

DEGRADACIÓN DE COMPUESTOS ORGÁNICOS EN UN REACTOR ASISTIDO POR IRRADIACIÓN ULTRASÓNICA

Orduña Garcia, Carlos Alberto (1), Gutiérrez Ortega, Norma Leticia (2)

1 [Licenciatura en Ingeniería Ambiental, Universidad de Guanajuato] | Dirección de correo electrónico: [alberto.orduna@ugto.mx]

2 [Departamento de Ingeniería Civil, División de Ingenierías, Campus Guanajuato, Universidad de Guanajuato] | Dirección de correo electrónico: [normagut@ugto.mx]

Resumen

Las Irradiación Ultrasónica (US) se ha estudiado como técnica de degradación de diversos contaminantes orgánicos e inorgánicos, mostrando variaciones en los valores óptimos de degradación según el compuesto, pero con resultados favorables sobre otros métodos. El agua residual, principalmente de la industria textil, contiene compuestos tóxicos y de baja biodegradabilidad, como los colorantes azoicos, impactando en el ambiente. Se evaluó el efecto de US y US/catalizador para la degradación del colorante azoico *Rojo Congo* en un rango de concentraciones de 1ppm-100ppm, a potencias de ultrasonido de 100 y 300W. Se determinaron los porcentajes de degradación a través de las absorbancias, mostrando que el tratamiento por irradiación ultrasónica para el colorante es efectivo para concentraciones menores a 30ppm, con una degradación del 23% para concentraciones de 10ppm por un periodo de 120 minutos. Para los sistemas combinados US/catalizador por un periodo de 60 minutos, se alcanzaron porcentajes de degradación entre el 80% y 99.47%.

Abstract

Ultrasonic Irradiation (US) has been studied as a technique of degradation of various organic and inorganic contaminants, showing variations in the optimal values of degradation according to the compound but with favorable results on other methods. Wastewater, mainly from the textile industry, contains toxic compounds with low biodegradability, such as azo dyes, impacting the environment. The effect of US and US / catalyst was evaluated for the degradation of the Congo Red azo dye in a range of concentrations of 1ppm-100ppm, at ultrasound powers of 100 and 300W. The percentages of degradation were determined through the absorbances, showing that the treatment by ultrasonic irradiation for the dye is effective for concentrations lower than 30ppm, with a degradation of 23% for concentrations of 10ppm for a period of 120 minutes. For the US / catalyst combined systems for a period of 60 minutes, degradation percentages between 83% and 99.47% were achieved.

Palabras Clave

Ultrasonido; Colorantes; Rojo Congo; Sonodegradación; Sonocatalisis

INTRODUCCIÓN

Los efluentes contienen gran cantidad de compuestos orgánicos, entre ellos los colorantes orgánicos como los azoicos, los cuales presentan grupos $-N=N-$ (azo) como átomos cromóforos. Los colorantes azoicos se caracterizan por ser recalcitrantes, tóxicos, mutagénicos y carcinogénicos [1,2]; ya sea directamente o por productos de descomposición como sus compuestos aromáticos y aminas (las cuales son cancerígenas) [3], son muy solubles en agua, estables y resistentes a la biodegradación y a las reacciones con agentes químicos. Los métodos de tratamiento tradicionales (biológicos, físicos, químicos) no resultan viables para el tratamiento de colorantes debido a las características de las sustancias, por los tiempos requeridos y por los costos [2,3], además de no ser muy eficientes en la remoción del color [3]. Los procesos de oxidación avanzada (AOP), que se caracterizan por la producción en grandes cantidades de radicales OH^{\bullet} y su posterior acción, se han estudiado en la degradación de varios compuestos orgánicos, al presentar mayores porcentajes de degradación. Entre los AOP se incluye Irradiación de Ultrasonido (US), el cual genera los radicales hidroxilos utilizando energía [4]. La radiación Ultrasonica se posiciona sobre otros AOP para degradación de contaminantes inorgánicos y orgánicos complejos en agua y en agua residual, debido a la limpieza, seguridad, ahorro de energía y productos de contaminación insignificantes o no secundarios [5].

El proceso de sonodegradación se basa en la sonólisis del agua, que produce H_2O_2 , OOH^{\bullet} , OH^{\bullet} , OH_2^{\bullet} y H^{\bullet} a través de las burbujas de cavitación en el agua debido a la alta presión y temperatura causada por las ondas de ultrasonido [5], en el rango de 20-1000 kHz que se transmiten a través de una solución acuosa. La cavitación ultrasónica se define como la formación, crecimiento y posterior colapso implosivo de cavidades llenas de vapor o gas que se producen en un intervalo de tiempo extremadamente pequeño, liberando enormes magnitudes de energía [2]. En las reacciones de US, tres regiones de reacción tienen diferentes temperaturas y concentraciones de radicales libres reactivos (OH^{\bullet} , HO_2^{\bullet} y O^{\bullet}): una región gaseosa, una región de interfase gas-líquido y una región líquida que se forma por rápido crecimiento y colapso implosivo de burbujas durante la cavitación. Por lo tanto, los procesos de US, pueden inducir la destrucción y la oxidación de diversos contaminantes que tienen diferentes propiedades fisicoquímicas (por ejemplo, valores de pKa, KOW y SH basados en la ley de Henry) [5]. En el tratamiento por ultrasonido, la eficiencia de la degradación se ve afectada significativamente por el pH, la temperatura (influye en la solubilidad del gas, la viscosidad, la tensión superficial y la presión de vapor, que afectan la cavitación de diferentes maneras en el agua), iones, promotores, catalizadores y gases disueltos en saturación promoviendo tipos de radicales debido tanto a la sonólisis del agua como al gas involucrado. También la Frecuencia, potencia y tipo de reactor de US determinan el tamaño de la burbuja de cavitación: porque ésta ocurre instantáneamente en millones de lugares en el reactor y causa condiciones de temperatura y presión muy altas (presiones de unos pocos miles de atmósferas y temperaturas de unos pocos miles de grados Kelvin) localmente con condiciones generalmente ambientales, frecuencias altas (período acústico más pequeño) disminuyen el tamaño de las burbujas cavitantes y por tanto menor cantidad de moléculas de agua las rodean, expulsando pocos radicales [5].

En esta investigación se estudió el empleo de la radiación ultrasónica como fuente de irradiación con acción degradadora sobre la molécula contaminante modelo colorante Rojo Congo; un colorante azoico, para determinar los porcentajes de degradación y la efectividad a diferentes concentraciones, así como estudiar en efecto del empleo de catalizadores conductores y semiconductores combinados con la irradiación ultrasónica, buscando una potencial aplicación de este proceso en el tratamiento de efluentes.

MATERIALES Y MÉTODOS

Se utilizó ROJO CONGO marca GOLDEN BELL REACTIVOS, código No.: 33350, Lote No.: 16092031, P.M. de 696.67. Para todas las soluciones se empleó agua destilada. Se incluyeron, en la experimentación, grafito en polvo y en barra; de lápices marca PAPER MATE MIRADO de mina de grafito grado #2, y 2 catalizadores básicos en polvo [“catalizador 1 (cat.1)” y “catalizador 2 (cat.2)”] calcinados a 400°C en una mufla marca FELISA modelo FE-360, serie 1601032. Se utilizó una SONDA ULTRASONICA marca ULTRASONIC PROCESSOR modelo CV334 SERIAL NO. 2015060485 con una frecuencia de 20kHz y una potencia de 0W-500W, montada con un reactor de acero inoxidable; para amortiguar el calentamiento, de 10cm de altura, con base cilíndrica de 8cm de diámetro. Como técnica de detección, se utilizó un ESPECTROFOTÓMETRO UV-VIS marca HATCH modelo DR3900. Con la curva de calibración del colorante (a longitud de onda única $\lambda_{\text{máx}} = 498\text{nm}$, en el espectro 320nm-760nm, a intervalos de 1nm) se determinaron los porcentajes de degradación del tratamiento aplicado. Se midieron temperatura y pH con un pH-metro marca OHAUS modelo STARTER 3100. Se utilizó una centrifuga marca HERMLE modelo Z 200 A y papel filtro Whatman. Se realizaron tratamientos de degradación con US para concentraciones iniciales de Rojo Congo $[\text{RC}]_0$ de 1, 10, 30 y 50ppm a potencias de 100W y 300W, durante 120 minutos. Durante 60 minutos, a $[\text{RC}]_0$ de 10, 20, 50 y 100ppm se realizaron tratamientos combinados de US/grafito, US/catalizador₁ y US/catalizador₂ a potencias de 300W, utilizando 1g de grafito o catalizador por experimento. Todos los experimentos utilizaron un volumen constante de 100ml de solución del colorante. Se realizaron pruebas de contacto para procesos de adsorción para los materiales empleados a 10 y 100ppm.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Para la determinación de las concentraciones del compuesto orgánico contaminante RC se obtuvo una curva de calibración en el visible a 498nm con concentraciones de 0 a 10ppm con un factor de regresión lineal de 0.9978 lo cual permitió un buen límite de confiabilidad para el monitoreo de los procesos de degradación. Los espectros típicos de degradación del RC como función del tiempo se muestran en la Imagen 1a, en donde se puede observar como la concentración del contaminante va disminuyendo. En la Imagen 1b se muestra un espectro de degradación del RC para algunos casos donde no fue posible correlacionar la absorbancia con la concentración debido a la formación de subproductos de degradación que también absorben parcialmente a esa longitud de onda, lo cual se comprobó a través de las variaciones de altura para la línea base sin tratamiento en los escaneos de longitud de onda lo que indica estructuras moléculas distintas, y por el desplazamiento de $\lambda_{\text{máx}}$ para cada tiempo de muestreo.

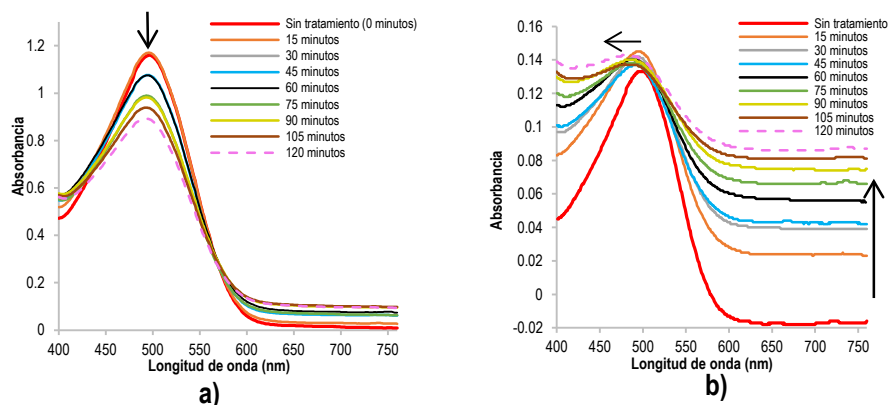


Imagen 1. Espectro de absorción para los procesos de US. US Potencia= 300W, Rango de tiempo: 0-120minutos a) $[\text{RC}]_0=10\text{ppm}$, b) $[\text{RC}]_0=1\text{ppm}$.

En la imagen 2a se muestran los resultados del monitoreo de la degradación como una función de la modificación de la concentración a una longitud de onda de 498nm en función del tiempo de tratamiento solo con US a bajas concentraciones. Como se puede observar para el caso de 1ppm a una irradiación baja de 100W la degradación se da lentamente generando productos intermedios a partir de los 60 minutos. Para el caso de 1ppm en el que se aumenta la irradiación a 300W, la degradación se da de manera rápida durante los primeros 40 minutos pero que ya no aumenta al pasar el tiempo alcanzando la degradación del 10% equivalente a 0.1ppm. Cuando se aumenta la concentración a 10ppm con irradiación a 300W se observa que esta favorece la degradación alcanzando una eliminación del 22% equivalente a 2.2ppm en 120min sin la formación de intermedios observables; el mayor porcentaje de degradación para 1ppm de 100W a 300W se explica por la mayor formación de burbujas de cavitación y de las microcorrientes. A simple vista, después de los 120 minutos de tratamiento, solo para 1ppm a potencia de 300W se dejó una solución traslúcida; a 1ppm a 100W de US fueron necesarios más de 60 minutos para una gran formación de compuestos de degradación, mientras que a 300W de US, bastaron 15 minutos para que se degradara mayor cantidad de colorante. Los tratamientos para 50ppm y 30ppm, visualmente se tornaron más oscuros. Las diferencias de altura en el espectro y los desplazamientos considerables de $\lambda_{\text{máx}}$ para 1ppm y 10ppm, muestran que si hubo una degradación de la molécula y por tanto generación de moléculas más sencillas y más fáciles de sonodegradar. Cuando la concentración se aumentó a 30 y 50ppm se observa nuevamente la formación de intermedios dada la saturación del medio dado por las altas concentraciones lo cual disminuye el efecto de sonodegradación por la interferencia de más cantidad de moléculas de colorante, por una posible asociación entre moléculas de colorante y menor interacción con los radicales.

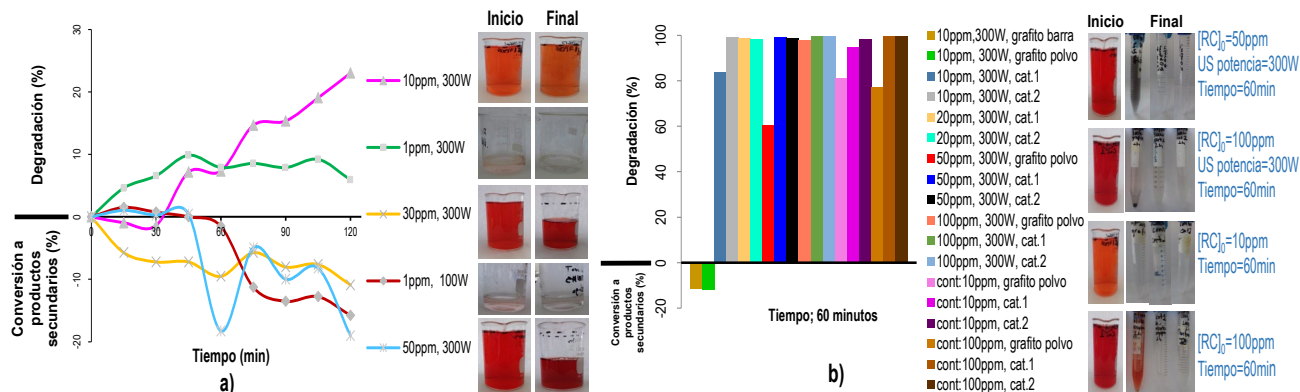


Imagen 2 a) Porcentaje de degradación y de conversión indirecta para los experimentos de US. Rango $[RC]_0=1\text{ppm}-50\text{ppm}$; Potencia US=100W, 300W; Tiempo=0-120 min. b) Porcentaje de degradación para los experimentos de US/grafito, US/catalizadores y pruebas de contacto. $[RC]_0=10\text{ppm}-100\text{ppm}$; Potencia US=300W. Tiempo=60min.

En la figura 2b se muestra los resultados de las pruebas de degradación con US/material, empleando materiales conductores y semiconductores a un tiempo fijo de 60min de irradiación a 300W. Los porcentajes de degradación para los sistemas US/material mostraron degradación mayor al 80%. El valor negativo de remoción para 10ppm, además del aspecto visual final (sin color rojizo pero gris por el grafito; similar al de US/grafito para 50ppm), pueden deberse a la formación de un complejo de compuesto de degradación-grafito para tratamientos con US que absorbe en el espectro UV, ya que para las pruebas de contacto a 10 y 100ppm, y para US/grafito para 100ppm la tonalidad final fue traslúcida. El porcentaje de degradación para los tratamientos US/Cat.1 estuvieron en un intervalo de 83.74% a 99.47%, incrementando a mayor $[RC]_0$, siendo el mayor porcentaje de degradación para 100ppm, mientras que las pruebas de contacto para esta concentración fue de 99.55%, y de 94.90% para 10ppm.

Visualmente, todos los experimentos de US/grafito, US/catalizadores y pruebas de contacto removieron el color, dejando a simple vista, la solución traslúcida, coincidiendo con los espectrogramas donde se deduce

una degradación casi completa, mejorando conforme se aumentaba la $[RC]_0$, a excepción de la prueba de contacto para $[RC]_0=100\text{ppm}$ con grafito en polvo, que finalizó aun con una tonalidad rojiza similar a la percibida visualmente para 20ppm, coincidiendo con el % de remoción (77.15%) y con la reducción de altura del pico pero sin mucha variación en la línea base comparada con la solución sin tratamiento. El sistema de US con grafito en Barra también permaneció con una tonalidad rojiza similar a la inicial, mostrando absorbancias mayores, sin embargo, el grafito en polvo al proporcionar mayor superficie de contacto mostró buenos resultados. El fenómeno de sorción por los materiales se observó al pasar de blanco (color inicial de los catalizadores) a rosa-rojizo en diferentes tonalidades. Presentaron una tonalidad rosa para los sistemas US/ catalizador y una tonalidad más oscura para las pruebas de contacto. El tono se incrementó a mayor concentración de colorante y también fue ligeramente más rosa o rojizo para el catalizador 1 que para el cat. 2. El fenómeno de sorción permitió menor cantidad de moléculas de colorante en solución y con su liberación gradual, facilitando la degradación, y logrando incluso grandes valores a 50 y 100ppm en sistemas US/materiales (evitando la aparente nula degradación a 30 y 50ppm con únicamente US).

En la imagen 3 se muestran los espectros de absorción en el visible de los diferentes procesos US/material. Para la imagen 3a se observa que a 10ppm con US a 300W el mejor catalizador es el 1 y el 2, posteriormente el grafito en polvo que logra degradar la molécula pero que genera intermediarios que absorben en el UV, y una baja actividad del grafito en barra; para el caso de los contactos con irradiación ultrasónica se observa una menor capacidad de remoción, con lo cual se comprueba el efecto de degradación del US. En la imagen 3b del tratamiento a 50ppm con irradiación US de 300W, en donde se observa que solo el tratamiento no tiene efecto a esas concentraciones, pero con los materiales conductores y semiconductores se hace eficiente el proceso de degradación casi al 100%. En el caso de la figura 3c se comparan los tratamientos a 100ppm con y sin irradiación a 300W, observándose como los procesos asistidos con US siguen siendo eficientes a estas concentraciones altas.

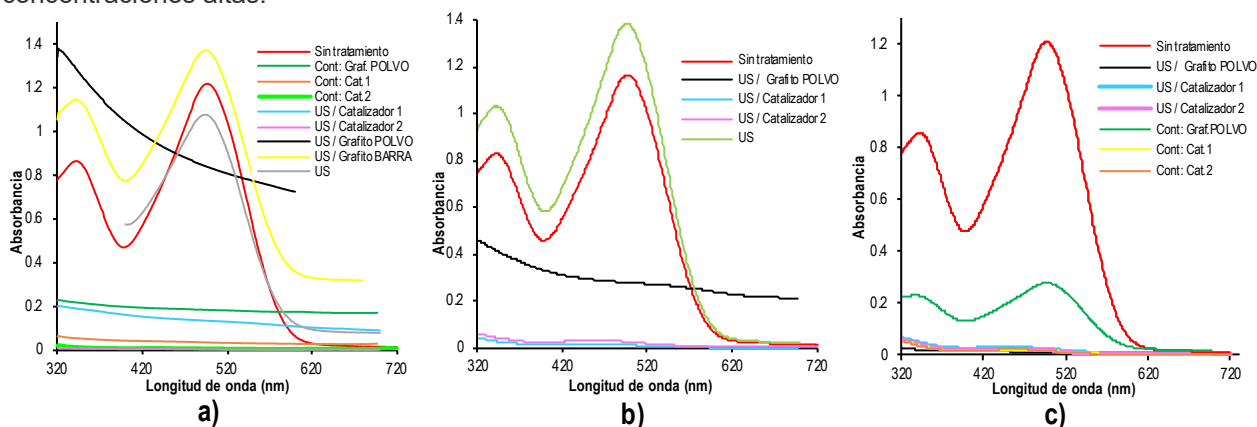


Imagen 3. Espectros de absorción de 320 a 720 nm con intervalos de 1 nm, para los procesos US/Grafito, US/catalizador y las pruebas de contacto (cont), Potencia US=300W, tiempo de tratamiento=60 min, graf.=1g, cat.1=1g, cat.2=1g. a) $[RC]_0=10\text{ppm}$, b) $[RC]_0=50\text{ppm}$, c) $[RC]_0=100\text{ppm}$. Límite de detección del espectrofotómetro para el colorante: $[RC]=10\text{ppm}$, diluciones para b) 1:5 para líneas "US", "Sin tratamiento" y "US/Grafito POLVO"; c) 1:10 para líneas "Sin tratamiento", "US/ Grafito POLVO", "Cont: Graf. POLVO".

CONCLUSIONES

El US resultó ser un tratamiento efectivo para la degradación del colorante Rojo Congo a concentraciones de hasta 10 ppm, alcanzando una capacidad de degradación del 23% después de 120 min. Considerando solo el tratamiento por US este parece no ser viable para la degradación a concentraciones mayores a 30 ppm. En un sistema combinado de US/ grafito en polvo y US/ catalizadores 1 y 2, en 60 minutos, se lograron degradaciones mayores al 80% para un rango de $[RC]_0$ de 10-100 ppm; consiguiendo 97.93%, 99.47% y 99.53% de degradación para $[RC]_0=100\text{ppm}$, lo cual lo hace un proceso rápido y eficiente.

REFERENCIAS

- [1] Montiel, E. Vergara, J. & Torres, C. (2017). Degradación de colorantes en aguas residuales mediante oxidación. *INVENTIO*, 13(31), 35-42.
- [2] Cai, M. Q., Wei, X. Q., Song, Z. J. & Jin, M. C. (2015). Decolorization of azo dye Orange G by aluminum powder enhanced by ultrasonic irradiation. *Ultrasonics Sonochemistry*, 22(2015), 167-173.
- [3] Shen, Y., Xu, Q., Wei, R., Ma, J. & Wang, Y. (2017). Mechanism and dynamic study of reactive red X-3B dye degradation by ultrasonic-assisted ozone oxidation process. *Ultrasonics Sonochemistry*, 38(2017), 681-692.
- [4] Karnjkar, Y., Dinde, R., Dinde, N., Bawanjar, K., Hinge, S., Mohod, A. & Gogate, P. (2015). Degradation of magenta dye using different approaches based on ultrasonic and ultraviolet irradiations: Comparison of effectiveness and effect of additives for intensification. *Ultrasonics Sonochemistry*, 27(2015), 117-124.
- [5] Chu, K., Al-Hamadani, Y., Park, C., Lee, G., Jang, M., Jang, A., Her, N., Son, A. & Yoon, Y. (2017). Ultrasonic treatment of endocrine disrupting compounds, pharmaceuticals, and personal care products in water: A review. *Chemical Engineering Journal*, 327(2017), 629-647.