

TRATAMIENTOS DE MEZCLAS BINARIAS DE COLORANTES EN SISTEMAS TIPO FENTON OPERADOS EN AUSENCIA DE IRRADIACIÓN

Mariana R. Costante, Sofía Somma, Luciano Carlos y Fernando S. García Einschlag

Instituto de Investigaciones Fisicoquímica Teóricas y Aplicadas (INIFTA), Dpto. de Química, Facultad de Ciencias Exactas, UNLP. Calle 64 Diag. 113, CP (1900), La Plata, Argentina.

mcostante@inifta.unlp.edu.ar

Introducción: La industria textil produce grandes cantidades de efluentes cuya descarga en los cuerpos de agua naturales resulta riesgosa tanto para los ambientes acuáticos como para el hombre. Según el Consejo Federal de Ciencia y Tecnología (COFECYT) dependiente del Mincyt, el adecuado tratamiento de los efluentes es uno de los principales desafíos de la industria textil asociada a la fibra de algodón en nuestro país. Los efluentes de este tipo de industrias generalmente muestran fuerte coloración, presentan la mayor parte de su contaminación en forma soluble y tienen una carga orgánica media (expresada como demanda bioquímica de oxígeno, DBO) aproximadamente el doble del agua residual urbana. Muchos de los colorantes tóxicos y/o carcinogénicos no pueden ser destruidos en plantas de tratamiento biológico ya que son refractarios al ataque con microorganismos. Por este motivo, en los últimos años se han publicado numerosos trabajos acerca de su degradación mediante el empleo de Procesos Avanzados de Oxidación (PAOs).

Los sistemas tipo-Fenton operados en ausencia de irradiación se basan en la descomposición térmica del peróxido de hidrógeno catalizada por sales de Fe(III). Los radicales HO* responsables de la oxidación de la materia orgánica, son generados en la reacción entre el Fe(II) y el H₂O₂. La etapa limitante de la cinética en este tipo de sistema es generalmente la reducción de Fe(III) a Fe(II).

En el presente trabajo se estudió la influencia de las concentraciones de catalizador, oxidante y sustratos sobre la cinética de descomposición de mezclas binarias de los siguientes colorantes: el colorante diazoico Amido Black 10B (ácido 4-amino-5-hidroxi-3-[(4-nitrofenil)azo]-6-(fenilazo)-2,7-naftalenodisulfónico), el colorante azoico Acid Orange 10 (ácido 1-fenilazo-2-naftol-6,8-disulfónico) y el colorante antraquinónico Alizarina Roja S (ácido 3,4-Dihidroxido-2-Antraquinonasulfónico).

Objetivo: El presente trabajo tiene como finalidad maximizar la velocidad de decoloración de los sustratos minimizando las concentraciones de catalizador y de oxidante, y realizar el análisis quimiométrico de los espectros UV-vis del complejo formado entre la Alizarina Roja S y el catalizador.

Materiales y métodos: Los colorantes se seleccionaron teniendo en cuenta el comportamiento cromatográfico y las características distintivas de sus espectros UV-vis. Los ensayos se realizaron en reactores de 250 mL. con agitación continua, en ausencia de irradiación, a pH 3.0 y 25 °C. En todos los casos los compuestos fueron usados sin previa purificación y las soluciones fueron preparadas en el día, utilizándose agua de calidad milli-Q. Para determinar los factores espectrales y cinéticos más sobresalientes, se analizaron los espectros UV-vis empleando métodos de resolución multivariada. La formación de complejos con Fe(III) a temperatura ambiente se caracterizó empleando medidas espectrofotométricas. Para las

experiencias se utilizaron concentraciones de colorante entre 0 y 1.5 mM. y de Fe(III) entre 0 y 1.5 mM.

Resultados:

Inicialmente se realizaron ensayos preliminares destinados a analizar la complejación entre los diferentes sustratos y el catalizador. Los colorantes Amido Black 10B y Acid Orange 10 no mostraron evidencias de complejación con el catalizador. Por el contrario, la Alizarina Roja S y el catión Fe(III) forman un complejo de estequiometría 1:1 en el dominio experimental ensayado. El análisis quimiométrico de los espectros UV-visible permitió establecer la posición del máximo de absorción del complejo (alrededor de los 560 nm), su coeficiente de extinción (cercano a 3500 M⁻¹ cm⁻¹) y su constante condicional de formación (log K ≈ 5.4 a pH 3.0). (Figura 1)

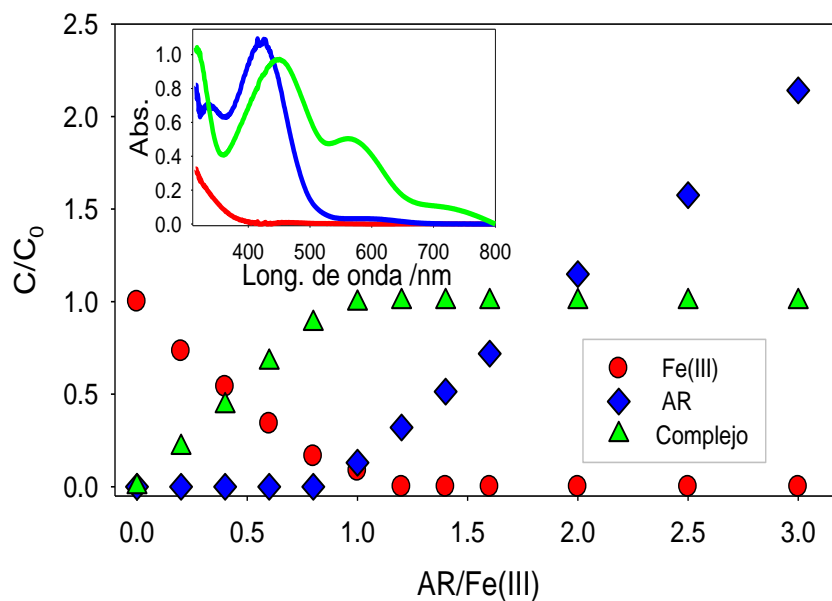


Figura 1: Formación de complejo entre Alizarina Roja S y Fe(III). Espectros obtenidos por métodos quimiométricos

Posteriormente se realizaron ensayos cinéticos usando diferentes concentraciones iniciales de catalizador, oxidante y colorantes. Dado que la forma de los perfiles cinéticos depende fuertemente de las condiciones de reacción, para el tratamiento de las trazas obtenidas se probaron diferentes modelos cinéticos encontrándose que los perfiles de absorbancia en función del tiempo pueden ajustarse a una función biexponencial (ecuación 1)

$$Abs(t) = ae^{-bt} + ce^{-dt} \tag{Ec.1}$$

A partir de los parámetros del ajuste obtenidos para las trazas registradas a diferentes longitudes de onda, se calcularon las velocidades iniciales utilizando la ecuación 2.D

$$V_0 = \lim_{t \rightarrow 0} \left(-\frac{dAbs}{dt} \right) = ab + cd \tag{Ec. 2}$$

Los resultados mostraron que para condiciones equivalentes (de catalizador, oxidante y carga orgánica total), la escala temporal en la que se verifica un 80% de decoloración difiere considerablemente para las mezclas binarias de los colorantes estudiados (Figura 2).

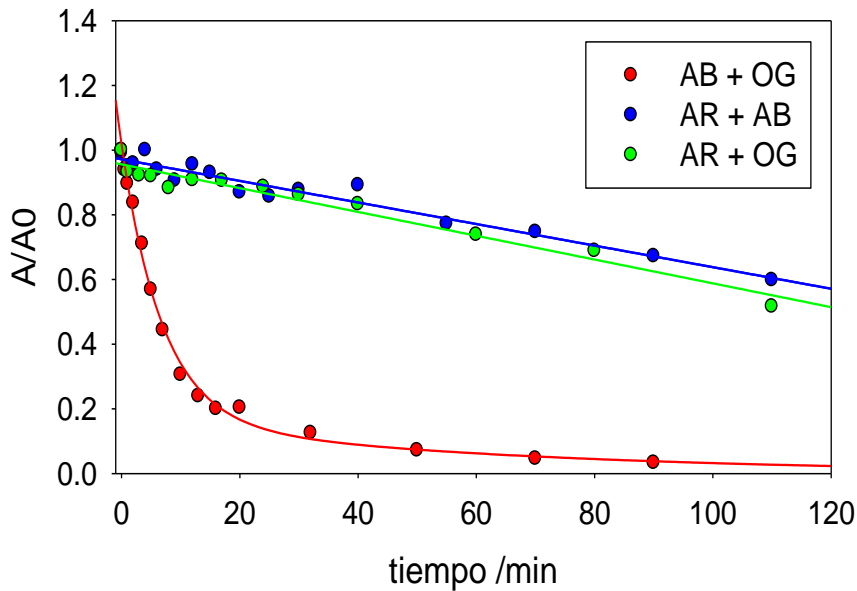


Figura 2: Perfiles cinéticos de las mezclas binarias estudiadas $[\text{colorantes}]_0 = 0.162\text{mM}$, $[\text{Fe(III)}]_0 = 0.05\text{mM}$, $[\text{H}_2\text{O}_2]_0 = 5\text{mM}$

El estudio de la evolución de la mezcla de colorantes no complejantes en diferentes condiciones muestra que las velocidades iniciales aumentan con la concentración de catalizador y muestran un valor óptimo para la concentración de oxidante (Figura 3).

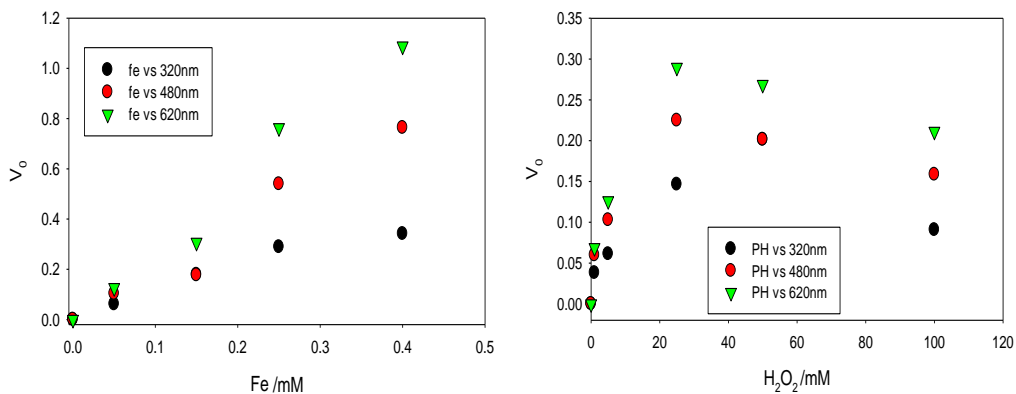


Figura 3 : Comportamiento de la velocidad inicial ante variaciones de concentración de catalizador y de oxidante para la mezcla binaria de Amido Black 10B y Acid Orange 10

En contraste, en presencia de Alizarina Roja S, el comportamiento de las mezclas es menos claro. Inicialmente se observa que el agregado de Fe(III) no genera un cambio apreciable en las velocidades iniciales pero luego de alcanzar un valor crítico dichas velocidades aumentan de manera sostenida (Figura 4). Además, a diferencia de lo observado en la Figura 3, no se aprecia un máximo definido en las velocidades iniciales al incrementar la carga de oxidante (Figura 4).

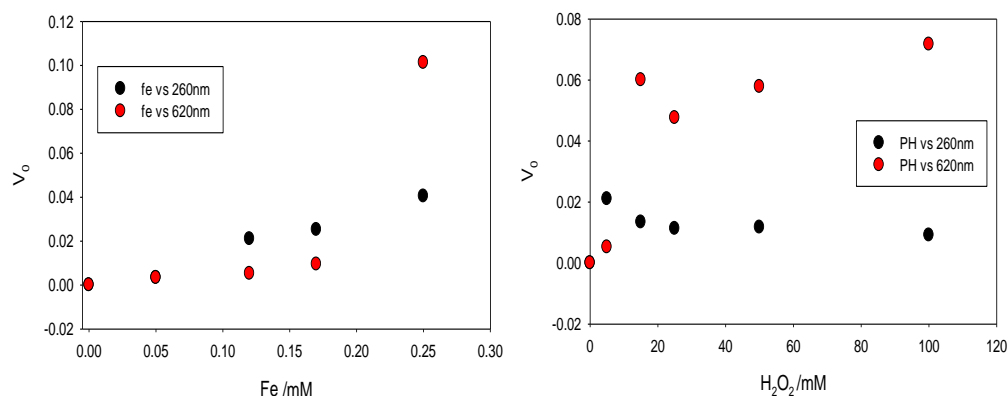


Figura 4: Comportamiento de la velocidad inicial ante variaciones de concentración de catalizador y de oxidante para la mezcla binaria de Amido Black 10B y Acid Orange 10

En la tabla 1 se muestra el efecto de las concentraciones de colorantes sobre las velocidades iniciales de decoloración para las diferentes muestras. En todos los casos se puede apreciar que al aumentar la carga inicial de materia orgánica disminuyen las velocidades iniciales, siendo este efecto mucho más marcado en el caso del colorante que forma complejo con el catalizador.

Tabla 1: Comportamiento de la velocidad inicial frente a variaciones de carga inicial de materia orgánica

$[AB]_0 /mM$	$[OG]_0 /mM$	$[AR]_0 /mM$	$[Fe]_0 /mM$	$V_0 (620nm)$
0.16	0.16	-	0.05	0.26
0.32	0.16	-	0.05	0.24
0.65	0.16	-	0.05	0.16
0.16	0.32	-	0.05	0.16
0.16	0.49	-	0.05	0.09
0.16	0.65	-	0.05	0.04
$[AB]_0 /mM$	$[OG]_0 /mM$	$[AR]_0 /mM$	$[Fe]_0 /mM$	$V_0 (620nm)$
0.16	-	0.16	0.12	0.03
0.32	-	0.16	0.12	0.02
0.16	-	0.32	0.12	2.8e-3
$[AB]_0 /mM$	$[OG]_0 /mM$	$[AR]_0 /mM$	$[Fe]_0 /mM$	$V_0 (480nm)$
-	0.16	0.16	0.12	0.02
-	0.32	0.16	0.12	0.01
-	0.16	0.32	0.12	3.4e-3

Conclusión: En los sistemas tipo-Fenton la velocidad global de reacción está limitada por reducción del Fe(III). En ausencia de complejos colorantes-metal la velocidad de degradación se incrementa con las concentraciones de catalizador y de oxidante (por debajo de su valor óptimo) pero disminuye al aumentar la concentración de materia orgánica. Por otro lado, la presencia del sustrato capaz de complejar al catalizador ocasiona una notable reducción en la velocidad global de degradación indicando que la complejación de Fe(III) provoca una importante reducción de la actividad catalítica.