

DEGRADACIÓN FOTOCATALITICA DE ROJO CONGO EN UN COLECTOR PARABOLICO SOLAR Y DIÓXIDO DE TITANIO EN SUSPENSIÓN

PHOTOCATALYTIC DEGRADATION OF CONGO RED IN A PARABOLIC SOLAR COLLECTOR AND TITANIUM DIOXIDE IN SUSPENSION

José Antonio Ramón¹, Jahaziel David Amaya¹, Lis Manrique Losada²

¹ Programa de Química, Universidad de la Amazonia, Florencia-Caquetá. jahaziel753@gmail.com

² Maestría en ingeniería química, Universidad Nacional de Colombia, Sede Medellín.

Recibido: Agosto 10 de 2013

Aceptado: Agosto 28 de 2013

*Correspondencia del autor . Jahaziel David Amaya, Dirección: jahaziel753@gmail.com

RESUMEN

Este artículo presenta los resultados de la degradación foto-catalítica de Rojo Congo (RC), usando como catalizador TiO_2 en suspensión, irradiado por la luz solar en un Colector Parabólico Compuesto (CPC). Se determinaron las condiciones óptimas de operación del CPC en términos de caudal y concentración de TiO_2 , encontrando que la degradación mejora cuando se maneja una concentración de 175 mg.L^{-1} de TiO_2 , y un caudal $15,5 \text{ Lmin}^{-1}$. Bajo esas condiciones se alcanza un 100% de degradación del RC con una constante cinética de 0.0228 min^{-1} y un 77% de mineralización con una constante cinética de $0.000223 \text{ Lmg}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$. El estudio cinético se llevó a cabo por 6 h, encontrándose para la degradación una cinética de pseudo-primer orden y para la mineralización una cinética de segundo orden.

Igualmente, se evaluó el efecto de la concentración de 20, 60 y 100 mg.L^{-1} de RC en la degradación foto-catalítica solar. Para ello, se consideró la cinética de degradación y los subproductos de mineralización como nitratos y sulfatos. Para cada concentración se obtuvo una cinética pseudo-primer orden, las concentraciones máximas de nitratos (4,6, 7,2, 15,2) mg.L^{-1} , y sulfatos (1,8, 2,3, 2,3) mg.L^{-1} respectivamente. Se implementó un estudio cuantitativo para la degradación a través de HPLC mostrando un tiempo de retención para el RC de 1.207min con una disminución en la intensidad de pico a través del tiempo.

Palabras claves: Fotocatálisis heterogénea, CPC, Dióxido de titanio, Radiación solar, Rojo Congo.

ABSTRACT:

This article presents the results of photocatalytic degradation of Congo Red (CR), using as catalyst TiO_2 in suspension, irradiated by sunlight in a Compound Parabolic Collector (CPC). The optimal operation conditions for CPC were determined in terms of flow and concentration of TiO_2 , finding that the degradation improves when handling a concentration of 175 mg.L^{-1} of TiO_2 , and a flow rate 15.5 Lmin^{-1} . Under these conditions a 100% of RC degradation is reached with a constant kinetic of 0.0228 min^{-1} and 77% of mineralization with a kinetic constant of $0.000223 \text{ Lmg}^{-1} \text{ min}^{-1}$. The kinetic study was performed for 6h finding, for degradation a pseudo-first order kinetic and for mineralization second order kinetic

Also the effect of the concentration of 20, 60 and 100 mg.L^{-1} of RC in the solar photocatalytic degradation was evaluated. For this, consider the kinetics of degradation and mineralization byproducts as nitrates and sulfates. For this, it was considered the kinetics of degradation and mineralization of by-products as nitrates and sulfates. For each concentration, it was obtained a pseudo-first-order kinetics, the maximum concentrations of nitrates (4.6, 7.2, and 15.2) mg.L^{-1} , and sulfates (1.8, 2.3, and 2.3) mg.L^{-1} respectively. A quantitative study was implemented for degradation via HPLC showing a retention time of 1.207min for the RC with a decreasing in the peak intensity over time.

Key words: Heterogeneous photocatalysis, CPC, Dioxide of titanium, solar Radiation, Congo, Red

INTRODUCCIÓN:

La necesidad de preservar el medio ambiente ha llevado a la búsqueda de métodos eficientes que permitan la eliminación de compuestos químicos generados por las diferentes actividades del hombre. La contaminación del agua reviste gran importancia, debido a que los contaminantes pueden acumularse y ser transportados en arroyos, ríos, lagos y depósitos subterráneos, afectando la vida silvestre y la salud del hombre (1). Las fuentes más importantes de contaminación de aguas superficiales y subterráneas son las aguas residuales municipales e industriales (2). La universidad de la Amazonia no cuenta con una adecuada disposición final de los residuos orgánicos acuosos generados en los laboratorios de docencia e investigación. Estos residuos son neutralizados y vertidos al alcantarillado público contaminando los principales afluentes de la ciudad de Florencia. Estas sustancias orgánicas, son altamente tóxicas, recalcitrantes, presentan gran tamaño molecular, con poca facilidad para degradarse bajo tratamientos biológicos y con la generación de varios efectos sobre el cuerpo receptor: aporta color, pH inadecuado, alta proporción de sólidos en suspensión, elevada concentración de sólidos disueltos, gran demanda bioquímica de oxígeno (DBO), alta demanda química de oxígeno (DQO) (3). Por lo tanto, es necesario plantear nuevas estrategias con el objetivo de mitigar el impacto ambiental producido por estos contaminantes. En estudios recientes, se ha demostrado que la fotocatalisis heterogénea solar es una alternativa a los métodos convencionales, para la eliminación de sustancias orgánicas en soluciones acuosas (4). En este proyecto de investigación se llevó a cabo la construcción de un colector parabólico concéntrico (CPC), se evaluaron sus condiciones óptimas de uso, utilizando como sustancia modelo el colorante sintético Rojo Congo (RC), y como catalizador TiO_2 degussa P25 en suspensión. Se usó la luz solar como fuente primaria de energía (5). Para el proceso se aplicó la metodología factorial multinivel, con la interacción de dos factores: concentración de catalizador y caudal. Además se establecieron dos variables de seguimiento: la degradación entendida como el rompimiento de los enlaces azoicos ($\text{N}=\text{N}$) (6); grado de mineralización, la cual está basada en la oxidación total del compuesto orgánico, reduciéndolo a hasta su forma más oxidada, dióxido de carbono.

MATERIALES Y MÉTODOS

Construcción de un colector parabólico compuesto (CPC): Se construyó un colector parabólico compuesto, por dos módulos. En cada módulo se incorporó una lámina metálica de aluminio de 1m^2 de superficie en forma de semi-parabolas de 15 cm de apertura. El reactor estuvo constituido por 5 tubos de borosilicato de 1m de longitud y una pulgada de diámetro interno, conectados cada uno entre sí en serie por uniones en PVC, acoplados sobre las parábolas. Los módulos fueron separados por una llave de paso y soportados sobre una base metálica de $1,09 \times 159$ m con ángulo de inclinación de 37° . La recirculación de la sustancia se llevó a con una electrobomba (potencia 40W) en un tanque de 7L garantizando flujo turbulento.

Diseño experimental factorial multinivel: Se empleó un diseño factorial multinivel de la forma $2k^n$ compuesto por dos factores: concentración de catalizador y caudal. Este diseño presentó 5 niveles para la concentración de catalizador; con un nivel mínimo de 100mg.L^{-1} y máximo de 200mg.L^{-1} y dos niveles para el caudal; un mínimo de 15L.min^{-1} y un máximo de 21L.min^{-1} . La concentración de Rojo Congo fue 20mg.L^{-1} . Este diseño factorial multinivel consistió de 20 corridas, y fue corrido en 2 bloques.

Reactivos y materiales: Para la realización de las corridas y las mediciones se utilizaron los siguientes reactivos y materiales: Rojo Congo, $\text{C}_{32}\text{H}_{22}\text{N}_6\text{Na}_2\text{O}_6\text{S}_2$, [dinatirum-3,3-[[1,1-biphenyl]-4,4-diylbis (azo)] bis (4-aminonaphthalin-1-sulfonat) figura 1, (pureza 99%), grado síntesis, Merck; peso molecular 696.67g/mol , solubilidad en agua 25g.L^{-1} (20°C), longitud de onda de máxima absorbancia: 500, 340 y 235nm (7). Se empleó como catalizador TiO_2 Degussa P25, producido por Degussa Company de Frankfurt, Alemania, con las siguientes características: área superficial: $50\text{m}^2\text{g}^{-1}$, tamaño de partícula: 30nm, relación de fases cristalinas anatasa/rutilo 80/20 (%).

En cada experimento la radiación solar se midió cada 10 min con un lux-meter (LX1010BS), en un rango de longitud de onda de 500 a 800 nm. El catalizador

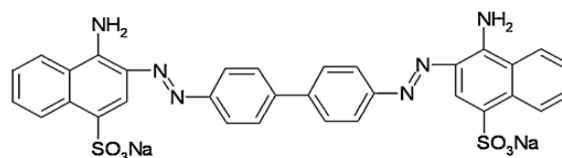


Figura 1. Estructura química del rojo Congo.

fue retirado de la solución por centrifugación equipo, labofuge 200 a 5000 rpm por 30 min y a microfiltración con membranas de acetato de celulosa de 0.45 μm antes de ser analizadas por espectroscopia Visible y cromatografía líquida de alta resolución HPLC (Shimadzu: LC-2010AHT), con las siguientes condiciones para el análisis: columna C18, 180 cm x 4.6mm como fase estacionaria, fase móvil agua: metanol 50:50(v/v), volumen de inyección 20 μL , velocidad de inyección 1mL min^{-1} , y detección a 235nm. Para las mediciones colorimétricas se usó un espectrofotómetro Vis Genesys 20. Para los ensayos de mineralización del colorante se usaron tubos de vidrios (Cod-Vials) de tapón roscado herméticos y un termoreactor (22p-120). El pH de la solución se registró usando un medidor de pH digital (Hanna Instruments, HI 9812-5).

Procedimiento y análisis:

Las mediciones se tomaron a pH del medio entre 5-7 y temperatura ambiente (27-48°C). Todas las muestras fueron analizadas por espectrofotometría visible, realizando un control a la degradación del RC mediante fotólisis en ausencia de catalizador. Para cada corrida se prepararon 7 L de solución de RC. Se adicionó el catalizador para homogenizar la solución.

Para el seguimiento de la adsorción, se tomaron 3 mL de muestra cada 10 min, durante el ensayo se garantizó que el reactor no estuviera expuesto a la radiación solar (cubrimiento de los tubos de borosilicato), hasta que el equilibrio de adsorción-desorción se mantuviera constante. Para determinar dicho equilibrio se tuvo en cuenta la expresión: $(Q) = [(C_0 - C) / W] * V$ donde Q representa la cantidad de sustancia adsorbida, C_0 la concentración inicial de RC, C la concentración del colorante en el tiempo, V el volumen de la solución y W el peso del adsorbente (8). Para el seguimiento de la degradación y la mineralización se tomaron muestras cada treinta minutos durante dos horas, y luego cada hora hasta completar 6 horas. Se tomaban aproximadamente 10mL de muestra que eran centrifugadas y filtradas. La eficiencia de la degradación se determinó por medio de una medición por absorbancia (A) en la región visible (500nm), tanto para la muestra original como para la tratada. La relación de la degradación se calculó por la ecuación: $(\%) = [(C_0 - C_t) / C_0] * 100\%$, donde C_0 representa la concentración inicial, y C_t concentración en el tiempo. La relación de (C_t / C_0) y el tiempo de irradiación (t) la cual puede inferir la cinética de la reacción de degradación (9). El seguimiento de la mineralización, se llevo a cabo por una medición química denominada

DQO. Se midió la máxima absorción del Cr^{3+} a 610 nm. La relación de la mineralización se calculó usando la ecuación: $(\%) = (\text{DQOINICIAL} - \text{DQOFINAL}) / \text{DQOINICIAL} * 100\%$ (10). La relación de $(1/\text{DQO})$ y el tiempo de irradiación (t) se pueden usar para inferir la cinética de la reacción para la mineralización (11).

Condición óptima

Para la condición óptima de catalizador y caudal, se evaluó el efecto de la concentración de RC en la degradación y mineralización. Para ello, se propusieron concentraciones de 20, 60 y 100 mg.L^{-1} del colorante para determinar: Su cinética de degradación, especies inorgánicas, sulfatos (método turbidimétrico) (12) y nitratos (método colorimétrico) (13) como subproductos de la degradación. Se estimó la degradación cuantitativa del RC mediante Cromatografía Líquida de Alta Resolución (HPLC) correspondiente a las muestra en el tiempo.

Análisis de los resultados

El análisis de los resultados se realizó con ayuda del software Statgraphics Centurión.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Fotólisis

Frente a la posibilidad que se produzca la destrucción del colorante por la sola acción de la radiación UV, se realizó por fotólisis un control del proceso (14).

En la figura 2, se muestra la fotólisis de 20ppm de RC, donde se observa una degradación de 4.6% del colorante después de 300min de radiación solar, con un descenso en la concentración de 0.8 ppm. El RC no es susceptible a la foto-degradación por la sola acción de la radiación UV.

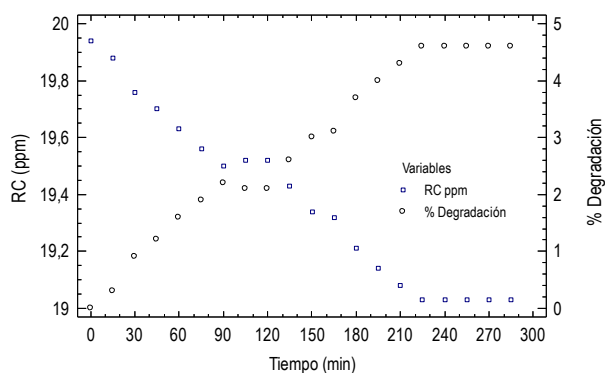


Figura 2. Porcentaje y disminución de la concentración de RC. 20 mg.L^{-1} de RC y 7L de volumen reaccionante. Temperatura alcanzada 48°C.

Estudio de la adsorción

La figura 3 muestra la dinámica de sorción para el RC sobre diferentes concentraciones de TiO₂. En esta se observa que la cantidad del colorante adsorbido sobre el catalizador en la solución acuosa aumenta rápidamente con el tiempo. El equilibrio para las distintas concentraciones de TiO₂ se alcanza a partir de 20 min. Cuando la adsorción alcanza el equilibrio, la cantidad de RC adsorbido es más alta a mayor concentración de TiO₂. Esto se atribuye a una mayor capacidad de adsorción del colorante sobre la superficie, debido a una mayor disposición de sitios activos. Después de 70 min de adsorción este equilibrio se hace constante, debido a que en la superficie porosa del TiO₂ no hay disponibilidad para adherir partículas de RC.

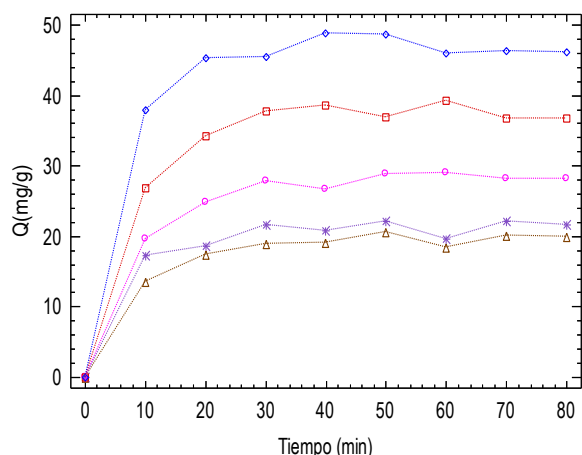


Figura 3. Cinética de adsorción de RC para distintas concentraciones de TiO₂ en 80min de oscuridad. 20mg.L⁻¹ de RC y 7L de volumen reaccionante. Concentración de catalizador (—▲—) 100mgL⁻¹, (—*—) 125mgL⁻¹, (—+—) 150mgL⁻¹, (—□—) 175mgL⁻¹ y (—○—) 200mgL⁻¹

La tabla 1 enumera los coeficientes de correlación (r^2) para las distintas concentraciones de TiO₂, densidad de sitio o monocapa θ para la adsorción del colorante. Teniendo en cuenta la aproximación a 1 del coeficiente de correlación, se puede apreciar, que en todas las concentraciones de TiO₂ se ajusta a un modelo de adsorción de Langmuir; es decir, a una adsorción monocapa (8). Según los resultados, el orden del valor de θ para la adsorción del colorante es $\theta_{100} < \theta_{125} < \theta_{150} < \theta_{175} < \theta_{200}$.

Tabla 1. Coeficiente de correlación (r^2) y θ . Ajuste lineal con la ecuación de Langmuir para la adsorción del RC.

| [TiO ₂] ppm | 100 | 125 | 150 | 175 | 200 |
|-------------------------|----------|----------|----------|----------|----------|
| θ (mg / g) | 1,3972 | 2,3655 | 4,3914 | 9,1138 | 17,7306 |
| r^2 | 0,9942 | 0,9984 | 0,9950 | 0,9989 | 0,9952 |
| Ecuación ajustada | Langmuir | Langmuir | Langmuir | Langmuir | Langmuir |

Mecanismo de Adsorción

El RC se trabajó a pH natural de aproximadamente 6.3 el cual está por debajo del punto isoeléctrico del catalizador (pH 6.5). A este pH el catalizador se encontrará cargado positivamente (15).

El punto isoeléctrico del RC es 3 y debajo de este punto el colorante existirá predominantemente en su forma molecular, mientras por encima de este valor existirá en su forma disociada (16). Por lo tanto, el RC estará cargado negativamente. Estas diferencias de cargas entre el catalizador y colorante generan una atracción electrostática que permite la adsorción del colorante sobre el catalizador, gracias al pH del medio (17). La carga positiva del catalizador, adsorben las cargas negativas de cada molécula de colorante, pero sobre las mismas no se pueden adsorber más cargas negativas, lo cual genera solo una monocapa sobre el catalizador (figura 4).

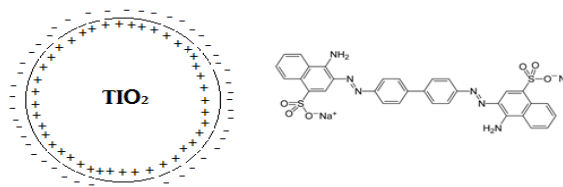


Figura 4. Mecanismo se adsorción

EFICIENCIA EN LA DEGRADACIÓN

En las figuras 5 se puede observar que en todos los casos experimentales después de 240 min de irradiación solar el porcentaje de degradación del RC supera el 92%, esto como consecuencia de la pérdida de color. En 6 h alcanza un 100% de degradación. Debido a que la presencia de enlaces dobles en los grupos diazo (-N=N-) del RC se convierten en el sitio preferido para el ataque de los radicales OH•. Dicho ataque puede ocurrir en el átomo de nitrógeno proximal o distal del grupo azo que conduce a una variedad de vías de escisión que resulta en un número de productos identificables. La destrucción completa del cromóforo conlleva a la decoloración de la solución. (18).

La degradación de colorante aumenta con el aumento de la concentración de catalizador, que es característica de la fotocatalisis heterogénea. El aumento de la cantidad de catalizador en realidad aumenta el número de sitios

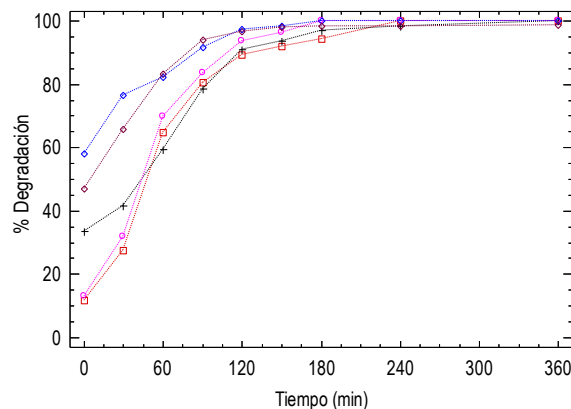
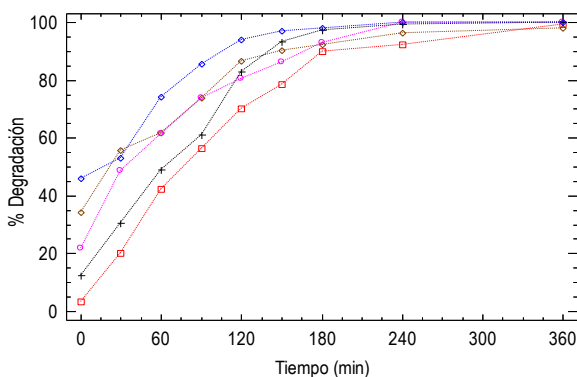


Figura 5. Porcentaje de degradación de RC para un caudal de 21.5Lmin⁻¹ (izquierda) y 15,5Lmin⁻¹ (derecha). 20mgL⁻¹ RC y 7L de solución reaccionante. Concentración de TiO₂ (-▲-) 100mgL⁻¹ (-□-) 125mgL⁻¹ (-▼-) 150mgL⁻¹ (-+)- 175mgL⁻¹, y (-○-) 200mgL⁻¹. Tiempo de irradiación solar 6h.

activos sobre la superficie del foto-catalizador causando así un aumento en el número de radicales OH• que pueden tomar parte en la decoloración real de la solución de RC. Después de 175 mgL⁻¹ de TiO₂ la solución se vuelve turbia y por lo tanto bloquea la radiación UV para la reacción y por lo tanto conlleva a una disminución en el porcentaje de degradación (19). La mayoría de estudios informaron porcentajes de degradación de colorantes para concentraciones óptimas de catalizador en un rango de 400 a 500 mg.L⁻¹ (20-23). El estudio de la cantidad óptima de TiO₂ con el fin de evitar el exceso de catalizador innecesario y para asegurar la absorción total de fotones de luz para la foto-degradación, depende de la geometría, de las condiciones de trabajo del foto-reactor y el tipo de radiación utilizada. Para las condiciones experimentales se presentaron mayores porcentajes de degradación para el RC a un caudal de 15.5 Lmin-1 esto es debido a la mayor interacción de los fotones UV con las partículas del catalizador, por lo cual hubo mayor reacción con las moléculas del RC (24)

Cinética de degradación

La cinética de degradación del RC se determinó utilizando el método integral. Los datos experimentales para la degradación se ajustan a un modelo cinético de pseudo-primer orden. Generalmente esta cinética es apropiada para todo intervalo de concentraciones. La mayoría de estudios respaldan este modelo. (20, 25-27).

Una gráfica de ln(CO/C) en función del tiempo representa una línea recta, cuya pendiente en la regresión lineal es igual a la velocidad de primer orden aparente constante k_{app} . Según la tabla 3, se presentan mayores velocidades para la degradación a un caudal de 15.5 L.min⁻¹, donde se percibe la mayor constante cinética

Tabla 2. Constantes cinéticas de primer orden (k_{App}) para la degradación de RC a diferentes concentraciones de TiO₂ a un caudal de 15.5 y 21.5Lmin⁻¹. Temperatura promedio alcanzada 38°C.

| [TiO ₂] ppm | Caudal Lmin ⁻¹ | K_{app} (min ⁻¹) | Energía acumulada (KJ.L ⁻¹) |
|----------------------------|------------------------------|-----------------------------------|--|
| Fotolisis | | 0,00017 | |
| 100 | 21.5 | 0,0103 | 72,1608 |
| 125 | | 0,0121 | 72,5951 |
| 150 | | 0,0125 | 63,5648 |
| 175 | | 0,0208 | 71,5972 |
| 200 | | 0,0202 | 77,8972 |
| 100 | 15.5 | 0,0166 | 73,1587 |
| 125 | | 0,0174 | 99,8999 |
| 150 | | 0,0225 | 74,0569 |
| 175 | | 0,0228 | 99,9997 |
| 200 | | 0,0208 | 72,7954 |

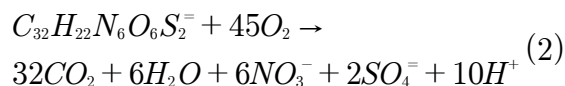
(0,0228 min⁻¹ a 175 mgL⁻¹ de TiO₂). Además se puede observar para los dos caudales un incremento en la velocidad de degradación a mayor concentración de TiO₂. La velocidad de degradación se refiere a la probabilidad de formación de radicales OH• en la superficie del catalizador con la probabilidad de mayor reacción con las moléculas de colorante.

De esta forma, la velocidad para la degradación del RC está representada por la Ecuación (1)

$$v = k_{app}(\% \text{ Degradación}) \quad (1)$$

Eficiencia en la mineralización del Rojo Congo

El comportamiento de la mineralización del RC, se evaluó haciendo uso de la variación de la DQO en función del tiempo. Se estableció una DQO teórica de 44.47 mg O₂ L⁻¹ para 20 mgL⁻¹ de RC. Esta medición química permitió determinar la cantidad de oxígeno que se requiere para oxidar la materia orgánica (28). La oxidación completa de un mol de RC produce 32 moles de CO₂ (Ecuación (2)), equivalente a 100% de mineralización.



Se mencionó anteriormente, el primer paso para la degradación del RC es la destrucción del grupo cromóforo, luego de ser destruido este grupo, se prosigue con la oxidación de los compuestos generados hasta lograr un determinado porcentaje de mineralización. También se mencionó, que a medida que el proceso avanza en el tiempo, la degradación del colorante aumenta, del mismo modo ocurre con su mineralización. En la tabla 3 se evidencia que a mayor concentración de TiO₂ mayor porcentaje de mineralización del colorante. Siendo apreciados porcentajes de mineralización superiores al 42.0% durante 6 h de irradiación solar para todas las condiciones experimentales (tabla 3). En estos ensayos se presentó un aumento en la mineralización a un caudal de 15.5 L.min⁻¹ con un máximo (77.3%, corrido con 175 mgL⁻¹ de TiO₂). Para esta corrida en particular, se deduce que el descenso en la DQO final solo se requiere 10.09 moles de oxígeno para alcanzar un máximo de 100% de degradación.

Tabla 3. Porcentaje de mineralización para el RC

| [TiO ₂] ppm | Caudal [Lmin ⁻¹] | (%) Mineralización |
|----------------------------|---------------------------------|-----------------------|
| 100 | | 42,17 |
| 125 | | 49,19 |
| 150 | 21.5 | 56,22 |
| 175 | | 70,27 |
| 200 | | 70,27 |
| <hr/> | | |
| 100 | | 56,22 |
| 125 | | 59,73 |
| 150 | 15.5 | 63,25 |
| 175 | | 77,30 |
| 200 | | 63,25 |

Cinética para la mineralización

Los resultados experimentales para la mineralización, demostraron que la ley de velocidad que rige este proceso corresponde a un modelo de segundo orden. En la figura 6 se presenta gráficamente este comportamiento cinético. En estas figuras al igual que la degradación, la corrida experimental con 175ppm de TiO₂ a un caudal de 15.5Lmin⁻¹ presenta una mayor velocidad de reacción con una constante cinética de 0.000223 Lmg⁻¹•min⁻¹(tabla 4). Estas constantes disminuyen considerablemente a un caudal de 21.5 Lmin⁻¹ a una concentración de TiO₂ menor a 150ppm. Teniendo en cuenta que la mineralización resulta de reacciones químicas generadas a partir de la adsorción, también es aplicable el modelo de Langmuir-Hinshelwood, como lo planteado anteriormente para degradación. La ley de velocidad que rige el proceso de mineralización del RC está representada por la Ecuación (3).

$$v = k_{app}(DQO)^2 \quad (3)$$

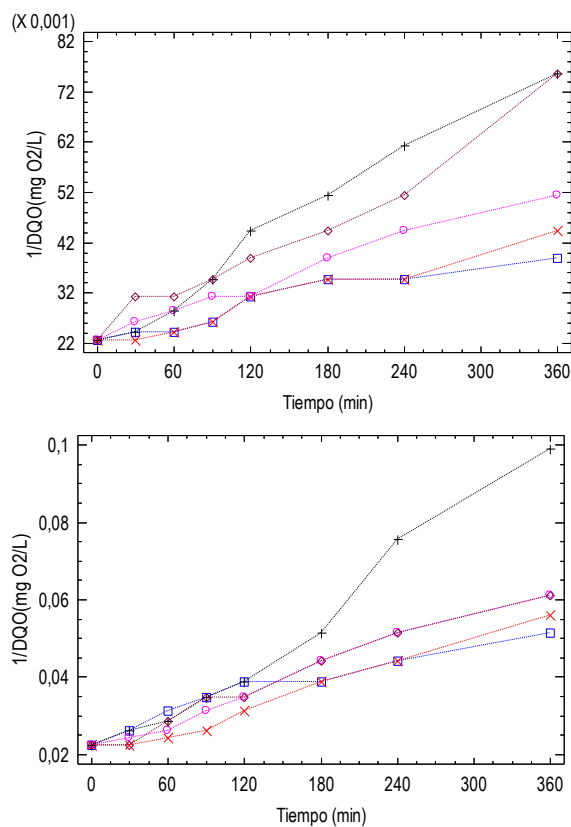


Figura 6. Cinética para la mineralización del RC, caudal 21.5Lmin⁻¹ (Arriba) y 15.5Lmin⁻¹ (Abajo), tiempo de irradiación solar 6h. 20mgL⁻¹ de RC y 7L de solución reaccionante. Concentración de TiO₂ (-□-) 100 mgL⁻¹, (-×-) 125 mgL⁻¹; (-○-) 150 mgL⁻¹, (-+) 175 mgL⁻¹ y (-◇-) 200mgL⁻¹.

Tabla 4. Constante cinética de segundo orden (K_{app}) para la mineralización del RC a diferentes concentraciones de TiO_2 a un caudal de 15.5 y 21.5 Lmin⁻¹

| [TiO ₂] ppm | Caudal [Lmin ⁻¹] | k_{app} (Lmg ⁻¹ ·min ⁻¹) |
|-------------------------|------------------------------|--|
| 100 | 21.5 | 0,000048 |
| 125 | | 0,000062 |
| 150 | | 0,000080 |
| 175 | | 0,000156 |
| 200 | | 0,000134 |
| 100 | 15.5 | 0,000076 |
| 125 | | 0,000100 |
| 150 | | 0,000115 |
| 175 | | 0,000223 |
| 200 | | 0,000114 |

ANÁLISIS DE LA OPTIMIZACIÓN MULTIVARIABLE

Para evidenciar la interacción de los factores y su influencia sobre las variables de respuesta se acudió a un análisis multivariable:

Variables de repuestas: Degradación y mineralización
Para conocer las diferencias significativas entre cada variable y los factores utilizados se aplicó una prueba Tukey con un nivel de confianza del 95%. En la figura 7 se observa la interacción entre los factores establecidos (caudal y catalizador) y las variables de repuesta propuestas (degradación y mineralización). En ambos casos se presentan diferencias estadísticamente significativas entre y dentro del grupo, con un nivel del 95% de confianza, constituyéndose el caudal 15.5 Lmin⁻¹ y 175 mgL⁻¹ de TiO_2 como parámetros los más relevantes en el proceso de degradación y mineralización de RC. Para estudiar si los factores propuestos son estadísticamente influyentes dentro del mismo, se implementó un diagrama de Pareto estandarizado y un gráfico de efectos principales para las dos variables de repuesta propuestas.

El diagrama de Pareto estandarizado, es una representación gráfica del análisis de varianza donde se observan los factores más influyentes en el proceso. Los efectos de color azul (-) son inversamente proporcionales a la variables de respuesta (degradación y mineralización),

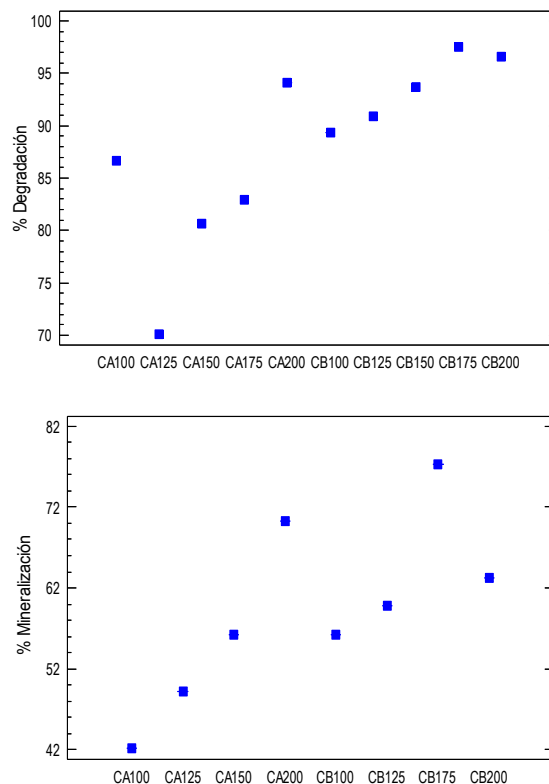


Figura 7. Prueba Tukey para la degradación, tiempo de irradiación 2 h. (Arriba), y mineralización tiempo de irradiación 6 h. (Abajo). Caudal CB (15.5Lmin⁻¹) y CA (21.5L.min⁻¹), con un nivel de confianza del 95%

mientras que los de color gris (+) son efectos directamente proporcionales a la variables de respuesta. El diagrama incluye una línea vertical cuya ubicación depende del intervalo de confianza determinado (95%). En la figura 8, el factor (catalizador) contribuye con un efecto importante en el proceso de degradación del rojo Congo. Esto indica que un cambio en la concentración de TiO_2 tiene un efecto relevante sobre el caudal operado en el CPC.

Por otro lado, en la figura 9 se observa que los factores que son realmente influyentes en el proceso de la mineralización son, la concentración del catalizador y el caudal del sistema. Para este caso el catalizador tiene un efecto directo, y el flujo un efecto inverso sobre la mineralización del colorante.

El factor que presenta mayor pendiente es la concentración de TiO_2 , esto indica que un pequeño cambio en la concentración de catalizador representa un aumento en el porcentaje de mineralización. Mientras que el caudal del sistema para ambos casos no representa efecto en

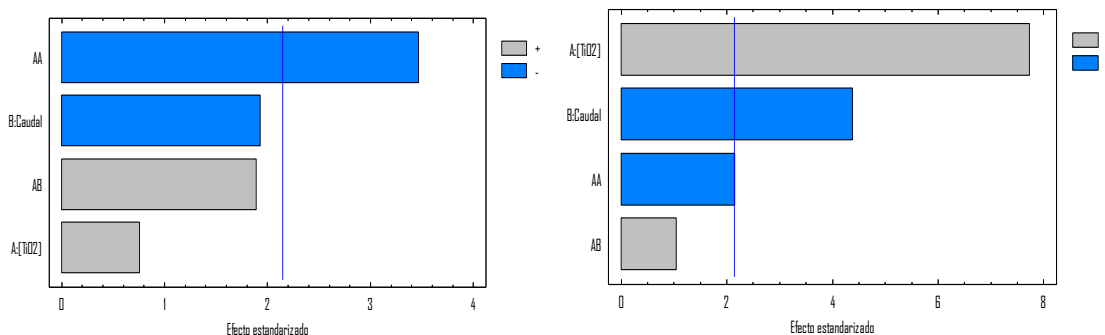


Figura 8. Diagrama de Pareto Estandarizado para la degradación (izquierda) y mineralización (derecha) con un nivel de confianza del 95%.

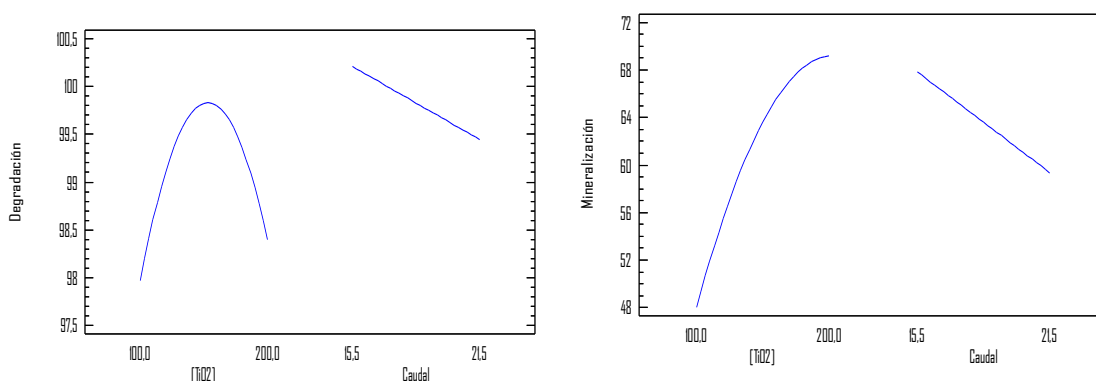


Figura 9. Efectos principales para la degradación (izquierda), y mineralización (derecha) con un nivel de confianza del 95%

el aumento del porcentaje de degradación y mineralización.

CONDICIÓN ÓPTIMA

Teniendo en cuenta los factores estudiados y la interacción con las variables de repuesta se determina que la condición óptima es: Dióxido de titanio: 175mg.L⁻¹y caudal: 15.5Lmin⁻¹

Efecto de la concentración de RC en la degradación solar

En la figura 10 se observa el comportamiento de RC durante el proceso de degradación, donde se puede apreciar la pérdida de color en el tiempo.

La eficiencia de la degradación del colorante disminuye a medida que la concentración aumenta (figura 11). A altas concentraciones de RC la generación de radicales OH sobre la superficie del catalizador se reduce ya que los sitios activos están cubiertos por iones del colorante. A una concentración alta de RC, una cantidad significativa de la radiación UV puede ser absorbida por las moléculas del colorante en lugar de las partículas de TiO₂

lo cual reduce la eficacia de la reacción catalítica debido a que las concentraciones de OH• y O₂⁻ disminuyen.

Las constantes de velocidad aparentes calculadas para las concentraciones de 20, 60 y 100 mgL⁻¹ de RC fueron de 0.2221, 0,00974 y 0,00414 min⁻¹, respectivamente. Como se muestra en la figura 12 y cada una de las constantes de velocidad de reacción, la velocidad de fotodegradación disminuye con el aumento de la concentración de RC.

Cambios en los espectros de absorción

La degradación del Rojo Congo puede verse a través de los cambios en sus características moleculares y estructurales. Los espectros UV-Vis de 20 mgL⁻¹ de RC en función del tiempo de irradiación pueden verse en la figura 13, donde se aprecia una banda principal en la región visible con máximos de absorción a 500 nm y 345 nm. El pico de absorbancia de 500 nm se atribuye al enlace diazo de la molécula. Después de 4 h de irradiación la banda de absorción decae, lo que resulta en la desaparición rápida de cromóforo del colorante, lo cual indica que el primer paso del proceso oxidativo se lleva

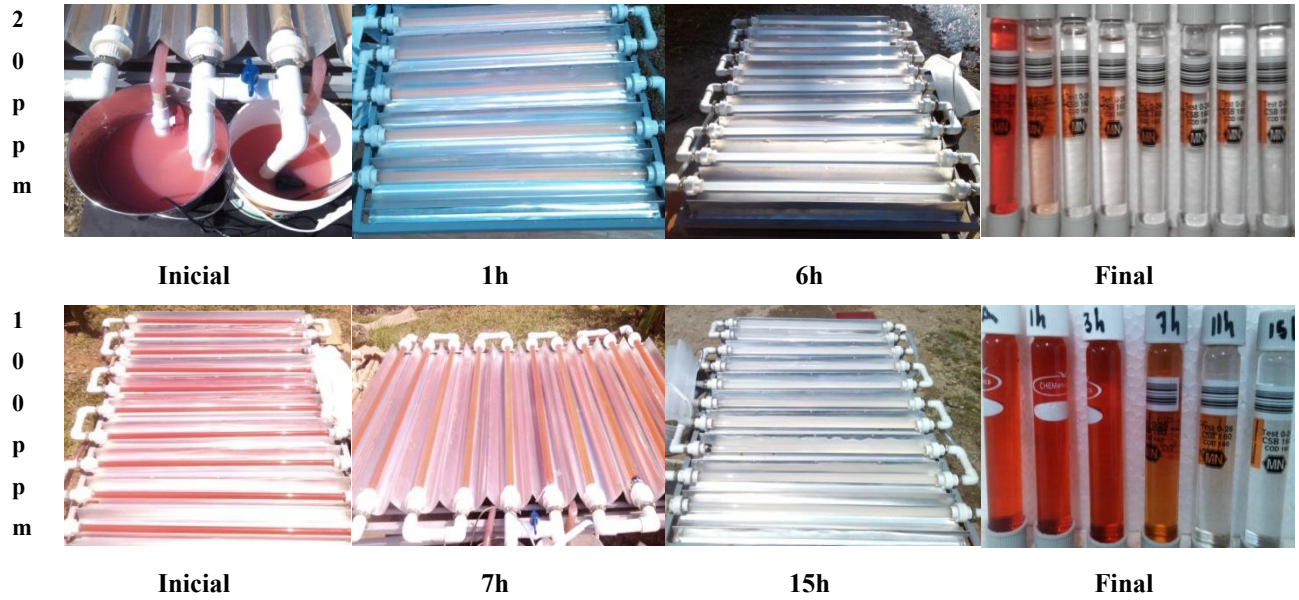


Figura 10. Degradación fotocatalítica solar del RC en el tiempo.

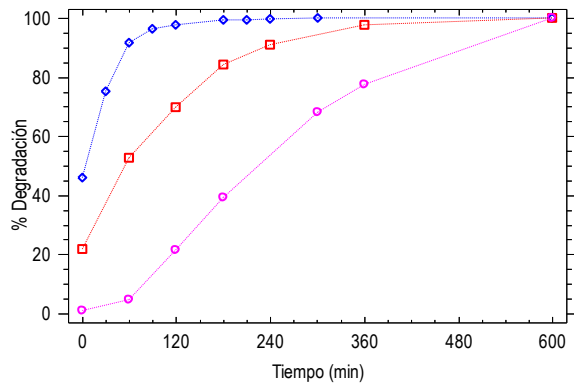


Figura 11. Porcentajes de degradación de RC; (-♦-) RC 20, (-□-) RC 60 y (-•-) RC100ppm, volumen de la solución 8L, caudal 15.5L/min, tiempo de irradiación 10h

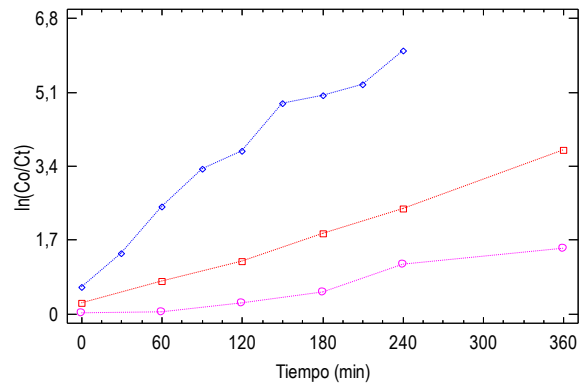


Figura 12. Cinética de degradación de RC; (-♦-) RC 20, (-□-) RC 60 y (-•-) RC100ppm, volumen de la Solución 8L, caudal 15.5L/min, tiempo de irradiación 6h.

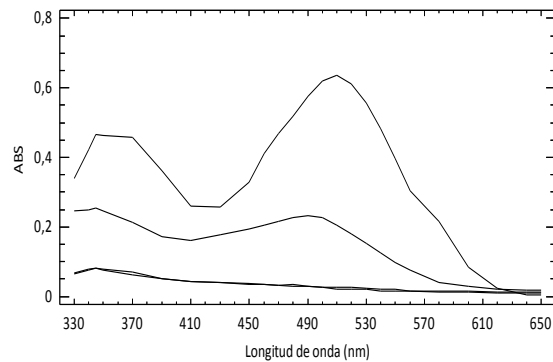


Figura 13. Curva espectral de degradación de 20 mgL⁻¹ de Rojo Congo en tiempos 0, 1,4 y 6 h de degradación.

a cabo con la ruptura de los enlaces N=N, responsable de la coloración del compuesto.

Cuantificación de la degradación

El rojo Congo, además de presentar una máxima absorción en 500 y 345nm (figura 14), presenta otra banda de absorción cerca a 235nm. Las bandas en la región ultravioleta se atribuyen a la absorción de las estructuras conformadas principalmente por anillos de benceno y naftaleno. El seguimiento de estas bandas por HPLC da una idea del grado de degradación del compuesto (29).

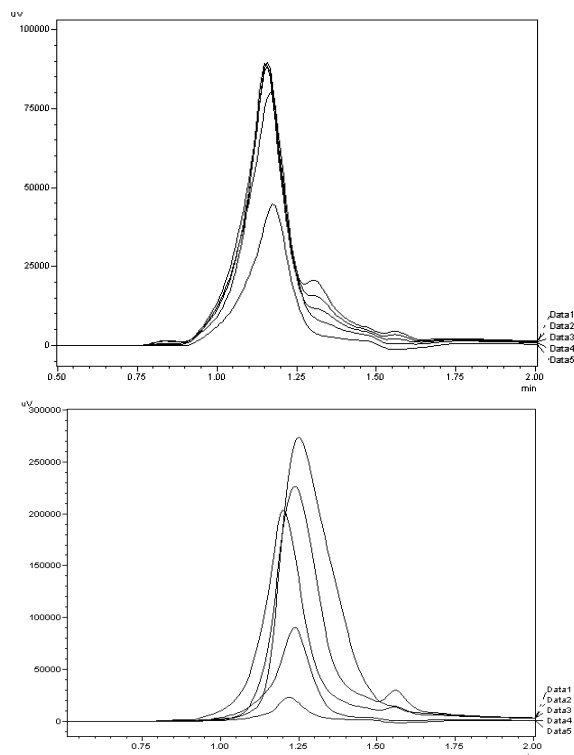


Figura 14. Descenso en la concentración de 60mgL⁻¹ de RC (Arriba) y 100 mgL⁻¹ (Abajo). Detector 235nm.

La disminución de la intensidad, permite visualizar que el compuesto se degrada en el tiempo. El análisis cuantitativo del área de cada uno de los picos muestra un descenso en la concentración inicial (tabla 5). La solución de 60 mgL⁻¹ de RC disminuyó hasta 15.14mgL⁻¹ en 4h de irradiación solar en un tiempo de retención de 1.15min. Para la solución de 100 mgL⁻¹ disminuyó la concentración a 16.17 mgL⁻¹ en 6 h de irradiación solar en un tiempo de retención de 1.20 min.

Seguimiento de aniones Inorgánicos

El Rojo Congo en su estructura posee átomos de nitrógeno y azufre (figura 1), la mineralización completa de estos heteroátomos puede formar iones inorgánicos tales como NO₃⁻ y SO₄²⁻ (Ecuación 2).

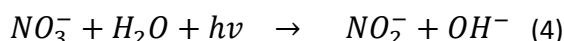
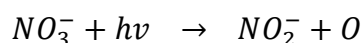
Tabla 5. Tiempos de retención y concentración final del RC

| [RC] mgL ⁻¹ | Tiempo (h) | TR (min) | [RC] mgL ⁻¹ En el tiempo | Intensidad μV |
|------------------------|------------|----------|-------------------------------------|--------------------|
| Inicial | 0 | 1.155 | 59.74 | 89.494 |
| | 2 | 1.150 | 16.49 | 89.493 |
| | 4 | 1.158 | 15.14 | 88.282 |
| | 6 | 1.166 | ND | 80.000 |
| | 10 | 1.175 | ND | 45.000 |
| 60 | 0 | 1.251 | 101.07 | 274.289 |
| | 3 | 1.240 | 42.70 | 226.471 |
| | 6 | 1.201 | 16.17 | 202.908 |
| | 11 | 1.204 | ND | 89.252 |
| | 15 | 1.217 | ND | 23.414 |

ND: No determinado RC: Rojo Congo TR: Tiempo de retención

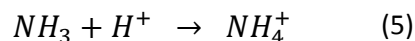
En la figura 15 podemos observar la evolución de los iones nitratos y sulfatos en el tiempo, y se observa que la concentración máxima alcanzados por estos aniones para los nitratos es de 4.6, 7.2 y 15.2 mg.L⁻¹, y para el caso de los sulfatos 1.8, 2.3 y 2.3 mg.L⁻¹ para las concentraciones iniciales de 20 mgL⁻¹ 60 mgL⁻¹ y 100 mgL⁻¹, respectivamente. Después de 360 min la concentración disminuye debido a dos acciones:

1. Los nitratos pueden descomponerse por la acción directa o indirecta del radical hidroxilo. Ecuación (4).

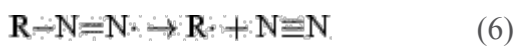


2. Los átomos de nitrógeno en los dos grupos amino pueden llevar a NH₄⁺ por sucesivos ataques por átomos de H· (Ecuación 5) (30)

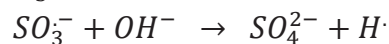
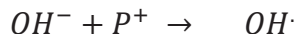
El nitrógeno presenta un estado de oxidación -3 dentro de los grupos aminos, el nitrógeno evoluciona de forma espontánea en forma de catión NH₄⁺ con el mismo grado de oxidación, antes de ser oxidado a nitrato. Ecuación (4)



Sin embargo, el colorante presenta dos nitrógenos unidos entre si por un doble enlace -N=N- los cuales se encuentran en su grado de oxidación +1. Este grado de oxidación cerca de cero combinada con la existencia de un doble enlace en la molécula favorece la evolución de dinitrógeno gaseoso por el procedimiento de dos etapas de reducción (ecuación) La formación de dinitrógeno gaseoso ha sido estudiada por algunos autores. Ecuación (6) (31)



Este ión es un producto inicial de la degradación del colorante, el cual resulta del ataque directo al grupo sulfoni- lo ($R-SO_3^-$). La liberación de SO_4^{2-} puede ser explicada por un ataque inicial por un radical $OH\cdot$ foto-inducido. Ecuación (7)



Se ha reportado que las cantidades de azufre, dentro de las moléculas del colorante no se liberan las cantidades estequiométricas esperadas, en forma de sulfatos. Esto debido a que los iones de sulfato pueden permanecer parcialmente adsorbidos en la superficie del óxido de titanio. (32)

CONCLUSIONES

Las condiciones óptimas del para el proceso se determinaron en 175 mgL^{-1} de catalizador (TiO_2) y un flujo de 15 Lmin^{-1} . La degradación del Rojo Congo se presenta a los 150 minutos de exposición solar, y la mineralización en 360 minutos bajo las condiciones determinadas. La cinética del proceso es de pseudo-primer orden.

El seguimiento de la sustancia en visible y ultravioleta muestra la mineralización completa del Rojo Congo y de los anillos aromáticos que lo conforman. Presentando una disminución en los picos presentes en cada caso. La disminución de estos picos, muestran el rompimiento de los anillos aromáticos, lo cual demuestra que la estructura se mineralizó completamente. El comportamiento de los iones nitratos y sulfatos presento un aumento hasta el minuto 240, después de esto presenta una disminución atribuida los posible productos de la reacción y la interacción de los aniones con el catalizador principalmente sulfatos.

BIBLIOGRAFÍA

1. P. Fernandez. "Water disinfection by solar photocatalysis using compound parabolic collectors" *Catalysis Today* 2005; 101 345–352,
2. M. Zubair Alam, S. Ahmad, A. Malik, M. Ahmad, "Mutagenicity and genotoxicity of tannery effluents used for irrigation at Kanpur," *Ecotoxicology and Environmental* 2010; 73 1620–1628.
3. Guzman R. Fotocatálisis con TiO_2 de los colorantes azul de metileno y naranja reactivo 84 utilizando colector solar. Tesis de maestría de Ingeniería ambiental. Departamento de Ingeniería. Universidad de Antioquia: 2003; P. 177.
4. Blanco, J. & Malato, S. Tratamiento de efluentes con fotocatalisis solar. *Ingeniería Química*, septiembre.1995.
5. Chao Min Teh, Abdul Rahman Mohamed. "Roles of titanium dioxide and ion-doped titanium dioxide on photocatalytic degradation of organic pollutants (phenolic compounds and dyes) in aqueous solutions: A review" *Journal of Alloys and Compounds* 2011; Volume 509, Pages 1648–1660
6. M.J. Martin, A. Artola, M.D. Balaguer, M. Rigola. "Activated carbons developed from surplus sewage sludge for the removal of dyes from dilute aqueous solutions" *Chemical Engineering Journal*, 2003; 94 pp. 231–239
7. Zhang, Z., Shan, Y., Wang, J., Ling, H., Zang, S., Gao, W., Zhao, Z. & Zhang, H." Investigation on the rapid degradation of congo red catalyzed by activated carbon powder under microwave irradiation". *Journal of Hazardous Materials*, 2007; pages 325–333.
8. Ying Yu, Jimmy C. Yu, Cho-Yin Chan, Yan Ke-Che, Jin-Cai Zhao, Lu Ding, Wei-Kun Ge, Po-Keung Wong. "Enhancement of adsorption and photocatalytic activity of TiO_2 by using carbon nanotubes for the treatment of azo dye". *Applied Catalysis B: Environmental*, 2005; Pages 1–11
9. 9 Rao, K.V., Subrahmanyam, M. & Boule, P. "Photocatalytic transformation of dyes asn by-products in the presence of hydrogen peroxide". *Envyromental thecnology*, 2003; 24: 1025-1030.

10. Manrique y Peláez. "Manual for water quality analysis in aquatic ecosystems Andean-Amazonian" 2013; Volume 1: Page 97-106." Volumen 1: Página 97-106.
11. I.K. Konstantinou, T.A. Albanis, "TiO₂-assisted photocatalytic degradation of azo dyes in aqueous solution: kinetic and mechanistic investigations: a review", *Applied Catalysis B: Environmental*, 2004; pages 1-14
12. APHA, AWWA, WPCF. *Standard Methods for the examination of water and wastewater*. Edición 20. 1998.
13. *Standard Methods. Analysis of nitrates in waters*. 2010; 4-149 y 4-150
14. R. Perez-Ruiz, S. Gil and M.A. Miranda. Steroid differentiation in the Photochemical Cycloreversion of Diastereomeric Methoxynaphthalene- Oxetane Dyads, *J. Org. Chem*; 2005; 70, 1376-1381
15. Zhanying Zhang, Laleh Vash Moghaddam, Ian M. O'Hara, William O.S. Doherty. "Congo Red adsorption by ball-milled sugarcane bagasse" *Chemical Engineering Journal*. 2011; Volume 178, Pages 122-128
16. Hong-xu Guo, Kai-li Lin, Zi-shan Zheng, Fei-bin Xiaoa, Shun-xing Li. "Sulfanilic acid-modified P25 TiO₂ nanoparticles with improved photocatalytic degradation on Congo red under visible light" *Dyes and Pigments*. 2012; Volume 92 pages 1278-1284
17. Jun Wang, Ronghe Li, Zhaohong Zhang, Wei Sun, Rui Xu, Yingpeng Xie, Zhiqiang Xing, Xiangdong Zhang. "Efficient photocatalytic degradation of organic dyes over titanium dioxide coating upconversion luminescence agent under visible and sunlight irradiation" *Applied Catalysis A: General* 2008; Volume 334, Pages 227-233
18. MA Meetani, SM Hisaindee F. Abdullah, SS Ashraf, MA Rauf. *Cromatografía de análisis de espectrometría de masas en tándem líquido de la fotodegradación de un compuesto diazo: Un estudio sobre el mecanismo*
19. J. Sun, L. Qiao, S. Sun, G. Wang. "Photocatalytic degradation of Orange G on nitrogen-doped TiO₂ catalysts under visible light and sunlight irradiation" *Journal of Hazardous Materials*, 2008; 155 pp. 312-319
20. M. Riera-Torres, C. Gutiérrez-Bouzán, M. Crespi. "Combination of coagulation-flocculation and nanofiltration techniques for dye removal and water reuse in textile effluents" *Desalination*, 2010; 252 pp. 53-59
21. Z.M. El-Bahy, A.A. Ismail, R.M. Mohamed, "Enhancement of titania by doping rare earth for photodegradation of organic dye (Direct Blue)" *Journal of Hazardous Materials*, 2009; 166 pp. 138-143.
22. C. Galindo, P. Jacques, A. Kalt. "Photochemical and photocatalytic degradation of an indigoid dye: a case study of acid blue 74 (AB74)" *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 2001; pp. 47-56
23. M.A. Rauf, S. Ashraf, S.N. Alhadrami. "Photolytic oxidation of Coomassie Brilliant Blue with H₂O₂", *Dyes and Pigments*, 2010; 66 pp. 197-200
24. M.A. Rauf Corresponding author contact information, E-mail the corresponding author, M.A. Meetani, S. Hisaindee "An overview on the photocatalytic degradation of azo dyes in the presence of TiO₂ doped with selective transition metals" *Desalination* 2011; Volume 276, Pages 13-27
25. L. Andronic, A. Enesca, C. Vladuta, A. Duta, "Photocatalytic activity of cadmium doped TiO₂ films for photocatalytic degradation of dyes" *Chemical Engineering Journal*, 2009; 152 pp. 64-71
26. U. Diebold "The surface science of titanium dioxide", *Surface Science Reports*, 2003; 48 pp. 53-229
27. Y.B. Xie, X.Z. Li, "Interactive oxidation of photoelectrocatalysis and electro-Fenton for azo dye degradation using TiO₂-Ti mesh and reticulated vitreous carbon electrodes" *Materials Chemistry and Physics*, 2006; 95 pp. 39-50
28. *Standard Methods. Examination of Water and Wastewater*. 21ST Edition. APHA AWWA WEF. Método 5210D 2005; 5-10-5-13
29. Kannappan Panchamoorthy Gopinath, Karuppan Muthukumar, Manickam Velan. "Sonochemical degradation of Congo red: Optimization through response surface methodology" *Chemical Engineering Journal* 2010; Volume 157, Pages 427-433
30. Hinda Lachheb, Eric Puzenat, Ammar Houas, Mohamed Ksibi, Elimame Elaloui, Chantal Guillard, Jean-Marie Herrmann. "Photocatalytic degradation of various types of dyes (Alizarin S, Crocein Orange G, Methyl Red, Congo Red, Methylene Blue) in water by UV-irradiated titania" *Applied Catalysis B: Environmental* 2002; Volume 39 Pages 75-90

31. Huayue Zhu, Ru Jiang, Ling Xiao, Yuhua Chang, Yujiang Guan, Xiaodong Li, Guangming Zeng. "Photocatalytic decolorization and degradation of Congo Red on innovative crosslinked chitosan/nano-CdS composite catalyst under visible light irradiation" *Journal of Hazardous Materials* 2009; Volume 169, Pages 933–940
32. J.M. Herrmann, C. Guillard, P. Pichat. "Heterogeneous photocatalysis : an emerging technology for water treatment". *Catalysis Today* 1993; Volume 17, Pages 7–20