

TRATAMIENTO DE AGUAS CONTAMINADAS CON COLORANTE AZOICO MEDIANTE FOTOCATALISIS HETEROGENA CON TiO₂ EN REACTOR SOLAR EN CASCADA

J. H. Zizzias¹, D. Posetto², M. Pontin¹, J. Natera², J. I. Zizzias¹, F. Venier¹, C. Ceballos¹, J. Franco³, W. Massad²

¹Facultad de Ingeniería.

²Facultad de Ciencias Exactas, Físico-Químicas y Naturales.

Universidad Nacional de Río Cuarto, Ruta Nac. N° 36 Km. 601

5800 Río cuarto Tel. 0358-4676490-e-mail jzizzias@ing.unrc.edu.ar

³INENCO (UNSa – CONICET), Av. Bolivia 5150, Salta, Tel.: 54 87 4255424

Email: francojudita@yahoo.com.ar

Recibido 17/08/18, aceptado 27/09/18

RESUMEN: El propósito de este trabajo es presentar los primeros resultados obtenidos en el estudio sobre tratamiento de aguas contaminadas con el azo-colorante naranja de metilo mediante fotocátalisis heterogénea con TiO₂ utilizando un reactor solar en cascada. Se realizaron estudios previos en laboratorio para conocer la concentración óptima del catalizador. Luego se realizaron experiencias, en marzo y agosto, que consistieron en 3 ensayos: el primero con el agua solo contaminada con colorante, en el segundo se agregó TiO₂ en suspensión y en el tercero se pintaron los vidrios con TiO₂, todos realizados bajo radiación solar. En el primero no se observa degradación del colorante, lo que si ocurre en el segundo donde se logra una degradación del 15% en 140 minutos de exposición. Con el TiO₂ soportado la degradación fue del 50%. Los resultados obtenidos presentan al tratamiento como factible, aunque requiere de mayores estudios para su implementación a escala mayor.

Palabras clave: reactor solar, fotocátalisis heterogénea, naranja de metilo, dióxido de titanio.

INTRODUCCIÓN

La creciente industrialización de la sociedad hace que cada día cobren mayor importancia los residuos generados en los distintos procesos industriales y su tratamiento. Constituye un ejemplo la utilización de tintes textiles cada vez más resistentes, Los tintes y pigmentos son, por definición, materiales altamente visibles. Por consiguiente, incluso pequeñas emisiones al medio ambiente pueden provocar la aparición de color, por ejemplo, en aguas libres, lo que atrae la atención de las autoridades y de la población en general. La fuente principal de emisiones de colorantes al medio ambiente se asocia con la incorporación incompleta de los tintes sobre las fibras textiles a partir de un proceso de tinción acuosa, lo cual genera la necesidad de reducir la cantidad de tinte residual en los efluentes textiles. Más allá de la “contaminación visual” se manifiesta una cierta preocupación sobre el potencial de impactos negativos en la salud de ciertos tintes azoicos ya que se centran en la posibilidad de que el metabolismo de los tintes dé lugar a aminas aromáticas cancerígenas que son utilizadas en la síntesis de los colorantes azoicos. La degradación de los tintes pertenecientes al grupo azo cobra especial importancia, pues estos representan el 70% de la producción mundial de tintes y son los más perjudiciales ambientalmente, ya que pueden dar lugar a aminas de carácter cancerígeno. Tradicionalmente se han aplicado diversas tecnologías basadas en tratamientos físico-químicos para la eliminación de color de los efluentes textiles (Joshi et al., 2004).

En los últimos años los Procesos de Oxidación Avanzada (POA) han mostrado resultados prometedores logrando la reducción de la carga orgánica contaminante a niveles insignificantes

(Cheng et al., 2016). Los POA se caracterizan por la generación de radicales hidroxilos ($\text{HO}\bullet$) los cuales son oxidantes no selectivos ($E^\circ = 2,8\text{V}$) que se utilizan para degradar compuestos orgánicos tóxicos presentes en un determinado medio prácticamente hasta su mineralización completa a CO_2 y H_2O . Dentro de los POA se encuentra la fotocatalisis heterogénea. Esta ha experimentado una creciente atención en los últimos años como una alternativa interesante a las tecnologías convencionalmente empleadas para el tratamiento de aguas contaminadas. La gran variedad de contaminantes que pueden ser eliminados mediante este tipo de tratamientos y la posibilidad de utilizar radiación solar hacen de la fotocatalisis heterogénea una técnica de gran potencial para un futuro sostenible.

El proceso fotocatalítico se basa en la irradiación de suspensiones de óxidos semiconductores, generalmente dióxido de titanio, en presencia de las especies contaminantes que se quiere degradar. El TiO_2 es el semiconductor más usado en fotocatalisis, debido a que es química y biológicamente inerte, no es tóxico, es estable a la corrosión fotoquímica y química, es abundante y relativamente barato.

La irradiación de TiO_2 con luz ultravioleta de longitud de onda entre los 320 y 390 nm origina como resultado la degradación del indicador naranja de metilo, como se muestra en el esquema de la figura 1. Esto se explica porque, el dióxido de titanio TiO_2 tiene una brecha de banda de 3,2 eV, de esta manera el catalizador (TiO_2) es foto-excitado al tener contacto con la iluminación UV ($\lambda \leq 380$ nm) lo que produce la formación de pares electrón-hueco como se presenta en la ecuación 1:

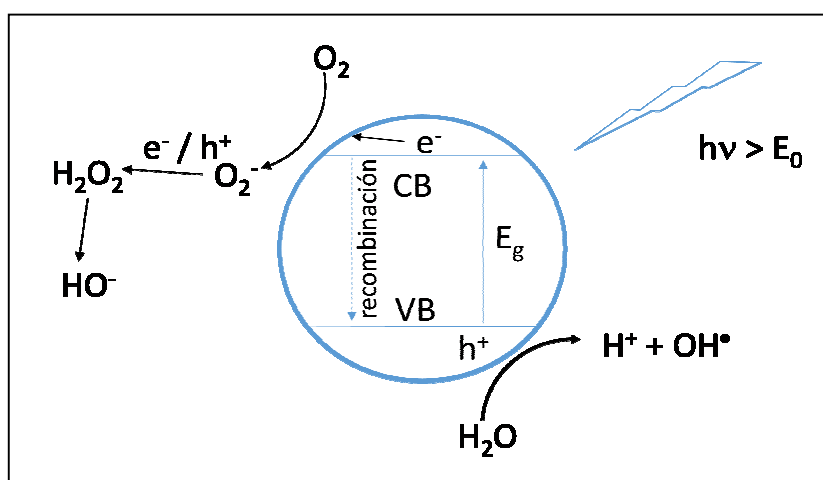


Figura 1: Proceso de fotocatalisis producido por el TiO_2

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 (Chang et al., 2000).

El objetivo del proceso fotocatalítico es provocar la oxidación del contaminante, esto se puede producir por la reacción de los huecos con los Q adsorbidos, o bien por las especies reactivas de oxígeno (ROS) que se generan por la reacción de los huecos con el agua para formar el radical $\bullet\text{OH}$ el cual es un oxidante fuerte (potencial redox estándar de 2,8 V). Otra posible vía de formación de las ROS es a partir de e^- , ya que estos por reacción con el O_2 pueden generar el anión superóxido ($\text{O}_2^{\bullet-}$) y, por dismutación de este, peróxido de hidrógeno (H_2O_2) (Marín et al., 2007).

La radiación UV requerida para los procesos fotocatalíticos puede provenir de una fuente artificial o del sol. La fuente artificial de radiación UV representa una gran parte de los costos operativos, tanto de capital como de mantenimiento de un sistema de reacción fotocatalítica debido al consumo eléctrico por su uso y la sustitución periódica de las lámparas UV. El aprovechamiento del sol, significaría,

además del ahorro económico que supone esta energía, una disminución del impacto ambiental, todo lo cual hace que el proceso fotocatalítico desde el punto de vista del desarrollo sustentable sea muy atractivo. Debido a esto el desarrollo de reactores fotocatalíticos con energía solar ha cobrado mucho interés.

Son muchos los diseños de reactores que han sido o están siendo estudiados (Malato et al., 2009). Una clasificación simplificada los divide en reactores con concentración o sin concentración. Entre las ventajas más importantes que tienen estos últimos esta su costo de fabricación y mantenimiento. Esto último hizo que, pensando en un posible desarrollo a nivel industrial de los mismos, comenzaron a ser estudiados en el laboratorio del Grupo de Energía Solar, junto con el grupo de Fotoquímica de la Facultad de Ciencias Exactas, Físico-Química y Naturales ambos de la UNRC y el instituto INENCO de la UNSa.

Entre los reactores solares sin concentración, los reactores planos son los de más simple construcción y han sido ensayados para el tratamiento de aguas contaminadas con distintas sustancias como colorantes, efluentes industriales, etc., (Zayani et al., 2009; Saran et al., 2016). Las principales desventajas que presentan tienen que ver con la imposibilidad del tratamiento de aguas con presencia de sustancias volátiles contaminantes ya que no tienen cobertura, además poseen una baja eficiencia debido a que el flujo es generalmente laminar lo que provoca un escaso contacto del mismo con el catalizador. Para mejorar esto último se ha propuesto reemplazar el plano inclinado por escalones, formando pequeñas cascadas. Esto hace que el flujo se vuelva turbulento con lo cual se consigue una mejora sustancial en el contacto del líquido y el catalizador, ya sea que este esté en suspensión o soportado sobre la superficie. (Chan et al., 2003)

MATERIALES Y METODOS

Reactor solar

Para el desarrollo de esta investigación se construyó un reactor en cascada con 3 escalones. Este consiste en una estructura de hierro con escalones de vidrio. Los vidrios tienen una inclinación de 8° respecto a la horizontal. El sistema se completa con 2 depósitos, uno que vuelca en forma uniforme el líquido sobre el escalón superior y otro que recoge el líquido que cae del escalón inferior. Conecta ambos depósitos una bomba que permite la recirculación del fluido. Esto se muestra en los esquemas de la figura 2

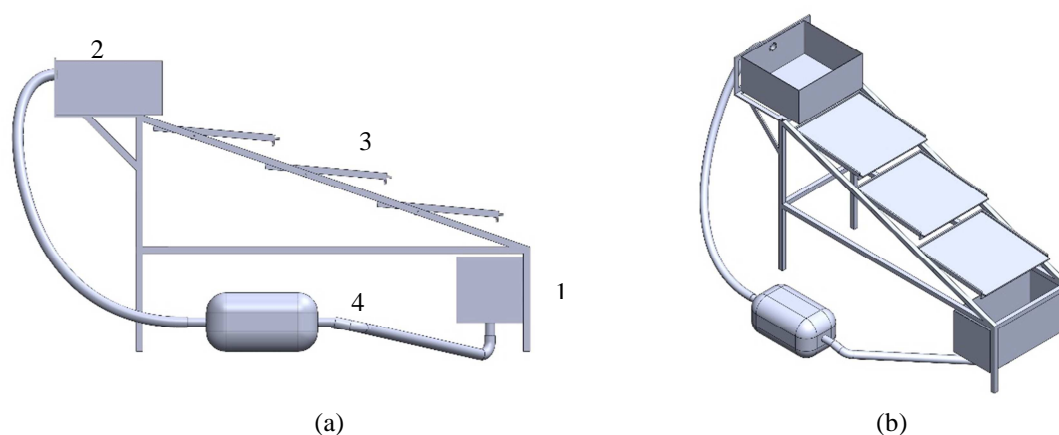


Figura 2: En la figura (a) se muestra un esquema del reactor. Se observa en 1 el depósito inferior, en 2, el depósito superior, en 3 los escalones de vidrio y en 4 la bomba que permite la recirculación del vidrio. En la figura (b) se observa el reactor en una vista isométrica.

Catalizador

Para seleccionar el catalizador a utilizar se realizaron dos series de experiencias en el laboratorio. La primera para seleccionar el tipo de TiO_2 que mejor eficiencia presentaba. Se probaron 3 tipos: TiO_2 anatasa, TiO_2 rutilo y el que se conoce comercialmente como Degussa P25 que contiene aproximadamente un 80% de anatasa y 20% de rutilo. Este contiene un área superficial específica de

$50 \pm 15 \text{ mg}^{-1}$ y un diámetro medio de partícula de 21 nm (Ohno T. et al., 2001; Komagushi K., et al., 2006).

Como se observa en la figura 3, el que mejor resultado dio es el Degussa P25, que finalmente fue el utilizado.

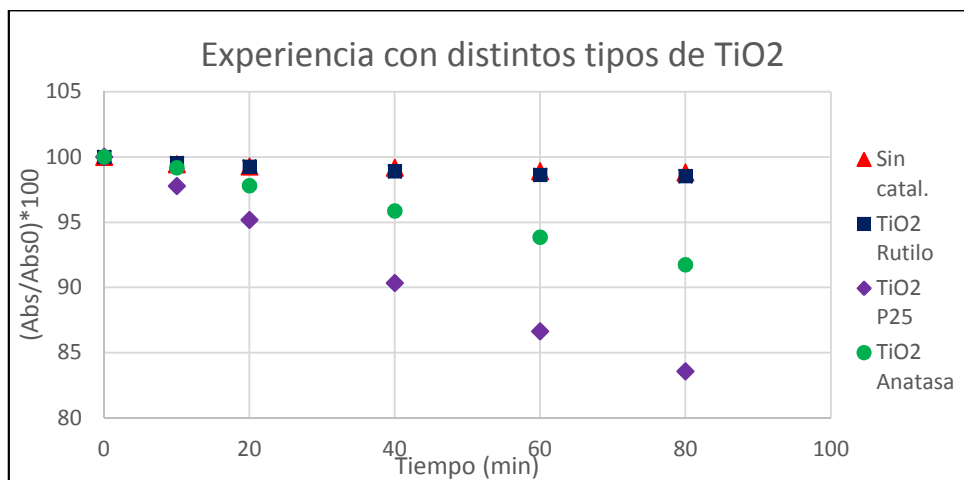


Figura 3: Se observa en esta la degradación del NM con distintos tipos de TiO₂.

La segunda serie de experiencias tuvo que ver con evaluar la eficiencia del catalizador puesto en suspensión en el líquido o soportado por vidrio. En ambas experiencias se utilizó una celda de cuarzo de 3 cm³ bajo la luz de una lámpara halógena de 150 W. La celda se colocó a una distancia tal que recibía una radiación equivalente de 1000 W/m². En suspensión se utilizó una concentración de TiO₂ de 100 mg/dm³. En el caso del TiO₂ soportado, se utilizó un vidrio como soporte. Los resultados se muestran en la figura 4.

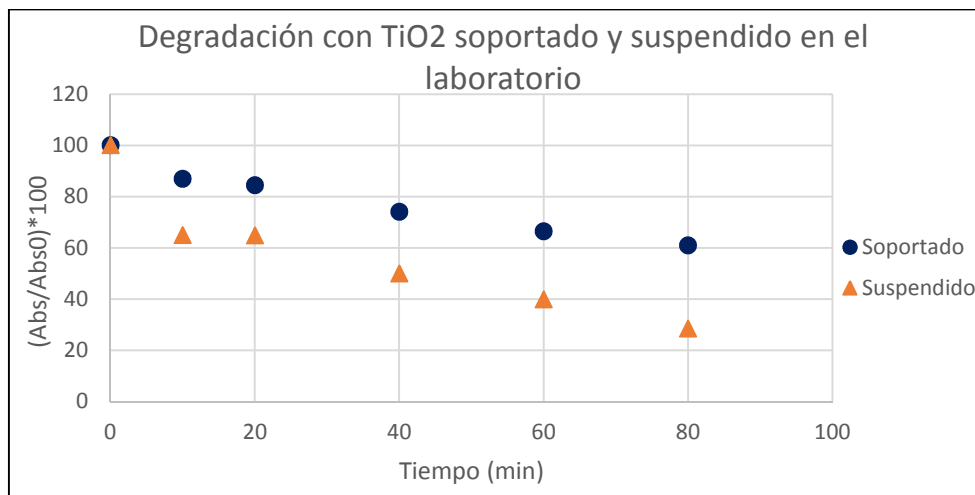


Figura 4: Se muestra en esta la degradación en laboratorio con TiO₂ suspendido y soportado en vidrio.

Con el objetivo de obtener una concentración óptima de TiO₂ se realizaron además experimentos previos que consistieron en evaluar la degradación del naranja de metilo (NM) con distintas concentraciones de TiO₂. Para esto se utilizó como reactor vasos de precipitado expuestos a la radiación solar durante 80 minutos, luego el TiO₂ fue separado por centrifugación y la concentración del NM se determinó por espectroscopia UV-Vis del sobrenadante.

La espectrofotometría UV-VIS es una técnica analítica que permite determinar la concentración de un compuesto en solución. Se basa en el hecho que las moléculas absorben las radiaciones electromagnéticas y a su vez que la cantidad de luz absorbida, depende de la concentración. La disminución en la concentración del compuesto significa la degradación del mismo en la solución. Para hacer este tipo de medidas, se emplea un espectrofotómetro en el que se puede seleccionar la longitud de onda de la luz, que atravesará la solución, y medir la cantidad absorbida por la misma.

Los resultados de estas experiencias se muestran en la figura 5. La longitud de onda a la que se midió el sobrenadante fue de 465 nm.

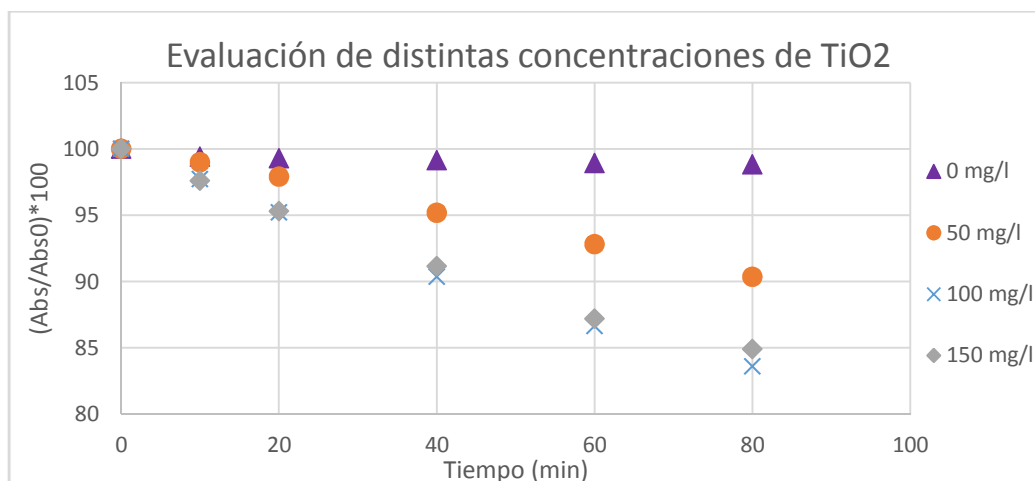


Figura 5: Degradación de naranja de metilo con distintas concentraciones de TiO_2

Se observa en la gráfica que la mayor eficiencia en la degradación se produce con una concentración de TiO_2 de 100 mg/dm^3 , por lo que se optó por esta concentración para las experiencias programadas.

TiO₂ soportado

En este caso se hace una preparación de 250 mg de TiO_2 en 1 cm^3 de alcohol etílico. Esta solución se depositó sobre el vidrio con el uso de una espátula metálica. Luego se introdujeron los vidrios en una mufla a $500\text{ }^\circ\text{C}$ durante 30 min. La masa de TiO_2 depositada sobre los 3 vidrios que forman los escalones fue de un 1 mg.

Colorante

Como colorante se utilizó el naranja de metilo. Este es un colorante azoderivado, con cambio de color de rojo a naranja-amarillo entre pH 3,1 y 4,4. El nombre del compuesto químico del indicador es sal sódica de ácido sulfónico de 4-Dimetilaminoazobenceno. La fórmula molecular de esta sal sódica es $C_{14}H_{14}N_3NaO_3S$ y su peso molecular es de 327,34 g/mol. En la actualidad se registran muchas aplicaciones desde preparaciones farmacéuticas, colorantes de teñido al 5% en telas y plásticos, determinantes de la alcalinidad del fango en procedimientos petroleros, etc.

Se ha demostrado que esta sustancia no es biodegradable cuando está presente en aguas y es por eso la necesidad de su tratamiento mediante fotocatalisis heterogénea.

En la figura 6 se observa la estructura molecular del naranja de metilo.

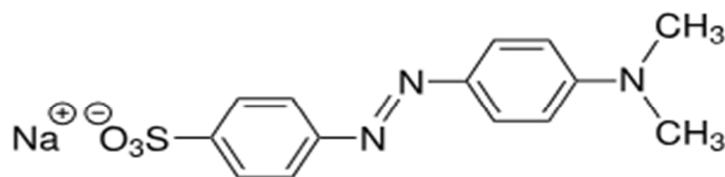


Figura 6: Estructura molecular del naranja de

En el caso particular del colorante naranja de metilo (NM) la degradación de este ha sido estudiada por diversos autores en los POA y por eso ha sido elegido como colorante modelo para comprobar el reactor diseñado en este trabajo (Hassan et al., 2016; Quan et al., 2013).

Instrumental

La degradación del colorante se estableció midiendo la absorbancia mediante un espectrofotómetro UV-Vis HP 8453. La radiación UV se midió con un radiómetro Lutron UV-340A que mide en el rango de 290 a 390 (UVA-UVB) y para la radiación global horizontal se usó un piranómetro marca EKO Instrument (Japan) modelo SBP-801. Se midieron además temperatura del líquido y temperatura ambiente.

EXPERIMENTACIÓN

Una vez caracterizado el sistema en el laboratorio, se procedió a realizar los experimentos con los reactores. Las experiencias se realizaron en torno al mediodía solar que en Río Cuarto es aproximadamente a las 13:30 hs. El reactor se orientó hacia el norte. Se tomaron muestras del fluido cada 20 min ($2 \text{ cm}^3 \text{ c/u}$), tomándose también los valores de radiación UV y de temperatura del fluido. Las muestras una vez obtenidas se pusieron a resguardo de la radiación solar para evitar que se siga produciendo la degradación debido a la luz.

El volumen de agua utilizado fue de 1 dm^3 y el caudal circulante fue de $0,80 \text{ dm}^3/\text{min}$, el cual se mantuvo constante en las 3 experiencias.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Con el objetivo de comprobar el efecto de la radiación solar sobre el NM (degradación directa, sin catalizador) se hicieron experiencias de irradiación de NM en el laboratorio y bajo radiación solar en el mes de marzo, la que se muestran en la figura 7. Como ya se mencionó, en el laboratorio se utilizó una lámpara halógena de 150 W que simula una radiación solar de 1000 W/m^2 . Durante la experiencia en el exterior la radiación solar durante los 100 min fue en promedio, de 900 W/m^2 .

De las mediciones de laboratorio se observa que la degradación es muy pobre. Por el contrario, se nota un aumento en la absorbancia en la experiencia realizada bajo radiación solar. Esto se debe a que se produjo una importante evaporación ya que quedó en el reactor solo $0,550 \text{ dm}^3$ de líquido, aumentando en consecuencia la concentración del colorante.

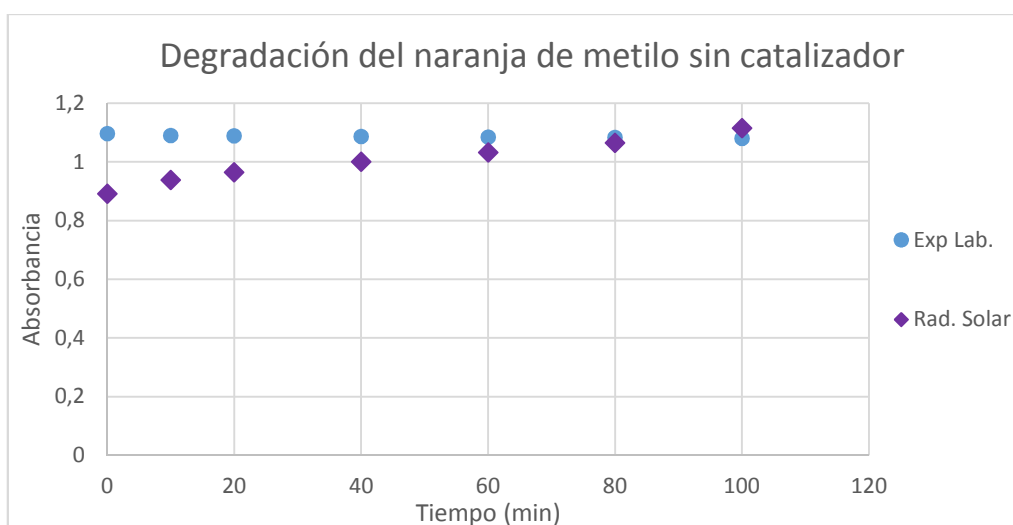


Figura 7: Irradiación del naranja de metilo en el laboratorio mediante una lámpara y bajo radiación solar.

La importancia de la evaporación en los procesos bajo radiación solar también se confirmó en la experiencia realizada con el catalizador en suspensión

En el mes de agosto se realizaron 3 experiencias degradando naranja de metilo mediante fotocátalisis. La primera sin catalizador, la segunda con catalizador en suspensión y la tercera con catalizador soportado sobre vidrio a modo de pintura. El promedio de radiación solar horizontal global para las 3 experiencias fue aproximadamente de 700 W/m^2 , la radiación solar UV de 31 W/m^2 y la velocidad del viento fue de aproximadamente 20 km/h . Se menciona esta magnitud por su influencia en la evaporación del líquido, cuestión que debe ser profundizada en futuros estudios y las perturbaciones que puede producir en la circulación del fluido a lo largo del reactor.

En la figura 8 se observan 2 de las experiencias de fotocátalisis solar. En la figura 8 (a) el catalizador esta en suspensión en el líquido.



Figura 8: En esta se muestran las experiencias de fotocátalisis solar con TiO_2 en suspensión (a) y TiO_2 soportado (b)

Se puede ver que en el primer y tercer escalón el líquido se desparrama sobre los escalones, en cambio en el segundo escalón el líquido tiende a concentrarse en la parte media del mismo, producto probablemente de una pequeña inclinación de los vidrios. Esto puede generar un menor contacto de las partículas de TiO_2 con la luz y afectar las reacciones.

En la figura 8 (b) se muestra al catalizador soportado por el vidrio a modo de pintura. Se observa en este caso una mejor distribución del líquido sobre los 3 escalones. Esto puede deberse a que en el primer caso lo que fluye es la suspensión de TiO_2 con el colorante, lo que hace que la distribución sobre las placa no sea del todo uniforme. Mientras que en el segundo caso, al estar el fotocatalizador soportado sobre el vidrio, la solución del colorante fluye de manera más homogénea sobre las placas.

Al cabo de los 140 minutos de experiencias el volumen del líquido tratado disminuyó de 1 dm^3 a $0,650 \text{ dm}^3$. Los resultados de las experiencias se muestran en la figura 9.

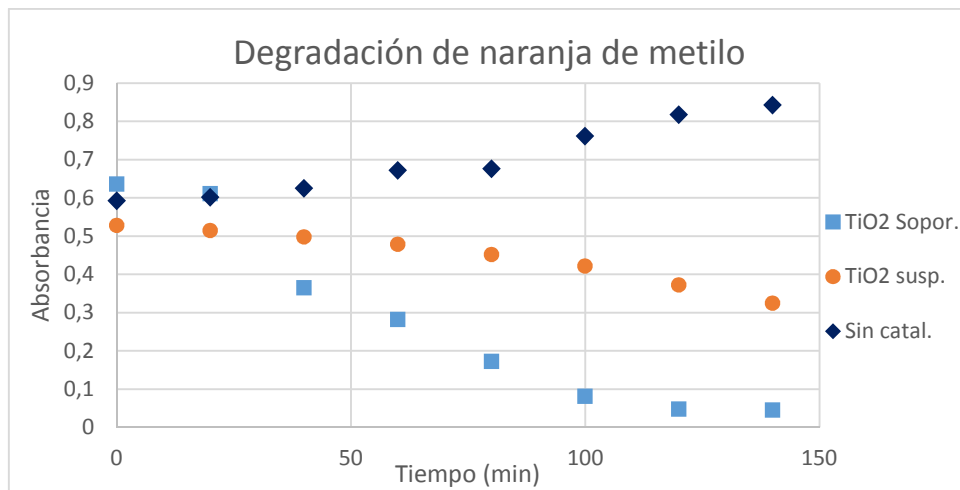


Figura 9: Se observa la degradación del naranja de metilo sin catalizador y con el catalizador en forma de suspensión y soportado.

En la figura 9 se observa como el tratamiento con el TiO_2 soportado es más eficiente que el tratamiento con TiO_2 en suspensión. Esto contradice resultados de las experiencias en laboratorio. Es probable que el hecho que se mencionó anteriormente de la mejor distribución del líquido sobre los escalones y de que se haya encontrado TiO_2 sedimentado en la manguera y en menor medida en los tanques tenga que ver con esta baja eficiencia con el catalizador suspendido. La sedimentación puede ser disminuida con una mayor velocidad del flujo, lo cual queda para evaluar en próximos estudios.

CONCLUSIONES

Si bien estos son los primeros resultados que se obtienen del funcionamiento del reactor solar en cascada, lo cual implica que las conclusiones son parciales, se obtuvieron algunas conclusiones importantes.

En primer lugar, hay que resaltar la gran evaporación de agua que se produce en el proceso. La alta temperatura ambiente y el viento se han mostrado como factores importantes en el porcentaje de degradación.

Esta evaporación hizo que en la experiencia desarrollada sin TiO_2 , la concentración de colorante haya aumentado. Algo similar paso en las experiencias con el agregado de TiO_2 , donde si bien se produjo una degradación del 15% en suspensión y del 50% con TiO_2 soportado, esta es inferior a degradaciones mencionadas por Marín en sus experiencias donde no se produce evaporación.

Estos resultados limitan el uso de este reactor si se pretende, no solo degradar el líquido contaminado sino también reutilizar el mismo para otras actividades. Tampoco sería factible su utilización para degradar sustancias contaminantes con agentes muy volátiles. Si podrían utilizarse, por ejemplo, para el tratamiento de efluentes con alto contenido de colorantes que se vierten en un curso de agua, y donde no interesa el líquido perdido por evaporación.

Para profundizar el estudio de este reactor se deben por realizar experimentos que tengan en cuenta, por ejemplo, distintos caudales, concentraciones de TiO_2 o distinta inclinación de los escalones.

REFERENCIAS

- Chang HT, Wu NM, Zhu F. (2000). "A kinetic model for photocatalytic degradation of organic contaminants in a thin film TiO_2 catalyst". *Water Res*;34(2):407–16.
- Chan A., Chan Ch., Barford J., Porter J. (2003): "Solar photocatalytic thin film cascade reactor for treatment of benzoic acid containing waste water". *Water Research* 37 1125–113.

- Cheng M., G. Zeng, D. Huang, C. Lai, P. Xu, C. Zhang, Y. Liu, Hydroxyl radicals based advanced oxidation processes (AOPs) for remediation of soils contaminated with organic compounds: A review, *Chemical Engineering Journal*. 284 (2016) 582–598.
- Hassan M. E., Y. Chen, G. Liu, D. Zhu, J. Cai, Heterogeneous photo-Fenton degradation of methyl orange by Fe₂O₃/TiO₂ nanoparticles under visible light, *Journal of Water Process Engineering*. 12 (2016) 52–57.
- Joshi M., R. Bansal, R. Purwar, Colour removal from textile effluents, *Indian Journal of Fibre and Textile Research*. 29 (2004) 239–259.
- Komaguchi K., H. Nakano, A. Araki, y Y. Harima, «Photoinduced electron transfer from anatase to rutile in partially reduced TiO₂ (P-25) nanoparticles: An ESR study», *Chem. Phys. Lett.*, vol. 428, n.o 4-6, pp. 338-342, sep. 2006.
- Malato S., Fernandez-Ibañez P., Maldonado M.I., Blanco J., Gernjak W., “Descontamination and disinfection of wáter by solar photocatalysis: Recents overview and trends”. *Catalysis Today*, 147, 2009, 1-59.
- Marín J., Montoya J, Monsalve E., Granda C., Rios L., Restrepo G., (2007). “Degradacion de naranja de metilo en un nuevo fotorreactor solar de placa plana con superficie corrugada”. *Scientia et Technica Año XIII, N° 34*.
- Ohno T. , K. Sarukawa, K. Tokieda, y M. Matsumura, «Morphology of a TiO₂ Photocatalyst (Degussa, P-25) Consisting of Anatase and Rutile Crystalline Phases», *J. Catal.*, vol. 203, n.o 1, pp. 82-86, oct. 2001.
- Quan D.X. Shang X., Li B., Zhang T., Li C., Wang X., “Photocatalytic Degradation of Methyl Orange with Commercial Organic Pigment Sensitized TiO₂”, *International Symposium on Environmental Science and Technology (2013 ISEST)*. *Procedia Environmental Sciences*. 18 (2013) 478–485.
- Saran S., Kamalraj G., Arunkumar P., Devipriya S. (2016). “Pilot scale thin film plate reactors for the photocatalytic treatment of sugar refinery wastewater”. *Environ Sci Pollut Res*
- Zayania G., Boussemia L., Mhennib F., Ghrabia A. (2009): “Solar photocatalytic degradation of commercial textile azo dyes: Performance of pilot plant scale thin film fixed-bed reactor”. *Desalination* 246 344–352

ABSTRACT

This paper presents the first results obtained from the study in the treatment of water contaminated with azo dye of methyl orange by heterogeneous photocatalysis with TiO₂ using a solar cascade reactor. Previous laboratory studies were carried out to determine the optimal concentration of catalyst. Two series of experiences were carried out on March and August. Both series consisted of 3 different tests: The first test with water only contaminated with the dye, the second with TiO₂ added in suspension, and the third with the glasses painted with TiO₂. All experiences were made under solar radiation. It was observed that in the first case no degradation of the colorant was achieved, which did occur in the second where a degradation of 15% was achieved in 3 hours of exposure. With the supported TiO₂ the degradation was 50%. The results obtained suggest the treatment is feasible, although it requires more studies for its implementation on larger scale.

Keywords: solar reactor, heterogeneous photocatalysis, methyl orange, titanium dioxide