

Estudio de la decoloración del colorante sunfix yellow S₄GL empleando el proceso de oxidación avanzada H₂O₂/UV

Discoloration of sunfix yellow S₄GL dye using H₂O₂/UV advanced oxidation process

Aldeir Pinedo¹, Fernando Anaya¹

¹Departamento Académico de Química Analítica e Instrumental, Universidad Nacional Mayor de San Marcos, Lima-Perú

Recibido : 30/05/2017 Aceptado: 14/08/2017

RESUMEN

Se ha realizado el estudio cinético de la decoloración del colorante reactivo Sunfix Yellow S₄GL (RAS) empleando una disolución de 20 ppm del colorante mediante el proceso de oxidación avanzada (POA) H₂O₂/UV. Para ello se evaluó el efecto de la concentración inicial del peróxido de hidrógeno, el pH inicial de la solución, la concentración del colorante y la intensidad de la radiación UV-C sobre la decoloración con el fin de optimizarlos. Los valores óptimos son los siguientes: concentración inicial de H₂O₂ a 3.8 x 10⁻² mol/L, pH 3, concentración inicial del colorante a 20mg/L, potencia de radiación 3 lámparas con potencia de 15W de radiación UV-C cada una. El estudio cinético de la decoloración sigue un modelo cinético de pseudo primer orden. Bajo condiciones óptimas se obtuvo un porcentaje de decoloración del 100% luego de una hora de tratamiento.

Palabras Clave: decoloración, proceso de oxidación avanzada (POA), peróxido de hidrógeno, radiación UV-C

ABSTRACT

A study of the kinetics of discoloration of a 20 ppm solution of Sunfix Yellow S₄GL (RAS) reactive dye has been carried out using the H₂O₂/UV advanced oxidation process (AOP). To optimize the process, the effects on the discoloration of the initial concentration of hydrogen peroxide, the initial pH of the solution, the dye concentration and the intensity of the UV-C radiation were evaluated. The optimum values were the following: initial concentration of H₂O₂: 3.8 x 10⁻² mol/L; pH 3; initial dye concentration: 20 mg/L; UV radiation: 3 bulbs with 15 W of UV-C power each. The discoloration reaction followed a pseudo first order kinetic model. Under optimum conditions, a one hour treatment yielded 100% discoloration.

Keywords: discoloration, advanced oxidation process (AOP), hydrogen peroxide, UV-C radiation.

I INTRODUCCIÓN

Las aguas residuales de las industrias textiles de teñido son altamente coloreadas con altas concentraciones de materia orgánica. Las descargas directas de las aguas residuales, sin un tratamiento previo, causan serios problemas de contaminación impartiendo coloración intensa y toxicidad al medio acuático [1].

El tratamiento convencional de los efluentes textiles tales como la coagulación, neutralización, intercambio de iones y precipitación química son, simplemente, una forma de conversión de contaminación en el que los contaminantes se transforman de una fase a otra, dejando como un problema la eliminación de los contaminantes en la nueva fase [2].

Se ha descubierto que el proceso H₂O₂/UV, la combinación de la radiación UV y la oxidación del peróxido de hidrogeno, es una forma efectiva para el

tratamiento de diferentes aguas residuales de las industrias por el alto potencial de oxidación por parte de los radicales hidroxilos (OH•) generados en el proceso (ecuación 1) [3].



El uso del H₂O₂ muestra algunas ventajas tales como la miscibilidad completa con agua, la estabilidad y la disponibilidad comercial de peróxido de hidrógeno, no hay problemas de transferencia de fase, no forma lodos, la simplicidad de operación y menores costes de inversión [4].

No obstante, se consume altas cantidades de energía eléctrica para la generación de radiación UV, lo cual cubre gran parte del costo de operación [5]. Ante esta problemática, un punto muy importante para ofrecer una tecnología viable es la optimización del proceso H₂O₂/UV [6].

Correspondencia:
aldeir.pinedo.1307@gmail.com, fanayam@unmsm.edu.pe

El colorante reactivo amarillo sunfix yellow S4GL fue escogido para este estudio porque es un colorante comúnmente usado en los teñidos en las industrias textiles, además estudios han reportado la eficiencia del método H_2O_2/UV en la degradación de colorantes amarillos [3][7].

II PARTE EXPERIMENTAL

A. Reactivos y materiales

El colorante reactivo amarillo sunfix yellow S4GL (RAS) fue suministrado por la empresa QUIMTIA S.A y fue usado en esta experiencia tal cual fue recibido. El peróxido de hidrógeno fue adquirido a QUIMICOS GOICOCHA S.R.L. a una concentración de 50%, W/W. Los reactivos H_2SO_4 y NaOH fueron proporcionados por el Departamento de Química Analítica de la Facultad de Química e Ingeniería Química de la Universidad Nacional Mayor de San Marcos. Las distintas soluciones fueron preparadas con agua desionizada obtenido por la empresa Palacio de Agua S.A.C. (Lima, Perú). Para la fotodegradación se utilizó la lámpara Ilumedic TUV-15WG13 adquirido por una empresa local, ILUMEDIC. La construcción del fotoreactor fue de diseño propio.

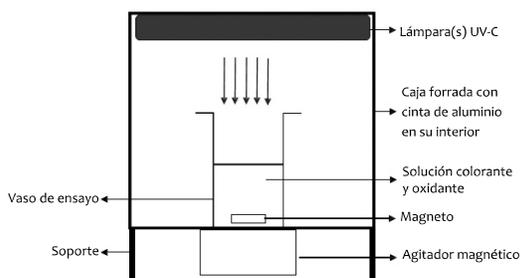


Figura 1. Diagrama esquemático del fotoreactor batch

B. Fotoreactor

El fotoreactor mostrado en la figura 1 de diseño propio tiene las dimensiones de 51, 38 y 34 cm de alto, largo y ancho; respectivamente. El interior fue forrado con la cinta de aluminio 3M con la finalidad de reflejar, dentro de la caja, la mayor cantidad de radiación UV. En la parte superior se implementaron la(s) lámpara(s) UV-C de 15 W, usada(s) para irradiar la solución a una distancia de 20cm de ésta. En el interior del fotoreactor se colocó un vaso de ensayo de 250mL del material pyrex y debajo del fotoreactor el agitador magnético.

C. Fotólisis

Todas las reacciones de fotodegradación se llevaron a cabo con una solución de 100mL de colorante RAS colocadas en un beaker de 250mL montadas en el fotoreactor como se muestra en la figura 1. El pH de la solución del colorante se ajustó, con soluciones de H_2SO_4 y NaOH, empleando el

potenciómetro de marca TOA-HM-20E. Luego, se añadió el peróxido de hidrógeno y se procedió a la fotodegradación. Durante las reacciones fotoquímicas, para realizar las medidas de absorbancia durante la reacción, se tomaron alícuotas de 5 mL a intervalos de 5 min, utilizando el espectrofotómetro Spectronic 20 Genesys.

D. Longitud de onda máxima

Para determinar la longitud de onda máxima se preparó una muestra patrón de 100mL de colorante RAS de 130 ppm, se tomó una alícuota de 5mL y se procedió a medir las longitudes de ondas en un rango de 380nm hasta 600nm. Obteniendo una longitud de onda máxima a un valor de 430nm como se muestra en la figura 2.

E. Curva de calibración

La concentración del colorante RAS se determinó midiendo la absorbancia de patrones a concentraciones de 1, 5, 10, 20, 40, 60 y 100 ppm y estableciendo una curva de calibración (figura 3). De la ecuación de la recta obtenida podemos deducir:

$$[RAS] = \frac{A}{0.0131} \quad \dots (2)$$

Donde: [RAS] es la concentración del colorante RAS. A, es la absorbancia medida.

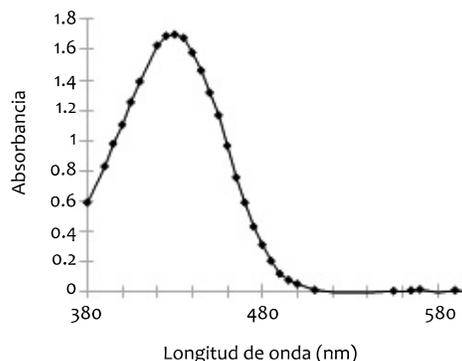


Figura 2. Gráfica que muestra la absorbancia del colorante RAS a distintas longitudes de ondas

III RESULTADOS Y DISCUSIÓN

A. Determinación de los parámetros óptimos en la decoloración del colorante reactivo RAS

Los parámetros que influyen en la decoloración del colorante reactivo RAS son el pH, la concentración del H_2O_2 , la radiación UV y la concentración del mismo.

Se investigó el efecto del pH en un rango de 3.0-11.0, para ello se evaluó el porcentaje de decoloración a distintos valores de pH. Los resultados se muestran en la figura 4, observamos que el porcentaje de decoloración se incrementa proporcionalmente a medida que el pH disminuye. Generalmente, el pH óptimo del método H_2O_2 /UV se encuentra en el rango 3.0-4.0 [8], porque a medida que el medio es más alcalino, el peróxido de hidrógeno tiene la tendencia a descomponerse en oxígeno molecular y agua. Así, la cantidad generada de radicales $OH\cdot$ disminuye haciendo el método menos eficiente [9].

Por otra parte, la decoloración y la velocidad de reacción son limitados a pH bajo ($pH < 3$) porque los radicales $OH\cdot$ son consumidos por un exceso de iones H^+ [10] [11].

En relación a la concentración de peróxido de hidrógeno puede observarse en la figura 5 que la velocidad de decoloración del colorante RAS se incrementa a medida que la concentración del peróxido de hidrógeno aumenta hasta un valor máximo y luego disminuye. Se observa que el valor máximo de decoloración se da utilizando una concentración de 3.8×10^{-2} mol/L de H_2O_2 .

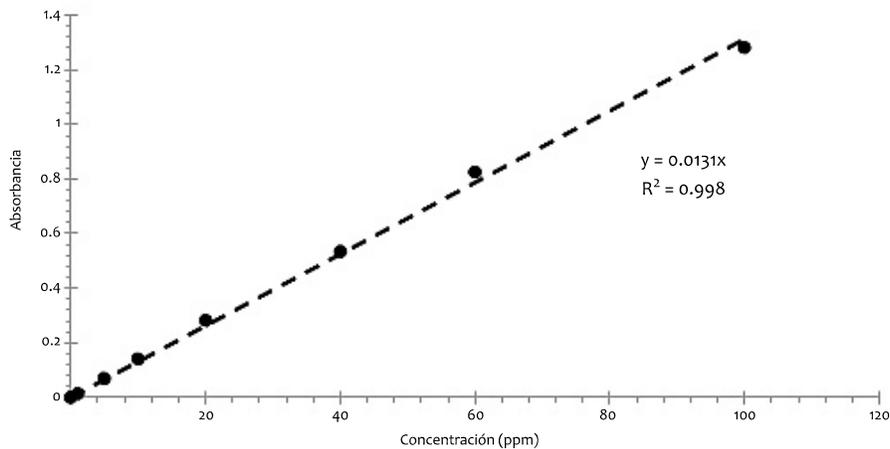


Figura 3. Gráfica que muestra la absorbancia del colorante RAS a distintas concentraciones.

Sin embargo, a mayor concentración de peróxido de hidrógeno se predijo que habría una mayor cantidad de radicales $OH\cdot$ aumentando la eficiencia; no obstante, esta hipótesis no se ve reflejada en los resultados, ya que usando 9.6×10^{-2} mol/L de H_2O_2 , que es una cantidad de H_2O_2 mayor a 3.8×10^{-2} mol/L, no obtuvimos mejores resultados.

Este comportamiento se debe a que cuando existe una concentración alta de H_2O_2 , ésta va a actuar como un secuestrador de radicales $OH\cdot$ (ver ecuación 3, 4 y 5) mientras que a bajas concentraciones de H_2O_2 , se va a generar menos radicales hidroxilo, que van a ser consumidos por el colorante y consecuentemente baja la tasa de reacción de oxidación [12].

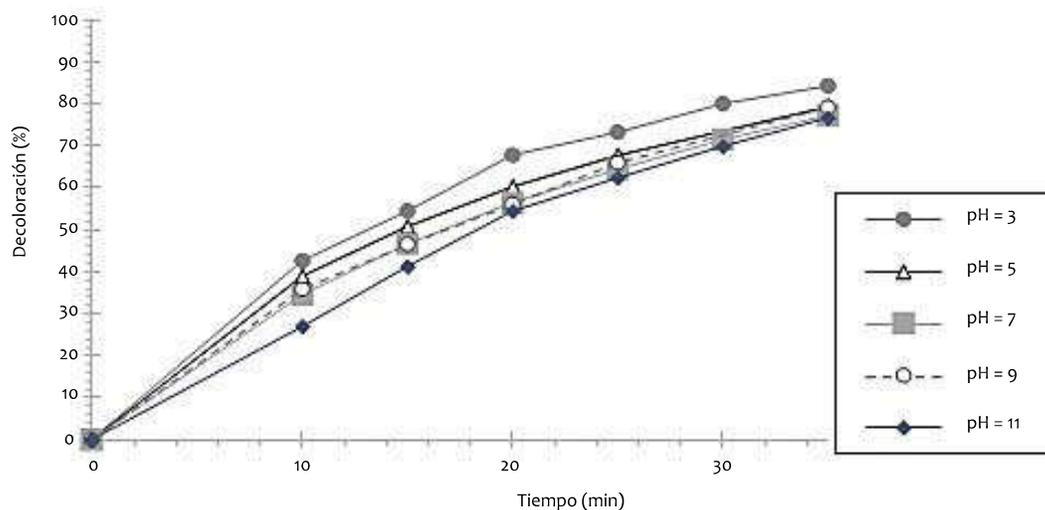


Figura 4. Efecto del pH en la eficiencia de decoloración del reactivo RAS por el método H_2O_2 /UV usando una lámpara UV de 15 W. Condiciones iniciales: $C_{H_2O_2}^0 = 1.47 \times 10^{-3}$ mol/L; $C_{RAS}^0 = 20$ ppm

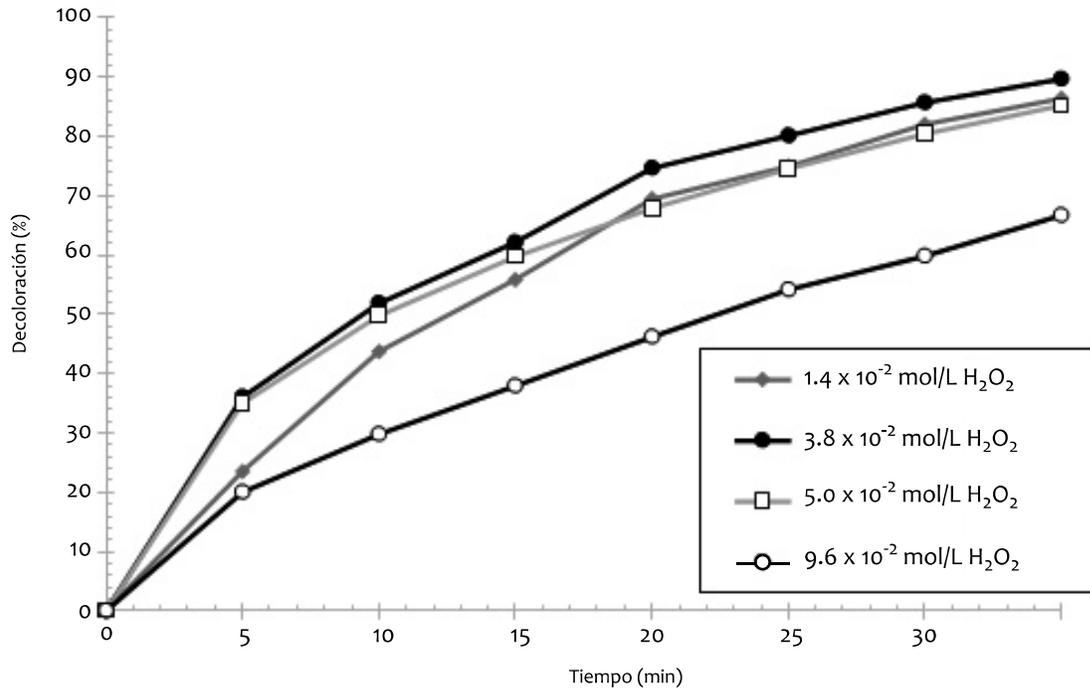


Figura 5. Efecto de la concentración del H₂O₂ en la decoloración del reactivo RAS por el método H₂O₂/UV usando 1 lámpara UV de 15W. Condiciones iniciales: C_{RAS}⁰ = 20 ppm; pH = 3

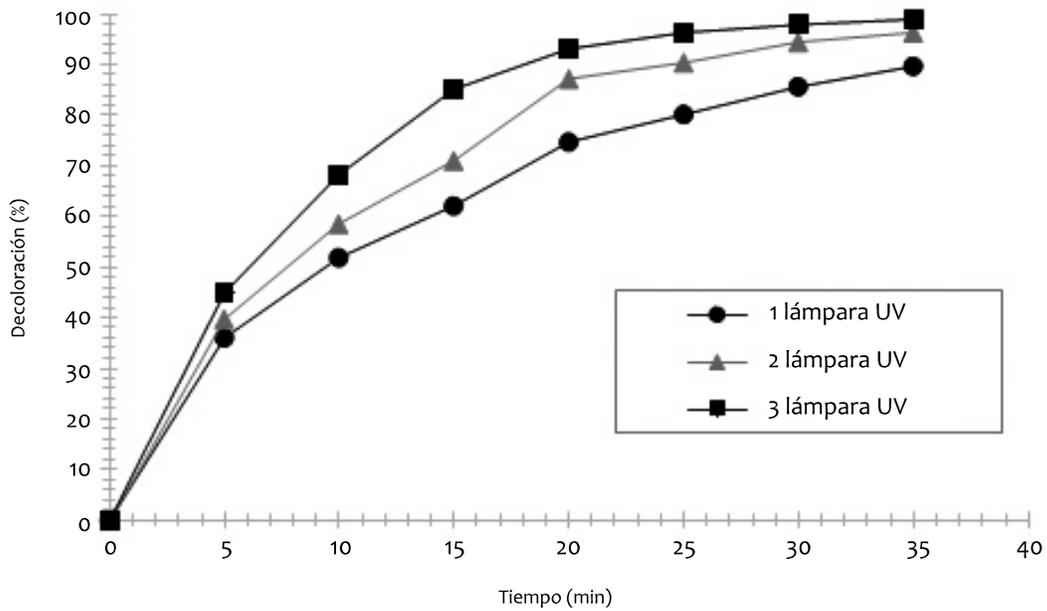


Figura 6. Efecto de la radiación UV sobre la decoloración del reactivo RAS, expuesto a 1, 2 y 3 lámparas UV de 15W cada una, por el método H₂O₂/UV. Condiciones iniciales: C_{H₂O₂} = 3.8 × 10⁻² mol/L; C_{RAS} = 20 ppm; pH = 3.

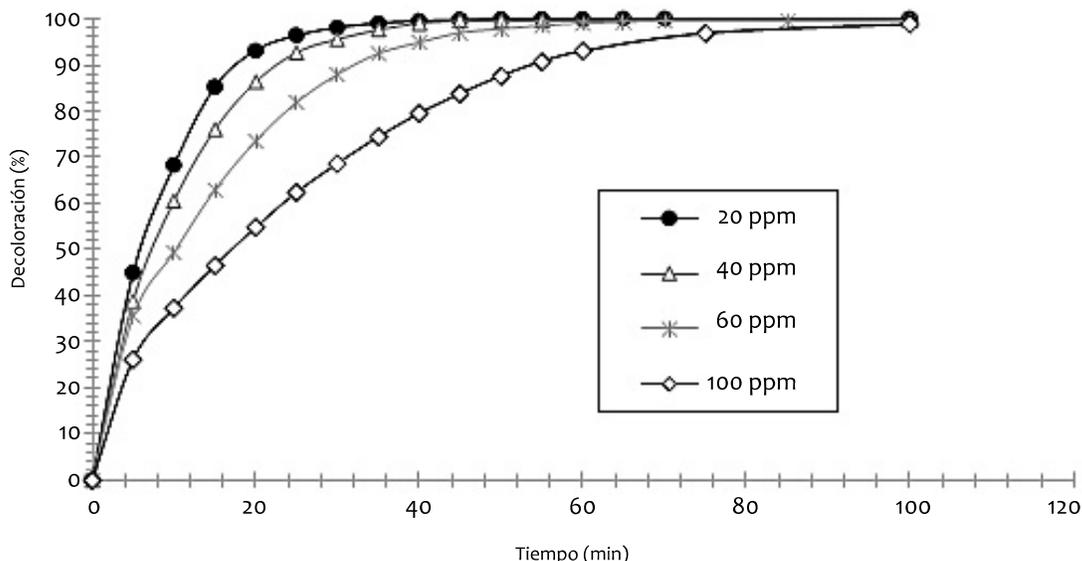
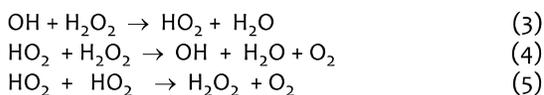


Figura 7. Efecto de la concentración del colorante sobre la decoloración del reactivo RAS, por el método H₂O₂/UV usando una lámpara.
Condiciones iniciales: CH₂O₂ = 3.8 x 10⁻² mol/L; pH=3



El efecto del incremento de la potencia de radiación UV tiene efectos positivos sobre la decoloración del colorante, este fenómeno se explica porque una alta potencia de radiación genera una mayor concentración de radicales hidroxilos, ya que la generación es directamente proporcional a la intensidad de radiación UV.

Esta hipótesis es comprobada con los resultados mostrados en la figura 6. En efecto, al incrementar la intensidad de radiación UV-C sobre la muestra con más lámparas se observa un mayor nivel de decoloración.

Finalmente se evalúa el efecto de la concentración del colorante RAS entre 20 y 100ppm (figura 7). Se observa que el efecto es inverso, pues a mayor concentración de colorante se logra un menor porcentaje de decoloración del colorante, esto se debe al hecho de que al haber una mayor concentración del colorante la densidad óptica interna aumenta y; consecuentemente, la permeabilidad de la solución a la radiación UV disminuye. Por ende, existirá una menor concentración de peróxido de hidrógeno que será irradiado y; con ello, la generación de radicales OH• disminuirá [13].

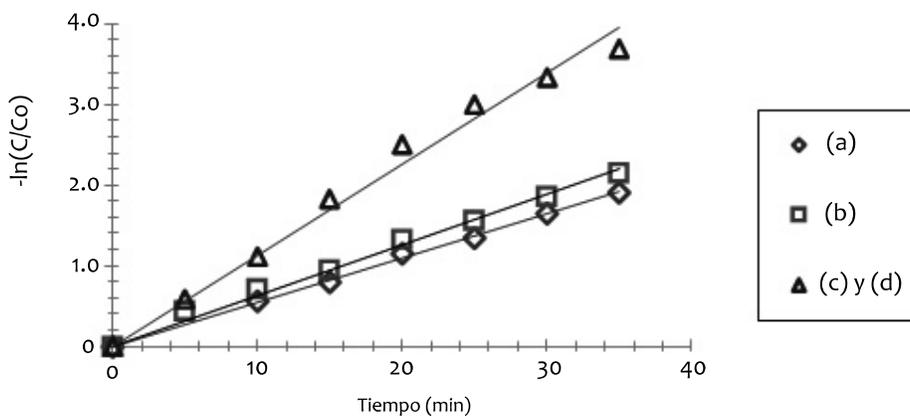


Figura 8. Grafica -ln(C/C₀) vs tiempo, a condiciones iniciales: (a) Condiciones iniciales: C_{H₂O₂}⁰ = 1.47 x 10⁻³ mol/L; C_{RAS}⁰ = 20 ppm; pH = 3; 1 lámpara UV. (b) Condiciones iniciales: C_{RAS}⁰ = 20 ppm; pH = 3; C_{H₂O₂}⁰ = 3.8 x 10⁻² mol/L; 1 lámpara UV. (c), (d) Condiciones iniciales: C_{RAS}⁰ = 20 ppm; pH = 3; C_{H₂O₂}⁰ = 3.8 x 10⁻² mol/L; 3 lámparas UV.

B. Cinética de degradación

En la tabla 1 se presentan los valores calculados de las constantes de velocidad por el método integral y el coeficiente de correlación, R^2 , a partir de los datos experimentales en óptimas condiciones.

Tabla 1. Valores de k y R^2 hallados a óptimas condiciones.

	(a)	(b)	(c) y (d)
k	0.0548	0.0630	0.1131
R^2	0.9981	0.9917	0.9858

De la figura 8 se observa que los resultados de la cinética de degradación tienen el mismo comportamiento que los de la literatura [14], donde se muestra que el modelo del método H_2O_2/UV se ajusta a una reacción de pseudo-primer orden.

IV CONCLUSIONES

Las condiciones óptimas de decoloración son: concentración inicial de H_2O_2 , $C_{H_2O_2}^0 = 3.8 \times 10^{-2}$ mol/L; pH 3; concentración inicial del colorante RAS, 20mg/L y uso de 3 lámparas de radiación UV de 15W de radiación, cada una.

La cinética de decoloración del colorante reactivo RAS, en las óptimas condiciones de decoloración, es de pseudo-primer orden, para todos los casos siendo más importantes el efecto del pH y la concentración inicial del colorante reactivo RAS.

Se alcanza un porcentaje de decoloración de hasta el 100% en una hora de tratamiento.

RECONOCIMIENTOS

Los autores del presente trabajo agradecen al consejo superior de investigación de la Universidad Nacional Mayor de San Marcos por el aporte económico brindado, al Departamento de Química Analítica e Instrumental por proporcionar el ambiente para realizar la investigación y al G.E. ITECTAR por su constante apoyo.

GLOSARIO

Absorbancia.- Medida que refleja como se atenúa la radiación cuando atraviesa un elemento.

Colorante Reactivo.- Son compuestos que forman fuertes enlaces con la fibra de la celulosa; el enlace que construyen se llama enlace covalente.

Curva de calibración.- Método utilizado en química analítica para determinar la concentración de una sustancia (analito) en una solución desconocida.

Densidad óptica.- Magnitud física que mide la absorción de un elemento óptico por unidad de distancia, para una longitud de onda dada.

Fotólisis.- Disociación de las moléculas por efecto de la luz.

Longitud de onda máxima (λ_{max}).- Longitud de onda que caracteriza a cada sustancia química en una solución, genera una medida de absorbancia máxima dentro de un rango de luz en el espectrofotómetro.

Radiación UV-C.- Banda de las radiaciones UV menores de 280 nm, pero mayores a 150nm.

Radical Hidroxilo ($OH\cdot$).- Especie química que se forma en el intermedio de reacciones químicas, son extremadamente inestable y, por tanto, con gran poder reactivo y de vida media muy corta.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] Pierce J. Color in textile effluents: the origins of problem. *Journal of the Society of Dyers and Colourists*. 1994; 110(4): 131–133.
- [2] R.S. Juang, R.L. Tseng, F.C., Wu S.H. Lee, J. Chem. Technol. Biotechnol. 1997; 70(4): 391–399.
- [3] P.C. Fung, Q. Huang, S.M. Tsui and C. S. Poon. Treatability study of organic and colour removal in desizing/dyeing wastewater by UV/US system combined with hydrogen peroxide. *Wat. Sci. Tech.* 1999; 40(1): 1–3-160.
- [4] W. Abdel-Alim S, A. William N. UV-induced decolorization of acid alizarine violet N by homogeneous advanced oxidation processes. *Chemical Engineering Journal*. 2008; 137(1): 525–528.
- [5] Tuula A. Tuhkanen. UV/ H_2O_2 processes. En: Tunbridge W, Pandstow C. *Advanced Oxidation Processes for Water and Wastewater Treatment*. 1a ed. UK: IWA Publishing. 2004; p. 86–110.
- [6] Nina Novaka, Alenka Majcen Le Marecha, Milos Bogataj. Determination of cost optimal operating conditions for decoloration and mineralization of C. I. Reactive Blue 268 by UV/ H_2O_2 process. *Chemical Engineering Journal*. 2009, 151(3): 209–219.
- [7] Hideyuki Katsumata, Syunya Koike, Satoshi Kaneco, Tohru Suzuki, Kiyohisa Ohta. Degradation of Reactive Yellow 86 with photo-Fenton process driven by solar light. *Journal of Environmental Sciences* 2010, 2009, 22(9): 1455–1461.
- [8] Kalt A., Galindo C. UV/ H_2O_2 oxidation of azodyes in aqueous media: evidence of a structure-degradability relationship. *Dyes and Pigments*. 1999, 42(3): 199–207.
- [9] Castro-Peña L., Durán-Herrera L. Degradación y decoloración de agua contaminada con colorantes textiles mediante procesos de oxidación avanzada. *Tecnología en Marcha*. 2013, 27(2): 40–5.
- [10] Muruganandham M, Swaminathan M. Decolorization of reactive orange 4 by Fenton and photo-Fenton oxidation technology. *Dyes and Pigments*. 2004, 63(3): 315–321.
- [11] Lucas M. S., Peres J. A. Decolorization of the azo dye Reactive Black 5 by Fenton and photo-Fenton oxidation. *Dyes and Pigments*. 2006, 71(3): 236–244.
- [12] Al-Kdasi, A., Idris, A., Saed, K. and Teong, C. Treatment of textile wastewater by advanced oxidation processes-a review. *GLOBAL NEST: the International Journal*. 2004, 6 (3): 222–230.
- [13] Aleboye, A., Moussa, Y. & Aleboye, H. The effect of operational parameters on UV/ H_2O_2 decolorisation of Acid Blue 74. *Dyes and Pigments*. 2005, 66 (2): 129–134.
- [14] Jorge M. Rosa, Ana M.F. Fileti, Elias B. Tambourgi, Jose C.C. Santana. Dyeing of cotton with reactive dyestuffs: the continuous reuse of textile wastewater effluent treated by UV/ H_2O_2 homogeneous photocatalysis. *Journal of Cleaner Production*. 2014, 90(1): 60–65.