

Fotodegradación sensibilizada con TiO₂ del colorante rojo recoltive utilizando lámpara de luz UV

Luis Fernando Garcés Giraldo¹ / Marta Lucía Hernández Ángel² / Gustavo Antonio Peñuela Mesa³ / Alejandra Rodríguez Restrepo⁴ / Julián Andrés Salazar Palacio⁴

Photodegradation sensibilized with TiO₂ from recoltive red dye, by the use of an UV light lamp

RESUMEN

Introducción. En la industria textil se generan grandes cantidades de aguas residuales provenientes de los procesos industriales que son de difícil tratamiento en el mundo entero. En la actualidad se vienen realizando investigaciones aplicando procesos de oxidación avanzada, entre los cuales se encuentra la fotocatálisis homogénea y heterogénea. Se entiende como fotocatálisis el proceso que utiliza la luz ultravioleta y un material sólido inorgánico semiconductor para promover una transformación química.

Objetivo. Evaluar la fotodegradación sensibilizada con dióxido de titanio para el colorante rojo recoltive, utilizando lámpara de luz ultravioleta.

Materiales y métodos. Se realizaron ensayos con concentraciones de 100 mgL^{-1} del colorante rojo recoltive usado en la industria textil, que fue sometido a procesos de fotocatálisis con lámpara ultravioleta usando como catalizador TiO_2 y como agente oxidante H_2O_2 , para identificar las condiciones donde este proceso de tratamiento es mas efectivo. Los ensayos fueron realizados por triplicado y se hizo control de pH. Los parámetros que se midieron fueron el porcentaje de degradación del colorante y la mineralización, buscando que las sustancias producidas sean menos contaminantes. A los datos obtenidos en la experimentación se les aplicó un diseño experimental factorial de dos niveles, con interacción entre el fotocatalizador y el agente oxidante.

Correspondencia: Luis Fernando Garcés Giraldo. e-mail: lugarces@lasallista.edu.co

Fecha de recibo: 16/01/2006; fecha de aprobación: 07/04/2006

¹ Ingeniero Sanitario, magíster en Ingeniería Ambiental, especialista en Cuencas Hidrográficas, y especialista en Ingeniería Ambiental. Decano de la Facultad de Ingenierías, Corporación Universitaria Lasallista. Director del Grupo de Investigación Aplicada en Medio Ambiente GAMA/ ² Ingeniera Química, Especialista en Ingeniería Ambiental, Magíster en Ingeniería Ambiental. Docente Facultad de Ingeniería Corporación Universitaria Lasallista/ ³ Químico. Doctor en Química Ambiental. Director del Grupo de Diagnóstico y Control de la Contaminación, Universidad de Antioquia/ ⁴Estudiante de Ingeniería Ambiental.

Resultados. Los ensayos con mayor porcentaje de degradación y mejor velocidad de reacción son para el dióxido de titanio con peróxido de hidrogeno bajo las siguientes concentraciones: $100 \text{ mgL}^{-1} \text{TiO}_2$ y 2%v/v de H_2O_2 ; para una degradación del 96% y $0 \text{ mgL}^{-1} \text{TiO}_2$ y 2%v/v de H_2O_2 para una degradación final del 93%.

Conclusiones. El efecto al aumentar la concentración del dióxido de titanio es incrementar la degradación del colorante rojo recoltive, lo que ratifica que el aumento del TiO₂ 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.

Palabras clave: Fotocatálisis. Fotodegradación. Peróxido de hidrógeno. Dióxido de titanio. Lámpara de luz ultravioleta. Degradación de colorantes. Mineralización.

ABSTRACT

Introduction. In textile industry there is a big production of waste water coming from all processes and it is difficult to be treated worldwide. Currently, research works are being made, applying advanced oxidation processes among which we have homogeneous and heterogeneous photo catalysis. This term is understood as the process that uses ultra violet light and an inorganic and semi conductive solid material, to provoke a chemical transformation.

Objective. To evaluate the photo degradation sensitized with titanium dioxide for the recoltive red dye, by using an ultra violet light lamp.

Materials and Methods. Several rehearsals were made with a 100 mgL⁻¹ concentrations of the recoltive red dye used in the textile industry. It was also put under photo catalysis processes with an ultra violet lamp. Using ${\rm TiO_2}$ as a catalyst and ${\rm H_2O_2}$ as an oxidant, we aim to identify the conditions under which this process is most effective. The rehearsals were made three times each, always with a joint pH control. The parameters measured were the dye degradation percentage and the mineralization, keeping in mind that the substances produced must be those less polluting. A two-level experimental factorial design was applied to the data obtained, with interaction between the photo catalyst and the oxidant agent.

Results. The rehearsals with a higher degradation percentage and a faster reaction are for the titanium dioxide with hydrogen peroxide under the following concentrations: $100 \text{ mgL}^{-1} \text{ TiO}_2$ and $2\% \text{ of H}_2\text{O}_2$ for a 96% degradation and 0 of TiO₂ and 2% v/v of H₂O₂ for a final degradation of 93%.

Conclusions. The effect, when the titanium dioxide concentration is increased, is a higher degradation of the recoltive red dye. This ratifies the fact that the increase of the ${\rm TiO}_2$ allows that more active points exist to generate hydroxyl radicals and, therefore, a higher possibility of augmenting the degradation and mineralization percentages.

Key words: Photocatalysis. Photodegradation. Hidrogen peroxide. Titanium dioxide. UV lamp. Dye degradation. Mineralization

INTRODUCCIÓN

Para eliminar parte de la contaminación de las aguas con colorantes en la industria textil se han utilizado hasta la fecha diferentes tecnologías de tratamiento terciario, como son la nanofiltración, la microfiltración, la electrocoagulación, los



procesos avanzados H₂O₂/UV y la fotocatálisis heterogénea y homogénea, así como tratamientos combinados de fotocatálisis y oxidación electrolítica. En muchos de los casos la aplicación de algunas de estas metodologías ha disminuido la concentración de los colorantes en los efluentes tratados.^{1,2}

La fotocatálisis es un proceso catalítico promovido por energía de determinada longitud de onda, capaz de excitar a un catalizador (semiconductor) al grado de hacer que se comporte como un material conductor en cuya superficie se desarrollarán reacciones de óxido-reducción. Éstas generan radicales libres muy reactivos, mismos que atacarán a las especies a su alrededor rompiendo los enlaces moleculares y oxidándolas o reduciéndolas hasta convertirlas en especies menos complejas. Esta reducción en la complejidad molecular generalmente se traduce en una reducción del grado de contaminación o peligrosidad de la especie que se esté tratando.³⁻⁵

Existen varios factores que pueden ser favorables o desfavorables para la eficiencia del método respecto a la degradación de la materia orgánica, a saber:

- **El pH de la solución:** determina la carga de la superficie del semiconductor y la capacidad del sistema de formar radicales del substrato, para ser transformado.^{6-9.}
- La adsorción: puede tener una particular importancia ya que las reacciones de fotocatálisis pueden realizarse en la interfase solución-superficie del conductor, o bien ser promotores de que el sustrato se descomponga en distintas especies que hacen que la reacción de degradación se produzca en la solución.^{8-10.}
- La cinética de la reacción: depende de la concentración del substrato a degradar y de que la energía que llegue a la solución (fotones de luz UV) sea suficiente para provocar la generación del par electrón-hueco.^{3,4,8}
- La temperatura: cuando se incrementa puede disminuir la solubilidad del O₂ disuelto. Por lo tanto disminuye la disposición de éste en la reacción. Puede suponerse que cuando la temperatura aumenta, la cinética de la reacción mejora al provocar un aumento del choque de las partículas del sustrato y del semiconductor. ^{3,5,11,12}

La fotocatálisis heterogénea con TiO₂ se basa en factores como: 6,7,9,13

- · La activación de la superficie de un semiconductor.
- · La generación del par electrón/hueco.
- La producción del radical hidroxilo.
- La energía incidente en el sistema (UV) que active la reacción.

El mecanismo que usa la lámpara ultravioleta es sencillo: dentro de la lámpara, que es un tubo hecho de cuarzo o sílice, un arco eléctrico golpea una mezcla de vapor

de mercurio y argón que hay en el interior. Cuando la corriente eléctrica golpea la mezcla el argón no participa, ya que su función es sólo ayudar a encender la lámpara, extender la vida del electrodo y reducir las pérdidas. Pero las moléculas del mercurio se excitan y cuando los electrones de las órbitas externas descienden a órbitas de menor nivel energético, emiten la energía sobrante en forma de radiación ultravioleta. 14,15

Entre las principales ventajas del uso de la lámpara UV se enumeran las siguientes 9,10,16:

- El bajo costo de inversión inicial, así como también reducción de gastos de operación cuando se compara con tecnologías similares.
- Proceso de tratamiento inmediato, ninguna necesidad de tanques de retención.
- Ningún cambio en el olor, pH o conductividad.
- La operación automática sin mediciones o atención especial.
- La simplicidad y facilidad de mantenimiento, período de limpieza y reemplazo anual de lámpara, sin partes móviles.
- Ninguna manipulación de químicos tóxicos, ninguna necesidad de requerimientos especializados de almacenaje.
- La instalación fácil, dos conexiones de agua y una conexión de energía.
- Es compatible con cualquier proceso de tratamiento de agua, por ejemplo: ósmosis inversa, destilación, intercambio iónico, etc.

MATERIALESY MÉTODOS

Los ensayos realizados se hicieron con el colorante rojo recoltive, irradiado en la lámpara de luz UV con dióxido de titanio y peroxido de hidrógeno. Los ensayos realizados se presentan en la tabla 1.

El equipo usado consistió en una cubeta de vidrio de longitudes 41 cm \times 25,5 cm \times 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⁻¹, como se muestra en la foto 1.

Se optimizaron las concentraciones de dióxido de titanio y peróxido de hidrogeno, variando las concentraciones como se observa en el diseño de los experimentos (Tabla I). Se resalta que la concentración del colorante al inicio para los diferentes ensayos fue de 100 mgL⁻¹.



Foto I. Montaje para ensayos con lámpara ultravioleta

Tabla I. Ensayos para la experimentación

Experimento	Conc. de colorante (mg/L ⁻¹)	Conc. de TiO ₂ (mg/L)	Conc. de H ₂ O ₂ (%v/v)
EI	100,0	0,0	0,0
E2	100,0	50,0	0,0
E3	100,0	50,0	1,0
E4	100,0	50,0	2,0
E5	100,0	100,0	0,0
E6	100,0	100,0	1,0
E7	100,0	100,0	2,0
E8	100,0	0,0	1,0
E9	100,0	0,0	2,0

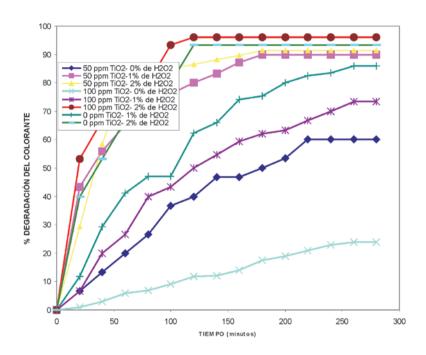
En cada ensayo, que fue realizado por triplicado, se midieron la degradación del colorante y la mineralización (COT). Con esta información se determinaron posteriormente el orden de la reacción, la velocidad de reacción y el tiempo de vida media.

RESULTADOS

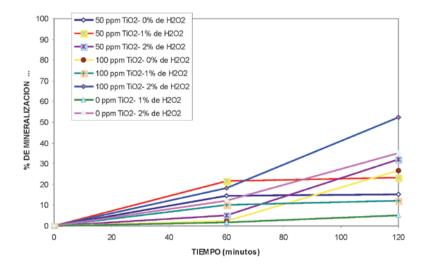
En la gráfica I, al comparar los ensayos con las mejores degradaciones para las concentraciones de 0, 50 y 100 mgL-1 de dióxido de titanio y las concentraciones de 0, I y 2 % v/v de peróxido de hidrógeno, se comprueba que el efecto al aumentar la concentración del dióxido de titanio es incrementar la degradación del colorante rojo recoltive, lo que ratifica que el aumento del ${\rm TiO_2}$ 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. 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.

Partiendo de la Gráfica 2 se concluye que la mejor combinación para tratar un agua de la industria textil con las condiciones experimentales con lámpara de luz UV, es 100 mgL^{-1} de TiO_2 y 2% v/v de H_2O_2 .

Gráfica I. Comparación del Porcentaje de degradación del colorante para las diferentes concentraciones de TiO₂ y H₂O₂, con lámpara UV.



Gráfica 2. Porcentaje de mineralización para los diferentes ensayos con TiO₂, con lámpara UV.





De esta misma gráfica se resalta que los tres ensayos que presentan mayor degradación son los correspondientes a las concentraciones del 2% v/v de peróxido de hidrógeno, y varía para las concentraciones de mayor a menor para el dióxido de titanio.

Los resultados del análisis de la mineralización para cada ensayo se presentan en la gráfica 2. Se observa que el ensayo donde se obtuvo mayor degradación fue el mismo para el cual se obtuvo mayor porcentaje de mineralización (aproximadamente el 50%), aunque no se obtuvo una mineralización total.

Los resultados obtenidos para el orden de la reacción, la velocidad de reacción y el tiempo de vida media para los ensayos con lámpara UV, se presentan en la tabla 2.

El orden de las reacciones fue I, indicando que se ajustaban a una línea recta. De la tabla anterior se deduce que a mayor cantidad de peróxido de hidrógeno y de dióxido de titanio, mayor es la velocidad de reacción.

La reacción que presentó un tiempo de vida media menor fue aquella donde se combinaron 100 mgL⁻¹ de dióxido de titanio y 2% v/v de peróxido de hidrógeno, que fue la reacción más rápida con un tiempo de vida media de 0,56 horas (33 minutos), como se había establecido en los análisis de la degradación y mineralización realizados antes.

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

Código del Ensayo	Orden de la reacción	Constante de velocidad K, [h-I]	Correlación	Tiempo de vida media, t l/2 [h]
ΕI	s-I	0,074	0,8738	9,34
E 2	I	0,16	0,9848	4,179
E 3	I	0,51	0,9912	1,355
E 4	I	1,170	0,9304	0,59
E 5	I	0,063	0,9919	10,90
E 6	I	0,303	0,9880	2,97
E 7	s-l	1,224	0,9056	0,56
E 8	I	0,469	0,9452	1,47
E 9	I	1,128	0,9464	0,61

La velocidad de degradación depende de varios factores. Uno de ellos es que el agente oxidante esté adsorbido sobre la superficie del ${\rm TiO_2}$, cuando éste sea fotoactivado. La adsorción del ${\rm H_2O_2}$ se facilita porque está disuelto en el agua. ¹⁷⁻¹⁹

Analizando los resultados del porcentaje de degradación y las constantes de velocidad en cada uno de los ensayos realizados, se observa que hubo una concor-

dancia directa entre el porcentaje de degradación y la velocidad de la reacción en cada ensayo, es decir, a mayor porcentaje de degradación del colorante fue mayor la constante de velocidad (la reacción fue más rápida) y menor el tiempo de vida media (tiempo necesario para alcanzar una degradación del colorante del 50%).

DISCUSIÓN

Los ensayos con mayor porcentaje de degradación y mejor velocidad de reacción son para el dióxido de titanio con peróxido de hidrogeno en lámpara de luz ultravioleta E7 (100 mgL-1 TiO₂ y 2%v/v de H₂O₂), con degradación de 96%.

Las velocidades de la reacción con dióxido de titanio y peróxido de hidrógeno en lámpara de luz ultravioleta muestran que el ensayo E7 presenta mayor constante de velocidad de reacción, indicando que es más rápida. El tiempo de vida media es de 0,56 horas.

En los ensayos donde no se usó peróxido de hidrogeno el dióxido de titanio presenta unos tiempos de vida media muy altos, lo que hace que este proceso sea poco eficiente.

REFERENCIAS

- I VALLADARES, Julio. Fotocalizadores y energía solar en la detoxificación de aguas contaminadas: Aplicaciones potenciales. Monterrey, México: Centro de calidad ambiental. Universidad Tecnológica de Monterrey, 1998. 6p.
- 2 LI, X.Z. and ZHAO, Y.G. Advanced treatment of dyeing wastewater for reuse. In: Water Science and Technology. Vol. 39, No. 10-11. (1999); p.249-255. 1999.
- 3 UYGUNER, Ceyda Senem and BEKBOLET, Miray. Evaluation of humic acid photocatalytic degradation by UV–vis and fluorescence spectroscopy. In: Catalysis Today. Vol. 101, No. 3-4 (2005); p.1-8.
- 4 NI, Meng et al. A review and recent developments in photocatalytic water-splitting using TiO2 for hydrogen production. In: Renewable and sustainable Energy Reviews. Vol. 20, No. 40.31 (mar. 2005); p. 1–26.
- MANSILLA, H. et al. Tratamiento de residuos líquidos de la industria de celulosa y textil.
 En: CYTED VII-G. Eliminación de contaminantes por fotocatálisis heterogénea. La Plata, Argentina: CYTED VII-G, 2001. p. 60-84.
- GARCÉS GIRALDO, Luís Fernando. Fotocatálisis con TiO2 de los colorantes azul de metileno y naranja reactivo 84 utilizando colector solar. Medellín, 2003, 220p. Tesis (Magister en Ingenieria Ambiental). Universidad de Antioquia. Ingeniería Ambiental.
- 7. TELLO RENDON, Erick Danilo. Optimización de tecnologías fotocataliticas de oxidación avanzada aplicadas al tratamiento de residuos líquidos de laboratorio. Las Palmas de Gran Canaria, 2000, 333p. Tesis doctoral. Universidad de las Palmas de Gran Canaria.



- 8. GALINDO, Catherine; BARD, Allen J. And KISPERT, Lowell D. Photodegradation of the aminoazobenzene acid orange 52 by three advanced oxidation processes: UV/H₂O₂, UV/TiO₂, and VIS/TiO₂. Comparative mechanistic anda kinetic investigations. In: Journal of Photochemistry and Photobiology. Vol. 130, No. I. (jan. 2000); p: 35-47.
- 9. COMISIÓN EUROPEA. Biodegradación de los efluentes de las industrias textiles. España: La Comisión, 1999. [citado el 2 de febrero de 2005]. URL disponible en: http://www.aitex.es/frames/proyectos_IDI/europeos/life/DescTecMed.htm
- 10. POZZO, R.L. et al. Radiation extinction of slurried TiO2 as a function of mechanical action and ionic composition of the suspending media: a key factor in the photocatalytic efficiency. In: Applied Catalysis B: Environmental. Vol. 38, No. 1 (jul. 2002); p: 61-69.
- 11. GRZECHULSKA, J. and WALDEMAR, A. Photocatalytic decomposition of azo-dye acid black I in water over modified titanium dioxide. In: Applied Catalysis B: Environmental. Vol. 36, No. I (feb. 2002); p: 45-51.
- 12. KOS, Lech; PERKOWSKI, Jan y LEDAKOWICZ, Stanislaw. Application of ozone, Hydrogen peroxide and uv-radiation in textile Wastewater treatment. In: WORLD WATER CONGRESS OF THE INTERNATIONAL WATER ASSOCIATION. (1: 2000 Paris). 1st World Water Congress of the International Water Association. Paris, France: The Congress, 2000. p.4.
- 13. STOCK, N.L. et al. Combinative sonolysis and photocatalysis for textile dye degradation. In: Environmental Science and Technology. Vol. 34, No. 9 (2000); p. 1747-1750.
- 14. Gulyas, H. et al. Experiences with solar application of photocatalytic oxidation for dye removal from a model textile industry wastewater. En: WATER POLUTION. (6: 2001: Southampton). Water polution VI. Modelling, Mearuring and Prediction. Southampton: Hrsg; Brebbia; WIT Press, 2001. p. 153-165.
- INCE., N.H. and TEZCANLI, G. Treatability of textile dye-bath effluents by advanced oxidation: preparation for reuse. In: Water Science and Technoloy. Vol. 10, No. 1. (1999); p.183-190.
- TAEC. Fotocatálisis y Tecnologías Avanzadas de Oxidación (TAO's). s.p.i. [citado el 1 de febrero de 2005]. URL disponible en: http://members.fortunecity.com/taec/www.sachtleben.de
- BUMPUS, Jhon et al. Remediation of water contaminated with an azo dye: an undergraduate laboratory experiment utilizing an inexpensive photocatalytic reactor. In Journal of Chemistry Education. Vol. 76, No. 12 (dec. 1999); p.1680-1683.
- 18. FRANCO CASTRILLÓN, Alexander y ORTÍZ, Natalia Andrea. Manejo y Tratamiento de los Residuos Líquidos de la Facultad de Ingeniería. Medellín, 2000, 226p. Tesis (Ingeniero Químico). Universidad de Antioquia. Departamento de Ingeniería Química.
- 19. PEÑUELA MESA, Gustavo Antonio. Fotólisis y fotodegradación sensibilizada con Fe³+ y TiO₂ de pesticidas en aguas naturales. Barcelona, 1998, 149p. Tesis doctoral (Química Analítica del Medio Ambiente y de la Polución). Universidad de Barcelona. Departamento de Química analítica.