

Comparación de los tratamientos con TiO_2 y FeCl_3 para aguas residuales coloreadas textiles*

Luís Fernando Garcés Giraldo¹ / Marta Lucía Hernández Ángel²

Línea de investigación: Tratamiento de aguas. Semillero SIGMA y Grupo de Investigación GAMA

Comparison of the TiO_2 and FeCl_3 treatments for waste waters with textile dye

Resumen

Introducción. En este artículo se presenta la experimentación que se tuvo con la degradación del colorante rojo Recoltive con dióxido de titanio, peróxido y fenton utilizando como medio la lámpara UV. Los ensayos realizados implicaron la variación de la cantidad de estos oxidantes. **Objetivo.** Comparar los tratamientos con dióxido de titanio y fenton para aguas residuales coloreadas. **Materiales y métodos.** El equipo usado consistió de una cubeta de vidrio de longitudes 41 cm x 25,5 cm x 20 cm que almacenaba 15 L de muestra, una lámpara de luz ultravioleta de marca MIGHTY PURE de 60 Hz y una bomba que maneja un flujo de 0,047 L/s. Se adicionó el colorante en el tanque quedando con una concentración de 100 mg/L. Se midió continuamente el pH para ajustarlo en 5,0 cuando se trabajó con fenton y con TiO_2 los valores de pH fueron medidos sin requerir adicionar ácidos o bases, por ser más estables. **Resultados.** La mejor combinación para tratar un agua de la industria textil con lámpara de luz UV y dióxido de titanio es 100 mg/L de TiO_2 y 2% v/v de H_2O_2 . El ensayo que presentó la degradación óptima del color fue con fenton 30 mg/L de FeCl_3 y 1% de v/v de H_2O_2 . **Conclusiones.** La utilización de procesos de oxidación avanzada como la fotocatalisis con TiO_2 o fotofenton, produjeron diferentes resultados respecto a la reducción del porcentaje de degradación del colorante y mayores velocidades de reacción, siendo la reacción fotofenton la que produjo los mejores porcentajes y tiempos de reducción (E13 con 30 mg/L FeCl_3 y 1% v/v de H_2O_2).

Palabras clave: Fotocatalisis. Fotodegradación. Fotofenton. Colorantes. Degradación. Dióxido de titanio.

Abstract

Introduction. This work exposes the experiment made with the Recoltive red dye with titanium dioxide, peroxide and fenton, using as a mean the UV lamp. The rehearsals made required variations of the quantity of these oxidants. **Objective.** To compare the treatments with titanium dioxide and fenton for waste waters with dye. **Materials and methods.** The equipment used included a glass bucket 41cm x 25,5 x 20 cm measures in which there was 15 L of the simple. A UV Mighty Pure lamp of 60 Hz and a bomb with a flux of 0,047 L/s. The dye was conditioned in the tank, and its final concentration was 100 Mg/L. The Ph was constantly measured to be adjusted in 5 when fenton was used and with TiO_2 the Ph values were measured without adding acids or bases, because the stability is higher. **Results.** The best combination to treat water from the textile industry with an UV lamp and titanium dioxide is 100 mg/L of TiO_2 and 2% v/v of H_2O_2 . The rehearsal that showed an optimal degradation of the colour with fenton was that of 30mg/L of FeCl_3 and 1 of v/v of H_2O_2 . **Conclusions.** The use of advanced oxidation processes as, for instance, photocatalysis with TiO_2 or photofenton, gave different results concerning the reduction of the degradation percentage of the dye and higher speeds of reaction, being the reaction of photofenton the one with the highest values and reaction times (E13 with 30 mg/L FeCl_3 and 1%v/v of H_2O_2).

Key words: Photocatalysis. Photodegradation. Photofenton. Dyes. Degradation. Titanium dioxide.

* Investigación financiada con apoyo del Fondo de Fomento a la Investigación de la Corporación Universitaria Lasallista

¹ Ingeniero Sanitario, Magíster en Ingeniería Ambiental y Especialista en Ingeniería Ambiental. Decano de la Facultad de Ingenierías de la Corporación Universitaria Lasallista. Director del Grupo de Investigación GAMA/ ² Ingeniera Química, Especialista en Ingeniería Ambiental, Magíster en Ingeniería Ambiental. Docente Facultad de Ingenierías Corporación Universitaria Lasallista.

Correspondencia: Luis Fernando Garcés Giraldo. e-mail: lugarcés@lasallista.

Fecha de recibo: 10/10/2006; fecha de aprobación: 19/02/2007

Introducción

La industria textil, es generadora de grandes cantidades de aguas residuales. Los colorantes son los mayores contaminantes de este tipo de aguas, requiriéndose que sean eliminados, y las sustancias químicas que los conforman sean degradadas.

Es de anotar, que el proceso de elaboración de productos textiles, consta de un gran número de operaciones unitarias, que utilizan gran variedad de materias primas -algodón, lana, fibras sintéticas o mezclas de ellas-, utilizan diferentes reactivos y métodos de producción, lo que hace que el impacto ambiental de sus efluentes líquidos sea muy variado.

En la actualidad se están utilizando diferentes procesos avanzados de oxidación (POAs), para la degradación química de los colorantes: ozono, ozono combinado con radiación UV, peróxido de hidrógeno/UV, fotocátalisis heterogénea y homogénea¹⁻³. También se han estudiado tratamientos combinados de fotocátalisis y oxidación electrolítica⁴⁻⁸.

En algunos ensayos la eficiencia de los sistemas de O_3 , H_2O_2/O_3 y H_2O_2/UV para tratar efluentes que contenían mezclas de colorantes, mostraron que los mejores resultados fueron obtenidos con el sistema O_3/UV , que elimina el 78% del color, y el 74% de la demanda química de oxígeno (DQO) en 15 minutos, mientras que el empleo de H_2O_2/UV alcanza eliminaciones del 94 %, tanto en color como en DQO en el mismo tiempo de tratamiento^{9,10}.

El tratamiento del agua residual con luz ultravioleta puede lograrse con longitudes de onda entre 240 y 280 nm y se obtiene la máxima eficiencia a los 260 nm. Las lámparas de arco de mercurio a baja presión producen una longitud de onda ultravioleta cercana a los 254 nm^{9,10}.

Existen dos tipos básicos de cámaras de exposición del agua a la radiación ultravioleta: a) aquellas en que las lámparas están sumergidas en el agua, y las que están fuera de ella. En las unidades de luz ultravioleta de lámparas sumergidas, se debe proveer un espacio aislado donde se

ubica la lámpara, lo que se logra rodeando la misma con un material transparente a los rayos con una camisa de cuarzo - de los plásticos, solo el PTFE (Teflón) es parcialmente transmisible-. b) las lámparas están suspendidas sobre el agua que se está tratando, en forma casi rasantemente^{11,12}.

En este artículo, se presenta la experimentación que se tuvo con la degradación del colorante rojo Recoltive con dióxido de titanio, peróxido de hidrógeno y fenton, utilizando como medio la lámpara UV. Los ensayos realizados implicaron la variación de la cantidad de estos oxidantes.

Materiales y métodos

El equipo utilizado consistió de una cubeta de vidrio de longitudes 41 cm x 25,5 cm x 20 cm que almacenaba 15 L de muestra. Una lámpara de luz ultravioleta de marca MIGHTY PURE de 60 Hz y una bomba que maneja un flujo de 0,047 L/s, Como la que se muestra en la foto 1.



Foto 1. Montaje con lámpara UV realizado para la degradación de colorantes

El procedimiento de los experimentos de degradación con la lámpara fue el siguiente: se midió el volumen de agua, se adicionó el colorante en el tanque quedando con una concentración de 100 mg/L. Inicialmente se agitó manualmente la

solución y luego se recirculó, a continuación se midió el color inicial. Posteriormente, se adicionaron las sustancias químicas de acuerdo con los experimentos planteados en la tabla 1.

Tabla 1. Ensayos para la experimentación con TiO_2 y FeCl_3

Experimento	Concentración		
	Colorante (mg/L)	TiO_2 (mg/L)	De H_2O_2 (%v/v)
E1	100	0	0,0
E2	100	50	0,0
E3	100	50	1,0
E4	100	50	2,0
E5	100	100	0,0
E6	100	100	1,0
E7	100	100	2,0
E8	100	0	1,0
E9	100	0	2,0

Experimento	Colorante (mg/L)	FeCl_3 (mg/L)	H_2O_2 (%v/v)
E10	100	30	1,0
E11	100	30	0,5
E12	100	30	0,0
E13	100	50	1,0
E14	100	50	0,5
E15	100	50	0,0

Se midió continuamente el pH para ajustarlo en 5,0 cuando se trabajó con fenton, y con TiO_2 los valores de pH fueron medidos sin requerir adicionar ácidos o bases, por ser mas estables.

La degradación se evaluó midiendo el color, a una longitud de onda de 510 nm en un un spectronic 21, previa elaboración de la curva de calibración del color. Para realizar la medición de la mineralización se hicieron inicialmente ensayos con la DQO, pero los resultados presentaron altibajos, por lo que se determinó realizar la evaluación del porcentaje de COT, el que se hizo por el método Walckley-Black.

Las variables de estudio fueron analizadas mediante modelos lineales utilizando el paquete estadístico SAS. Para la validación de los supuestos de normalidad, se realizó para el TiO_2

por la distribución normal, y para los ensayos con fenton con la prueba Duncan; ya que se presentaron porcentajes de degradación similares para las concentraciones de 1,0 y 0,5% v/v de peróxido de hidrógeno.

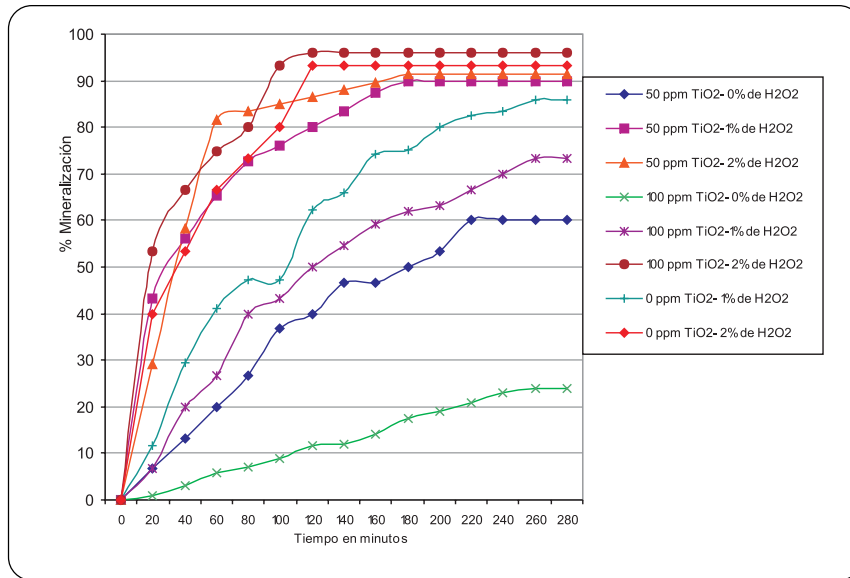
Resultados

Ensayos con TiO_2 y H_2O_2

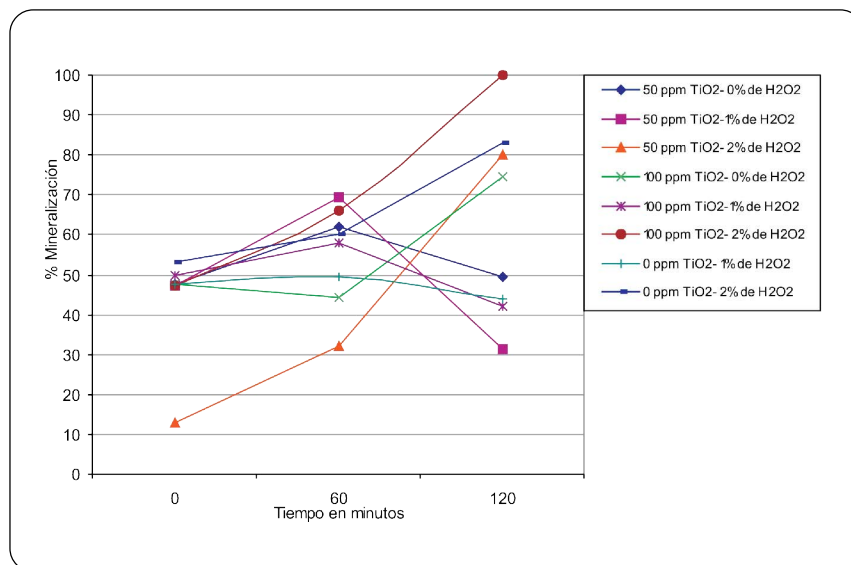
Al comparar los ensayos con las mejores degradaciones para las concentraciones de 0, 50 y 100 mg/L de dióxido de titanio y las concentraciones de 0, 1 y 2 % v/v de peróxido de hidrógeno, según se muestra en la gráfica 1, se identifica que el efecto al aumentar la concentración del dióxido de titanio es incrementar la degrada-

ción del color del rojo Recoltive, lo que ratifica que el aumento del TiO_2 permite que existan más sitios activos para generar radicales hidroxilos y por ende mayor probabilidad de que se incremente el porcentaje de degradación y de mineralización

4.13. Es importante resaltar que algunos ensayos presentan recombinación, que es la unión de dos radicales hidroxilo, lo que genera cambios en las condiciones de la degradación.



Gráfica 1. Comparación de la degradación de color para las diferentes concentraciones de TiO_2 y H_2O_2



Gráfica 2. Mineralización para los diferentes ensayos con TiO_2 con lámpara UV.

De la gráfica anterior se concluye que la mejor combinación para tratar un agua de la industria textil con lámpara de luz UV es 100 mg/L de TiO_2 y 2% v/v de H_2O_2 . De esta misma gráfica se resalta que los tres ensayos que presentan mayor degradación, son los correspondientes a una concentración de 2% v/v de H_2O_2 y las degradaciones varían para las concentraciones de mayor a menor para el TiO_2 .

En la gráfica 2 se evidencia que los porcentajes de mineralización fueron similares a los presentados con la degradación de los compuestos por medio de la lámpara UV. Por lo anterior se concluye que, nuevamente, el mejor ensayo es para 100 mg/L de TiO_2 y 2% v/v de H_2O_2 .

Ensayos con Fenton

En forma comparativa para todos los ensayos con lámpara UV y combinando FeCl_3 y H_2O_2 , se presentan los resultados en la gráfica 3. Los mejores porcentajes de degradación se obtuvieron con la combinación de 30 mg/L de FeCl_3 y 1% v/v de H_2O_2 .

Todos los ensayos realizados con la lámpara UV y con variaciones del FeCl_3 y del H_2O_2 , muestran mineralización de los productos contaminantes, corroborando que con lámpara UV y fenton las aguas residuales con rojo Recoltive no sólo degradan su color, sino también en los compuestos del mismo, algunos de ellos tóxicos.

El ensayo que presentó la degradación óptima del color fue de 30 mg/L de FeCl_3 y 1% de v/v de H_2O_2 . (Gráfica 4)

Cinética de la reacción

Los resultados obtenidos en los ensayos con lámpara UV y TiO_2 para la cinética de la reacción, se presentan en la tabla 2. La reacción es de orden 1, lo que indica que se ajustaban los parámetros a una línea recta. De esta tabla se deduce que a mayor cantidad de H_2O_2 y de TiO_2 , mayor es la velocidad de reacción.

La reacción que presentó un tiempo de vida media inferior fue aquella donde se combinó 100 mg/L de dióxido y 2% v/v de peróxido, para una media de 0,56 horas (33 minutos), como se había esta-

blecido en los análisis de degradación y mineralización discutidos en la sección anterior.

En la tabla 3 se relaciona la velocidad de reacción de los experimentos realizados con fenton. Los ensayos con mejores velocidades de reacción, se presentaron para una concentración de 30 mg/L de FeCl_3 y 1%v/v de H_2O_2 y para 50 mg/L de FeCl_3 y 1%v/v de H_2O_2 .

Con base en los resultados de degradación analizados anteriormente, y las constantes de velocidad de la tabla 3; se observa que hubo una relación directa entre ambas variables; es decir: a mayor porcentaje de degradación del colorante fue mayor la constante de velocidad (la reacción fue más rápida), y por tanto, menor el tiempo de vida media (tiempo necesario para alcanzar una degradación del colorante del 50%).

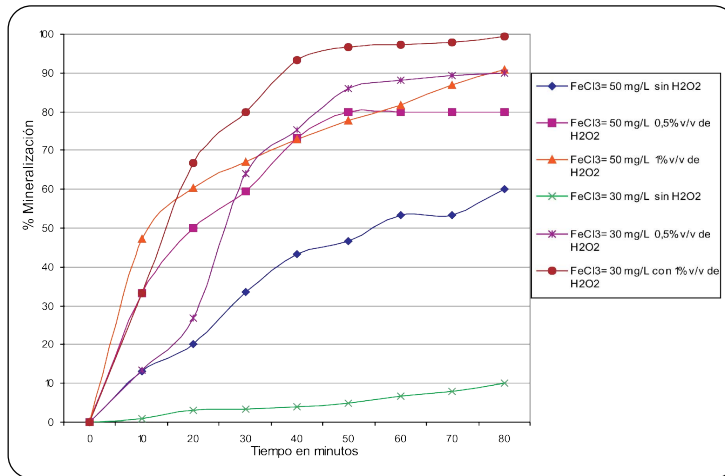
Análisis de varianza

Para evaluar el efecto que tenían las variables estudio sobre la variable respuesta degradación del colorante, se realizó el análisis de varianza teniendo en cuenta los ensayos con TiO_2 y los de fenton, utilizando la siguiente ecuación:

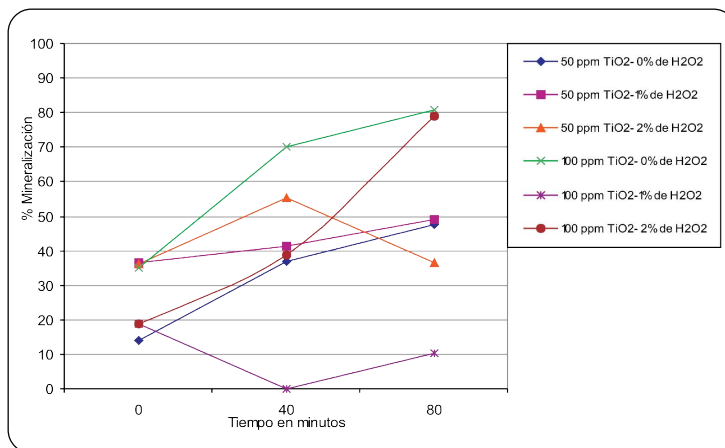
$$Y_{ijk} = \mu + \alpha_i + \beta_j + \gamma_k + (\alpha\beta)_{ij} + (\beta\gamma)_{jk} + \varepsilon_{ijk}$$

Donde:

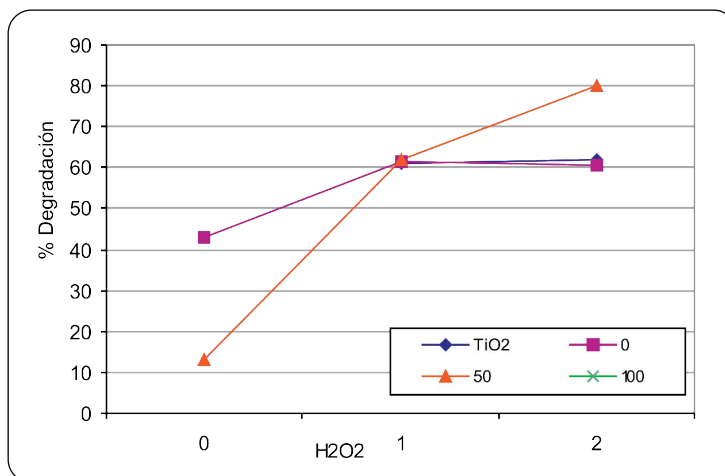
- μ es la media global del modelo
- α_i es el efecto del i-ésimo nivel del factor Medio.
- $i =$ Referido la Lámpara UV.
- β_j es el efecto del j-ésimo nivel del factor TiO_2 .
- $j =$ 0, 50 y 100.
- γ_k es el efecto del i-ésimo nivel del factor H_2O_2 .
- $k =$ 0, 1 y 2.
- $(\alpha\beta)_{ij}$ es el efecto de interacción entre los niveles de los factores Medio y $\text{TiO}_2 \forall i,j$
- $(\alpha\gamma)_{ik}$ es el efecto de interacción entre los niveles de los factores Medio y $\text{H}_2\text{O}_2 \forall i,k$
- $(\beta\gamma)_{jk}$ es el efecto de interacción entre los niveles de los factores TiO_2 y $\text{H}_2\text{O}_2 \forall j,k$
- ε_{ijk} es el efecto de atribuido al error aleatorio, que en este diseño es representado por el efecto de interacción entre los tres factores, que se supone no debe ser significativa y con esto permite la estimación de las varianzas $\forall i,j,k$
- Y_{ijk} es la medida del porcentaje de degradación observado en los respectivos niveles de los tres factores bajo estudio $\forall i,j,k$



Gráfica 3. Resultados comparativos de los diferentes ensayos con fenton utilizando lámpara UV



Gráfica 4. Mineralización para los diferentes ensayos con fenton con lámpara UV



Gráfica 5. Efecto de las interacciones entre el TiO_2 y H_2O_2

Tabla 2. Orden de reacción, constante de velocidad y tiempo de vida media para el rojo Recoltive en lámpara con TiO₂.

Código del Ensayo	Orden de la reacción	Constante de velocidad K, [h ⁻¹]	Correlación	Tiempo de vida media, t _{1/2} [h]
E 1	s-1	0,07	0,87	9,34
E 2	1	0,16	0,98	4,18
E 3	1	0,51	0,99	1,36
E 4	1	1,17	0,93	0,59
E 5	1	0,06	0,99	10,90
E 6	1	0,30	0,98	2,97
E 7	s-1	1,22	0,91	0,56
E 8	1	0,45	0,94	1,47
E 9	1	1,13	0,95	0,61

Tabla 3. Orden de reacción, constante de velocidad y tiempo de vida media para el rojo Recoltive en lámpara UV con fenton

Código del Ensayo	Orden de la reacción	Constante de velocidad K, [h ⁻¹]	Correlación	Tiempo de vida media t _{1/2} [h]
E 10	1	3,74	0,98	0,18
E 11	s-1	1,99	0,97	0,34
E 12	1	0,08	0,97	9,09
E 13	1	2,16	0,91	0,32
E 14	1	1,26	0,96	0,54
E 15	1	0,19	0,95	3,58

Tabla 4. Resultados del modelo de ANOVA para TiO₂

Fuente	Grados de libertad	Suma de cuadrados tipo III	Media cuadrática	F	Valor de p
Medio	1	6.632,29	6.632,29	73,58	0,0004
TiO ₂	2	54,79	27,36	0,30	0,7506
H ₂ O ₂	2	3.494,71	1.747,35	19,39	0,0044
Medio* TiO ₂	2	907,88	453,33	5,04	0,0634
TiO ₂ * H ₂ O ₂	3	1.423,00	474,33	5,26	0,0526

Modelo para TiO₂. Este modelo general de regresión lineal explica el 96,50% de la varianza de la degradación del colorante, siendo altamente significativo (F: 13,80, Grados de libertad: 10, p<0,005). En la tabla 4 se aprecia que ambas interacciones son mayores que el nivel de significancia del 5%. En cambio, sí alcanzaron la significancia estadística las relaciones tanto del medio como del H₂O₂.

En la gráfica 5 se muestra el análisis gráfico de las interacciones: se aprecia como la presencia de H₂O₂ (niveles de 1 y 2) hace que la degradación se favorezca. En cuanto a los niveles de TiO₂ que se adicionen, la mejor combinación de TiO₂ y H₂O₂ es 100 mg/L y 2%v/v respectivamente, y ésta se diferencia de todas las demás que tienen valores muy similares.

Modelo para fenton. Este modelo general de regresión lineal explica el 95,78% de la varianza de la degradación del colorante, aunque con una probabilidad no significativa (F: 5,04, Grados de libertad: 9, $p=0,176$). En la Tabla 5, se observa que sólo el efecto del H_2O_2 resulta ser significativo, lo que indica que el porcentaje de degradación depende únicamente del nivel de H_2O_2 utilizado en el proceso.

Discusión

En este estudio, los resultados mostraron que bajo las condiciones en que se hizo el experimento se puede utilizar cualquiera de los niveles de los factores fenton ($FeCl_3$) con lámpara de UV, es decir, lo que debe asegurarse es el nivel de H_2O_2 que fue el factor que resultó significativo para que se maximice el porcentaje de degradación, el cual debería ser 1%v/v de H_2O_2 .

En los ensayos donde no se usó H_2O , el TiO_2 presenta unos tiempos de vida media muy altos, lo que hace este proceso poco eficiente.

El orden de las reacciones para la degradación del rojo Recoltive con H_2O_2 , y en cada caso con dióxido de titanio o cloruro férrico fue de orden 1, indicando que la relación entre la concentración de colorante y el tiempo es logarítmica.

La utilización de procesos de oxidación avanzadas como la fotocatalisis con TiO_2 o fotofenton, produjeron diferentes resultados respecto a la reducción del porcentaje de degradación del colorante y mayores velocidades de reacción, siendo la reacción fotofenton la que produjo los mejores porcentajes y tiempos de reducción (E13 con 30 mg/L $FeCl_3$ y 1% v/v de H_2O_2).

El uso de compuestos que promueven una mayor formación de radicales $\bullet OH$ en disolución durante el tratamiento de las aguas varía con la mayor concentración de H_2O_2 y produce incrementos de la eficiencia de mas del 20%.

Tabla 5. Resultados del modelo de ANOVA para fenton

Fuente	Grados de libertad	Suma de cuadrados tipo III	Media cuadrática	F	Valor de p
Medio	1	20,00	20,00	0,08	0,8032
Fenton	1	43,72	43,72	0,18	0,7155
Medio*fenton	1	85,89	85,89	0,35	0,6159
H_2O_2	2	10.185,11	5.092,55	20,52	0,0465
Medio* H_2O_2	2	161,50	80,75	0,33	0,7545
Fenton* H_2O_2	2	771,80	385,90	1,55	0,3914

Referencias

- BUMPUS, Jhon A. et al. Remediation of water contaminated with an azo dye: an undergraduate laboratory experiment utilizing an inexpensive photocatalytic reactor. En: Journal of Chemistry Education. Vol. 76, No. 12 (dec. 1999); p.1680-1683.
- WRIGHT, H.B. y CAIRNS, W.L. Desinfección de agua por medio de Luz Ultravioleta. [on line]. En: SIMPOSIO REGIONAL SOBRE CALIDAD DEL AGUA : DESINFECCIÓN EFECTIVA (1998 : Lima). Simposio sobre calidad del agua : desinfección efectiva. Lima : CEPIS; OPS, 1998. [1 de febrero de 2005]. URL disponible en: <http://www.bvsde.paho.org/bvsacg/e/fulltext/simposio/ponen10.pdf>
- DOÑA RODRÍGUEZ, José Miguel y PÉREZ P., Jesús. Fotocatálisis y detoxificación solar.: Fundamentos y estado actual. Las Palmas de Gran Canaria, España : Universidad de las Palmas de Gran Canaria, 1999. p. 1.
- GARCÉS GIRALDO, Luis Fernando et al. Fotodegradación sensibilizada con TiO_2 del co-

- lorante rojo Recoltime utilizando lámpara de luz UV. En: Producción Más Limpia. No. Vol. 1, No. 1 (ene.-jun. 2006); p. 54-62.
5. QAMAR, M.; SAQUIB, M. and MUNEEER, M. Photocatalytic degradation of two selected dye derivatives, chromotrope 2B and amido black 10B, in aqueous suspensions of titanium dioxide. In: Dyes and Pigments. Vol. 65, No. 1 (apr. 2005); p.1-9.
 6. TELLO RENDÓN, Erick Danilo. Optimización de tecnologías fotocatalíticas de oxidación avanzada aplicadas al tratamiento de residuos líquidos de laboratorio. Las Palmas de Gran Canaria, 2001, 315p. Tesis doctoral. Universidad de Las Plams de Gran Canaria. Departamento de Química.
 7. HOYOS V., Olga E. y ALVAREZ, E. Propuesta para la prevención y reducción de contaminantes a las aguas residuales en una planta de teñido de hilos e hilazas. Medellín : SENE, Centro Nacional Textil, 1999.
 8. ROJAS, Ricardo. Sistemas de Tratamiento de Aguas Residuales. En . CURSO INTERNACIONAL "GESTIÓN INTEGRAL DE TRATAMIENTO DE AGUAS RESIDUALES" (2002 : Brasil). Curso Internacional. Brasil : Cepis, 2002. 19p.
 9. SAUPE, G.B. et al. Evaluation of a new porous titanium-niobium mixed oxide for photocatalytic water decontamination. En : Microchemical Journal. Vol. 81, No. 1 (aug. 2005); p. 156-162.
 10. HIDRITEC. Radiación ultravioleta. [online] Asturias : Hidritec, s.f. [1 de febrero de 2005]. URL disponible en: <http://www.hidritec.com/tec-ultravioleta.htm>
 11. ALONSO, F. Tomás. Catálisis heterogénea: Aplicaciones medioambientales. En: Investigación y ciencia. No. 259 (abr. 1998); p 44-45. Abril, 1998.
 12. QUERAL, M.A. y GIMÉNEZ, J. Fotocatálisis y tratamiento de aguas contaminadas. En: Tecnología del agua. No. 140 (jul. 1995); p. 29-35.
 13. GARCÉS GIRALDO, Luis Fernando et al. Degradación de aguas residuales de la industria textil por medio de fotocatálisis. En: Revista Lasallista de Investigación. Vol. 2, No. 1. (ene.-jun. 2005); p. 15-18.