

TRATAMIENTO DE AGUA RESIDUAL TEXTIL CON COLORANTE NEGRO ÁCIDO 52 (NA52) EMPLEANDO PROCESOS AVANZADOS DE OXIDACIÓN: FENTON Y FOTO-FENTON

Zayde Elizabeth Núñez Montoya (1), Josefina Vergara Sánchez (2)

1 [Licenciatura en Ingeniería Ambiental, Universidad de Guanajuato] | Dirección de correo electrónico: [zayde_nunez@hotmail.com]

2 [Laboratorio de Análisis y Sustentabilidad Ambiental, Escuela de Estudios Superiores de Xalostoc, Universidad Autónoma del Estado de Morelos (EESuX-UAEM)] | Dirección de correo electrónico: [vergara@uaem.mx]

Resumen

La industria textil genera grandes cantidades de agua residual contaminadas principalmente por colorantes los cuales pueden ser tóxicos y persistentes. Este presenta un problema importante debido a la gran cantidad de agua residual proveniente de la industria textil, poniendo en peligro la calidad del agua a donde ésta es descargada, la vida acuática y la salud de los seres humanos. Se ha demostrado que la aplicación de los procesos de oxidación avanzada (PAOs) tiene un papel importante en la degradación de estos contaminantes. En el presente proyecto se trabajó con los procesos Fenton y foto Fenton para la degradación del colorante negro ácido 52, colorante soluble en agua y usado para teñir fibras poliamida como el nylon. Ambos procesos presentan buenos resultados a nivel experimental, se ha demostrado que remueven más del 90 % de la materia orgánica presente en el agua bajo tiempos de acción desde 30 a 120 minutos, lo que los convierte en procesos eficientes.

Abstract

The textile industry produces large amounts of wastewater polluted mainly by dyes which can be toxic and persistent. This presents a major problem due to the amount textile industry from wastewater, endangering water quality where it is discharged, aquatic life and health of humans. It has been shown that the application of advanced oxidation processes (AOPs) has an important role in the degradation of these contaminants. In this project we worked with the Fenton and photo-Fenton processes for the degradation of black acid 52 dye, a water-soluble dye used in polyamide fibers such as nylon. Both processes have good results because it has been experimentally shown to remove over 90% of the organic matter in the water under action times from 30 to 120 minutes, which makes them efficient processes.

Palabras Clave

Industria; Residual; Degradación; Oxidación; Catalizador.

INTRODUCCIÓN

Problemática de la industria textil

La industria textil consume anualmente un promedio de 18.5 millones de litros de agua, de los cuales 3.5 millones se emplean en el proceso del teñido. En el teñido con colorantes dispersos se utilizan entre 100 y 150 litros de agua por kilogramo de producto y en el teñido con colorantes reactivos se utilizan de 125 a 150 litros de agua por kilogramo de producto [1]. Los elementos principales de las aguas residuales textiles son los colorantes, de los cuales se estima un consumo de más de 10,000 de éstos, con concentraciones que van de 10 a 10,000 ppm dependiendo del proceso [2].

Características y efecto de los colorantes

Los colorantes son sustancias orgánicas solubles en medio ácido, neutro o básico, que poseen una estructura molecular insaturada.

Los colorantes sintéticos representan un gran problema debido a que no pueden ser degradados biológicamente. El color es uno de los contaminantes más problemáticos: incluso en cantidades pequeñas los colorantes son visibles, ya que interfieren con el paso de la luz solar en corrientes naturales y con procesos como la fotosíntesis. Además, muchos de los colorantes y sus productos intermediarios son tóxicos para la vida acuática, cancerígenos y mutagénicos para los seres humanos [2]. Actualmente se desarrollan investigaciones sobre los procesos avanzados de oxidación (PAOs) donde se ha demostrado que tienen un importante papel en la degradación de estos contaminantes textiles.

Procesos Avanzados de Oxidación (PAOs)

Las PAOs se basan en procesos fisicoquímicos capaces de producir cambios profundos en la estructura química de los contaminantes. Generan especies transitorias de gran poder oxidativo, principal y comúnmente, el radical hidroxilo ($\cdot\text{OH}$). Este radical posee una alta efectividad para la oxidación de la materia orgánica.

Los PAOs se clasifican en procesos no fotoquímicos, como lo son la ozonación, oxidación electroquímica, Fenton, plasma no térmico, entre otras; y fotoquímicos como la fotocatalisis heterogénea, Foto-Fenton, entre otros [3].

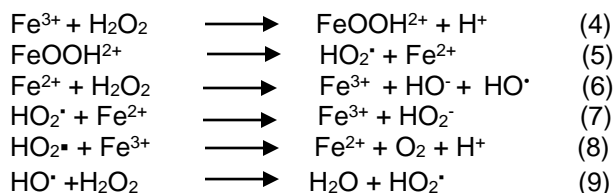
Particularmente, el proceso Fenton ha sido usado en el tratamiento de efluentes industriales sintéticos y podría ser usado en efluentes industriales reales [2], si se obtienen las condiciones óptimas a nivel laboratorio para poder ser adaptadas a nivel industrial. El proceso Foto-Fenton también es de interés pues se ha estudiado que se obtiene una degradación de los contaminantes en un menor tiempo.

Proceso Fenton

El principal objetivo de la reacción Fenton es la formación de radicales hidroxilo ($\cdot\text{OH}$). La reacción de Fenton involucra dos componentes, una especie química catalítica y un oxidante químico. El catalizador es el Fe (II) y el agente oxidante comúnmente usado es peróxido de hidrógeno [4]. Las siguientes especies químicas son producidas en la reacción Fenton:



A $\text{pH} < 3$, la reacción es autocatalítica, ya que el Fe (III) descompone H_2O_2 en O_2 y H_2O a través de un mecanismo en cadena:



A $\text{pH} > 5$, se genera Fe^{3+} particulado (precipita).

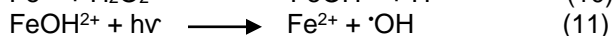
El proceso es potencialmente útil para destruir contaminantes, ya que es muy efectivo para la generación de $\text{HO}\cdot$.

En exceso de peróxido, la concentración de Fe^{2+} es pequeña con relación a la de Fe^{3+} , ya que la reacción (5) es más lenta que la (6). Ambos radicales, el $\text{HO}\cdot$ y el $\text{HO}_2\cdot$ reaccionan indiscriminadamente con la materia orgánica, pero el segundo es menos reactivo.

La constante de velocidad para la reacción de ion ferroso con H_2O_2 es alta, y el Fe (II) se oxida a Fe (III) en segundos o minutos en exceso de H_2O_2 . Se cree por ello que la destrucción de residuos por el reactivo de Fenton es simplemente un proceso catalizado por Fe (III)- H_2O_2 , y que el reactivo de Fenton con exceso de H_2O_2 es esencialmente un proceso de Fe^{3+}/H_2O_2 . Por ello, estas reacciones ocurren también con iones metálicos de transición como el Fe (III) o el Cu (II), y se las conoce como reacciones tipo Fenton [3].

Proceso Foto-Fenton

En este proceso el reactivo de Fe(II) se oxida a Fe(III) descomponiendo el peróxido de hidrógeno para formar radicales hidroxilo. El empleo de la radiación UV-Vis incrementa el poder de oxidación principalmente por la foto-reducción de Fe(III) a Fe(II) la cual produce más radicales hidroxilo y de esta forma se establece un ciclo en el reactivo de Fenton para la oxidación de compuestos orgánicos:



Adicionalmente es posible usar la radiación solar, lo que eliminaría el costo de la radiación UV [5].

En el presente proyecto se trabajó con los procesos Fenton y foto-Fenton para la degradación del colorante negro ácido 52 (NA52), colorante soluble en agua y usado para teñir fibras poliamida como el nylon.

MATERIALES Y MÉTODOS

Los reactivos utilizados fueron $FeSO_4 \cdot 7H_2O$, $CuSO_4 \cdot 5H_2O$, $AlK(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$, H_2SO_4 (18 M), H_2O_2 (10 M) y agua destilada. Se prepararon soluciones de $FeSO_4$ a 50 mM y H_2SO_4 0.1 M, $CuSO_4$ a 50 mM y H_2SO_4 0.1 M, $AlK(SO_4)_2$ a 50 mM y H_2SO_4 0.1 M. El colorante textil fue proporcionado por una industria textil local de la Región Oriente del Estado de Morelos.

La experimentación de los catalizadores se realizó en reactores de vidrio con soluciones de 250 mL en agitación constante durante 2 horas, tomando muestras a ciertos tiempos para la medición de la absorbancia. El análisis de los reactores se realizó con un espectrofotómetro HACH DR6000. En el caso del proceso foto-Fenton, los reactores se expusieron a la radiación solar sin necesidad de agitación. El pH de las soluciones era de 2.2.

Se realizó una curva de calibración empleando soluciones del colorante negro ácido 52 a concentraciones 0, 0.05, 0.1, 0.2, 0.4, 0.6, 0.8 y 1 mM, obteniendo así una ecuación que relacionara la absorbancia de la muestra con la concentración de colorante. A continuación se realizó el balance estequiométrico para conocer la cantidad óptima de peróxido de hidrógeno y catalizador necesaria para degradar el colorante.

Posteriormente, se experimentó con diferentes catalizadores, sulfato de aluminio y sulfato de cobre, para realizar un proceso tipo Fenton y comparar las eficacias de éstos con la del sulfato ferroso y así poder determinar el catalizador más óptimo. Cada reactor contenía 1 mM del NA52, 1 mM de catalizador y ácido correspondiente y H_2O_2 .

Con el catalizador seleccionado y el peróxido de hidrógeno se realizaron pruebas variando sus concentraciones y así obtener las cantidades con las que la degradación del contaminante era mayor. Se trabajó con 3 reactores de 250 ml. Después, se variaron los porcentajes de peróxido de hidrógeno respecto al estequiométrico que fue de 0.048 M, correspondiente al 100% (120, 100, 80 y 50 %) y sulfato de hierro 1 mM que corresponde al 100% (100, 80 y 50%) para determinar las concentraciones óptimas en la degradación del NA52.

El proceso foto-Fenton se realizó añadiendo peróxido de hidrógeno 0.048 M y sulfato de hierro 1 mM. Se trabajó con dos reactores, que se diferenciaban por la adición de peróxido de hidrógeno. Al primer reactor únicamente se le añadió el agente oxidante al inicio del proceso mientras que al segundo se le añadió cada 30 minutos.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Selección del catalizador

El metal que presentó un mayor poder catalítico fue el usado en el reactivo Fenton, el Fe^{2+} . En la Imagen 1 se observa que utilizando el Fe la concentración del NA52 disminuye en los primeros minutos de reacción (~5 min) y alcanzando concentraciones de 0.025 mM.

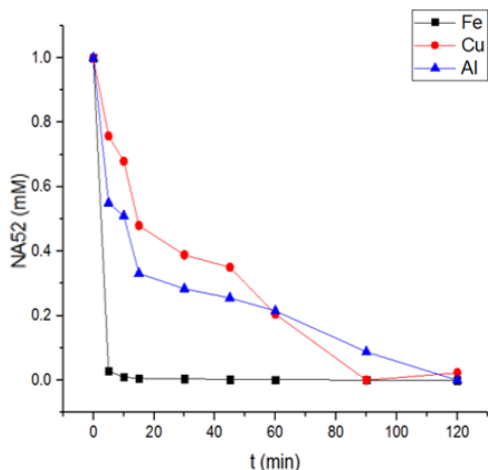


IMAGEN 1: Gráfico concentración NA52 – tiempo de proceso Fenton para los tres catalizadores, hierro, cobre y aluminio.

Cantidades óptimas de reactivos

Los reactores empleados para la decoloración del NA52 se muestran en la Tabla 1, el volumen total fue de 250 mL para cada uno.

Tabla 1: Contenido de los reactores

Reactor	Contenido
1	<ul style="list-style-type: none"> • 0.048 M H_2O_2 • 0.4 mM FeSO_4 • 1 mM NA52
2	<ul style="list-style-type: none"> • 0.0192 M H_2O_2 • 1 mM FeSO_4 • 1 mM NA52
3	<ul style="list-style-type: none"> • 0.048 M H_2O_2 • 1 mM FeSO_4 • 1 mM NA52

En la Imagen 2 se observa que es precisamente el reactor 3 donde se obtiene una concentración más baja de NA52 (0.0251 mM), por lo que se trabajan

con estas cantidades para las variaciones porcentuales.

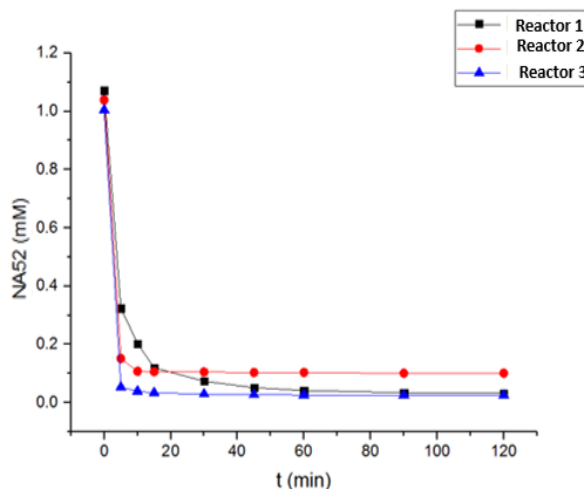


IMAGEN 2: Gráfico concentración NA52 – tiempo de proceso Fenton en reactores 1, 2 y 3.

Variación porcentual

De acuerdo a las concentraciones obtenidas, se determinó que la cantidad con la que se obtuvo una menor concentración de colorante fue añadiendo 100 % de FeSO_4 , como se muestra en la Imagen 3. En la Imagen 4 se observa que las concentraciones calculadas de colorante, tanto al añadir 80 como 100 % de H_2O_2 , son muy próximas (0.024 y 0.025, respectivamente), por lo que se trabajó con un 80%.

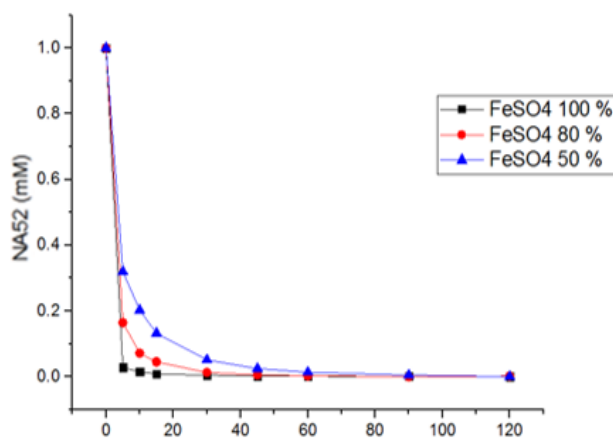


IMAGEN 3: Gráfico concentración NA52 – tiempo de proceso Fenton con 100, 80 y 50 % de FeSO_4 .

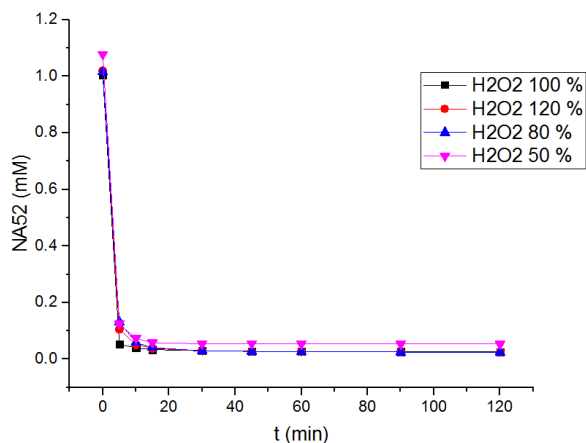


IMAGEN 4: Gráfico concentración NA52 – tiempo de proceso Fenton con 120, 100, 80 y 50 % de H₂O₂.

Foto-Fenton

Las mediciones de absorbancia indicaron que en el reactor 1 el peróxido de hidrógeno se consumió, por lo que las absorbancias, conforme pasaba el tiempo, disminuían insignificadamente. En el reactor 2 por el contrario, se observó que la absorbancia disminuyó hasta llegar al valor de 0.01. Un proceso Foto-Fenton requiere de la adición de peróxido de hidrógeno cada 30 minutos para la degradación del colorante.

DQO, COT y % de remoción del contaminante

Son los indicadores de la degradación de materia orgánica. Con las concentraciones calculadas se obtuvieron los valores teóricos para éstos parámetros, indicados en la Tabla 2.

Tabla 2: Valores teóricos de DQO, COT y % de remoción.

Reactor	Proceso	
	Fenton	Foto-Fenton
DQO (mg/L)	3.54	3.38
COT (mg/L)	5.91	5.65
% de remoción	97.57	97.62

CONCLUSIONES

La experimentación con diferentes catalizadores demostró que el sulfato de hierro en combinación con el peróxido de hidrógeno presenta mayor efectividad para la degradación del NA52. Usando 100% de concentración (1 Mm) de sulfato ferroso y un 80% de concentración (0.0384 M) de peróxido de hidrógeno se obtuvo un mayor porcentaje de remoción del colorante. Tanto el proceso Fenton como el foto-Fenton logran degradar el contaminante, sin embargo es el segundo el que tiene una mayor eficacia pues lo logra en un tiempo de 30 minutos mientras que el proceso Fenton requiere de dos horas para obtener concentraciones aproximadas a las del foto-Fenton en media hora. Los porcentajes de remoción teóricos para Fenton y foto-Fenton fueron 97.57 % y 97.62 %, respectivamente.

AGRADECIMIENTOS

Las autoras agradecen al estudiante Javier Jesús García Arévalo por el apoyo en el Laboratorio de Análisis y Sustentabilidad Ambiental de la Escuela de Estudios Superiores de Xalostoc- UAEM y a los proyectos PROMEP 103.5/13/6626 y PII-43/PIDE/2013 de la UAEM.

REFERENCIAS

- 1.- Pérez, M., Timoshina L. (2009). Degradación de los colorantes negro reactivo 5, rojo directo 28 y verde básico 4 en presencia de aditivos por azono. Recuperado de <http://tesis.ipn.mx/bitstream/handle/123456789/8990/DEGRACOLO.pdf?sequence=1>
- 2.- Figueroa, S., Vázquez, L., Álvarez-Gallegos, A. (2008). Decolorizing textile wastewater with Fenton's reagent electrogenerated with a solar photovoltaic cell. *Water Research*. 43 (2009) 283-294
- 3.- Domènech, X., Jardim, W., Litter, M. Procesos Avanzados de Oxidación para la Eliminación de Contaminantes. Proyecto CNEA-CAC-UAQ #95-1-03-05. CONICET (Argentina). 1-26
- 4.- Durán, A., Hernández, J., Roth, C., Durán, C., Frontana, B., Ramírez, R. (2003). Tratamiento de aguas residuales mixtas e industriales utilizando el reactivo de Fenton electrogenerado. *Tecnol. Ciencia Ed. (IMIQ)*18(1): 10-15,2003.
- 5.- Blanco, J. (2009). Degradación de un efluente textil real mediante procesos Fenton y Foto-Fenton. *Universitat Politècnica de Catalunya*.