan; por eso en éste trabajo se emplearon métodos de oxidación avanzada con el fin de degradar el colorante Negro de Eriocromo T (NET) en solución acuosa y evaluar los niveles de remoción del mismo a diferente pH. Se utilizaron ozonación y fotocátalisis heterogénea, comprobando su efectividad mediante la cinética de degradación de color obtenida por espectrofotometría ultravioleta-visible (UV-Vis) y la disminución de la carga orgánica (DQO) que sufrió la solución del colorante durante la oxidación.

La concentración de color en ambos procesos se redujo más de 90 por ciento y hasta 40 por ciento en la DQO, observando que ambos procesos son muy eficientes para la degradación de color.

ABSTRACT

Textile dyes are persistent contaminants that are difficult to remove and damage the aquatic ecosystem to which they are released; therefore in this work, advanced oxidation methods were used in order to degrade Black Eriochrome T (NET) dye in aqueous solution and to evaluate the levels of removal of the dye at different pH. Heterogeneous photocatalysis and ozonation were used, proving their effectiveness by the kinetics of color degradation obtained by ultraviolet-visible spectrophotometry (UV-Vis) and the reduction of the organic load (COD) that underwent the colorant solution during oxidation.

The color concentration in both processes was reduced by more than 90 percent and up to 40 percent in COD, noting that both processes are very efficient for color degradation.

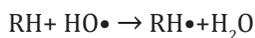
Introducción

Los colorantes son sustancias orgánicas que tiñen a una sustancia incolora o a un sustrato por medio de absorción selectiva de luz, son muy persistentes en las aguas residuales representando problemas graves de contaminación por no disminuir aún después de un tratamiento convencional (Moeller y Garzón, 2003). La principal consecuencia de liberar efluentes coloridos a un ecosistema acuático es la reducción en la concentración de oxígeno disuelto, lo que afecta a organismos a diferentes niveles tróficos (Chander y Arora, 2007; Nilsson et al., 2006).

La contaminación antropogénica de las aguas se ha tratado con métodos convencionales como procesos biológicos, floculación-precipitación, cloración o adsorción en carbón activado, sin embargo, en ciertas ocasiones ese tipo de tecnologías no garantiza la inocuidad del efluente (Ikehata et al., 2008)

El colorante Negro de Eriocromo T (NET) ($C_{20}H_{12}N_3O_7SNa$) es un compuesto difícil de degradar, además de ser potencialmente cancerígeno para la especie humana. En su forma protonada (del SO_3-H) es de coloración azul, pero se vuelve roja cuando forma complejos con iones metálicos como Ca^{2+} , Mg^{2+} o iones de tierras raras (Baquero et al., 2010).

Los procesos de oxidación avanzada (POAs) están basados en la generación de especies fuertemente oxidantes (Andreozzi et al., 1999) que causan cambios profundos en la estructura química de los contaminantes debido a los radicales hidroxilo ($HO\bullet$) (Legrini et al., 1993; Huang et al., 1993). Estos radicales son muy reactivos y capaces de oxidar compuestos orgánicos principalmente por atracción del hidrógeno.



Los POAs se han consolidado como alternativa en la destrucción de sustancias tóxicas, incluyendo las orgánicas, inorgánicas, metales o patógenos siendo la ozonación y la fotocátalisis heterogénea los más utilizados (Proyatos et al., 2010)

Metodología

Curvas de calibración

Se determinó la concentración de trabajo (100 ppm) así como la longitud de onda a monitorear mediante espectroscopia UV-Vis, posteriormente se realizaron diluciones para obtener la curva de calibración del colorante a diferente pH, figuras 1 y 2.

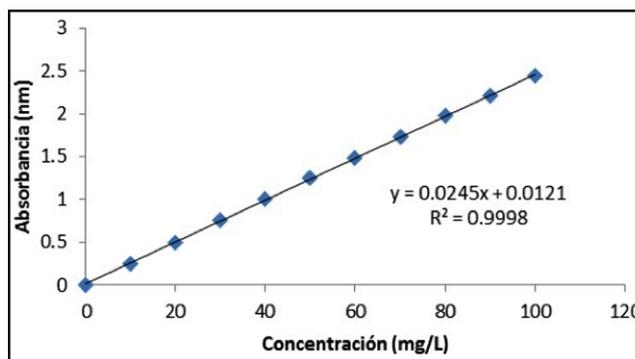


Figura 1. Curva de calibración del NET a 527 nm, pH natural

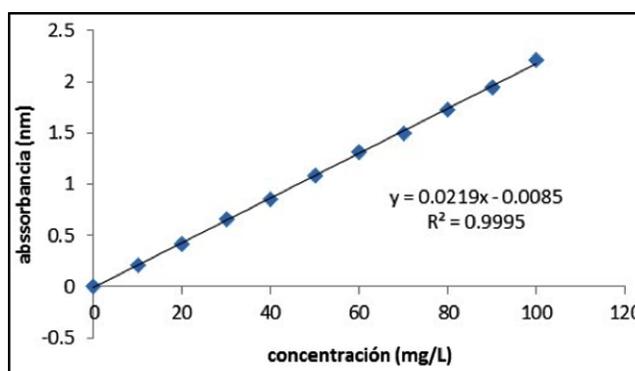


Figura 2. Curva de calibración del NET a 541 nm, pH básico

Ozonación

La oxidación del NET se llevó a cabo con un generador de ozono comercial conectado a una entrada de oxígeno con un flujo de 4 L/min. Una vez generado el ozono se puso en contacto con la solución acuosa de NET en un reactor de vidrio de 200 mL del cual se tomaron las muestras a diferentes tiempos para su posterior caracterización.

Fotocátalisis heterogénea

Se realizó en un reactor de cuarzo con entrada de aire para utilizar el oxígeno ambiental como agente oxidante y adicionalmente proveer agitación a la reacción para mantener homogénea la mezcla de solución de NET con TiO_2 (catalizador). Se tomaron muestras a diferentes tiempos para su posterior caracterización.

Caracterizaciones

Ultravioleta visible

Se determinó la absorbancia de las muestras por medio de un espectrofotómetro Shimadzu, utilizando celdas de cuarzo.

Prueba de DQO

La prueba de la Demanda Química de Oxígeno se realizó de acuerdo al manual Hach utilizando viales comerciales, depositando en ellos 2 mL de muestra, se agitaron y posteriormente se digirieron en un reactor HANNA durante 90 minutos a 150 °C. Obteniendo disminución de hasta 40 por ciento en el contenido de materia orgánica.

Resultados y discusión

Cinética de degradación para fotocatalisis

La cinética de degradación del NET por fotocatalisis se muestra en la figura 3 donde se obtuvo una disminución de concentración del colorante del 97.6 por ciento para el pH natural en un tiempo de 1450 minutos y en la figura 4 de 92.8 por ciento para el pH básico en un tiempo de 1100 minutos; ambas con un ajuste cinético de orden exponencial.

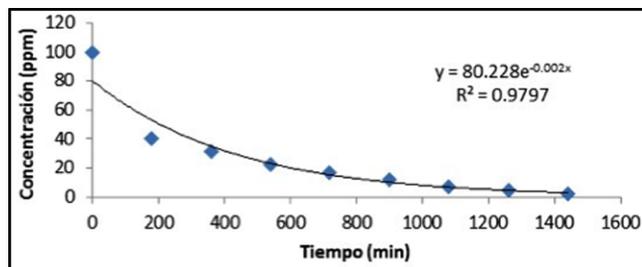


Figura 3. Cinética de degradación del NET a pH natural (fotocatalisis)

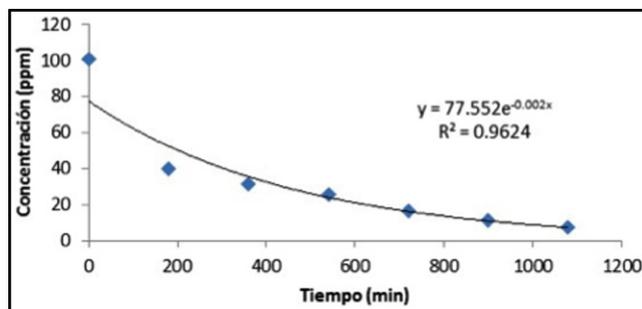


Figura 4. Cinética de degradación del NET a pH básico (fotocatalisis)

Tabla 1. Por ciento de remoción de color por fotocatalisis y ozonación.

| | | |
|---------|------|------|
| Natural | 97.6 | 99.3 |
| Básico | 92.8 | 99.8 |

En la tabla 1 se presenta el porcentaje de remoción del color por los dos procesos aplicados. Se puede observar que la ozonación prácticamente desaparece el color.

Cinética de degradación para ozonación

En la figura 5 la cinética de degradación para la degradación del NET se observa una disminución de 99.3 por ciento a pH natural y en la figura 6 para pH básico, de 99.8 por ciento, ambas en tiempos de 60 minutos.

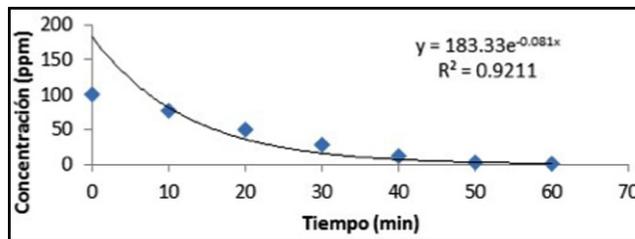


Figura 5. Cinética de degradación del NET a pH natural. (ozonación)

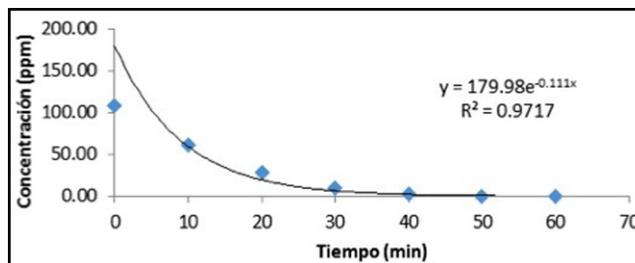


Figura 6. Cinética de degradación del NET a pH básico. (ozonación)

Tabla 2. Por ciento de remoción de materia orgánica por fotocatalisis y ozonación.

| | | |
|---------|-------|-------|
| Natural | 71.6% | 21.6% |
| Básico | 35.6% | 57.6% |

En la tabla 2 se presenta el porcentaje de remoción de la materia orgánica por los dos procesos aplicados. Se puede observar que la fotocatalisis es más eficiente en la remoción de todos los residuos orgánicos.

Espectrofotometría infrarroja (IR)

La prueba de IR se llevó a cabo mediante un equipo de infrarrojo marca Bruker, modelo Alpha, Figura 7, encontrando los resultados mostrados en la tabla 1 para el colorante sin degradar.

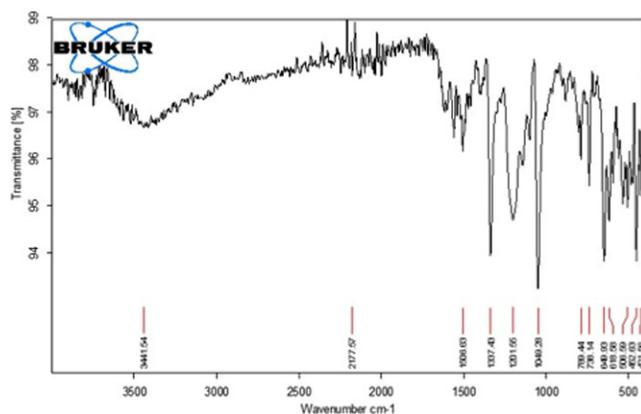


Figura 7. Espectro IR del NET sin degradar.

Tabla 3. Especies químicas observadas por IR contenidas en el NET sin degradar.

| Ubicación de la señal (cm ⁻¹) | Especies encontradas |
|---|----------------------|
| 3441 | H ₂ O |
| 2177 | aromáticos |
| 1680 | C=C |
| 1571 | -NO ₂ |
| 1506 | N=N |
| 1337 | N-O |
| 1201 | SO ₃ |
| 1049 | C-N |

Los picos mostrados en la gráfica de IR del remanente de fotocatalisis a pH natural se muestran en la tabla 3.

Tabla 4. Especies químicas encontradas en el espectro IR del remanente del NET a pH natural, después del proceso de Fotocatalisis.

| Ubicación de la señal (cm ⁻¹) | Especies encontradas |
|---|--|
| 3675 | OH del fenol |
| 2000-2200 | Residuos aromáticos |
| 1539 | R-NO ₂ |
| 1099 | C-N proveniente del NO ₂ o de N=N |

El remanente después de la ozonación del NET a pH natural se observa en la tabla 3.

Tabla 3. Especies químicas encontradas en el espectro IR del remanente del NET a pH natural. Ozonación.

| Ubicación de la señal (cm ⁻¹) | Especies encontradas |
|---|--------------------------|
| 1730 | C=O |
| 1637 | -C=C |
| 1530 | -N-O del NO ₂ |
| 1399 | NO ₃ -nitrato |
| 1360 | -N-O del NO ₂ |
| 1043 | =C-H de aromáticos |

El producto puede ser resultado de la separación de los grupos naftalénicos, uno de ellos probablemente cetona (1730) y el otro parece contener todavía el grupo -NO₂ (1543, 1530 y 1360 cm⁻¹).

En las tablas 4 y 5 se muestran las especies encontradas en el pH básico del remanente de fotocatalisis y ozonación respectivamente

Tabla 4. Especies químicas encontradas en el espectro IR del remanente del NET a pH básico. Fotocatalisis.

| Ubicación de la señal (cm ⁻¹) | Especies encontradas |
|---|--------------------------------------|
| 3242 | Alcoholes, fenoles, H ₂ O |
| 1624 y 1593 | C-C señal de aromático |
| 1368 | -CH |
| 1046 | =C-H de aromático |

Tabla 5. Especies químicas encontradas en el espectro IR del remanente del NET a pH básico después de la Fotocatalisis.

| Ubicación de la señal (cm ⁻¹) | Especies encontradas |
|---|-------------------------------|
| 3180 | Fenoles, OH, H ₂ O |
| 3000 | C-H de aromático |
| 1613 | C=C en conjugados |
| 1364 | N-O de NO ₂ |
| 1006 | -C-O de alcohol primario |

La degradación produce dos grupos naftalénicos (2000, 3000 y 1613 cm⁻¹) uno de los grupos parece contener NO₂ (1364 cm⁻¹), el otro -OH como alcohol primario (3180 y 1006 cm⁻¹) No se encuentran señales de NO₂, sulfatos o cetonas.

Conclusiones

La degradación del colorante por el método de ozonación resultó más rápido y eficiente que el de fotocatalisis, obteniendo entre 97 y 99 por ciento de remoción, comparando los resultados con la adsorción en carbón activado reportada, ésta sólo alcanza el 75 por ciento para una concentración de 100 ppm. Sin embargo, en el IR se observa que se logra una gran decoloración, pero los grupos aromáticos siguen presentes en el residuo, lo que significa que sigue teniendo las mismas condiciones de toxicidad, sólo hay pérdida de color por la ruptura del enlace N=N debido a los radicales libres.

Agradecimientos

A todos los compañeros del Laboratorio de Tecnologías Sustentables de la Universidad Autónoma Metropolitana por permitir la realización del trabajo experimental dentro de sus instalaciones.

Referencias

Andreozzi R., Caprio V., Insola A., Marotta R. (1999). "Advanced Oxidation Processes (AOP) for Water Purification and Recovery". *Catalysis Today*, 53: 51-59.

Baquero D. M. I., Sterling L. A. M., Mera V. A. C. (2010). Acople fotocatalítico-biológico para el tratamiento de desechos complejométricos generados en laboratorios de análisis químico y ambiental. *Lasallista Investigación*. (7)(1). Colombia ISSN 1794-4449.

Chander M., Arora D. (2007). Evaluation of some whiterot fungi for their potential to decolourise industrial dyes. *Dyes and Pigments*. pp. 192-198.

Huang C. P., Dong Ch., Tang Z. (1993). Advanced chemical oxidation: Its present role and potential future in hazardous waste treatment. *Waste Management*, 13: 361-377.

Ikehata K., El-Din M. G., Snyder S. A. (2008). Ozonation and advanced oxidation treatment of emerging organic pollutants in water and wastewater. *Ozone: Sci. Eng.*, 30, pp 21-26.

Legrini O., Oliveros. E., Braun A. M. (1993). "Photochemical processes for water treatment". *Chem. Rev.*, 93: 671-698.

Moeller G. E., Garzón M. A. (2003) Desarrollo de tecnologías no convencionales para el tratamiento de efluentes de la fabricación de colorantes del tipo azo. Anuario IMTA.

Nillsob I., Möller A., Mattiasson B., Rubindamayugi M. (2006). Decolorization of Synthetic and Real Textile Wasterwater by the Use of White-rot Fungi. *Enzyme Microbiology Technology*, 38: 94 -100.

Poyatos J. M., Muñoz M. M., Almecija M. C., Torres J. C., Hontoria E., Osorio F. (2010). Advanced oxidation processes for waster treatment: state of the art. *Waster, Airr, Soil Pollut.*, 205: 187-204.