

Tratamiento de contaminantes mediante la utilización de ozono y radiación UV. Aplicación a la degradación de un colorante reactivo antraquinónico.

Torrez, Juan

Universidad Nacional del Litoral, Facultad de Ingeniería y Ciencias Hídricas.

Instituto de Desarrollo Tecnológico para la Industria Química

Área y Sub-Área: Ingeniería Ambiental

INTRODUCCIÓN

Los colorantes orgánicos utilizados en las industrias textiles son moléculas altamente estructuradas. Los dos tipos más utilizados son los clasificados como azo y antraquinónicos (Gomes et al., 2010), siendo estos últimos más resistentes a la biodegradación y capaces de causar toxicidad aguda o incluso efectos mutagénicos en los organismos acuáticos expuestos. Se sigue que la eliminación de los colorantes reactivos antraquinónicos contenidos en los efluentes líquidos de industrias textiles constituye un gran desafío ambiental. Una alternativa para el tratamiento de este tipo de contaminantes son los Procesos Avanzados de Oxidación (PAOs). Los mismos se caracterizan por la generación de radicales hidroxilo ($\bullet\text{OH}$) con un alto potencial de oxidación. Entre los diversos PAOs, son de interés para este estudio los tratamientos que utilizan Fotólisis UV y Ozono (O_3). En el tratamiento con este último, según las condiciones de reacción, algunas moléculas de ozono pueden reaccionar directamente con el colorante como un electrófilo, mientras que otra parte pueden descomponerse generando radicales libres secundarios, que a su vez conducen a la producción de radicales hidroxilo, los cuales actúan en forma rápida y no selectiva.

OBJETIVOS

1. Evaluar la decoloración y la mineralización del colorante comercial Reactive Blue 19 (RB19), seleccionado como representativo de los colorantes reactivos antraquinónicos. Para tal fin, comparar la acción de la ozonización, la fotólisis UV y un proceso combinado de ozonización con radiación UV (O_3/UV).
2. Evaluar la influencia de los diferentes parámetros operacionales sobre la degradación del colorante y la reducción del carbono orgánico total, a saber:

Proyecto acreditado en el que se enmarca la investigación: CAI+D UNL 501 201101 00206 LI
Aplicaciones de procesos de oxidación con participación de ozono al tratamiento de efluentes.

Director del proyecto: Martín, Carlos A.

Director y Co-Director del autor: Martín, Carlos A., Lovato, María E.

concentración inicial de colorante, pH, radiación UV y concentración de ozono en la corriente gaseosa de alimentación al reactor.

3. A partir de un análisis estadístico, determinar las condiciones óptimas simultáneas de decoloración y mineralización para contrastarlas con una experiencia real. Evaluar para dicha experiencia la evolución de la biotoxicidad, la demanda química de oxígeno (DQO) y determinar los principales intermediarios y productos de reacción mediante Cromatografía gaseosa - espectrometría de masas (GC-MS).

METODOLOGÍA

Se realizaron experiencias de laboratorio en un fotorreactor cilíndrico con dos ventanas planas de cuarzo ubicadas en los extremos del mismo, que permiten el paso de radiación UV. Cada ventana fue irradiada con una lámpara tubular (40W, $\lambda = 253.7$ nm.). El fotorreactor forma parte de un reciclo cerrado que incluye una bomba centrífuga, una columna de absorción para el ozono y un intercambiador de calor para el control de la temperatura. El sistema gaseoso además incluye un controlador de flujo másico y un monitor de ozono.

Se tomaron muestras durante la ozonización de las soluciones coloreadas en momentos específicos, desde el minuto 0 hasta los 120 minutos.

El grado de mineralización de las distintas muestras se determinó mediante análisis de TOC, el pH con un pH-metro digital y la evolución del color por espectrofotometría midiendo la absorbancia de las muestras en la longitud de onda $\lambda = 592$ nm. La concentración de DQO se determinó por método colorimétrico de reflujo cerrado. Los intermediarios y productos finales de reacción se evaluaron mediante GC-MS. La biotoxicidad se evaluó utilizando la bacteria marina luminiscente *Vibrio fischeri*, utilizando el sistema de prueba de toxicidad estandarizado Microtox®.

RESULTADOS

Se determinó que un incremento en la concentración inicial de O_3 en la corriente de entrada, conduce al aumento de la tasa de remoción de TOC y decoloración de RB19 ($C_{RB19}^0 = 230 \pm 1.5$ mg L⁻¹, pH=6). Por su parte, al variar el pH inicial de la solución, se observó que la tasa de decoloración del RB19 fue mayor para el pH ácido estudiado ($C_{RB19}^0 = 230 \pm 1.5$ mg L⁻¹, $O_3^{G,i} = 52$ mg L⁻¹ PTN). Para el caso de la remoción de TOC se verificó que, avanzada la reacción, el comportamiento es inverso al del color,

verificándose la mayor mineralización a pH alcalino.

La Figura 1a,b muestra la influencia de la radiación UV en la decoloración y mineralización del RB19. Comparando los Procesos O₃, UV y O₃/UV, se observó que para la decoloración del RB19 la fotólisis directa fue despreciable, mientras que la ozonización fue más efectiva que el proceso O₃/UV (O₃^{G,i}= 52 mg L⁻¹ PTN, pH=6, potencia UV 40 W [5.37 × 10⁻⁸ Einstein cm⁻² s⁻¹]).

El proceso combinado O₃/UV evidencia un aumento en general en la tasa de mineralización.

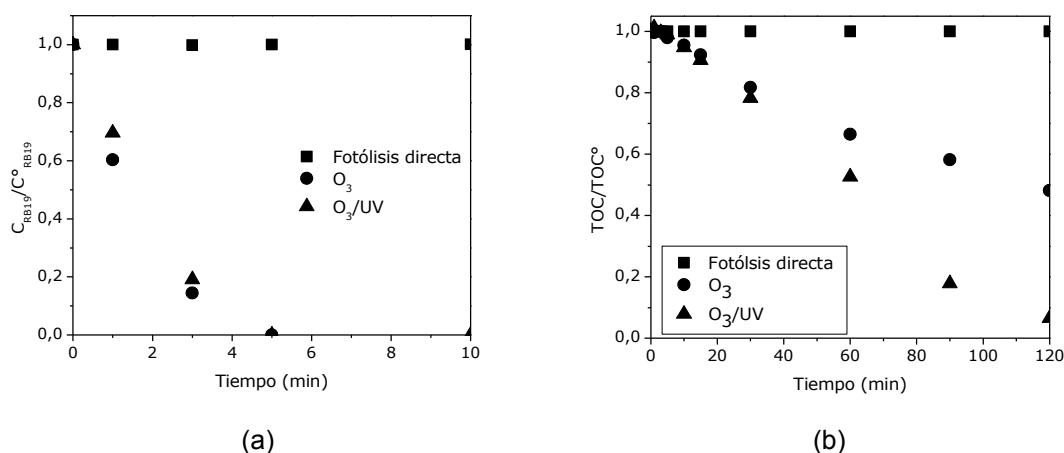


Figura 1. (a) Efecto de la radiación UV en la decoloración del RB19, (b) Efecto de la radiación UV en la mineralización del RB19. C_{RB19}^o = 230 mg L⁻¹, O₃^{G,i} = 52 mg L⁻¹ PTN, pH=6. Potencia UV 40 W (5.37 × 10⁻⁸ Einstein cm⁻² s⁻¹)

Se realizó paralelamente un diseño experimental con el fin de encontrar las condiciones óptimas que favorezcan en simultáneo la remoción del color y la mineralización del RB19. Luego se ejecutó un experimento bajo dichas condiciones óptimas para confirmar la concordancia entre los resultados de laboratorio y el modelo. Además se estudió la toxicidad utilizando la bacteria *V. fischeri* y la eficiencia de remoción de DQO y TOC para la experiencia realizada bajo esas condiciones óptimas. Luego de 30 minutos de reacción se obtuvo un 64% y un 68% de remoción de DQO y TOC respectivamente. La evolución temporal del porcentaje de inhibición de *V. fischeri* varió desde un 67% al inicio (minuto 0) hasta un 35% al final (minuto 30) pasando por un máximo de 83% de inhibición a los 5 minutos. Estos resultados dan indicio de la presencia de intermediarios tóxicos en la reacción de descomposición del colorante. Mediante GC-MS se identificaron los siguientes productos de degradación del RB19: Antraquinona, anhídrido ftálico; isoindolina-1,3-diona; fenol, ácido ftálico, ácido maleico, ácido benzoico, alcohol bencílico, benzaldehído, ácido oxálico, ácido acético y

anilina. Algunos de estos productos son mas tóxicos que el compuesto original, lo que puede explicar el comportamiento en la inhibición de *V. fischeri* al comienzo de la reacción.

CONCLUSIONES

El tratamiento con O₃ resultó el más efectivo para la decoloración mientras que para la mineralización del colorante lo fue el proceso O₃/UV. El tratamiento de fotólisis directa con radiación UV arrojó resultados insignificantes.

Las experiencias realizadas mostraron que las tasas de decoloración y mineralización del RB19 se ven afectadas por los parámetros estudiados: concentración inicial de colorante, pH, concentración de ozono en la corriente de entrada de gas y radiación UV.

En las condiciones óptimas para la decoloración y mineralización de RB19, luego de 30 minutos de reacción se redujeron en 64% y 68% las concentraciones de DQO y TOC respectivamente, mientras que la inhibición de *V. fischeri* varió de un 67% a un 35%.

La identificación de intermediarios y productos tóxicos nos lleva a concluir que el momento de terminación del tratamiento debe ser cuidadosamente analizado, en caso de que no se pretenda lograr una mineralización total.

BIBLIOGRAFÍA BÁSICA

Gomes A., Nunesa J., Simões R., 2010. Determination of fast ozone oxidation rate for textile dyes by using a continuous quench-flow system, *Journal of Hazardous Materials* 178 57–65

Fanchiang, J.M.; Tseng, D.H., 2009. Degradation of anthraquinone dye C.I. Reactive Blue 19 in aqueous solution by ozonation, *Chemosphere* 77, 214–221

He, Z.Q., Lin, L.L., Song, S., Xia, M., Xu, L.J., Ying, H.P., Chen, J.M., 2008. Mineralization of C.I. Reactive Blue 19 by ozonation combined with sonolysis: Performance optimization and degradation mechanism, *Sep. Purif. Technol.*, 62, 376–381

Chen, T.Y.; Kao, C.M.; Hong, A.; Lin, C.E.; Liang, S.H., 2009. Application of ozone on the decolorization on reactive dyes-Orange-13 and Blue-19. *Desalination*, 249, 1238-1242.