



**industriales**  
etsii

**Escuela Técnica  
Superior  
de Ingeniería  
Industrial**

# **UNIVERSIDAD POLITÉCNICA DE CARTAGENA**

**Escuela Técnica Superior de Ingeniería  
Industrial**

**Eliminación de los colorantes  
amaranto, azul de metileno,  
naranja de metilo, rodamina B y  
rojo Congo mediante procesos  
avanzados de oxidación.**

**TRABAJO FIN DE GRADO**

**GRADO EN INGENIERÍA QUÍMICA INDUSTRIAL**

**Autor: María Isabel Zapata Loaiza**  
Director: Gerardo León Albert  
Codirector: Beatriz Miguel Hernández

Cartagena, Marzo 2022



**Universidad  
Politécnica  
de Cartagena**



# Índice

1. Introducción y objetivos.....	10
2. Antecedentes.....	12
2.1. La contaminación ambiental.....	12
2.2. La contaminación del agua.....	12
2.3. Problemática de las corrientes residuales por contaminación de colorantes.....	13
2.4. Generalidades sobre los procesos de eliminación de colorantes.....	14
2.5. Los colorantes.....	17
2.5.1. Clasificación.....	18
2.5.1.1. Según origen.....	19
2.5.1.2. Según estructura química.....	19
2.5.1.3. Según aplicación.....	23
3. Procesos de Oxidación Avanzada.....	27
3.1. Tipo de procesos POAs.....	27
3.1.1. Procesos no fotoquímicos.....	28
3.1.1.1. Ozonización.....	28
3.1.1.2. Ultrasonidos.....	29
3.1.1.3. Electro-oxidación.....	30
3.1.1.4. Fenton y relacionados.....	31
3.1.2. Procesos fotoquímicos.....	33
3.1.2.1. UV/H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> .....	34
3.1.2.2. Fotocatálisis.....	35
3.1.2.2.1. Fotocatálisis homogénea (Foto-Fenton).....	35
3.1.2.2.2. Fotocatálisis heterogénea.....	36
4. Procesos Avanzados de Oxidación y colorantes seleccionados.....	37
4.1. Procesos Avanzados de Oxidación seleccionados en este estudio.....	37
4.1.1. UV/H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> .....	37
4.1.2. UV/TiO <sub>2</sub> .....	38
4.1.3. Fenton.....	39
4.2. Colorantes seleccionados en este estudio.....	40
4.2.1. Colorante azul de metileno.....	41
4.2.2. Colorante naranja de metilo.....	42
4.2.3. Colorante rodamina B.....	43
4.2.4. Colorante rojo Congo.....	44
4.2.5. Colorante amaranto.....	45
5. Estudio de los Procesos Avanzados de Oxidación y colorantes seleccionados....	46

5.1.	Eliminación del colorante azul de metileno. ....	47
5.1.1.	Metodología.....	47
5.1.2.	Estudio cinético.....	51
5.1.3.	Estudio pH. ....	59
5.1.4.	Estudio concentración inicial del colorante. ....	62
5.1.5.	Resumen comparativo de los POAs seleccionados para la eliminación del colorante azul de metileno.....	66
5.2.	Eliminación del colorante naranja de metilo.....	68
5.2.1.	Metodología.....	68
5.2.2.	Estudio cinético.....	70
5.2.3.	Estudio pH. ....	76
5.2.4.	Estudio concentración inicial del colorante. ....	79
5.2.5.	Resumen comparativo de los POAs seleccionados para la eliminación del colorante naranja de metilo. ....	83
5.3.	Eliminación del colorante rodamina B.....	85
5.3.1.	Metodología.....	85
5.3.2.	Estudio cinético.....	88
5.3.3.	Estudio pH. ....	91
5.3.4.	Estudio concentración inicial del colorante. ....	93
5.3.5.	Resumen comparativo de los POAs seleccionados para la eliminación del colorante rodamina B. ....	96
5.4.	Eliminación del colorante rojo Congo.....	98
5.4.1.	Metodología.....	98
5.4.2.	Estudio cinético.....	101
5.4.3.	Estudio pH. ....	104
5.4.4.	Estudio concentración inicial del colorante. ....	107
5.4.5.	Resumen comparativo de los POAs seleccionados para la eliminación del colorante rojo Congo. ....	110
5.5.	Eliminación del colorante amaranto. ....	112
5.5.1.	Metodología.....	112
5.5.2.	Estudio cinético.....	114
5.5.3.	Estudio pH. ....	117
5.5.4.	Estudio concentración inicial del colorante. ....	119
5.5.5.	Resumen comparativo de los POAs para la eliminación del colorante amaranto.....	121
6.	Conclusiones.....	123
7.	Bibliografía.....	125

## Índice de figuras

Figura 1. Ciclo hidrológico del agua .....	13
Figura 2. Estación Depuración agua Residual EDAR .....	14
Figura 3. Acido pícrico .....	20
Figura 4. Verde de naftol B .....	20
Figura 5. Marrón Bismarck Y .....	20
Figura 6. Alizarina.....	21
Figura 7. Índigo .....	21
Figura 8. Azul reactivo 21.....	22
Figura 9. Fucsina ácida .....	22
Figura 10 Malva .....	23
Figura 11. Eosina B.....	23
Figura 12. Acid blue 25.....	24
Figura 13. Basic blue 24.....	24
Figura 14 Disperse Red 8 .....	24
Figura 15. Reactive Red 198.....	25
Figura 16. Mordant yellow 10 .....	25
Figura 17. Vat blue 5.....	26
Figura 18. Sulfur black.....	26
Figura 19 Reactor electroquímico.....	31
Figura 20. Mecanismo de la fotocatalisis con $TiO_2$ según la teoría del enlace de valencia .....	36
Figura 21. Estructura química del colorante azul de metileno .....	41
Figura 22. Estructura química del colorante naranja de metilo.....	42
Figura 23. Estructura química del colorante rodamina B.....	43
Figura 24. Estructura química del rojo Congo .....	44
Figura 25. Estructura química del colorante amaranto. ....	45
Figura 26. Equipo del proceso fotocatalítico para MB.....	48
Figura 27. Porcentaje de eliminación del colorante frente al tiempo para diferentes dosis de catalizador.....	51
Figura 28. Efecto de la velocidad superficial del aire en el porcentaje de eliminación del colorante para diferentes condiciones experimentales. ....	51

Figura 29. Pseudo primer orden de la degradación fotocatalítica del MB bajo diferentes velocidades superficiales del aire. ....	52
Figura 30. Pseudo segundo orden de la degradación fotocatalítica del MB bajo diferentes velocidades superficiales del aire. ....	53
Figura 31. Representación de pseudo primer orden de la decoloración del MB a 10 ppm vs. tiempo.....	54
Figura 32. Representación de pseudo primer orden de la decoloración del MB a 20 ppm vs. tiempo.....	54
Figura 33. Representación de pseudo primer orden de la decoloración del MB a 30 ppm (izquierda) y 40 ppm (derecha) vs. Tiempo.....	55
Figura 34. Constante de velocidad de pseudo primer orden del MB vs. $H_2O_2$ .....	56
Figura 35. Modelo cinético para la degradación del MB gráfico de pseudo primer orden (izquierda) y pseudo segundo orden (derecha).....	57
Figura 36. Porcentaje de eliminación del colorante frente al tiempo con diferentes valores de pH.....	59
Figura 37. Efecto del pH de la solución con el porcentaje de eliminación del colorante a diferentes condiciones experimentales.....	60
Figura 38. Influencia del pH $[H_2O_2] = 30$ mM, $[Fe^{2+}] = 4$ mM, tiempo de reacción = 60 min, $[MB] = 20$ ppm, $T = 25$ °C.....	61
Figura 39. Porcentaje de eliminación del colorante frente al tiempo con diferentes concentraciones iniciales del colorante .....	62
Figura 40. Efecto de la concentración inicial y el porcentaje de eliminación de color con diferentes condiciones experimentales.....	63
Figura 41. Tiempo necesario para buscar $0.2 C/C_0$ como una función de la concentración inicial del MB, con una dosis de $H_2O_2 = 6$ ml/l .....	64
Figura 42. Influencia de la concentración inicial del colorante MB en el porcentaje de degradación. Condiciones: $[Fe^{2+}] = 4$ mM, $[H_2O_2] = 70$ mM, pH = 3, tiempo reacción =60 min, $T = 25$ °C .....	65
Figura 43. $\ln(C_0/C)$ frente al tiempo de irradiación con diferentes pesos de $TiO_2$ . Condiciones experimentales: $[MeO]_0 = 15$ mg/l, pH=6,3.....	70
Figura 44. Dependencia de la constante de velocidad inicial de degradación del MeO de la carga del catalizador en el sistema de $TiO_2$ en suspensión. Condiciones experimentales: pH = 6.3, $[MeO] = 15$ mg/l.....	71
Figura 45. Gráfico de $\ln (C_{A0}/C_A)$ en función del tiempo para determinadas concentraciones iniciales de colorante asumiendo que la reacción es de pseudo primer orden con respecto al MeO.....	72
Figura 46. Efecto de la concentración inicial de MeO en la degradación .....	73
Figura 47. Gráfico de $-\ln (-r_{A0})$ frente a $-\ln (C_{A0})$ donde la pendiente es el orden de reacción con respecto a MeO y el intercepto está relacionado con la constante de reacción.....	73

Figura 48. (A) Cinética de reacción de orden cero, (B) de primer orden, y (C) de segundo orden para la degradación de MeO mediante reacción Fenton. Condición experimental: $[MeO] = 5,4 \times 10^{-5} M$ , $[H_2O_2] = 2,93 \times 10^{-3} M$ , $[Fe^{2+}] = 1,9 \times 10^{-4} M$ , $pH = 2.79$ .....	75
Figura 49. Concentración normalizada $C/C_0$ de MeO frente al tiempo a diferentes valores de pH .....	76
Figura 50. Efecto del pH inicial de la solución en la degradación fotocatalítica del MeO. Condiciones: $[MeO]_0 = 15 \text{ mg/l}$ , $[TiO_2] = 0.8 \text{ g/l}$ .....	76
Figura 51. Efecto del pH inicial en la degradación del naranja de metilo por la oxidación Fenton. Condición experimental: $[MeO] = 5,4 \times 10^{-5} M$ , $[H_2O_2] = 2,93 \times 10^{-3} M$ , $[Fe^{2+}] = 1,9 \times 10^{-4} M$ .....	78
Figura 52. Efecto de la concentración inicial en la degradación fotocatalítica de MeO. Condiciones experimentales: $pH=3$ , $[TiO_2] = 0,8 \text{ g/l}$ .....	79
Figura 53. Porcentaje de reducción del color en función del tiempo de irradiación a distintas concentraciones iniciales de sustrato. $pH = 3$ ; $[TiO_2] = 0,8 \text{ g/L}$ .....	80
Figura 54. Variación de la concentración de colorante con el tiempo de reacción. $[H_2O_2] = 4,578 \times 10^{-2} \text{ mol/L}$ , $P_0 = 26.9 \text{ mW}$ , los puntos representan los datos experimentales y las líneas representan la ecuación de equilibrio molar modelada basada en el modelo de ley de potencia de la velocidad de reacción ajustada.....	81
Figura 55. Efecto de la concentración inicial del naranja de metilo en la degradación por la oxidación Fenton. Condición experimental: $[H_2O_2] = 2,93 \times 10^{-3} M$ , $[Fe^{2+}] = 1,9 \times 10^{-4} M$ , $pH = 6,69$ .....	82
Figura 56. Equipo del proceso.....	87
Figura 57. Efecto de la concentración de $TiO_2$ en la degradación de RhB; $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$ $pH_0 = 7$ , Bajo luz UV-C ( $\lambda = 254 \text{ nm}$ , $6W$ ).....	88
Figura 58. Efecto del pH en la degradación fotocatalítica del RB; $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$ , UV ( $\lambda = 254 \text{ nm}$ , $6W$ ).....	91
Figura 59. Efecto de la concentración del RB en la degradación fotocatalítica; $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$ , $pH = 7$ , UV ( $\lambda = 254 \text{ nm}$ , $6W$ ) .....	93
Figura 60. Efecto de la concentración del colorante rodamina B en la cinética de degradación del RhB. $[H_2O_2] = 1.67 \text{ mM}$ ; $[RB] = 2,5-5-10-20 \text{ } \mu\text{M}$ .....	94
Figura 61. Efecto de la concentración inicial de RhB en la eficacia del proceso Fenton en la degradación del colorante .....	95
Figura 62. Equipo del proceso.....	99
Figura 63. Influencia de la concentración de $H_2O_2$ en el proceso de degradación del CR (50 ppm).....	101
Figura 64. Estudio de la cinética de degradación del CR (50 ppm) por $H_2O_2$ (254 nm) .....	101
Figura 65. Influencia de la intensidad de las lámparas UV en el proceso de degradación del CR (50 ppm) .....	102
Figura 66 Efecto de la variación de pH en la fotocatalisis con $TiO_2/UV$ .....	104
Figura 67. Espectro del CR ( $5 \times 10^{-5} M$ ) a $pH = 6.59$ y $pH = 2.5$ .....	105

Figura 68. Efecto del pH en la degradación del colorante CR mediante el proceso Fenton. ....	105
Figura 69. Efecto de diferentes concentraciones del colorante CR .....	107
Figura 70. Influencia de la concentración inicial en el proceso de degradación del CR por la fotólisis UV.....	108
Figura 71. Linealización de la decoloración del rojo Congo ( $\ln C_0/C_e$ vs. tiempo) para varias concentraciones iniciales, durante fotólisis UV .....	108
Figura 72. Porcentaje de degradación del colorante rojo Congo frente al tiempo.....	109
Figura 73. Degradación fotocatalítica del colorante en diferentes condiciones: $[AR] = 8 \times 10^{-5}$ M, pH = 4.3 y $T = 30$ °C. (a) en ausencia de polvo de $TiO_2$ bajo irradiación (b) con polvo de $TiO_2$ en la oscuridad y (c) con polvo de $TiO_2$ irradiado con luz UV-visible....	114
Figura 74. Efecto de la radiación UV y $H_2O_2$ en la degradación del AR. $[AR] = 30$ mg $l^{-1}$ , $[H_2O_2] = 60$ mg $l^{-1}$ , pH = 5.4, $T = 295$ K, Intensidad luz = $8.6$ W $m^{-2}$ .....	115
Figura 75. Derivación de las constantes de velocidad de pseudo primer orden de AR en el proceso de UV/ $H_2O_2$ por regresión lineal. $[AR] = 30$ mg $l^{-1}$ , $4.2 < pH < 5.6$ , $T = 295$ K, Intensidad luz = $8.6$ W $m^{-2}$ .....	116
Figura 76. pH frente a la constante de velocidad en la degradación fotocatalítica del AR. Condiciones $[AR] = 8 \times 10^{-5}$ M, $TiO_2 = 16$ mg/l y $T = 30$ ° C .....	117
Figura 77. Influencia del pH en la solución del colorante. ....	118
Figura 78. Concentración frente a la constante de velocidad para el proceso fotocatalítico del AR. Condiciones: $TiO_2 = 16$ mg, pH = 4.3 y $T = 30$ °C .....	119
Figura 79. Efecto de la concentración inicial del AR en la constante de velocidad de pseudo primer orden. $[H_2O_2] = 650$ mg $l^{-1}$ , $T = 295$ K, Intensidad luz = $8.6$ W $m^{-2}$ .....	120



## Índice de tablas

Tabla 1 Relacion entre la luz absorbida y el color observado.....	18
Tabla 2 Procesos de oxidación avanzada.....	27
Tabla 3 Propiedades del azul de metileno .....	41
Tabla 4 Propiedades del naranja de metilo .....	42
Tabla 5 Propiedades de la rodamina B .....	43
Tabla 6 Propiedades del rojo Congo.....	44
Tabla 7 Propiedades del amaranto .....	45
Tabla 8 Constantes de velocidad de reacción para la degradación fotocatalítica del MB estimadas a partir de pseudo leyes de velocidad de primer y segundo orden con los correspondientes coeficientes de determinación.....	53
Tabla 9. Constantes de velocidad de pseudo primer orden a diferentes concentraciones iniciales del azul de metileno. ....	55
Tabla 10 Constantes de velocidad para la degradación del MB mediante el proceso Fenton .....	57
Tabla 11 Resultados degradación colorante azul de metileno (MB).....	67
Tabla 12 Constantes de velocidad aparente de eliminación del MeO en presencia de diferentes variedades de TiO <sub>2</sub> .....	70
Tabla 13 Constantes de velocidad aparente de la degradación del MeO a diferentes pH iniciales.....	77
Tabla 14 Resultados degradación colorante naranja de metilo (MeO) .....	84
Tabla 15 Efecto de la concentración de TiO <sub>2</sub> en la fotodegradación del RhB .....	89
Tabla 16. Efecto de la concentración del H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> en la cinética de degradación del RhB. (30 min) [RhB] = 10 µM.....	90
Tabla 17 Efecto del pH en la fotodegradación del RB a diferentes tiempos de irradiación .....	92
Tabla 18 Efecto del pH en la decoloración de la RhB, [RhB] = 10 µM, [H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ] = 1.67 mM .....	92
Tabla 19 Efecto de la concentración inicial del RB en la fotodegradación.....	93
Tabla 20 Efecto de la concentración de RhB en la cinética de degradación del colorante (30 min). [H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ] = 1.67 mM.....	94
Tabla 21 Resultados degradación colorante rodamina B (RhB) .....	97
Tabla 22 Efecto de las concentraciones de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> en el proceso de degradación del CR. ....	102

Tabla 23 Constantes de velocidad aparente para el proceso de degradación del CR por H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /UV (254 nm) .....	103
Tabla 24 Constantes de velocidad aparente de pseudo primer orden en la fotólisis del CR .....	109
Tabla 25 Resultados degradación colorante rojo Congo.....	111
Tabla 26 Resultados degradación colorante Amaranto.....	122

## 1. Introducción y objetivos.

El aumento de la industrialización y la urbanización ha llevado a un crecimiento exponencial en el consumo mundial de agua. Un problema común en muchas industrias es la generación de aguas residuales que contienen colorantes muy tóxicos. Las actividades industriales que generan la aparición de estos en las aguas residuales son la alimenticia, la de curtidos, la papelera y principalmente la textil. La industria produce anualmente alrededor de un millón de toneladas de colorantes, usando más de cien mil tipos diferentes de los cuales gran parte son difíciles de eliminar. Aproximadamente el 2% de los colorantes que se generan en las industrias se vierten directamente a las aguas residuales, mientras que el 10% se pierde en procesos específicos.

Los colorantes son compuestos orgánicos con alta solubilidad en agua que son capaces de proporcionar color debido a la presencia de grupos cromóforos en su estructura molecular. La problemática de estos en las aguas residuales es que interfieren en los ecosistemas acuáticos ocasionando un deterioro estético e impidiendo el paso de la luz, causando una disminución en la concentración de oxígeno disuelto en el agua, aumentan los valores parámetros fisicoquímicos y biológicos como la demanda química de oxígeno (DQO), la demanda bioquímica de oxígeno (DBO), los sólidos disueltos totales (TDS), el nitrógeno total (TN) o fósforo total, generando también fluctuaciones en el pH del agua.

Suelen ser contaminantes persistentes, tóxicos para los seres vivos que generan biomagnificación, transmitiéndose en cadenas alimentarias en las que los organismos en los niveles tróficos superiores muestran mayores niveles de contaminación en comparación con la de los seres con los que se alimentan. Entre los efectos nocivos para la salud que generan los colorantes de encuentran dermatitis, conjuntivitis, rinitis, asma y otras reacciones alérgicas, trastornos del sistema nervioso, genotoxicidad y mutagénesis.

Por ello, es muy importante el tratamiento de los efluentes que contienen estos colorantes para eliminarlos o reducirlos a las concentraciones más bajas ambientalmente aceptables. Se han descrito varios métodos físicos, químicos y biológicos para el tratamiento de agua contaminada con colorantes, incluyendo procesos como la coagulación/floculación, adsorción, procesos de membrana (ultrafiltración, nanofiltración y ósmosis inversa), ozonización, oxidación electroquímica, etc.

Los Procesos Avanzados de Oxidación son tecnologías altamente eficaces en la degradación de los agentes contaminantes como los colorantes. Son procesos fisicoquímicos que cambian las estructuras químicas de los contaminantes por medio de la generación de especies intermedias reactivas. Los procesos implicados tienen una alta velocidad de reacción y una mayor factibilidad termodinámica debido a la participación de intermedios de reacción de tipo radicalario, fundamentalmente el radical hidroxilo (-OH, con un potencial de

oxidación de 2.82 V, solo superado por el flúor, 3.03 eV) que pueden ser generados por medios químicos y fotoquímicos y que poseen una alta efectividad para la oxidación de materia orgánica; de hecho, el radical  $\cdot\text{OH}$  posee propiedades adecuadas para atacar virtualmente a todos los compuestos orgánicos y reaccionar el orden de  $10^6$ - $10^{12}$  veces más rápido que otros oxidantes alternativos como el ozono.

Los procesos de oxidación avanzada más utilizados son, la oxidación fotocatalítica (tanto homogénea como heterogénea), la oxidación Fenton, la ozonización y la oxidación electroquímica.

El objetivo de este Trabajo Fin de Estudios es realizar un análisis bibliográfico de la eliminación de los colorantes amaranto, azul de metileno, naranja de metilo, rodamina B y rojo Congo mediante el uso de procesos avanzados de oxidación.

Este objetivo global implicará la consecución de los siguientes objetivos parciales:

- Análisis bibliográfico inicial al objeto de conocer, de forma genérica, la mayor o menor amplitud del uso de los procesos avanzados de oxidación en la eliminación distintos tipos de colorantes.
- Selección de los procesos avanzados de oxidación que serán objeto del estudio bibliográfico.
- Selección de los recursos bibliográficos específicos sobre los que se realizará el TFE.
- Análisis de los recursos bibliográficos seleccionados y descripción de los aspectos fundamentales abordados en los mismos con inclusión de tablas y figuras que permitan ilustrarlos.
- Análisis comparativo de los resultados obtenidos en los distintos recursos bibliográficos consultados y establecimiento de las oportunas conclusiones.

## **2. Antecedentes.**

### **2.1. La contaminación ambiental.**

“La contaminación ambiental es la introducción de cualquier sustancia (sólido, líquido o gas) o forma de energía (calor, sonido o radiactividad) al entorno natural más rápido de lo que puede dispersarse, diluirse, descomponerse o recuperarse, provocando cambios adversos”. Existen diferentes tipos de contaminación ambiental: contaminación del aire, contaminación del agua y contaminación del suelo. [9].

Aunque la contaminación ambiental puede ser provocada por diversos factores, el desarrollo de las industrias y tecnologías ha ocasionado graves problemas medioambientales generando los llamados residuos industriales. Éstos se definen como los materiales residuales no deseados que surgen de los procesos industriales o que resultan de los procesos de producción como por ejemplo el textil, el caucho, el cuero, el papel, el plástico, el carbón, la alimentación, la petroquímica, producción de disolventes, etc.

Las cantidades elevadas de residuos industriales son potencialmente peligrosas para el medioambiente y los organismos vivos, incluyendo los seres vivos [4]. Estos residuos suelen producirse como residuos sólidos, que a menudo pueden contener residuos líquidos peligrosos considerándose como los residuos asociados a sistemas de tratamientos de agua residuales.

### **2.2. La contaminación del agua.**

El agua es un recurso esencial para la vida en el planeta y para el desarrollo humano. A medida que las poblaciones y las economías crecen, la demanda mundial de agua ha ido aumentando rápidamente. Esto ha provocado su escasez, impactando gravemente en la biodiversidad de los ecosistemas acuáticos y terrestres [10].

El deterioro de la composición natural de los recursos híbridos se denomina contaminación del agua y es debido a que las sustancias de las que se componen se elevan por encima de los valores de concentración ideales, como resultados de las actividades humanas. Este recurso natural es el más afectado por la contaminación ambiental y el más vulnerable. Los principales contaminantes que se encuentran en el agua son ácidos, detergentes, residuos domésticos, fertilizantes, pesticidas utilizados en la agricultura, residuos de las industrias alimentarias, metales, etc. El agua contaminada con productos químicos se transporta a diferentes lugares a través del ciclo hidrológico, amenazando nuestro equilibrio ecológico y nuestra salud. Es por ello que hoy en

día, la única forma consistente de seguir proporcionando suministro de agua y proteger los recursos es recuperando y reutilizando las aguas residuales [11].

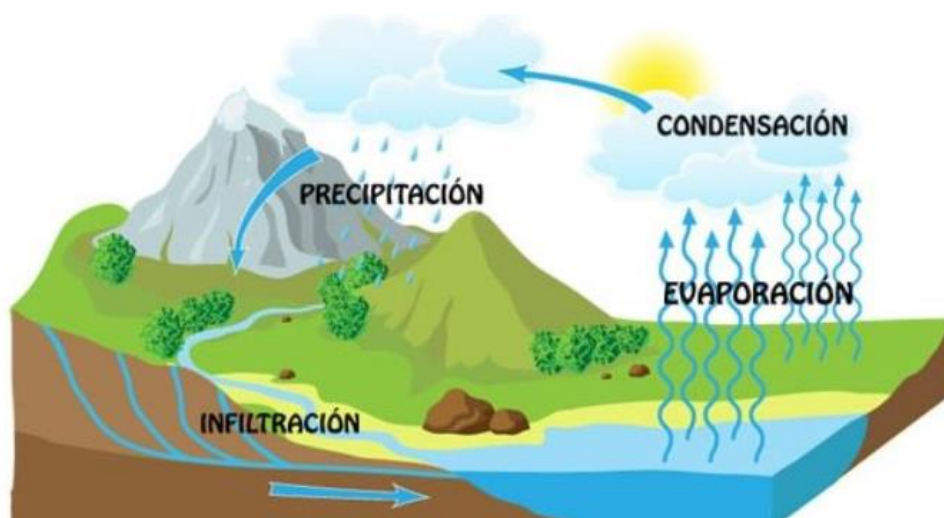


Figura 1. Ciclo hidrológico del agua

### **2.3. Problemática de las corrientes residuales por contaminación de colorantes.**

Los colorantes están presentes en muchos ámbitos de aplicación, desde la industria textil, cosmética, alimentaria hasta la medicina. Su producción a gran escala y sus aplicaciones generalizadas han provocado que los colorantes orgánicos se encuentren en diferentes compartimentos del medio acuático y del suelo.

Hay diversas fuentes directas e indirectas de compuestos de colorantes en el medio acuático, entre ellas encontramos las industrias textiles que consumen enormes cantidades de agua y son las responsables de su contaminación al verter enormes volúmenes de aguas residuales en los ecosistemas acuáticos [12]. Se estima que se utilizan más de 10.000 colorantes diferentes en el sector textil y el 70% de ellos son colorantes azoicos sintéticos [4].

Las aguas residuales que contienen colorantes se generan durante diferentes etapas de la coloración y la pérdida de colorantes depende en gran medida del tipo de tejido y la clase de colorante orgánico [12].

Los colorantes textiles perjudican significativamente la calidad de los ecosistemas, como el aumento de la demanda bioquímica y química de oxígeno (DBO y DQO), problemas en la fotosíntesis, inhibiendo el crecimiento de las plantas, entrando en la cadena alimentaria, y promoviendo la toxicidad, la mutagenicidad y la carcinogenicidad. Las aguas residuales de la industria textil,

que contienen una amplia gama de productos químicos y compuestos colorantes, requieren un tratamiento riguroso antes de su vertido, pero estas aguas residuales son muy difíciles de tratar porque su composición es muy variable [4].

## 2.4. Generalidades sobre los procesos de eliminación de colorantes.

Los procesos que se utilizan para el tratamiento de los efluentes con colorantes son capaces de eliminar sólo la mitad de los componentes disueltos o suspendidos en las corrientes de aguas residuales. Estos procesos son necesarios debido a que son una de las mayores amenazas para el medio ambiente, causando contaminación incluso a bajas concentraciones y afectando a los ecosistemas acuáticos y a la cadena alimentaria como contaminación química [4].

Tanto las aguas residuales como las municipales se someten a diferentes tipos de tratamientos en las depuradoras para eliminar los colorantes antes de su vertido en el medio acuático. Dependiendo de la etapa de tratamiento (primario, secundario y terciario) en las depuradoras se utilizan varios procesos de tratamiento de aguas residuales, incluyendo los biológicos, químicos y físicos [12].

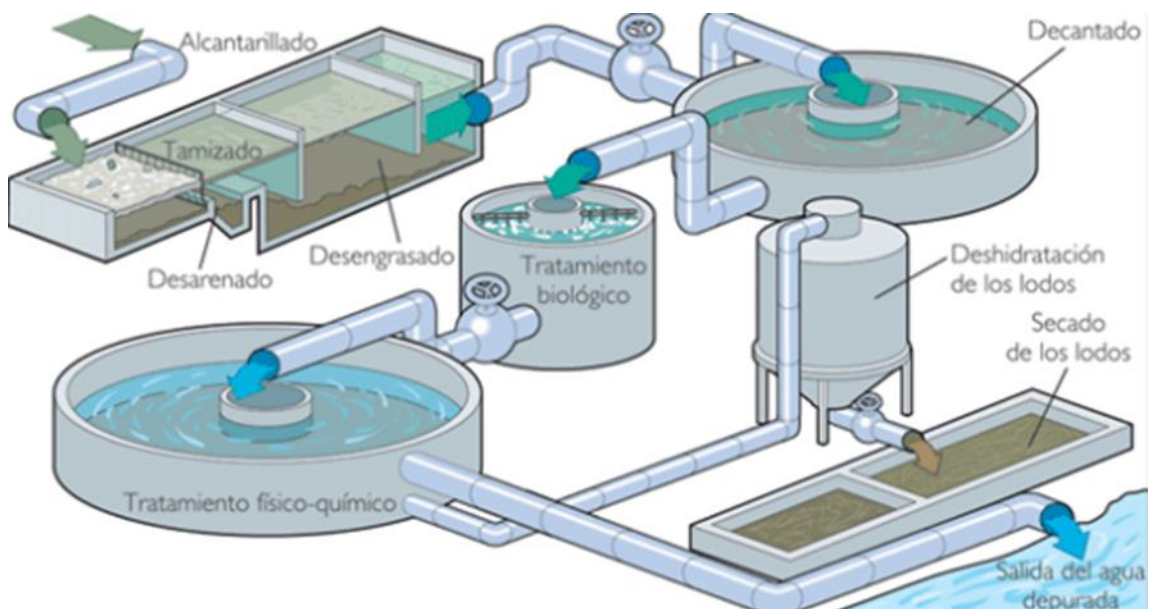


Figura 2. Estación Depuración agua Residual EDAR

El **tratamiento primario** de las aguas residuales ayuda a eliminar los sólidos orgánicos e inorgánicos mediante procesos químicos y físicos que incluyen la trituración, la sedimentación y la coagulación/floculación. Debido a la sedimentación, las partículas en suspensión, como los limos y las arcillas, se sedimentan. Pero la sedimentación no es eficaz para los componentes coloidales y disueltos, por lo que debe utilizarse otro método como la coagulación. En este método, se añaden coagulantes como el alumbre, el sulfato de aluminio, el cloruro de aluminio o sulfato de hierro a las aguas residuales, dependiendo de la cantidad de efluente a tratar. En la práctica, los coagulantes se utilizan para neutralizar la carga de las partículas a eliminar para que se coagulen y precipiten, por lo que la eficiencia del proceso depende en gran medida de variables como el pH de la suspensión, la velocidad de mezcla y el tiempo. El problema más probable en el uso del método de coagulación química/floculación es que es bastante difícil reducir suficientemente la solubilidad de los componentes capaces de formar flóculos para ser eliminados del efluente. Por esta razón, generalmente el proceso de coagulación/floculación se aplica en combinación con muchos otros métodos de tratamiento en el tratamiento de efluentes [4]. Por ejemplo, para la eliminación del rojo ácido 119 de las aguas residuales mediante el tratamiento de coagulación ha mostrado una eficiencia de eliminación de colorantes del 96,6%.

El **tratamiento secundario** de las aguas residuales se basa en utilizar el efluente del tratamiento primario. En esta etapa encontramos el proceso biológico, que es un tratamiento secundario que consiste en la utilización de la materia orgánica en condiciones aeróbicas o anaeróbicas por parte de microorganismos como algas, bacterias y hongos en un entorno controlado [12].

El tratamiento aeróbico tiene lugar en presencia de aire, utiliza microorganismos denominados aerobios, que utilizan el oxígeno molecular/libre para convertir los orgánicos en dióxido de carbono, agua y biomasa. Las bacterias y los hongos son especies de microorganismos comúnmente utilizadas para eliminar los colorantes en condiciones aeróbicas. Los procesos que utilizan estos microorganismos para la eliminación y degradación completa de los colorantes de los efluentes textiles tienen ventajas como ser de bajo coste y completar la mineralización de los colorantes por subproductos no tóxicos.

El tratamiento biológico anaeróbico es un proceso que permite el uso de bacterias anaeróbicas para descomponer los compuestos orgánicos en condiciones anaeróbicas. La decoloración de los colorantes en condiciones anaeróbicas se basa en la transferencia de electrones desde un sustrato donante de electrones oxidado por los microorganismos al colorante aceptor de electrones final y, por tanto, en la escisión reductora del cromóforo del colorante. El tratamiento anaeróbico se lleva a cabo en un ambiente libre de oxígeno y los orgánicos presentes en los residuos se convierten en metano y CO<sub>2</sub>, pero también se produce amoníaco y sulfuro de hidrógeno cuando los residuos contienen nitrógeno, y contaminantes que contienen sulfuro.



El tratamiento combinado aeróbico y anaeróbico es una de las mejores y más ventajosas formas de eliminar los colorantes de los efluentes textiles, ya que se puede conseguir una eliminación completa gracias al efecto sinérgico de diferentes organismos [4].

Durante el **tratamiento terciario** se utilizan diferentes tratamientos fisicoquímicos de las aguas residuales, como la adsorción, el intercambio iónico, la filtración por membranas y los procesos de oxidación avanzada (POAs), para eliminar los sólidos orgánicos y suspendidos adicionales y los compuestos tóxicos.

La adsorción es uno de los métodos más eficaces utilizados en el tratamiento de aguas residuales que contienen colorantes. Este método se basa en la transferencia de colorantes solubles de las aguas residuales a la superficie de un adsorbente. Su eficacia depende de muchos factores como: el tamaño y la porosidad de la superficie del adsorbente, la interacción entre el colorante y el adsorbente, la temperatura y el pH. El adsorbente más eficaz es el carbón activado, pero debido a su elevado coste se obtienen otros adsorbentes baratos a partir de diferentes tipos de residuos, como el bambú, la médula de coco, la cáscara de palma aceitera o el neumático de caucho [12].

El intercambio iónico tiene un gran potencial para eliminar los colorantes de los efluentes textiles, pero no se ha utilizado ampliamente para el tratamiento de aguas residuales que contienen colorantes, ya que esencialmente los intercambiadores de iones no pueden acomodar una amplia variedad de colorantes. Este proceso requiere un pretratamiento para la mayoría de las aguas superficiales y la eliminación de los sólidos en suspensión antes del tratamiento y también incluye limitaciones adicionales como la regeneración de la resina y los altos costos del proceso. Es adecuado para eliminar con éxito los colorantes catiónicos y aniónicos de las aguas residuales, pero no es muy eficaz para los colorantes dispersos.

La filtración por membrana, utilizada para eliminar las sustancias disueltas y las partículas finas de las soluciones, tiene el potencial de separar y concentrar continuamente los colorantes de los efluentes. En comparación con otros métodos, este proceso tiene algunas propiedades específicas, como la resistencia al aumento de temperatura, a los entornos químicos adversos y al ataque microbiano. La filtración por membrana es adecuada para el tratamiento de efluentes que contienen bajas concentraciones de colorantes y el reciclaje de aguas residuales textiles, pero no es eficaz para reducir el contenido de sólidos disueltos, lo que puede dificultar la reutilización del agua. Hay cuatro procesos comunes de separación por membrana: microfiltración (MF), ultrafiltración (UF), ósmosis inversa (OI) y nanofiltración (NF) [4].

Los POAs son una familia de los métodos más eficaces que tienen la capacidad de tratar compuestos no fácilmente extraíbles como los aromáticos, los pesticidas y los colorantes orgánicos sintéticos de las aguas residuales y podrían dividirse en: procesos fotoquímicos (fotólisis, fotocatalisis) y procesos no

fotoquímicos (procesos Fenton, oxidación electroquímica, ozonización, ultrasonidos, etc.). Su mecanismo se basa en la producción de oxidantes altamente reactivos (principalmente radicales hidroxilos) que atacan a los contaminantes orgánicos mediante: reacción redox, deshidrogenación e hidroxilación. La oxidación se prolonga hasta que los contaminantes orgánicos sufren una completa mineralización.

Los procesos Fenton, son unos de los POAs más eficaces en el caso de la degradación de los colorantes, en los que los radicales pueden producirse como resultado de la reacción entre el  $H_2O_2$  y las sales de  $Fe^{2+}$  (proceso Fenton), debido a la reducción del  $O_2$  en presencia de iones ferrosos (proceso electro-Fenton) o como resultado del proceso Fenton con un tratamiento de UV adicional en presencia de  $H_2O_2$  (proceso foto-Fenton). Los procesos Fenton se han aplicado con éxito para decolorar y degradar colorantes orgánicos sintéticos.

Los colorantes orgánicos sufren transformaciones durante los procesos de degradación teniendo patrones diversificados de cinética de transformaciones. La aplicación de tratamientos de agua residuales únicamente biológicos es insuficiente para eliminar los colorantes orgánicos sintéticos de las aguas residuales, principalmente debido a la resistencia de los colorantes a la biodegradación aeróbica y a la falta de enzimas necesarias para la degradación de los colorantes por parte de los microorganismos durante los tratamientos secundarios. Como resultado, los colorantes no se degradan y pueden ser adsorbidos por los lodos durante el tratamiento primario y el tratamiento secundario.

La cantidad de lodos producidos plantea un problema de eliminación, por lo que los lodos suelen quemarse o utilizarse como abono en las tierras de cultivo. Por ello, las depuradoras de aguas residuales pueden ser una fuente indirecta de presencia de colorantes en el medio ambiente terrestre. En la actualidad, la eliminación eficaz de los colorantes de las aguas residuales sólo puede lograrse mediante la combinación de métodos biológicos y fisicoquímicos. Cabe destacar que los POAs constituyen un mejor enfoque en la degradación eficiente de los colorantes en las aguas residuales, siendo un proceso en el que se generan menos residuos que otros procesos disponibles [12].

## **2.5. Los colorantes.**

Los colorantes y pigmentos se utilizan para dar color a una amplia gama de materiales, comúnmente denominados sustratos, con diversos fines como la estética, la protección y el arte. Pueden dividirse en dos subgrupos: los colorantes solubles en el medio de aplicación y los pigmentos insolubles en el medio de aplicación. Los colorantes, que son compuestos orgánicos unidos para dar color a la superficie del tejido, son sustancias coloreadas que, aplicadas a las fibras, dan un color permanente y resistente a los efectos negativos de la luz,

el agua y el detergente. Son solubles en agua, produciendo colores brillantes en agua con propiedades ácidas. Los pigmentos en cambio son insolubles y se utilizan para fibras, plásticos y otros materiales poliméricos. La distinción más obvia entre el colorante y el pigmento es que los colorantes son solubles en el sustrato por lo que se dispersan a escala molecular y los pigmentos no se disuelven y se dispersan en partículas [4].

Los colorantes tienen color porque absorben la luz en el espectro visible (380 a 750 nm) [1], poseen al menos un cromóforo (grupo portador de color), tienen una estructura con enlaces dobles y simples alternos y muestran resonancia de electrones, que es una fuerza estabilizadora en compuestos orgánico [2]. Las sustancias que no absorben la luz visible son blancas o incoloras, y las sustancias que absorben todas las longitudes de onda son negras [1].

*Tabla 1 Relación entre la luz absorbida y el color observado.*

Valores de $\lambda$ , luz absorbida (nm)	Zona del espectro visible	Color observado
400-430	Violeta, añil	Amarillo
430-470	Azul	Naranja
470-500	Azul, verde	Rojo
500-520	Verde	Púrpura
520-540	Verde, amarillo	Violeta
540-590	Amarillo	Añil
590-610	Naranja	Azul
610-700	Rojo	Verde

### **2.5.1. Clasificación.**

Hay diferentes formas de clasificar los colorantes, en función de: su estructura, origen, color, solubilidad, naturaleza de los cromóforos y métodos de aplicación.

### **2.5.1.1. Según origen.**

La clasificación más común de los colorantes es la basada en su origen, siendo:

- **Colorantes naturales**

Estos colorantes son los derivados de plantas, invertebrados o minerales como, por ejemplo: tinte azul (índigo), tinte rojo o Rojo carmín (ácido cármico) obtenido del cactus, la cochinilla (obtenida de insecto). Los colorantes naturales son pocos y tienen tonos/colores limitados [7].

- **Colorantes sintéticos.**

Los colorantes sintéticos se obtienen por una reacción química mediante la destilación del alquitrán de hulla, forman un gran grupo de compuestos que se diferencian debido a sus propiedades químicas y físicas como la estructura cromógena, la solubilidad o la estabilidad. Existen dos sistemas principales de clasificación de los colorantes sintéticos, uno de ellos basado en sus cromóforos (antraquinónico, azoico, índigo, nitro, nitroso, ftalocianina, azinas, arilmetano y colorantes de xanteno) y el segundo tratándolos por propósitos de aplicación (directo, vat, de azufre, disperso, reactivo y mordiente) [7].

### **2.5.1.2. Según estructura química.**

De acuerdo con el tipo de cromóforo presente en su estructura química, se encuentran los siguientes colorantes:

- **Colorantes nitro.**

Los colorantes nitro tienen estructuras químicas simples que consisten en pequeñas moléculas aromáticas que contienen un grupo nitro (-NO<sub>2</sub>) y uno o más grupos amino o hidroxilo. El primer colorante comercial fue el ácido pícrico producido por Woulfe en 1771, mediante la adición del ácido nítrico sobre el índigo [6].

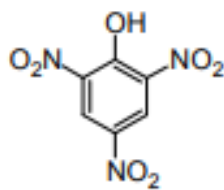


Figura 3. Acido pícrico

- **Colorante nitroso.**

Estos colorantes se caracterizan por tener grupos nitroso (-NO) como cromóforo e hidroxilos como auxocromo. Son derivados de complejos metálicos de o-nitrososfenoles o -naftalenos. Un ejemplo de colorante nitroso es el verde de naftol B, que tiene tres grupos  $-SO_3$  y una estructura de naftalina que da lugar a una excelente solubilidad en agua y una buena estabilidad. Este colorante no es biodegradable y su presencia en el agua es altamente indeseable [3].

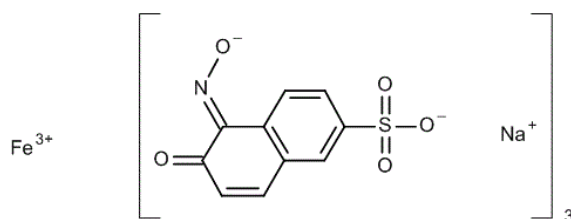


Figura 4. Verde de naftol B

- **Colorantes azoicos.**

Se caracterizan por la presencia de uno o más grupos azoicos:  $C-N=N-C$ , que forman puentes entre residuos orgánicos, de los cuales al menos uno suele ser un núcleo aromático. Casi la mitad de los colorantes sintéticos pertenecen a este grupo, por su fácil síntesis y versatilidad [5]. En los tintes resultantes, el grupo azoico es el cromóforo y el grupo hidroxilo o amino es un auxocromo [6]. Estos son estables a la luz y resistentes a la degradación microbiana, se decoloran por el lavado y generalmente no se eliminan fácilmente de las aguas residuales por métodos convencionales de tratamiento de aguas residuales [4].

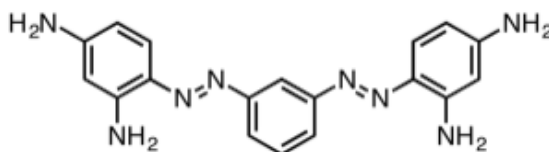


Figura 5. Marrón Bismarck Y

- **Colorantes antraquinónicos.**

Se caracterizan por tener uno o más grupos cetónicos (R-(C=O)-R) relacionados con un sistema conjugado que tiene sustituyentes en conjugación con los grupos carbonilo, como hidroxilo y/o amino. La síntesis de estos colorantes se desarrolla en dos etapas: la formación del sistema de antraquinona (síntesis de Friedel-Craft) y la disposición de los sustituyentes (adición de Diels-Alder). [5]. Debido a su alta solidez del color y estabilidad, los colorantes antraquinónicos se utilizan ampliamente en los procesos de impresión y teñido de textiles [4]

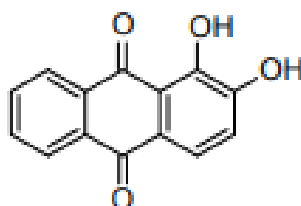


Figura 6. Alizarina

- **Colorantes indigoides.**

Históricamente, el índigo era un colorante natural obtenido de las hojas de ciertas plantas, pero hoy en día casi todo el colorante es producido en grandes cantidades sintéticamente [4]. Cuando se introducen grupos de ácido sulfónico (H-S(=O)<sub>2</sub>-OH) para ayudar en la solubilización, el índigo se conoce como indigotina. Cuando tiene un pH por debajo de 11.4 el colorante presenta un color azul, mientras que con un pH 13 el índigo es amarillo [5].

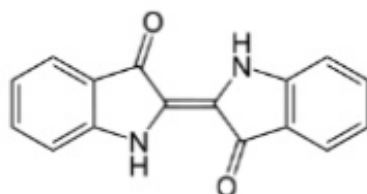


Figura 7. Índigo

- **Colorantes ftalocianinas.**

Son un tipo de cianinas en las que un grupo metino (-CH=) es reemplazado por un átomo de nitrógeno, por la deslocalización electrónica de todo el sistema periférico, se forma una estructura de tetrabenzoporfirina, que está estabilizada por un núcleo metálico: cobre (principalmente), cobalto, níquel, etc [5]. Estos colorantes presentan colores verdes y azules, además, tiene resistencia a la degradación oxidativa, por lo que su eliminación de las aguas residuales es una tarea difícil. Un ejemplo de ftalocianina es el colorante azul reactivo 21 [74].

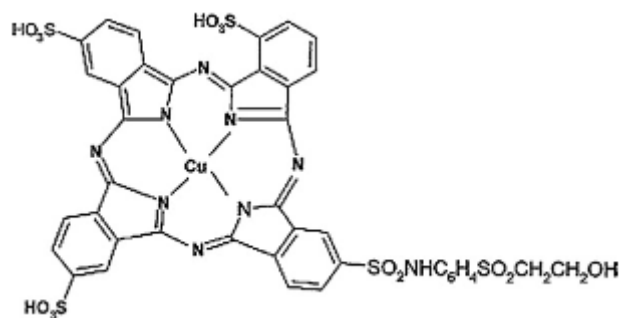


Figura 8. Azul reactivo 21

- **Colorantes arilmetanos.**

En los colorante arilmetanos se encuentran los di- y tri-arilmetanos que forman sales de amonio, cuyo anión es un halógeno (cloro). La Fucsina es uno de los primeros ejemplos, sintetizada a mediados del siglo XIX. La estructura quinoide de estos compuestos es la responsable del color. Son colorantes básicos debido a que contiene aminas en su estructura, pero se vuelven ácidos cuando se introduce un sustituyente sulfónico en los anillos aromáticos [5].

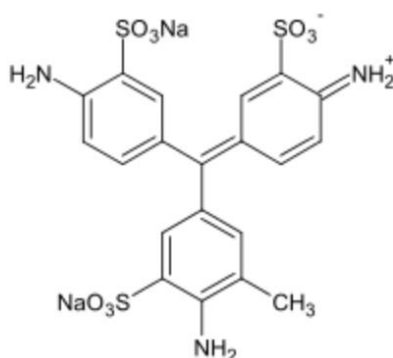


Figura 9. Fucsina ácida

- **Colorantes azinas.**

Las azinas son compuestos orgánicos con la conectividad  $RR'C=NN=CRR'$ . Estos compuestos son el producto de la condensación de la hidracina con cetonas y aldehídos. El anillo heterocíclico nitrogenado conjugado es el cromóforo de este grupo de colorantes. En este grupo están las oxazinas y las tiazinas. El primer colorante sintético fue el Malva. Estos colorantes son solubles en alcoholes de bajo peso molecular y son insolubles en hidrocarburos. Son utilizados para teñir plásticos con tonos azules oscuros [5].

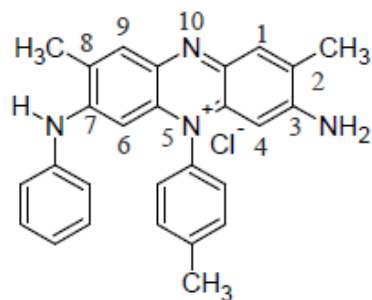


Figura 10 Malva

- **Colorantes xantenos.**

Los colorantes xantenos son compuestos orgánicos heterocíclicos, que contienen como cromóforo el xanteno o dibenzo-1,4-pirano, grupos aminos o hidroxilo (o ambos) en las posiciones -meta con respecto al oxígeno [6]. Los derivados de xanteno son los colorantes eosinas, rodaminas y fluoresceínas. Esta última ha sido la base para reparar otros xantenos con colores brillantes y fluorescentes [5]

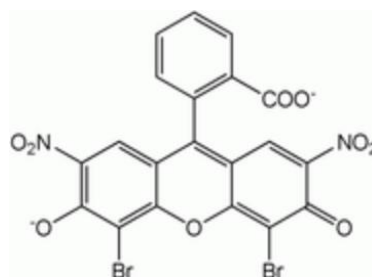


Figura 11. Eosina B

### 2.5.1.3. Según aplicación.

- **Colorantes directos.**

Los colorantes directos son grupos polares que se adhieren a su sustrato. Se aplican en solución acuosa y el teñido de las fibras se realiza en presencia de sal común. Estos colorantes se subdividen a su vez en dos grupos [8]:

1. **Colorantes ácidos**, aniónicos solubles en agua que contienen grupos ácido e interaccionan con grupos básico de la fibra para dar color. La característica que define al grupo es la presencia de grupos sulfonados, que proporcionan hidrosolubilidad. El grado de interacción y, por tanto, el grado de solidez del color varía directamente con el tamaño de la molécula del colorante [8].



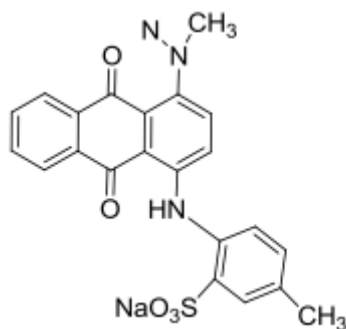


Figura 12. Acid blue 25

2. **Colorantes básicos**, catiónicos solubles en agua con grupos básicos interactúan con grupos ácidos de la fibra. Los cationes son atraídos electrostáticamente por los sustratos con carga negativa. Los colorantes básicos o catiónicos pueden tener la carga positiva localizada en un grupo de amonio o bien puede estar distribuida como carga deslocalizada sobre el catión del colorante [8].

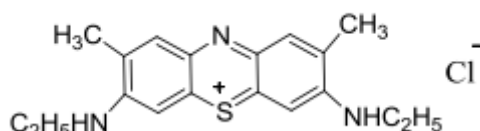


Figura 13. Basic blue 24

- **Colorantes dispersos.**

Estos colorantes son insolubles o poco solubles en agua, pero son solubles en solventes orgánicos y/o en fibras sintéticas no polares. Además, son de carácter no iónico y se aplican a fibras hidrofóbicas a partir de una dispersión acuosa finamente dividida en una solución jabonosa en presencia de algún agente solubilizante como el fenol, cresol, o ácido benzoico, etc. La absorción en la fibra se lleva a cabo a altas temperaturas y presiones [7].

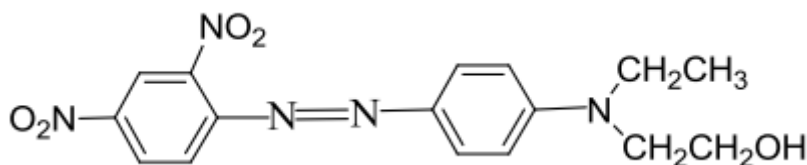


Figura 14 Disperse Red 8

- **Colorantes reactivos.**

Son colorantes que permiten obtener una alta resistencia en húmedo, siendo los únicos que forman enlaces covalentes con el sustrato durante el proceso de aplicación formando ésteres o éteres. Sus grupos contienen halógenos que son reemplazados por las funciones OH y NH de la fibra [5] [8].

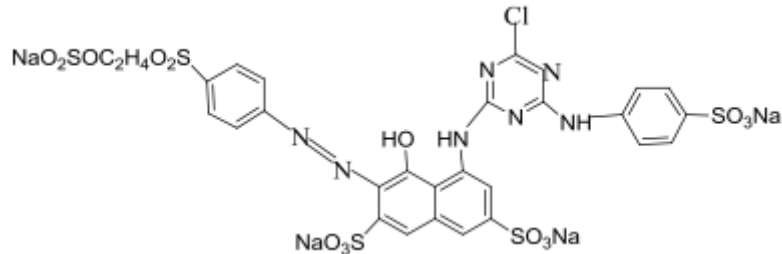


Figura 15. Reactive Red 198

- **Colorantes mordientes.**

Estos colorantes son insolubles en agua y se utiliza una tercera sustancia como aglutinante de la fibra con el colorante, esta tercera sustancia se llama mordiente. En el proceso de teñido, la fibra se sumerge en el mordiente, se seca y se vuelve a sumergir en la solución de colorante. El mordiente forma un complejo con el colorante y se deposita en la fibra dándole un tono permanente. Para los tintes ácidos, se utiliza un mordiente básico (como las sales metálicas  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ ,  $\text{Al}(\text{OH})_3$ ) y para los tintes básicos, un mordiente ácido como el ácido tánico. [7].

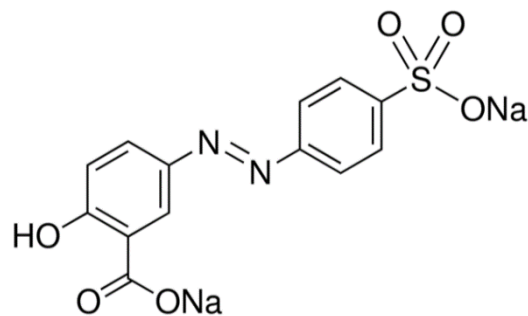


Figura 16. Mordant yellow 10

- **Colorantes VAT.**

Los colorantes VAT son insolubles en agua, pero pueden convertirse en un compuesto leuco (forma soluble en agua), con poco color o incoloro mediante un proceso llamado vateado, formando una sal soluble [5]. En esta forma se introducen en el tejido. A continuación, el tejido se seca al aire, donde se produce la oxidación y se obtiene un tejido coloreado [7].

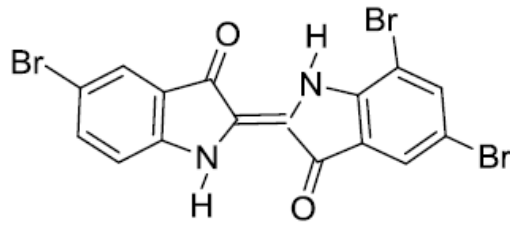


Figura 17. Vat blue 5

- **Colorantes de azufre.**

Son compuestos orgánicos complejos sintetizados por calentamiento de aminas simples o compuestos fenólicos en presencia de azufre, no pueden ser caracterizados por un cromóforo identificable, a diferencia de la mayoría de los otros tipos de colorantes. Estos colorantes son normalmente insolubles en agua y se reducen a la forma leuco soluble en agua para su aplicación al sustrato, utilizando una solución de sulfito de sodio formándose por oxidación atmosférica o química dentro de los poros de la fibra. Consisten en estructuras macromoleculares del tipo fenotiazonatiantrona en las que el azufre existe como enlaces puente de azufre y grupos tiazina [4].

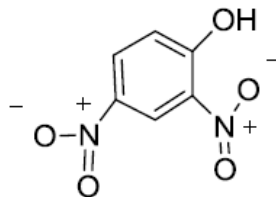


Figura 18. Sulfur black

### 3. Procesos de Oxidación Avanzada.

Los procesos de oxidación avanzada (POAs) son procesos fisicoquímicos que se utilizan para producir cambios en las estructuras de los contaminantes, es decir, producir radicales hidroxilos -OH. Tras la aplicación de este proceso, el tratamiento de dichos efluentes residuales da lugar a productos menos tóxicos y con menor carga contaminante disminuyendo la DQO.

Los POAs suelen implicar la formación de radicales hidroxilos. Estos radicales (-OH) son agentes oxidantes que reaccionan con la mayoría de las sustancias orgánicas lo que les hace muy eficaces en las reacciones de oxidación y en la eliminación de componentes tóxicos en las aguas residuales. La formación de estos radicales puede acelerarse con peróxido de hidrógeno, radiación UV, ozono, sales de hierro (Fe (II) y Fe (III)) y combinando agentes oxidantes con catalizadores como dióxido de titanio [13].

#### 3.1. Tipo de procesos POAs.

Los procesos de oxidación avanzada pueden clasificarse de diferentes maneras, entre ellas podemos encontrar la clasificación en función de la participación de la luz en proceso como: procesos no fotoquímicos y procesos fotoquímicos [13].

Tabla 2 Procesos de oxidación avanzada

<b>Procesos no fotoquímicos</b>	<b>Procesos fotoquímicos</b>
Ozonización	Ultravioleta de vacío
Ozonización con $O_3 / H_2O_2$	UV / $H_2O_2$
Procesos Fenton ( $Fe^{+2} / H_2O_2$ ) y relacionados	UV / $O_3$
Oxidación electroquímica	UV / $O_3 / H_2O_2$
Radiólisis y tratamiento con haces de electrones	Fotocatálisis solar Homogénea: Foto-Fenton y relacionadas Heterogénea: Fotocatálisis con $TiO_2$
Plasma no térmico	
Oxidación en agua subcrítica y supercrítica	
Irradiaciones gamma	
Aceleradores de electrones	

### 3.1.1. Procesos no fotoquímicos.

Los **procesos no fotoquímicos** producen compuestos altamente reactivos, como los radicales hidroxilo, mediante la transformación de especies químicas o mediante el uso de diferentes formas de energía, a excepción de la irradiación de luz. Algunos de estos procesos son: ozonización, ultrasonidos, proceso Fenton y relacionados, oxidación electroquímica, etc.

#### 3.1.1.1. Ozonización.

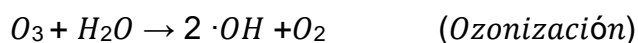
El ozono es uno de los oxidantes más potentes y se utiliza habitualmente para el tratamiento de las aguas municipales y residuales. Además de su capacidad de oxidación, es un método de tratamiento respetuoso con el medio ambiente en el que los contaminantes, incluidos el color, el olor y los microorganismos se destruyen directamente por oxidación, sin crear subproductos clorados nocivos ni residuos significativos. La inestabilidad del ozono lo convierte en un potente agente oxidante con un potencial de oxidación de 2,08 eV [14].

El ozono tiene una baja solubilidad y es un gas altamente reactivo. Suele generarse in situ a partir de aire seco u oxígeno puro mediante una descarga de corona de alto voltaje. La ozonización de compuestos disueltos en el agua sólo puede constituir un Proceso de Oxidación Avanzada (POA) por sí mismo cuando los radicales hidroxilos son los agentes oxidantes del proceso. A medida que aumenta el pH, se incrementa el porcentaje de descomposición del ozono en el agua. Así, la ozonización se considera un POA cuando se realiza en condiciones alcalinas (por encima de pH 9) [14].

La oxidación de las especies orgánicas puede producirse por la combinación de reacciones con el ozono molecular y reacciones con los radicales hidroxilo. La molécula de ozono es selectiva y ataca preferentemente los enlaces insaturados de los cromóforos. Los grupos cromóforos generalmente son compuestos orgánicos con dobles enlaces conjugados que pueden ser rotos por el ozono directa o indirectamente formando moléculas más pequeñas que disminuyen el color del efluente.

La química del ozono es compleja; se caracteriza por conducir la oxidación en dos mecanismos; la reacción directa con el ozono molecular disuelto ( $O_3$ ) y la reacción indirecta con las especies radicales ( $-OH$ ,  $-HO_2$ ) que se forman cuando el ozono se descompone en el agua. a combinación de ambas vías de mecanismo para la eliminación del compuesto dependerá del pH del medio y de la dosis de ozono. La reacción entre los iones hidróxido y el ozono conduce a la formación del radical aniónico superóxido  $O_2^-$  y del radical hidroperoxilo  $-HO_2$ . A

partir de tres moléculas de ozono se forman dos radicales hidroxilo, como se muestra en la ecuación:



La dosis de ozono es uno de los factores más importantes que deciden la eficiencia del proceso de ozonización. De acuerdo con las teorías de transferencia de masa, la fuerza motriz para la transferencia de ozono a la solución de colorante aumenta con el aumento de alimentación de ozono, lo que resulta en un aumento del porcentaje de oxidación del colorante. El consumo de ozono se incrementa con el aumento de la concentración del contaminante, así como con la naturaleza del mismo [14].

El ozono es muy eficaz para eliminar el color causado por los colorantes solubles en agua, en particular los colorantes ácidos y reactivos de la fibra. Sin embargo, la ozonización ha demostrado ser bastante ineficaz para la reducción de la DQO o del carbono orgánico total (COT), que no suele superar el 50 y el 40 %, respectivamente, independientemente de la concentración inicial del colorante.

El proceso de ozonización está muy influenciado por el pH, la irradiación UV, la dosis de ozono, la concentración inicial del colorante y la temperatura. Dependiendo de la naturaleza del contaminante y del pH, puede producirse un ataque molecular del ozono o un ataque radical. Algunos de los iniciadores del proceso de ozonización son el  $H_2O_2$ , la radiación UV y los radicales intermedios. La presencia de sales inorgánicas reduce el rendimiento de la ozonización al consumir el ozono directamente o al actuar como eliminador de radicales. Para aumentar el aprovechamiento del ozono son necesarios contactores adecuados y la baja tasa de difusión del ozono en el reactor, que aumentan el tiempo de contacto entre el ozono y el contaminante. La preozonización podría mejorar el tratamiento físico-químico reduciendo el contenido de materia orgánica y la turbidez de las aguas residuales y disminuyendo así la concentración de coagulante debido a los cambios en la carga de la superficie de los coloides [14].

### **3.1.1.2. Ultrasonidos.**

En este proceso la oxidación de sustancias orgánicas tiene lugar mediante ultrasonidos y provoca una rápida degradación de los contaminantes químicos. El ultrasonido es una onda sonora con una frecuencia superior al límite superior de la audición humana (aproximadamente 20 kHz).

En la práctica, se conocen tres rangos de frecuencia de los ultrasonidos para tres usos diferentes: (1) la gama de frecuencias relativamente baja, que se aplica para los ultrasonidos de potencia convencionales (20-100 kHz), (2) la gama de

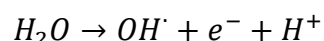
frecuencias medias, que se utiliza para los efectos sonoquímicos (300-1000 kHz), (3) y la gama de frecuencias altas, que se suele utilizar para las imágenes de diagnóstico (2- 10 MHz).

La aplicación de la onda ultrasónica crea ciclos de expansión y compresión. El ciclo de expansión provoca la reducción de la presión en el líquido y, si la amplitud de la presión de los ultrasonidos es lo suficientemente grande, puede dar lugar a la cavitación acústica, un proceso de formación, crecimiento e implosión de burbujas llenas de vapor y/o gas. El crecimiento y la implosión de las burbujas se ven afectados por las propiedades físicas del gas y el líquido, el tamaño inicial de los núcleos gaseosos presentes en el líquido y la frecuencia e intensidad de los ultrasonidos.

Antes de la implosión, las cavidades oscilan en tamaño, siguiendo los ciclos de expansión y compresión de la onda ultrasónica. Cuando estas burbujas de cavitación colapsan explosivamente, la presión y la temperatura en las burbujas pueden alcanzar hasta varios cientos de atmósferas y varios miles de Kelvin, respectivamente. En la sonoquímica, hay tres sitios potenciales de reacción: (1) el interior de las burbujas de cavitación, (2) la región interfacial entre la burbuja de cavitación y la fase líquida, y (3) el líquido a granel [75].

### 3.1.1.3. Electro-oxidación

En el proceso de oxidación avanzada electroquímica, los radicales  $\cdot\text{OH}$  se producen electroquímicamente en una reacción anódica directamente a partir del agua que tiene que ser tratada, según la siguiente ecuación.



Al utilizar la producción electroquímica de radicales hidroxilo, no es necesaria la adición de sustancias químicas, y el proceso está determinado principalmente por la energía necesaria para impulsar el proceso electroquímico. En la Fig. 19 se muestra el diagrama conceptual del reactor electroquímico para el tratamiento de aguas residuales, que incluye una fuente de alimentación de corriente continua (CC), un cátodo, un ánodo y el electrolito (un medio que proporciona el mecanismo de transporte de iones entre el ánodo y el cátodo necesario para mantener el proceso electroquímico).

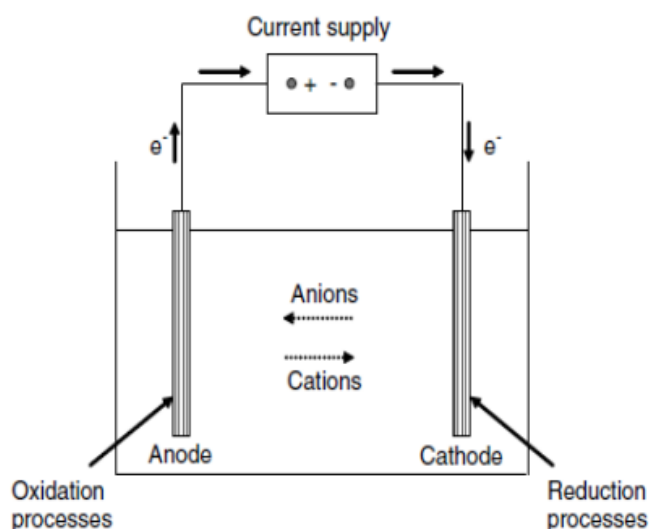


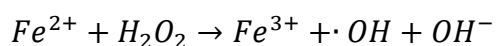
Figura 19 Reactor electroquímico

La oxidación electroquímica de los contaminantes en las aguas residuales se lleva a cabo mediante dos mecanismos diferentes: (1) la oxidación anódica directa, en la que los contaminantes se destruyen en la superficie del ánodo, y (2) la oxidación indirecta, en la que se producen electroquímicamente mediadores (NaCl, HClO, H<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub>, etc.) para lograr la oxidación. Durante la electro-oxidación de efluentes acuosos, ambos mecanismos de oxidación pueden coexistir. En general, el mecanismo de degradación electroquímica de las aguas residuales es un fenómeno complejo que implica el acoplamiento de la reacción de transferencia de electrones con una etapa de quimisorción disociada [77].

#### 3.1.1.4. Fenton y relacionados.

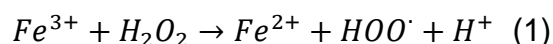
La reacción de Fenton y otras reacciones relacionadas abarcan las reacciones normalmente con H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> e iones de hierro para formar especies reactivas como radicales hidroxilo.

El proceso Fenton fue introducido por H.J.H. Fenton en 1894 estudió que el H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> podía ser activado por sales ferrosas (Fe<sup>2+</sup>) para oxidar el ácido tartárico [76]. La reacción de Fenton convencional se utilizó eficazmente en el proceso de tratamiento de aguas residuales para la degradación de muchos compuestos orgánicos peligrosos de las aguas residuales. La siguiente ecuación es la reacción de Fenton e implica la oxidación de iones ferrosos a férricos para descomponer el H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> en radicales hidroxilos [75].





La reacción con un exceso de  $H_2O_2$  puede provocar la reducción de los iones férricos producidos, formando de nuevo iones ferrosos y más radicales hidroxilo, como se muestra en la siguiente ecuación (1). Es un tipo de reacción Fenton siendo más lenta que la convencional, permitiendo la regeneración del  $Fe^{2+}$  en un mecanismo cíclico eficaz. En la reacción tipo Fenton, además de la regeneración de iones ferrosos, se producen radicales hidroperoxilo (-OOH). Estos últimos pueden atacar a los contaminantes orgánicos, pero son menos sensibles que los radicales hidroxilo. El hierro añadido en pequeña cantidad actúa como catalizador mientras que el peróxido de hidrógeno se consume continuamente para producir radicales hidroxilo [75].



Otros procesos relacionados con el proceso Fenton son el proceso Sono-Fenton y Electro-Fenton:

El **proceso Sono-Fenton** es la combinación del proceso Fenton y la sonólisis, que es muy utilizado para aumentar la concentración de los radicales hidroxilo en la solución. Estos métodos utilizan las ventajas de los ultrasonidos y del reactivo de Fenton, permitiendo una mejor degradación de los contaminantes orgánicos [75].

En el **proceso Electro-Fenton**, los contaminantes se degradan por la acción del reactivo Fenton junto con la oxidación anódica en la superficie del ánodo. Este proceso se clasifica en cuatro categorías dependiendo de la adición o formación del reactivo de Fenton. En el tipo 1, el peróxido de hidrógeno y el ion ferroso se electro-generan. En el tipo 2, el peróxido de hidrógeno se añade externamente mientras que el ion ferroso se produce en el ánodo. En el tipo 3, el ion ferroso se añade externamente y el peróxido de hidrógeno se genera utilizando un cátodo. En el tipo 4, el radical hidroxilo se produce utilizando el reactivo Fenton en una celda electrolítica y el ion ferroso se regenera mediante la reducción de los iones férricos en el cátodo. La eficacia del proceso electro-Fenton depende de la naturaleza del electrodo, el pH, la concentración del catalizador, los electrolitos, el nivel de oxígeno disuelto, la densidad de corriente y la temperatura [75].

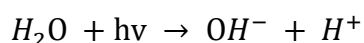
### 3.1.2. Procesos fotoquímicos.

Los **procesos fotoquímicos** utilizan la radiación y esta puede incidir directamente sobre el sistema, o como fuerza motriz detrás de la activación del fotocatalizador. En los tipos de procesos fotoquímicos encontramos la radiación UV, UV en la combinación con H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> o el empleo de un fotocatalizador.

La oxidación convencional de compuestos orgánicos con ozono o peróxido de hidrógeno no oxida completamente los compuestos orgánicos a CO<sub>2</sub> y H<sub>2</sub>O en muchos casos. En algunas reacciones, los productos de oxidación intermedios que quedan en la solución pueden ser tan tóxicos, incluso más que el compuesto inicial o que se formen hidroxocomplejos que no dejan que acabe la reacción. La finalización de las reacciones de oxidación, así como la destrucción oxidativa de compuestos inmunes a la oxidación con ozono o H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> sin ayuda, puede lograrse complementando la reacción con radiación UV, ya que proporciona energía y facilita la generación de los radicales hidroxilo.

La mayoría de las lámparas utilizadas emiten energía UV en el rango de longitud de onda de 200-400 nm, pero existen otras longitudes de onda adecuadas para estos procesos. Debido a la fotólisis directa, las moléculas orgánicas pueden estimularse absorbiendo energía UV y descomponerse bajo la acción directa de la luz. El papel del radical hidrato de electrón de hidrógeno en la generación de otros radicales que conducen a productos de oxidación.

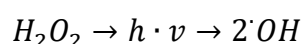
La fotólisis del agua produce radicales hidroxilo y átomos de hidrógeno, cuyo rendimiento cuántico depende de la longitud de onda de la irradiación.



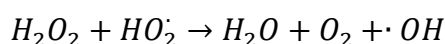
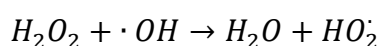
El proceso fotoquímico con UV se utiliza para degradar contaminantes en agua y corrientes de gas de alta humedad, para obtener agua ultrapura y para tratar compuestos que son difíciles de oxidar, como los compuestos clorados y fluorados con ClCH<sub>3</sub> [13]. Las lámparas UV deben tener una potencia de radiación máxima de 254 nm para que la fotólisis del ozono sea eficaz. Muchos contaminantes orgánicos absorben la energía UV en el rango de 200-300 nm y se descomponen debido a la fotólisis directa o se excitan y son más reactivos con los oxidantes químicos [16]. Dentro de estos procesos encontramos: UV con H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> y fotocatalisis.

### 3.1.2.1. UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>

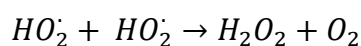
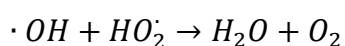
La capacidad de una molécula para perder y ganar electrones aumenta con la absorción de luz. En general, la presencia de la radiación de luz UV, si se combina adecuadamente con el peróxido de hidrógeno, puede producir eficazmente radicales  $\cdot\text{OH}$ ; simultáneamente, la luz UV actúa como agente desinfectante natural para muchos contaminantes orgánicos y sistemas de aguas residuales. A continuación, se describe la principal reacción química que se produce en estos sistemas:



Por efecto de la radiación, las moléculas de peróxido de hidrógeno forman radicales  $\cdot\text{OH}$ . Esta descomposición se atribuye a un mecanismo de Haber-Weiss, que se inicia con la escisión del enlace O-O. La producción química posterior de  $\cdot\text{OH}$  se inicia mediante las siguientes reacciones:



Sin embargo, en algunos casos, se produce una recombinación radical, como la siguiente:



Hay muchos factores que afectan a la eficacia de las reacciones mencionadas, como la concentración de peróxido de hidrógeno, la fuente de radiación UV y las características fisicoquímicas del fluido que interviene en el proceso de oxidación [15].

### 3.1.2.2. Fotocatálisis.

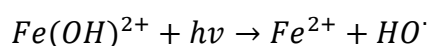
La fotocatálisis utiliza radiación de luz ultravioleta y/o visible como fuerza motriz para el tratamiento del agua. Los catalizadores aceleran las reacciones fotoquímicas, que eliminan los compuestos orgánicos y metales pesados disueltos en las aguas residuales. En la fotocatálisis existen dos tipos de técnicas: procesos heterogéneos, a través de catalizadores semiconductores, y procesos homogéneos donde el sistema se utiliza en una sola fase. La fotocatálisis se utiliza cuando el contaminante no puede capturar fotones por sí mismo, requiriendo el uso de sensibilizadores (catalizadores) que absorben la energía radiante y aceleran la oxidación.

Mediante este proceso los oxidantes generados pueden ser los radicales hidroxilo, que reaccionan con los contaminantes orgánicos en medios acuosos, degradándolos en dióxido de carbono, agua y otras sales [13].

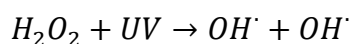
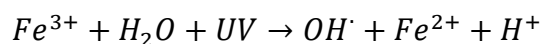
#### 3.1.2.2.1. Fotocatálisis homogénea (Foto-Fenton).

La fotocatálisis homogénea del tipo Foto-Fenton, es la combinación de peróxido de hidrógeno y radiación UV con iones  $Fe^{2+}$  o  $Fe^{3+}$ . Este proceso produce más radicales hidroxilo en comparación con el método Fenton convencional o la fotólisis y, a su vez, aumenta la velocidad de degradación de los contaminantes orgánicos.

En el proceso Foto-Fenton, los iones  $Fe^{3+}$  y el  $H_2O_2$  se exponen a radiación UV, descomponiendo el peróxido por la acción fotocatalítica de los iones  $Fe^{3+}$  que conduce a la generación de radicales hidroxilo e iones  $Fe^{2+}$ .



Posteriormente se producen las siguientes reacciones:



El proceso foto-Fenton tiene mejores resultados a pH 3. En este proceso forman parte las sales de hierro en ambos estados de oxidación (II) y (III) produciendo radicales hidroxilo, teniendo como resultado una oxidación acelerada de especies orgánicas por lo que la mayoría de los contaminantes orgánicos se mineralizarán completamente.

El proceso Foto-Fenton, tiene la ventaja de que no se generan subproductos, y su eficacia puede mejorarse combinando con otros agentes oxidantes [75].

### 3.1.2.2.2. Fotocatálisis heterogénea.

La fotocatálisis heterogénea es un proceso en el que se utiliza un fotocatalizador en estado sólido, que genera reactivos como los radicales hidroxilo tras ser expuesto a una fuente luminosa, promoviendo las reacciones de reducción y oxidación. En el momento en que los materiales semiconductores se exponen a la luz o a la irradiación ultravioleta, la energía fotónica emitida por la radiación es absorbida por un electrón de la banda de valencia, creando un hueco electrónico y provocando su excitación a la banda de conducción. En la Fig.20 se representa el mecanismo típico de los contaminantes a través de la fotocatálisis con  $\text{TiO}_2$  según la teoría del enlace de valencia.

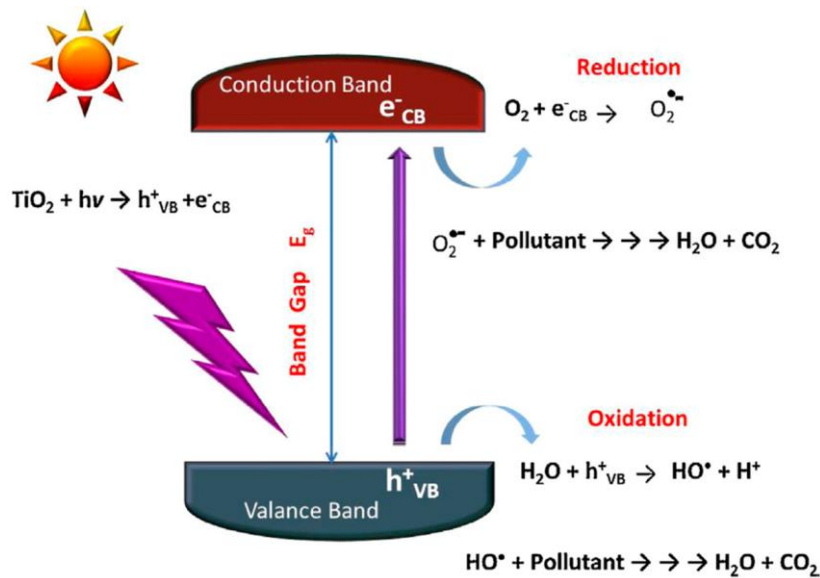


Figura 20. Mecanismo de la fotocatálisis con  $\text{TiO}_2$  según la teoría del enlace de valencia

Los fotocatalizadores utilizados en este proceso actúan para acelerar la reacción, por lo que la velocidad es dependiente de la capacidad que tengan estos para generar pares de electrón-hueco y producir radicales hidroxilo.

En general, los óxidos metálicos son los que más aplicaciones tienen para estos POAs, siendo el  $\text{TiO}_2$ , el óxido de zinc y otros óxidos metálicos binarios los más utilizados. Debido a la estabilidad, el bajo coste y la no toxicidad del  $\text{TiO}_2$  fotocatalítico, su uso es abundante en la eliminación de contaminantes [15].

## 4. Procesos Avanzados de Oxidación y colorantes seleccionados.

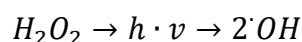
### 4.1. Procesos Avanzados de Oxidación seleccionados en este estudio.

Los Procesos de Oxidación Avanzada (POA) se basan principalmente en la generación de radicales hidroxilos muy reactivos y oxidantes que reaccionan rápidamente mineralizando la mayoría de los compuestos orgánicos a CO<sub>2</sub> y H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Estos tratamientos se han aplicado con éxito a la eliminación de compuestos fenólicos y presentan un amplio abanico de posibilidades y combinaciones.

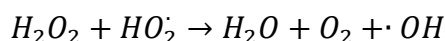
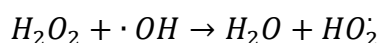
Los POAs seleccionados para el estudio como métodos para degradar los colorantes objeto de estudio fueron: UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, UV/TiO<sub>2</sub> y el proceso Fenton.

#### 4.1.1. UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>

Como se ha comentado anteriormente, en el proceso fotoquímico con UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> se forman radicales hidroxilo por fotólisis del H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, según la siguiente ecuación:



Que debido a radiación ultravioleta se forman dos radicales hidroxilo por la ruptura homolítica del enlace O-O. La producción química posterior de -OH se inicia mediante las siguientes reacciones:



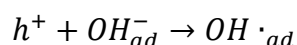
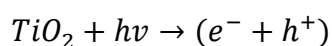
El proceso UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> tiene la gran ventaja de utilizar la luz UV como desinfectante para desactivar los microorganismos; la radiación también ayuda a la fotólisis del peróxido de hidrógeno en los radicales hidroxilo (OH) reactivos necesarios para el proceso. Pero tiene la desventaja de que su eficacia puede verse afectada por la intensidad y rango de emisión de la fuente de UV. Además, es muy necesario controlar la concentración del peróxido de hidrogeno en el proceso para permitir la formación suficiente de radicales hidroxilo [78].

Las altas concentraciones de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> provocan reacciones competitivas provocando un efecto inhibitorio para la degradación, consumiéndose los radicales hidroxilo y disminuyendo la probabilidad de oxidación. Por ello es muy importante determinar la cantidad óptima de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> y evitar el retardo de la degradación.

Este proceso depende de diferentes parámetros, así como el pH, la concentración del peróxido de hidrógeno y la concentración inicial del colorante. Estos parámetros fueron estudiados para ver su influencia en la degradación de los colorantes seleccionados.

#### 4.1.2. UV/TiO<sub>2</sub>

Este proceso de fotocatalisis heterogénea consiste en la excitación de un material semiconductor sólido, en este caso el dióxido de titanio, que actúa como fotocatalizador y al que se le aplica luz UV generando pares electrón-hueco. Estos último se unen con el agua presente en el medio de reacción produciendo los radicales hidroxilo para la degradación. El TiO<sub>2</sub> es un catalizador con buen estabilidad a la luz, bajo coste, alta actividad y es un reactivo no tóxico [78]. En la superficie de la partícula de TiO<sub>2</sub> pueden reaccionar con las especies absorbidas:



Este fotocatalizador puede encontrarse en tres formas cristalinas: anatasa, rutilo y brookita, siendo las dos primeras las más efectivas en tratamientos de aguas residuales [13].

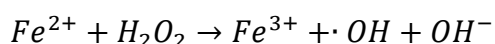
Para llevar a cabo este proceso es necesario tener en cuenta diferentes parámetros como la distribución espectral e intensidad de la radiación incidente, concentración del catalizador, pH y tipo de oxidante.

Diferentes estudios han determinado que en medios con pH entre 3-5 hay un mayor rendimiento del proceso. Esto es debido a que afecta a las propiedades superficiales del catalizador y las propiedades químicas del contaminante. La concentración del colorante también es un factor importante, ya que a menor concentración mayor es la velocidad de reacción por la cinética de pseudo primer orden, que es bastante común en este tipo de procesos [79].

Los parámetros de pH, concentración inicial de colorante y modelo cinético de este proceso, fueron estudiados para los colorantes seleccionados en este estudio.

### 4.1.3.Fenton

Este proceso es un método convencional de generación de radicales hidroxilo, en el que se adicionan sales de hierro como catalizador en presencia de peróxido de hidrógeno. En este caso, se ha estudiado el proceso Fenton en el que se han formado los radicales hidroxilo a partir de la interacción entre el hierro ferroso ( $Fe^{2+}$ ) y el  $H_2O_2$  que puede apreciarse en la siguiente ecuación [13]:



El proceso de Fenton depende en gran medida del pH de la solución, debido principalmente a los factores de especiación del hierro y del peróxido de hidrógeno. Se ha descubierto que el pH óptimo para la reacción de Fenton está en torno a 3, independientemente del sustrato objetivo. Pero para pH más altos, la actividad del reactivo de Fenton se reduce debido a la formación de precipitados de hidróxido férrico y a la presencia de oxohidróxidos de hierro relativamente inactivos. Por lo que se producen menos radicales hidroxilo debido a que hay pocos iones de hierro libres. El potencial de oxidación de los radicales hidroxilo disminuye al aumentar el pH. Además, la autodescomposición del peróxido de hidrógeno se acelera a pH alto. A un pH inferior a 3, se observó una disminución de la eficacia de la degradación. Por lo tanto, la eficiencia del proceso Fenton para degradar los compuestos orgánicos se reduce tanto a pH alto como a pH bajo. Así, un control adecuado del pH aumentaría la eficiencia del proceso.

En cuanto al ion ferroso, el porcentaje de degradación aumenta con el incremento de este. Sin embargo, a veces algunos estudios han demostrado que el grado de aumento es marginal por encima de una determinada concentración de iones ferrosos. Además, un aumento enorme de los iones ferrosos conducirá a un aumento de la cantidad no utilizada de sales de hierro, lo que contribuirá a un aumento del contenido total de sólidos disueltos de la corriente de efluentes y esto no está permitido. Por lo tanto, se requieren estudios a escala de laboratorio para establecer la carga óptima de iones ferrosos para mineralizar los orgánicos.

La concentración de peróxido de hidrógeno juega un papel crucial a la hora de decidir la eficiencia global del proceso de degradación. Normalmente se ha observado que el porcentaje de degradación del contaminante aumenta con el incremento de la dosis de peróxido de hidrógeno. Sin embargo, hay que tener cuidado al seleccionar la dosis de oxidante en funcionamiento. La parte no utilizada del peróxido de hidrógeno durante el proceso Fenton contribuye a la DQO y, por tanto, no se recomienda una cantidad excesiva. Además, la presencia de peróxido de hidrógeno es perjudicial para muchos de los organismos y afectará significativamente a la eficacia global de la degradación, cuando la oxidación Fenton se utilice como pretratamiento de la oxidación biológica. Otro efecto negativo del peróxido de hidrógeno es la eliminación de los radicales hidroxilo generados, que se produce con grandes cantidades de peróxido de hidrógeno. Por lo tanto, la dosis de peróxido de hidrógeno debe



ajustarse de manera que se utilice toda la cantidad, lo que puede decidirse sobre la base de los estudios a escala de laboratorio [75].

El proceso Fenton se ha utilizado en este estudio como método para la eliminación de los colorantes seleccionados, en lo que se ha estudiado la influencia del pH, modelo cinético y concentración inicial del colorante.

## **4.2. Colorantes seleccionados en este estudio.**

Existe una amplia gama de contaminantes orgánicos en las aguas residuales industriales, que plantean graves problemas en los sistemas biológicos. Los colorantes presentes en el agua introducen color y sustancias químicas, constituyendo un claro indicio de contaminación del agua, es por ello, que su degradación es muy importante. Los métodos biológicos convencionales para el tratamiento de las aguas residuales contaminadas con colorantes no son eficaces para la eliminación de los mismos y pueden generar productos secundarios mucho más tóxicos que el propio colorante [17]. Una alternativa para la degradación de los colorantes son los procesos de oxidación avanzada, aunque tiene los inconvenientes de que son tratamientos costosos y complejos.

Los colorantes seleccionados para el estudio de su eliminación mediante los procesos de oxidación avanzadas seleccionados en el anterior apartado son: amaranto, azul de metileno, naranja de metilo, rodamina B y rojo Congo.

### 4.2.1. Colorante azul de metileno.

El azul de metileno (MB) es un colorante perteneciente al grupo de las azinas y catiónico que se utiliza como colorante en algodón, lana y seda. También se utiliza como agente de tinción para facilitar la visualización de ciertos fluidos y tejidos corporales durante la cirugía y los exámenes de diagnóstico. Las aplicaciones médicas del azul de metileno incluyen también el tratamiento de la metahemoglobina y la intoxicación por cianuro. Este colorante se sintetizó por primera vez en 1876 como un colorante a base de anilina para la industria textil (Berneth, 2008), pero científicos como Robert Koch y Paul Ehrlich pronto se dieron cuenta de su potencial como colorante microscópico. Sus propiedades y estructura química son las siguientes:

Tabla 3 Propiedades del azul de metileno

Propiedades	
<b>Nomenclatura sistemática (IUPAC)</b>	3,7-bis (dimetilamino)- Cloruro d fenazationio
<b>Fórmula química</b>	C 16 H 18 N 3 Cl 1 S 1
<b>Masa molar</b>	319,85 g/mol
<b>Apariencia</b>	Sólido verde oscuro
<b><math>\lambda_{max}</math></b>	661 nm
<b>Número CAS</b>	61-73-4
<b>Solubilidad en agua</b>	40 g/l (20°C)

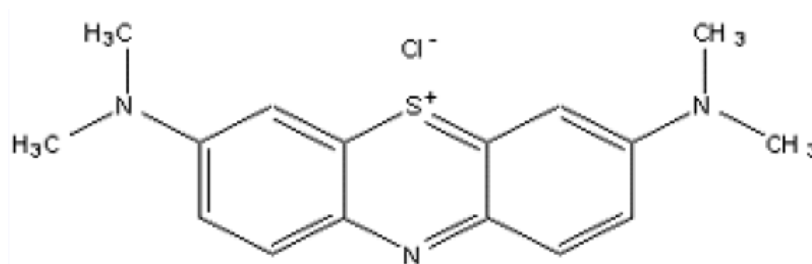


Figura 21. Estructura química del colorante azul de metileno

La contaminación marina de azul de metileno ejerce un metabolismo anormal, un deterioro morfológico y otras disfunciones. El vertido no regulado de estos colorantes y productos químicos auxiliares en los ecosistemas acuáticos desencadena un impacto terrible en la ecología marina. El colorante azul de metileno ejerce un efecto de recalcitrancia a la biodegradación, por lo tanto, la eliminación del colorante MB de la corriente de aguas residuales es de vital importancia desde el punto de vista humano y medioambiental. Para la eliminación de este colorante de las aguas residuales se han empleados diferentes métodos como la floculación, la adsorción, la oxidación, la fotocatalisis, etc [18].

## 4.2.2. Colorante naranja de metilo.

El naranja de metilo es un colorante aniónico muy utilizado, que pertenece a la clase de los colorantes azoicos. Se utiliza como en el sector textil, papel, alimentación, industria farmacéutica, etc. También es utilizado como indicador de pH entre 3,1 y 4,4 de rojo a naranja-amarillo respectivamente. Las propiedades químicas y su estructura se muestran a continuación:

Tabla 4 Propiedades del naranja de metilo

Propiedades	
<b>Nomenclatura sistemática (IUPAC)</b>	4-[[4-(dimetilamino)fenil]diazenil]benceno-1-sulfonato de sodio
<b>Fórmula química</b>	C <sub>14</sub> H <sub>14</sub> N <sub>3</sub> Na O <sub>3</sub> S
<b>Masa molar</b>	327,33 g/mol
<b>Apariencia</b>	Sólido naranja o amarillo
<b>λ<sub>max</sub></b>	466 nm
<b>Número CAS</b>	547-58-0
<b>Solubilidad en agua</b>	Soluble en agua caliente.

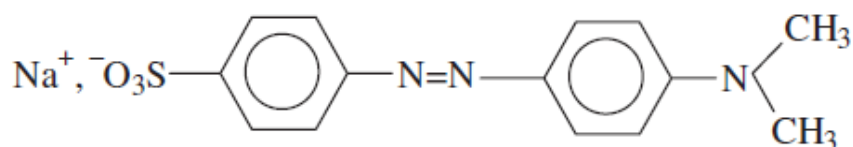


Figura 22. Estructura química del colorante naranja de metilo

Este colorante tiene baja biodegradabilidad, lo que le hace ser un compuesto preocupante para el medio ambiente y la salud. El origen sintético, la estructura del anillo aromático, la reacción de oxidación y el enlace azoico hacen que el naranja de metilo sea difícil de degradar. Para la eliminación en las aguas residuales de este colorante se han utilizado diferentes técnicas, entre ellas, la coagulación/floculación, la separación por membranas, la oxidación/ozonización, la ósmosis inversa, la fotocatalisis, la ultrafiltración, la electroquímica, la adsorción y la biosorción [19].

### 4.2.3. Colorante rodamina B

La rodamina B es un colorante básico rojo de la clase de los xantenos, muy soluble en agua y estable a diferentes valores de pH. Se utiliza como colorante para la lana y como reactivo analítico durante la determinación de metales en solución, especialmente alcalinos, y alcalinotérreos. Este colorante se utiliza en las industrias textil, alimentaria y cosmética, pero puede causar contaminación en los medios acuáticos mostrando una alta resistencia a la degradación biológica y química. Por lo que se considera un colorante peligroso y cancerígeno [20]. A continuación, se muestran sus propiedades y estructura química:

Tabla 5 Propiedades de la rodamina B

Propiedades	
<b>Nomenclatura sistemática (IUPAC)</b>	cloruro de [9-(2-carboxifenil)-6-dietilamino-3-xanteniliden]-dietilamonio
<b>Fórmula química</b>	C <sub>28</sub> H <sub>31</sub> Cl N <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
<b>Masa molar</b>	479,02 g/mol
<b>Apariencia</b>	Sólido rojo a violeta
<b>λ<sub>max</sub></b>	554 nm
<b>Númeor CAS</b>	81-88-9
<b>Solubilidad en agua</b>	50 g/l

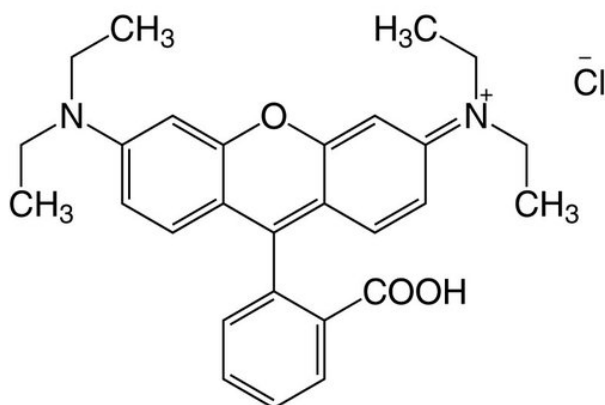


Figura 23. Estructura química del colorante rodamina B

Debido a su naturaleza peligrosa y los efectos nocivos, su eliminación de las aguas residuales es importante, ya que impide la penetración de la luz solar en las aguas profundas, por lo que la fotosíntesis y la respiración se ven afectadas. Las técnicas de eliminación son la coagulación, la extracción por aire, el proceso de incineración, la filtración a través de una membrana, la adsorción en carbón estimulado, la oxidación electroquímica, la oxidación húmeda, el proceso de oxidación biológica y las técnicas de oxidación química [20].

#### 4.2.4. Colorante rojo Congo.

El rojo Congo es un colorante del tipo azo, soluble en agua y que produce una solución coloidal roja. Fue sintetizado por primera vez en 1883 por Paul Böttige. Es utilizado en las industrias de la madera, los textiles, el plástico y la impresión [21]. Sus propiedades y estructura química son las siguientes:

Tabla 6 Propiedades del rojo Congo

Propiedades	
<b>Nomenclatura sistemática (IUPAC)</b>	4-amino-3-[4-[4-(1-amino-4-sulfonato-naftalen-2-il)diazenilfenil]fenil]diazenil-naftaleno-1-sulfonato
<b>Fórmula química</b>	C <sub>32</sub> H <sub>22</sub> N <sub>6</sub> Na <sub>2</sub> O <sub>6</sub> S <sub>2</sub>
<b>Masa molar</b>	696,665 g/mol
<b>Apariencia</b>	Sólido rojo marrón
<b>λ<sub>max</sub></b>	498 nm
<b>Númeor CAS</b>	573-58-0
<b>Solubilidad en agua</b>	25 g/l

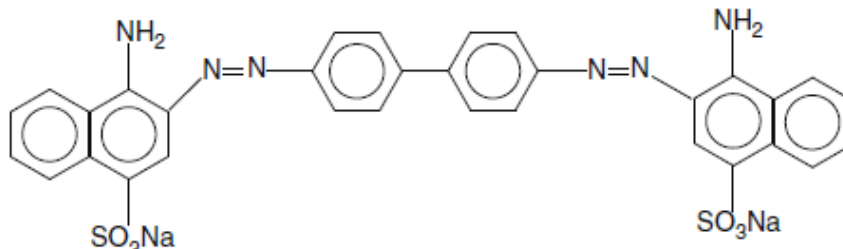


Figura 24. Estructura química del rojo Congo

El rojo Congo considerado tóxico por naturaleza, representa una amenaza tanto para los humanos como para los animales. Como es un colorante a base de bencidina, se sospecha que tiene propiedades cancerígenas y mutagénicas. Este colorante ingresa a los cuerpos de agua a través de varios efluentes industriales. Debido a su alta estabilidad estructural, es bastante resistente a la biodegradación y, por lo tanto, el rojo Congo persiste como contaminante en el medio acuático durante un largo período de tiempo [21].

#### 4.2.5. Colorante amaranto.

El amaranto es un colorante aniónico azo altamente soluble en agua. Se puede aplicar sobre fibras naturales y sintéticas, cuero, papel, productos farmacéuticos y resinas de fenol-formaldehído. Estas actividades industriales producen grandes cantidades de aguas residuales contaminadas con amaranto. Sin embargo, este colorante puede ser muy peligroso para la salud, como problemas respiratorios, carcinogenicidad, mutagenicidad, etc. Como todos los colorantes azo, el amaranto se fabricaba a mediados del siglo XX a partir de alquitrán de hulla. Sus propiedades y estructura química son las siguientes [17]:

Tabla 7 Propiedades del amaranto

Propiedades	
<b>Nomenclatura sistemática (IUPAC)</b>	2-hidroxi-1 (4-sulfono-1-naftilzo)-Naftaleno-3,6-bissulfoato trisódico
<b>Fórmula química</b>	$C_{20}H_{11}N_2Na_3O_{10}S_3$
<b>Masa molar</b>	604,47305 g/mol
<b>Apariencia</b>	Sólido rojo oscuro
<b><math>\lambda_{max}</math></b>	520 nm
<b>Númeor CAS</b>	915-67-3
<b>Solubilidad en agua</b>	50 g/l (20°C)

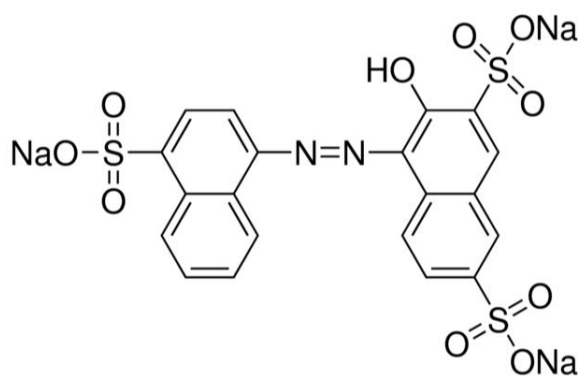


Figura 25. Estructura química del colorante amaranto.

El vertido de efluentes que contienen amaranto en los ecosistemas acuáticos reduce la penetración de la luz solar, lo que afecta a la viabilidad y al proceso fotosintético de las plantas acuáticas, y priva a los animales acuáticos de oxígeno necesario para sus funciones vitales. La compleja estructura química de este colorante, que incluye un grupo azo y un anillo benceno conjugado, lo hace extremadamente recalcitrante a la degradación, por lo que sigue persistiendo en el medio ambiente. Por ello, es fundamental eliminar el amaranto de los efluentes industriales antes de su vertido a los ecosistemas acuáticos, para evitar que tenga efectos nocivos para el medio ambiente y la salud [17].

## **5. Estudio de los Procesos Avanzados de Oxidación y colorantes seleccionados.**

Los efluentes de las aguas residuales de las industrias, como la textil, la de impresión, la de pintura y la de curtidos de pieles, contiene una gran variedad de compuestos orgánicos que causan graves problemas medioambientales. Los colorantes son uno de estos contaminantes orgánicos nocivos y se liberan principalmente desde las industrias textil y de pintura al medioambiente. Cuando estos colorantes se hidrolizan y reaccionan con otros contaminantes presentes en los efluentes de las aguas residuales, producen subproductos cancerígenos letales, que no solo amenazan el medio acuático sino también la salud y el bienestar de los seres humanos. Es por ello que la investigación sobre los métodos de tratamiento de las aguas residuales que contienen colorantes es muy importante [22].

En este capítulo se ha estudiado la degradación de los colorantes amaranto, azul de metileno, naranja de metilo, rodamina B y rojo Congo mediante procesos de oxidación avanzada seleccionados. Estos procesos han demostrado ser alternativas suficientemente eficaces para el tratamiento de aguas residuales que contienen colorantes.

## 5.1. Eliminación del colorante azul de metileno.

Los artículos seleccionados para comparar los diferentes POAs para la eliminación del colorante azul de metileno (MB) se muestran en la siguiente tabla:

Artículos	Autores	Referencia bibliográfica
<b>Nº 1 Fotocatálisis heterogénea usando UV/TiO<sub>2</sub> con aspersión de aire.</b>	M.H. Abdellah, S.A. Nosier et al.	[22]
<b>Nº 2 Proceso UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub></b>	Fawzi Banat, Sameer Al-Asheh et al.	[29]
<b>Nº 3 Proceso Fenton</b>	Abdur-Rahim A. Giwa, Isah A. Bello et al.	[31]

### 5.1.1. Metodología.

En el **artículo 1** para la degradación del colorante se utilizó el proceso de fotocatálisis heterogénea utilizando como catalizador el compuesto TiO<sub>2</sub>, con UV y aspersión de aire con el fin de degradar el colorante azul de metileno de las aguas residuales.

Se utilizó un reactor fotocatalítico cilíndrico de plexiglás con una altura y un diámetro interior de 50 cm y 5 cm, respectivamente. A continuación, se muestra el esquema del reactor:



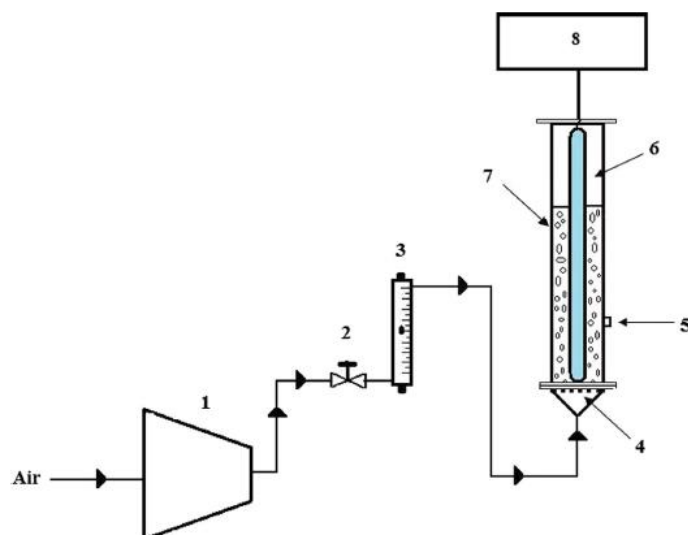


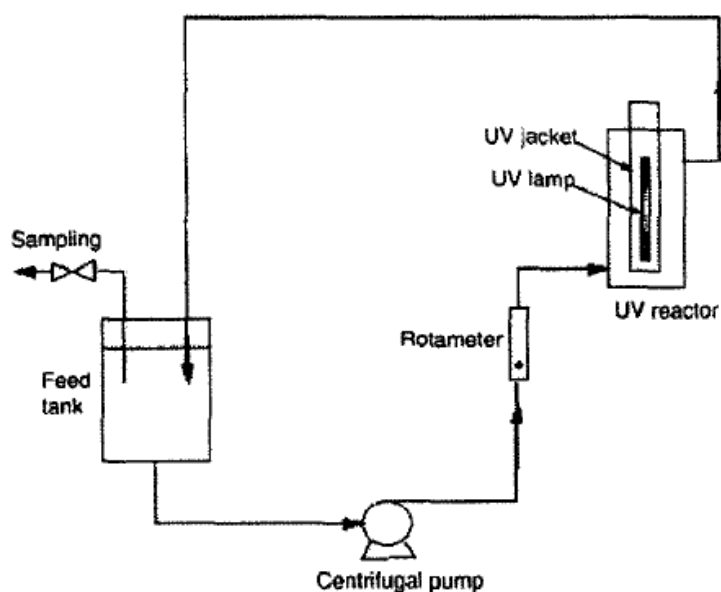
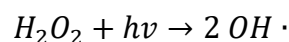
Figura 26. Equipo del proceso fotocatalítico para MB

En la parte inferior, el cilindro estaba provisto de un disco de vidrio sintetizados de 0.5 cm de espesor con un tamaño de poro de 40-100 mm para crear microburbujas de aire. El reactor se irradió con una lámpara UV de mercurio de 15W, que estaba concéntrica con el cilindro de plexiglás para asegurar una distribución uniforme de la luz UV sobre el medio de reacción. Para evitar la interferencia de la irradiación UV con la luz visible del entorno y aprovechar al máximo la irradiación UV, la superficie exterior del cilindro se cubrió con una lámina de aluminio reflectante. El aire atmosférico a temperatura ambiente (25° C) se introdujo desde el fondo del reactor a través del disco de vidrio sinterizado. Se utilizó un compresor alternativo para alimentar el aire. El caudal se controló mediante una válvula de aguja y se midió con un rotámetro calibrado.

En todos los experimentos se utilizó agua destilada y se preparó un modelo de agua residual diluyendo una solución de colorante de 1000 ppm. Se colocaron 250 ml del agua residual preparada dentro del reactor después de ajustar el pH al valor requerido, utilizando soluciones de NaOH y H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. A continuación, se añadió el polvo de TiO<sub>2</sub> a la solución de colorante dentro del reactor y se burbujeó aire a través del medio de reacción durante 10 minutos para asegurar una buena dispersión del catalizador y alcanzar las condiciones de equilibrio de adsorción. La luz UV se irradió durante un cierto período de tiempo para activar el catalizador, dando lugar a la degradación del colorante. Se recogió una muestra de 3 ml cada 5 minutos para su posterior análisis. Antes de medir la concentración de colorante, se separó el TiO<sub>2</sub> residual de la muestra utilizando una centrifugadora de mesa. La concentración de colorante se determinó a partir de una curva estándar utilizando los valores de absorbancia medidos por el espectrofotómetro UV-visible, que se ajustó a 664 nm (longitud de onda correspondiente a la máxima absorción del MB).

En el **artículo 2** se utilizó el proceso de oxidación avanzada impulsado por la UV con un agente oxidante como el  $H_2O_2$ .

Se usó como reactivo una solución de peróxido de hidrógeno ( $H_2O_2$ ) estabilizada al 30% para la síntesis. Se activó con luz UV para que se descompusiera en dos radicales libres de hidroxilo según la siguiente reacción:



El experimento consistió en conectar a un recipiente de 2 L una bomba centrífuga que bombea la solución a una lámpara UV de mercurio de baja presión con una potencia de 10 W donde la solución se exponía a la irradiación UV. La salida del reactor se conectaba con el recipiente de alimentación donde se tomaban muestras a intervalos de tiempo iguales para su análisis. La solución de alimentación (1,5 L) se preparó con la concentración de colorante requerida. Se añadieron ciertas cantidades de  $H_2O_2$ , a la solución de alimentación para examinar sus efectos en la velocidad de degradación del colorante.

Para la degradación del colorante azul de metileno, en el **artículo 3**, se utilizó el proceso Fenton. Este proceso se considera un método de oxidación catalítica homogénea que utiliza peróxido de hidrógeno, así como iones de hierro (II) en medios ácidos, para provocar una reacción redox compleja para producir  $HO\cdot$ .

La solución de colorante se preparó en agua desionizada. Los ensayos se realizaron en un vaso de cristal de 500 mL en diferentes condiciones experimentales, incluyendo una dosis de 10-80 mM de  $H_2O_2$ , 2-5mM de  $FeSO_4$ ,

(pH= 2-7), y una temperatura de 298-318 K. La temperatura se controló mediante un termostato.

Para cada experimento, el reactor se cargó con 250 mL de solución acuosa del colorante, a la que se añadieron 5 mL del catalizador ferroso, el valor del pH se ajustó con H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,1 M o NaOH 0,1 M bajo agitación. Las reacciones se iniciaron añadiendo 5mL de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> y se registró el tiempo. La reacción se detuvo utilizando 0,5 mL de NaOH 10 M [32].

Se tomó la absorbancia de la solución de colorante y se registró antes y después de cada experimento de la degradación oxidativa. Todos los resultados se estimaron obteniendo la media numérica de los resultados de los experimentos por triplicado. El espectro UV-Vis de cada solución de azul de metileno se determinó con un espectrofotómetro con una cubeta de cuarzo de 1 cm de longitud. Se exploró el rango de 200 a 800 nm y se creó una curva de calibración utilizando la longitud de onda de absorbancia máxima de la solución de colorante.

La eficacia del proceso se evaluó en términos de porcentaje de eliminación del colorante mediante la siguiente ecuación:

$$\% = \frac{C_0 - C_t}{C_0} \cdot 100$$

donde C<sub>0</sub> y C<sub>t</sub> son la concentración inicial y la concentración del colorante en el momento t, respectivamente (medida en mg/l (ppm)).

## 5.1.2. Estudio cinético.

Para determinar la cinética del proceso en el **artículo 1**, se utilizaron las distintas velocidades superficiales de aire. Estas actúan como promotor al introducir oxígeno molecular en el sistema. Las moléculas de oxígeno reaccionan con los electrones libres que se forman en los sitios activos de la superficie del catalizador tras la irradiación UV. Como resultado, se forman más radicales hidroxilo.

En este artículo se investigó el efecto de la velocidad superficial del aire de aspersión en la degradación del colorante azul de metileno dentro del rango 0,42-1,94 cm/s y los resultados fueron los siguientes:

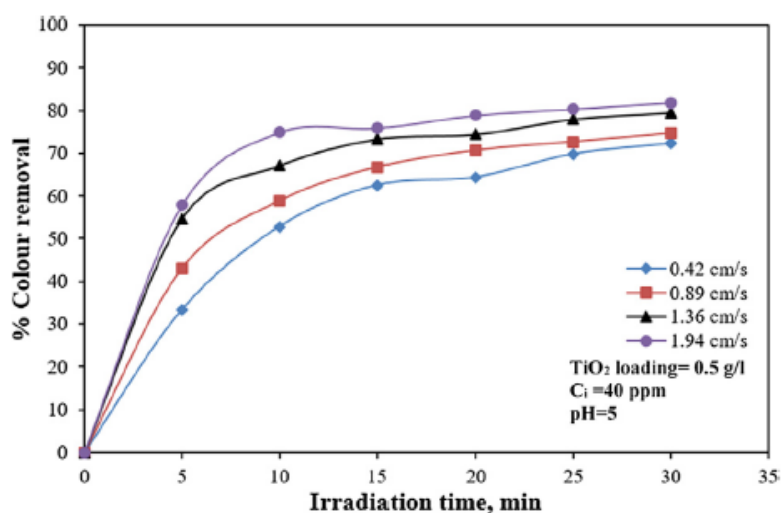


Figura 27. Porcentaje de eliminación del colorante frente al tiempo para diferentes dosis de catalizador.

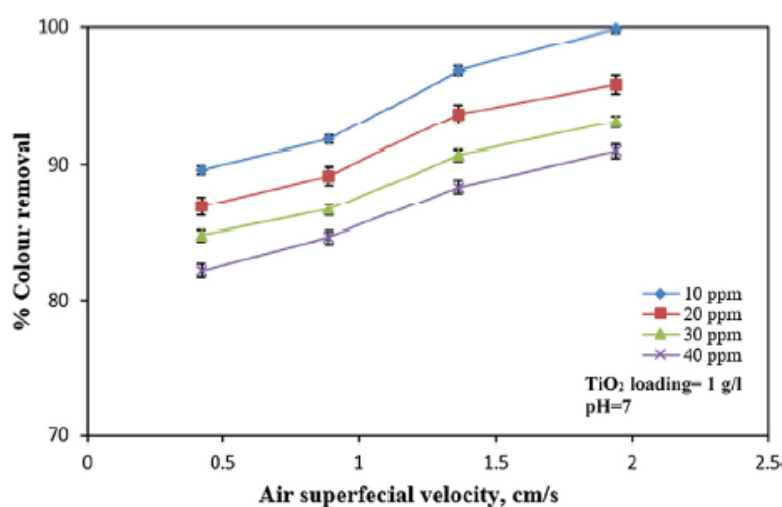


Figura 28. Efecto de la velocidad superficial del aire en el porcentaje de eliminación del colorante para diferentes condiciones experimentales.

Como podemos observar en las figuras anteriores, hay un aumento significativo en el porcentaje de eliminación de color con el aumento de la velocidad superficial del aire dentro de las condiciones experimentales. Además de promover la formación de radicales -OH activos, el aumento de la velocidad superficial del aire resulta en una mejora de la movilidad y difusividad de las moléculas del colorante hacia sitios activos del catalizador y las microburbujas de aire que fluyen por el medio de reacción a alta velocidad eliminan la posible coalescencia y aglomeración de las nanopartículas de TiO<sub>2</sub>, proporcionando así una mayor superficie activa del catalizador, lo que aumenta la eficiencia del proceso.

El estudio cinético con este proceso consistió en la toma de datos de la concentración- tiempo obtenidos para encontrar la cinética adecuada para la degradación fotocatalítica del azul de metileno potenciada por la aspersion de aire. Dado que el proceso fotocatalítico se considera una reacción heterogénea, que abarca las fases sólida, líquida y gaseosa, los datos de concentración-tiempo se ajustaron según las formas integrales de las leyes de velocidad de pseudo primer orden (ley de Lagergren) y de pseudo segundo orden [26].

$$\ln\left(\frac{q_e - q_t}{q_e}\right) = -K_1 t$$

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{K_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e}$$

donde  $q_t$  y  $q_e$  son las capacidades de adsorción (mg/g) en el tiempo  $t$  y en el equilibrio, respectivamente,  $K_1$  representa la constante de velocidad de pseudo primer orden ( $\text{min}^{-1}$ ) y  $K_2$  representa la constante de velocidad de pseudo segundo orden (g/mg. min).

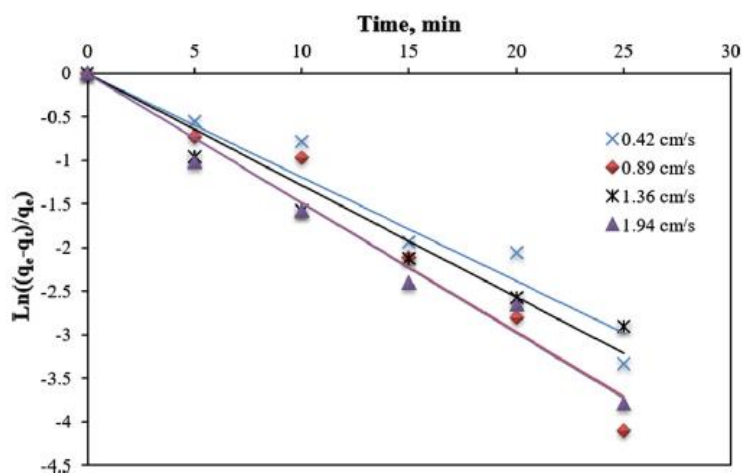


Figura 29. Pseudo primer orden de la degradación fotocatalítica del MB bajo diferentes velocidades superficiales del aire.

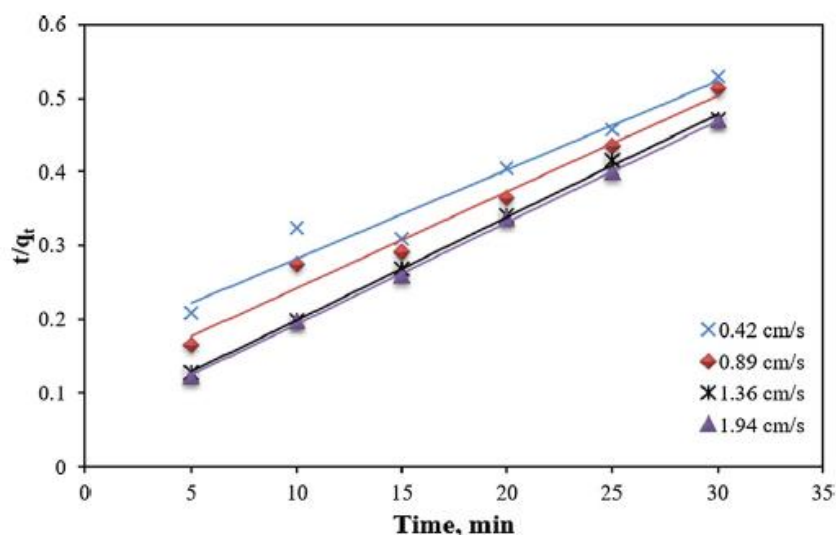


Figura 30. Pseudo segundo orden de la degradación fotocatalítica del MB bajo diferentes velocidades superficiales del aire.

En la tabla podemos ver una ligera diferencia entre los coeficientes de determinación de ambas leyes de velocidad supuestas, por lo que se concluyó que la degradación del MB en un reactor de suspensión potenciado por la aspersion de aire puede describirse mediante la cinética de reacción de segundo orden.

Tabla 8 Constantes de velocidad de reacción para la degradación fotocatalítica del MB estimadas a partir de pseudo leyes de velocidad de primer y segundo orden con los correspondientes coeficientes de determinación

Rate law	V <sub>air</sub> (cm/s)	Rate constant (K)	R <sup>2</sup>
Pseudo first order (Lagergren's rate law)	0.42	0.1192 (min <sup>-1</sup> )	0.944
	0.89	0.148	0.960
	1.36	0.128	0.946
	1.94	0.149	0.975
Pseudo second order	0.42	8.88 x 10 <sup>-4</sup> (g min <sup>-1</sup> mg <sup>-1</sup> )	0.953
	0.89	1.53 x 10 <sup>-3</sup>	0.979
	1.36	3.32 x 10 <sup>-3</sup>	0.999
	1.94	3.46 x 10 <sup>-3</sup>	0.999

El estudio de cinética del **artículo 2**, sobre la degradación del colorante azul de metileno mediante el proceso UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, se realizó con los parámetros cinéticos de pseudo primer orden. Primeramente, se examinó el efecto de la dosis de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> en la solución de alimentación sobre la velocidad de degradación del colorante a diferentes concentraciones del colorante azul de metileno. En la siguiente

figura se muestra el cambio de la concentración de colorante en función del tiempo para una concentración inicial de 10 ppm.

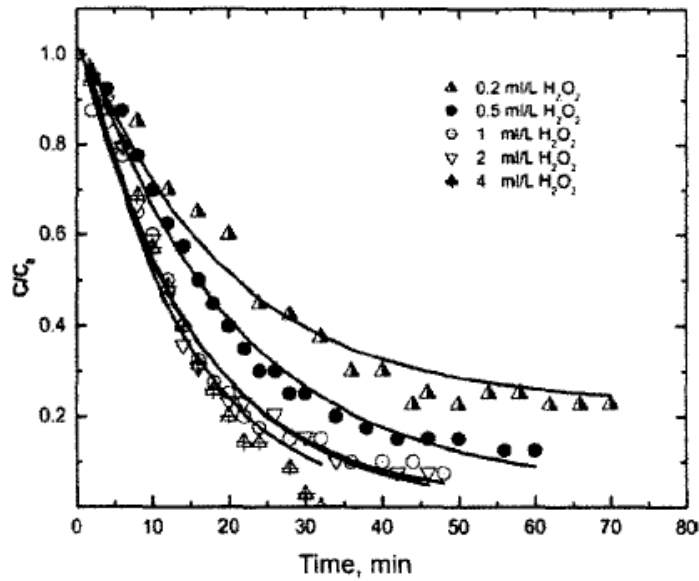


Figura 31. Representación de pseudo primer orden de la decoloración del MB a 10 ppm vs. tiempo

Cabe destacar que fue necesaria la combinación de UV/ $H_2O_2$  debido a que cada uno por sí solo no era capaz de degradar el MB de forma apreciable. Esta combinación y el aumento de la concentración de  $H_2O_2$  de 0.2 a 4 ml/l redujo significativamente el tiempo necesario para degradar la solución. Se observó un comportamiento similar cuando la concentración inicial del colorante azul de metileno fue de 20 ppm, 30 ppm y 40 ppm (Fig. 25).

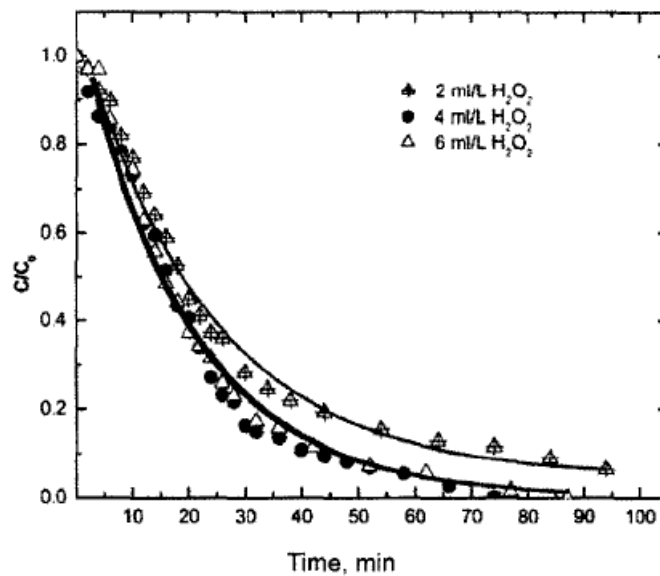


Figura 32. Representación de pseudo primer orden de la decoloración del MB a 20 ppm vs. tiempo

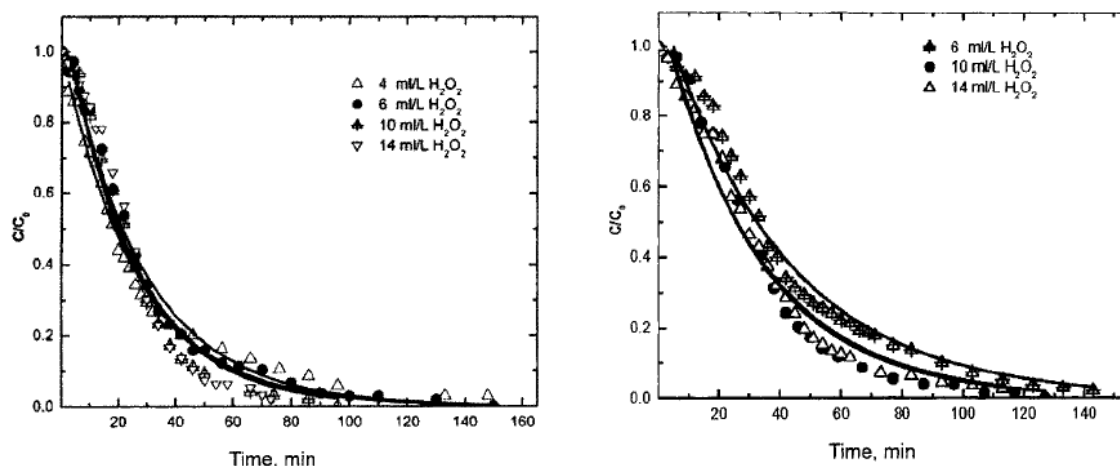


Figura 33. Representación de pseudo primer orden de la decoloración del MB a 30 ppm (izquierda) y 40 ppm (derecha) vs. Tiempo

Sin embargo, para altas concentraciones del colorante azul de metileno se necesitaba mayores dosis de  $H_2O_2$ . Por lo tanto, el valor óptimo de la concentración de  $H_2O_2$  aumenta con el incremento de la concentración inicial del colorante.

El aumento de la concentración de  $H_2O_2$  genera más radicales libres de hidroxilo, lo que provoca la degradación del colorante. Sin embargo, el aumento de la concentración de  $H_2O_2$  por encima de ciertos límites (concentración crítica) no aumentará el porcentaje de degradación del colorante, ya que actúa como un eliminador de radicales hidroxilo en lugar de un generador de radicales libres. Por tanto, para cada concentración de colorante existe una dosis óptima de  $H_2O_2$ . Para ajustar los datos experimentales se utilizó un modelo cinético de pseudo primer orden mostrados en la siguiente tabla los valores de las constantes de velocidad:

Tabla 9. Constantes de velocidad de pseudo primer orden a diferentes concentraciones iniciales del azul de metileno.

H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> dose (ml/L)	K (min <sup>-1</sup> )		R <sup>2</sup>		R <sup>2</sup>		R <sup>2</sup>	
	10 ppm	20 ppm	30 ppm	40 ppm	30 ppm	40 ppm	30 ppm	40 ppm
0.2	0.0399	0.980						
0.5	0.0510	0.986						
1	0.0678	0.983						
2	0.0679	0.980	0.0438	0.987				
4	0.0770	0.963	0.0519	0.980	0.0374	0.988		
6			0.0512	0.985	0.0360	0.987	0.0251	0.976
10					0.0409	0.976	0.0318	0.971
14					0.0399	0.959	0.0307	0.974



En la tabla 9, se aprecia que el valor de  $R^2$  fue siempre superior a 0,95. Esto indica que el modelo propuesto se ajustaba a los datos experimentales. Además, se puede ver que la constante de velocidad de reacción aumenta con el incremento de la dosis de  $H_2O_2$ , pero este aumento se vuelve insignificante por encima de la concentración crítica del  $H_2O_2$ , como se muestra en la siguiente figura, mostrando un valor óptimo de  $K$  para una concentración inicial dada del azul de metileno.

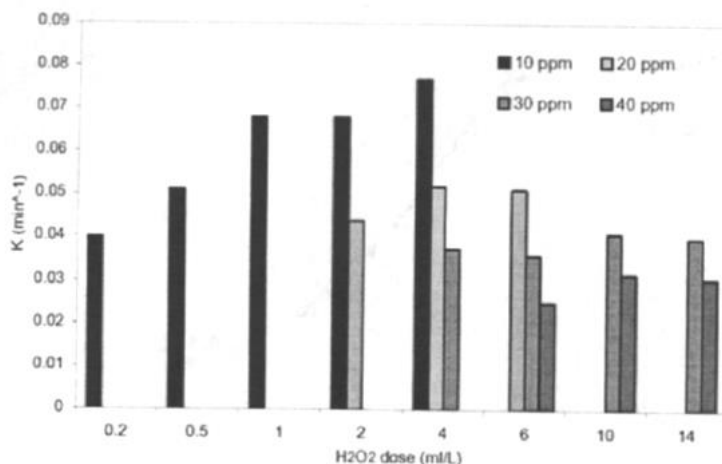


Figura 34. Constante de velocidad de pseudo primero orden del MB vs.  $H_2O_2$

El estudio cinético del **artículo 3** sobre la degradación del colorante azul de metileno constó de la realización de una cinética de reacción de pseudo primero orden y pseudo segundo orden. Como la concentración del HO $\cdot$  no podía medirse directamente, se consideró que era constante en determinadas condiciones de reacción, lo que llevaba a la reacción de pseudo primer orden en la que la concentración de HO $\cdot$  es una parte de la constante de velocidad aparente [33]. La absorbancia del compuesto detectado es proporcional a su concentración según la ecuación de Lambert-Beer y, por tanto, la absorbancia puede utilizarse en la expresión de la velocidad en lugar de la concentración:

$$\ln C = \ln C_0 - kt$$

$$\ln \left( \frac{A}{A_0} \right) = -kt \quad (2)$$

La cinética de degradación del MB por el proceso Fenton se estudió a diferentes tiempos de contacto que variaban de 5 a 30 minutos a diferentes temperaturas 298, 308, 318 y 318 K. Asumiendo una cinética de reacción de pseudo primer orden para la decoloración del colorante MB en agua, la constante velocidad,  $k_d$ , se calculó a partir de la pendiente del gráfico logarítmico del color (Absorbancia A) frente al tiempo de tratamiento t como se presenta en la ecuación (2). Se utilizó un gráfico cinético de pseudo primer orden para definir la degradación del

colorante MB en este estudio. También se probó el modelo de pseudo segundo orden utilizando la siguiente ecuación [34]:

$$\frac{t}{A_t} = \frac{1}{K_2 A_e^2} + \frac{t}{A_e}$$

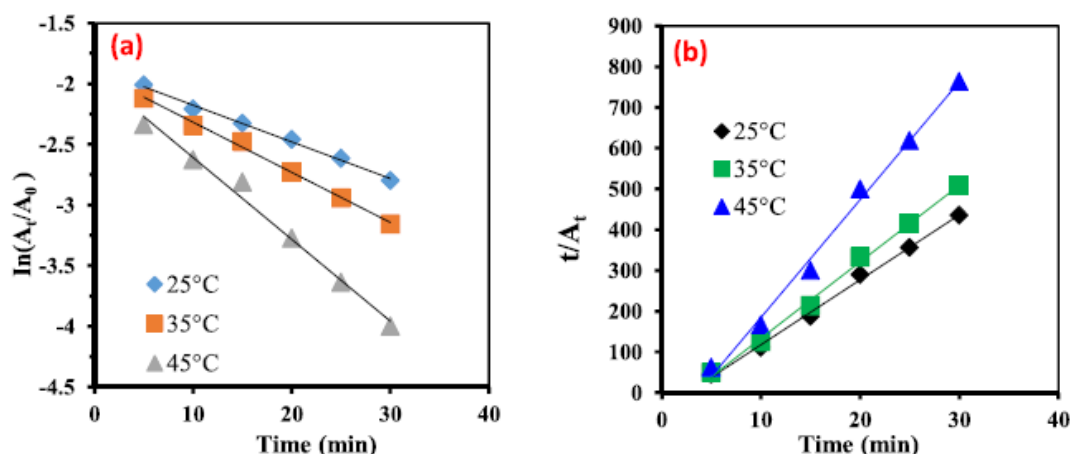


Figura 35. Modelo cinético para la degradación del MB gráfico de pseudo primer orden (izquierda) y pseudo segundo orden (derecha)

$A_e$  es la absorbancia de equilibrio del colorante. La constante de velocidad de pseudo segundo orden se obtuvo a partir del gráfico de  $t/A_t$ . Para ajustar mejor los datos experimentales, se compararon los coeficientes de correlación de ambos modelos. Las constantes de velocidad obtenidas a partir de los gráficos cinéticos del modelo de pseudo primer orden fueron mayores que las del modelo de pseudo segundo orden como se muestra en la siguiente tabla:

Tabla 10 Constantes de velocidad para la degradación del MB mediante el proceso Fenton

T(K)	Pseudo first order model		Pseudo second order model	
	$k_1$ ( $\text{min}^{-1}$ )	$R^2$	$K_2$ ( $\text{min}^{-1}$ )	$R^2$
298	0.0302	0.9947	-6.04	0.890
308	0.0413	0.9958	-6.518	0.932
318	0.0674	0.9976	-8.03	0.889

La temperatura tiene un impacto significativo en las constantes de velocidad de pseudo primer orden. El aumento de la temperatura de 298 a 318K aumentó  $k_1$  de 0,0302 a 0,0674  $\text{min}^{-1}$  (la constante de velocidad se multiplicó por 2). Un nuevo aumento de la temperatura en 10K redujo  $k_1$  de 0,0674 a 0,0420  $\text{min}^{-1}$  (no mostrado en la tabla). Los valores de pseudo segundo orden no siguieron una tendencia específica con una temperatura alta de aproximadamente 298,15

a 318,15 K. La retención del valor negativo para  $k_2$  indicó que los datos experimentales no podían ser descritos por el modelo cinético de pseudo segundo orden. Dado que el factor preexponencial de la ecuación de Arrhenius es siempre positivo, la constante de velocidad nunca es negativa. Los coeficientes de correlación del estudio cinético de pseudo primer orden están muy cerca de la unidad y son más que los valores de pseudo segundo orden. Por lo tanto, los resultados de los experimentos indicaron que la degradación del colorante MB por el proceso Fenton podía describirse mejor mediante el modelo cinético de pseudo primer orden.

### 5.1.3. Estudio pH.

Según la naturaleza de los colorantes (catiónicos, aniónicos o neutros), el pH de los procesos industriales con colorantes varía para mejorarlo y garantizar una fuerte adhesión de las moléculas de este al objeto que se desea colorear. El pH de las aguas residuales se considera uno de los principales factores que determinan el proceso de remediación adecuado.

La reacción fotocatalítica pasa por varias etapas, en donde los reactivos se difunden desde la solución hasta la superficie del catalizador, que actúa como adsorbente para retenerlos. Cuando el sistema se irradia con una luz adecuada que tenga suficiente energía como para activar el catalizador, comienza la reacción de degradación. Una vez completada la reacción, los productos de la reacción se desorben de la superficie del catalizador y se difunden de nuevo en la solución. El pH se considera el principal parámetro que afecta al proceso de adsorción debido a su impacto en la carga superficial del catalizador [22].

En el **artículo 1** se investigó el efecto del pH de la solución dentro del rango de 3-7 en la eficiencia de la degradación. En la siguiente figura, se muestra el porcentaje de eliminación de color con respecto al tiempo de reacción para la degradación del MB a varios valores de pH de la solución.

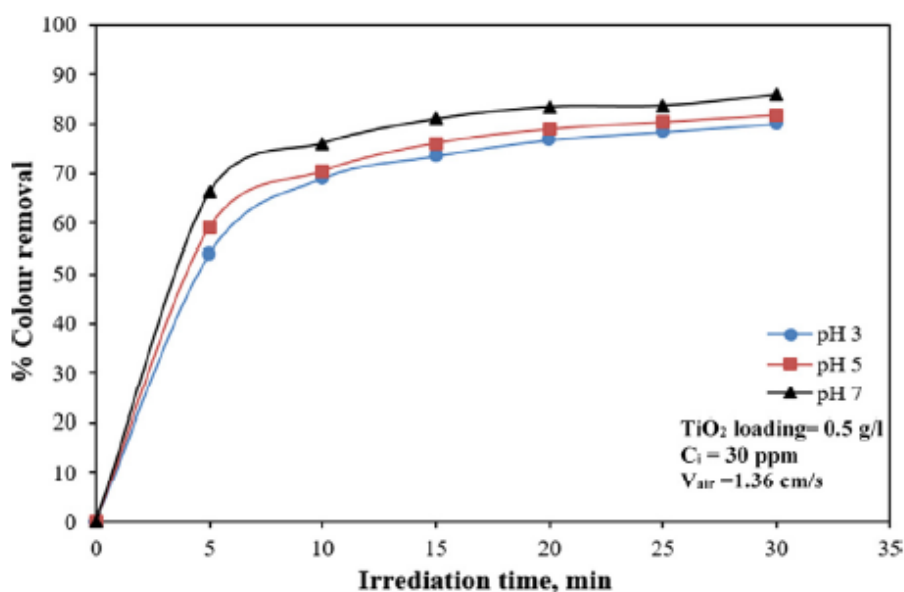


Figura 36. Porcentaje de eliminación del colorante frente al tiempo con diferentes valores de pH

El efecto neto del pH de la solución bajo diferentes condiciones experimentales se muestra en la siguiente figura:

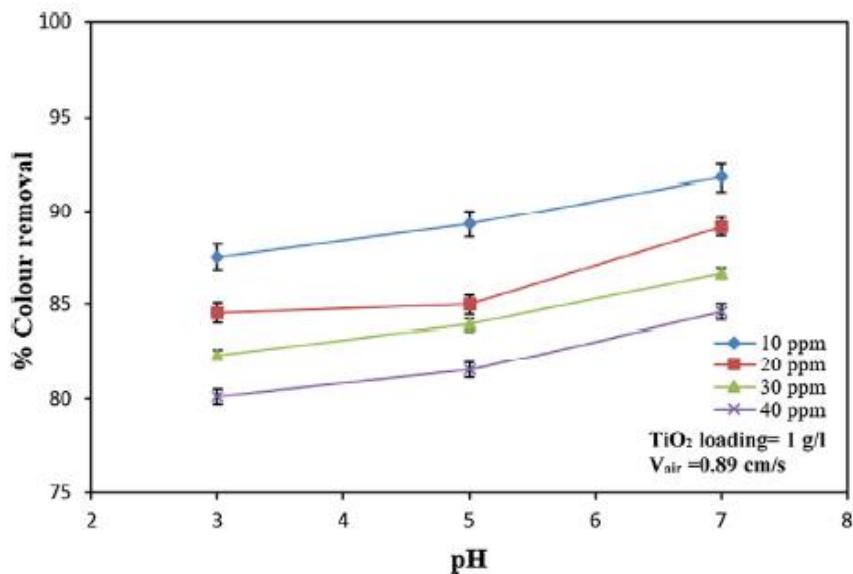
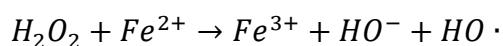


Figura 37. Efecto del pH de la solución con el porcentaje de eliminación del colorante a diferentes condiciones experimentales.

En este artículo y tras los estudios, se observó un aumento en la eficiencia de la degradación, expresada como el porcentaje de eliminación de color, al aumentar el pH de 3 a 7. Esto puede atribuirse a la naturaleza básica del MB combinada con las propiedades anfóteras del TiO<sub>2</sub>. En las soluciones ácidas con valores de pH inferiores a 5.8, la superficie de las partículas de TiO<sub>2</sub> adquiere una carga positiva, mientras que a pH 6.8 adquiere una carga negativa. El rango de pH (5.8-6.8) se conoce como el punto cero de carga, donde la superficie de las partículas de TiO<sub>2</sub> no tiene carga [23, 25, 27, 28]. Por consiguiente, las moléculas de MB, que adquieren una carga positiva tras su disolución en el agua, se adsorberán más y más rápidamente a un pH superior a 6.8, con el consiguiente aumento del porcentaje de eliminación del color.

En el **artículo 3**, el pH desempeña un papel clave en el mecanismo de generación de HO<sup>-</sup>. En las reacciones de Fenton, como se muestra en la siguiente ecuación:



Los HO<sup>-</sup> se forman eficazmente en medio ácidos [35]. La influencia del pH en la decoloración del colorante azul de metileno por el procedimiento Fenton se representa en la siguiente figura:

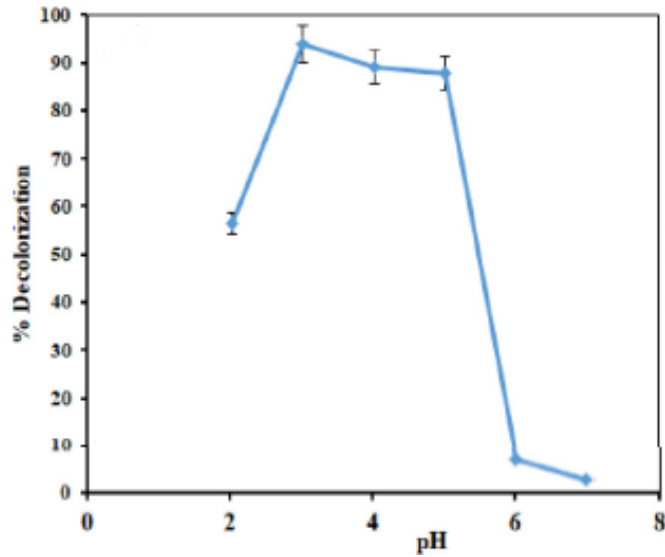
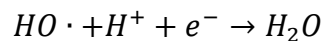


Figura 38. Influencia del pH  $[H_2O_2] = 30 \text{ mM}$ ,  $[Fe^{2+}] = 4 \text{ mM}$ , tiempo de reacción = 60 min,  $[MB] = 20 \text{ ppm}$ ,  $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$

El pH tiene un efecto considerable en la degradación del colorante. A un pH superior a 5, se produjo una degradación del colorante muy débil, inferior al 10%. A un pH elevado, los iones ferrosos no son estables y dominan los iones férricos con tendencia a generar un complejo hidroxio férrico coloidal  $[Fe(OH)_3]$  [36]. La producción de  $HO\cdot$  se hace más lenta debido al desarrollo de esta especie que impide la reacción posterior del  $Fe^{2+}$  y  $H_2O_2$ . Pero a un pH entre 3-5, el porcentaje de degradación obtenido fue superior al 80%. En estas condiciones se forma una cantidad suficiente de  $HO\cdot$  y el  $Fe^{2+}$  es más soluble en el medio acuoso a un pH entre 2-5 [37].

En este estudio se observó una mayor degradación a un pH=3, donde la degradación fue del 93,9% a los 60 min. Sin embargo, cuando el pH bajo a 2, se observó una disminución sustancial de la eficiencia de degradación en comparación con la del pH 3. A pH 2, el porcentaje de decoloración fue del 56,6 %. Este hecho podría explicarse por el exceso de iones de hidrógeno, que se comportan como un eliminador de radicales  $HO\cdot$  según la siguiente reacción:



En el estudio del **artículo 2** no hay datos sobre la influencia del pH en la degradación del colorante azul de metileno mediante el proceso UV/ $H_2O_2$ .

### 5.1.4. Estudio concentración inicial del colorante.

Los efluentes de las aguas residuales que se eliminan tras la finalización de los procesos con colorantes tienen diferentes concentraciones de estos en función de la intensidad de color requerida para el producto final. La variación de la intensidad del color (concentración del colorante) afecta a la intensidad de la luz que atraviesa el medio de reacción para llegar a la superficie del fotocatalizador.

En el **artículo 1**, la investigación del efecto de la concentración del colorante azul de metileno en el proceso fotocatalítico fue de gran importancia. Se investigó la influencia de la concentración inicial del colorante en la decoloración del MB dentro de un amplio rango de concentración (10-40 ppm). El efecto de la concentración inicial del colorante sobre la eficiencia de la degradación se muestra en las siguientes figuras:

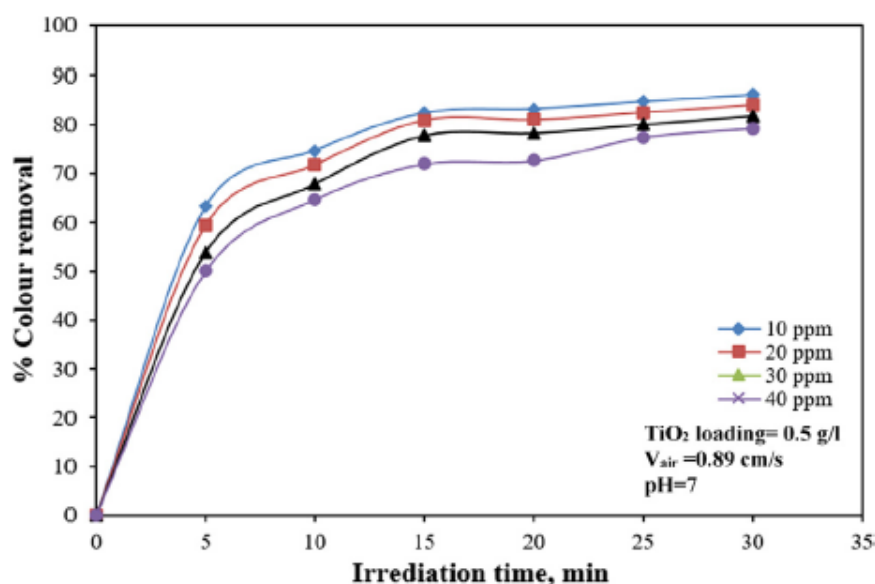


Figura 39. Porcentaje de eliminación del colorante frente al tiempo con diferentes concentraciones iniciales del colorante

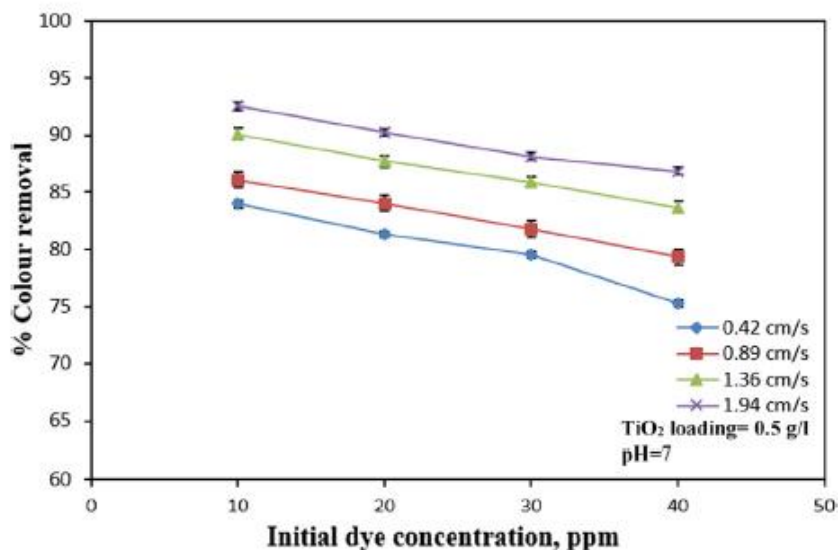


Figura 40. Efecto de la concentración inicial y el porcentaje de eliminación de color con diferentes condiciones experimentales.

Las figuras muestran una disminución en el porcentaje de eliminación de color con el aumento de la concentración inicial del colorante. Esto puede atribuirse a la cobertura de los sitios activos del catalizador debido a la mayor adsorción de moléculas de colorante. En consecuencia, se suprimió la generación de radicales -OH activos responsables de la reacción de degradación. Otra posible razón es el efecto de apantallamiento de la luz UV, que aumenta con el incremento de la intensidad del color (mayor concentración de colorante). El cribado de la luz UV se debe a la absorción de una fracción de la luz UV por los cromóforos de las moléculas de colorante. Por lo tanto, una menor cantidad de energía de los fotones llega a los sitios activos del catalizador, lo que se traduce en un menor número de OH producidos. Además, los compuestos intermedios formados durante el proceso de degradación aumentan con el incremento de la concentración inicial de colorante y podrían consumir algunos radicales activos que se supone que reaccionan con las moléculas de colorante. Como resultado, la eficiencia global de decoloración disminuye [23,24,25].

En el **artículo 2**, para evaluar el efecto de la concentración inicial de colorante en el porcentaje de oxidación del mismo, se calculó el tiempo necesario para reducir la concentración de colorante al 20% de su valor inicial a una concentración fija de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> a partir de los resultados experimentales. En la figura se muestra una comparación entre las respuestas de decoloración de diferentes concentraciones iniciales de MB a una dosis constante de peróxido de hidrógeno (6 ml/L).



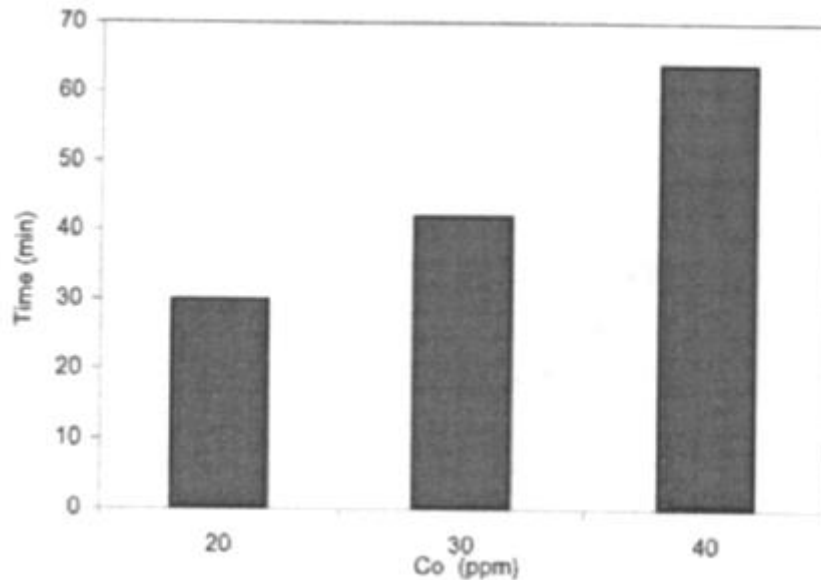


Figura 41. Tiempo necesario para buscar 0.2 C/C<sub>0</sub> como una función de la concentración inicial del MB, con una dosis de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>= 6ml/l

Como se observa, a medida que aumenta la concentración inicial de colorante, también aumenta el tiempo necesario para el proceso de degradación. Esto puede ser debido a que los radicales libres disponibles no sean suficientes para el proceso de fotodegradación cuando el MB está presente en niveles altos. Otros estudios similares demostraron que al aumentar la concentración de MB la mayor parte de la luz UV era absorbida por las moléculas de MB en lugar de por el H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, y por tanto la fotólisis del H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> disminuyó [30]. Debido a esto, el UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> es más efectivo para soluciones diluidas.

En el **artículo 3**, las concentraciones del colorante son una especificación muy importante en la gestión de las aguas residuales. En este estudio se investigó la influencia de las concentraciones iniciales de colorante MB en su descolonización con un rango de 10-50 ppm de colorante MB. El impacto de la concentración de colorante se ilustra en la siguiente figura:

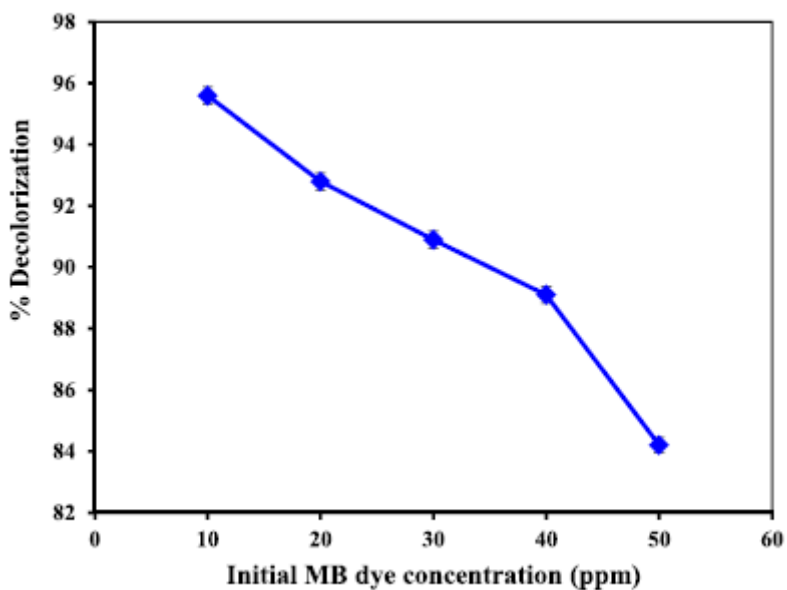


Figura 42. Influencia de la concentración inicial del colorante MB en el porcentaje de degradación.  
 Condiciones:  $[Fe^{2+}] = 4 \text{ mM}$ ,  $[H_2O_2] = 70 \text{ mM}$ ,  $pH = 3$ , tiempo reacción = 60 min,  $T = 25 \text{ } ^\circ\text{C}$

El porcentaje de degradación del color desciende con el aumento de las concentraciones de colorante. El aumento de la concentración inicial de MB de 10 a 50 ppm disminuye la degradación del color del 95,6% al 84,2% después de 60 minutos de reacción. Las eficiencias de degradación fueron del 95,6% (10 ppm), 92,8% (20 ppm), 90,9% (30 ppm), 89,1% (40 ppm) y 84,2% (50 ppm) después de 1h de reacción [38, 39].

### 5.1.5. Resumen comparativo de los POAs seleccionados para la eliminación del colorante azul de metileno

La degradación del colorante azul de metileno mediante el proceso fotocatalítico heterogéneo con UV/TiO<sub>2</sub> mejorado con aire, mostró que el modelo de cinética que seguía era de pseudo segundo orden, que el porcentaje de eliminación de color aumentó con el aumento de pH de la solución y con la disminución de la concentración de colorante en todas las condiciones experimentales utilizada en el estudio. Además, el aire contribuyó eficazmente a potenciar la reacción de degradación, mientras que la **decoloración completa** se consiguió aumentando la velocidad superficial del aire de 0,42 cm/s a 1,96 cm/s en condiciones óptimas de reacción (pH =7; carga de catalizador=1 g/l; concentración inicial de colorante= 10 ppm).

En el proceso de degradación con UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> el tiempo de decoloración disminuye con el aumento de la cantidad de peróxido de hidrógeno hasta que la dosis alcanza su valor crítico, a partir del cual el porcentaje de degradación se vuelve independiente de esta dosis ya que comienza a actuar como un eliminador de radicales hidroxilo. El aumento de la concentración inicial de colorante con una concentración constante de peróxido de hidrógeno aumenta el tiempo de degradación. Con [H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>] = 4 ml/L y [MB] = 10 ppm se puede alcanzar **casi la completa degradación** del colorante con 30 min de irradiación. Y la cinética de degradación del colorante azul de metileno obedece a una cinética de pseudo primer orden.

En el proceso de degradación mediante el proceso Fenton las condiciones óptimas incluían 70 mM de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, 4mM de FeSO<sub>4</sub> y una temperatura de 318 K, además de un pH de 3,0 y una concentración inicial de MB de unos 20 mg/L después de 30 min. Los resultados indicaron que el proceso Fenton era operativo, ya que se alcanzó una eficiencia de degradación del color del 98,8% en 30 minutos. Y que el modelo cinético seguido en condiciones óptimas era de pseudo primer orden.

Tabla 11 Resultados degradación colorante azul de metileno (MB)

<b>Procesos de Oxidación Avanzada</b>			
	<b>Fotocatálisis heterogénea usando UV/TiO<sub>2</sub> con aspersión de aire.</b>	<b>Proceso UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub></b>	<b>Proceso Fenton</b>
<b>Condiciones experimentales</b>	V = 250 ml λ = 664 nm V <sub>air</sub> = 0,42 - 1,94 cm/s [TiO <sub>2</sub> ] = 0,2 - 4 ml/l T = 25 °C	V = 1,5 L λ = 662 nm [H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ] = 0,2 - 14 ml/l	V = 250 ml λ = 200 - 800 nm [H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ] = 10-80 mM [FeSO <sub>4</sub> ] = 2 - 5 mM T = 25 - 45 °C
<b>Modelo cinético</b>	Pseudo segundo orden	Pseudo primer orden	Pseudo primer orden
<b>pH</b>	3 - 7	-	2 - 7
<b>Concentración inicial del colorante</b>	10 - 40 ppm	20 - 40 ppm	10 - 50 ppm
<b>Eficiencia degradación</b>	100%	98%	98,80%

V: Volumen solución, λ: Longitud de onda de absorbancia máxima del colorante, V<sub>air</sub>: Velocidad de aire, [TiO<sub>2</sub>]: Concentración catalizador TiO<sub>2</sub>, T: Temperatura, [H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>]: Concentración de peróxido de hidrógeno, [FeSO<sub>4</sub>]: Concentración del sulfato de hierro.

## 5.2. Eliminación del colorante naranja de metilo.

Los artículos seleccionados para comparar los diferentes POAs para la eliminación del colorante naranja de metilo (MeO) se muestran en la siguiente tabla:

Artículos	Autores	Referencia bibliográfica
<b>Nº 4 Fotocatálisis heterogénea usando UV/TiO<sub>2</sub></b>	N Guettaï, H. Ait Amar	[40]
<b>Nº 5 Proceso UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub></b>	Shaker Haji, Baghdad Benstaali et al	[52]
<b>Nº 6 Proceso Fenton</b>	Nadia A. Youssef, Seham A. Shaban et al	[54]

### 5.2.1. Metodología

En el **artículo 4**, se estudió la degradación del colorante naranja de metilo mediante el proceso fotocatalítico heterogéneo con UV/TiO<sub>2</sub>. Los experimentos se realizaron a temperatura ambiente en un reactor discontinuo de aproximadamente 1 L, que consistió en un matraz cilíndrico abierto al aire. Un agitador magnético garantizaba una oxigenación a partir del aire atmosférico y una mezcla satisfactoria de la mezcla reaccionante con la suspensión. La irradiación se aseguró mediante la luz artificial utilizando dos lámparas UV (de 15 W) que emitían a una longitud de onda de 365 nm y se colocaron sobre el reactor. La intensidad de la luz UV que llegaba al centro de la solución se midió con un luxómetro numérico.

Se prepararon 0,75 L de la mezcla de la reacción, suspendiendo las cantidades deseadas de catalizador en agua destilada con cierta cantidad del colorante. La suspensión se agitó primero en la oscuridad durante 60 minutos antes de la irradiación. Por lo tanto, se seleccionó este tiempo para el período inicial a la irradiación UV para asegurarse de que la degradación inicial se inicia en el equilibrio de adsorción. Para comprobar la influencia del pH, se realizaron algunas ejecuciones a diferentes pH iniciales: utilizando NaOH o H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (0,1 M) y un pH-metro. Durante los periodos de adsorción oscura y de irradiación UV, se retiraron del reactor alícuotas de 5 ml en los momentos adecuados y se separaron las partículas de TiO<sub>2</sub> mediante centrifugación. La eliminación del color de la solución colorante se siguió midiendo el valor de absorbancia  $\lambda=458$  nm, utilizando el espectrofotómetro inicialmente calibrado, según la ley de Beer-Lambert.

En el **artículo 5**, se utilizó el método de degradación del naranja de metilo mediante el proceso fotoquímico UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. La lámpara UV producía una luz de 254 nm altamente uniforme y de gran intensidad. La distancia de la lámpara UV a la superficie de la solución líquida (h) se mantuvo constante en la mayoría de los casos a 2 cm, donde se proporcionó una intensidad I de 1586 μW/cm<sup>2</sup> en la superficie de la solución. La concentración de la MeO en la solución se midió a través de su pico a 464 nm. Se preparó una solución madre de concentración conocida (10<sup>-2</sup> mol/l) disolviendo la cantidad adecuada de polvo de MeO en una cantidad determinada de agua destilada. La solución madre era roja, sin embargo, el color de la solución se volvió naranja cuando se diluyó hasta una concentración de 7,80×10<sup>-5</sup> mol/l. La solución acuosa de peróxido de hidrógeno era de 30% H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> o 9,2 mol/l. La mayoría de los experimentos se realizaron con un volumen de solución de colorante de 20 mL con la adición de 0,1 mL de solución de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, lo que corresponde a una concentración inicial de peróxido de hidrógeno [H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>]<sub>0</sub> de 4,58×10<sup>-2</sup> mol/l. La mezcla se agitó magnéticamente y se colocó a una distancia vertical de h por debajo de la fuente UV.

Las mediciones de absorbancia se realizaron tomando una muestra cada 10 s. El muestreo se llevó a cabo alejando primero la mezcla de la fuente UV mientras se mantenía la lámpara UV encendida. Se tomó una muestra de la mezcla de reacción para medir la absorbancia. Una vez finalizada la medición, la muestra se devolvía a la mezcla, que a su vez se colocaba de nuevo bajo la lámpara UV. Se utilizó un espectrómetro para medir la concentración de MeO en las soluciones tratadas. Todos los experimentos y mediciones se realizaron a temperatura ambiente.

En el **artículo 6**, los autores llevaron todos los experimentos a cabo a temperatura ambiente y el pH de la solución se ajustó utilizando ácido clorhídrico o hidróxido de sodio con un medidor de pH. Se añadió la cantidad necesaria de Fe<sup>2+</sup> y H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> a la solución de colorante. La reacción de Fenton se inició con la adición de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Inmediatamente después de la adición de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> se determinaron las concentraciones del colorante por espectrofotometría a 464 nm, a diferentes tiempos para estudiar la degradación del naranja de metilo.

El espectro mostró que la longitud de onda de absorbancia máxima (λ<sub>max</sub>) del MeO estaba a 464 nm. Por lo tanto, la absorbancia del colorante MeO en el experimento podía determinarse a esa longitud. Antes de la medición, se obtuvo una curva de calibración utilizando la solución estándar de MeO con una serie de concentraciones conocidas. En el estudio se utilizó la eficiencia de degradación del colorante:

$$\text{Eficiencia de degradación \%} = \left(1 - \frac{C_t}{C_o}\right) \times 100$$

donde C<sub>t</sub> y C<sub>o</sub> son la concentración de colorante a la λ<sub>max</sub> a tiempo t y 0, respectivamente.

## 5.2.2. Estudio cinético.

Para el estudio de la cinética en el **artículo 4**, se desarrolló el ajuste con las ecuaciones de pseudo primer orden cinético para la degradación del colorante naranja de metilo mediante la fotocatalisis heterogénea. Primeramente, se probaron cinco variedades de polvos comerciales de  $\text{TiO}_2$  para comparar su rendimiento. Se estudió el orden de actividad fotocatalítica de los cinco catalizadores mostrando los siguientes resultados:

Tabla 12 Constantes de velocidad aparente de eliminación del MeO en presencia de diferentes variedades de  $\text{TiO}_2$

Catalyst	Kapp. x 100	R <sup>2</sup>
Degussa P25	0.87	0.995
Hombikat UV-100	0.56	0.9816
Mikroanatas IF 9308/18	0.38	0.994
UV100-Pt*	0.59	0.9836
Pretiox AV-01	0.38	0.9881

La mayor velocidad de reacción fue la del P25, por lo que se decidió realizar los experimentos con este catalizador y determinar la cantidad óptima, realizando experimentos en el medio natural (pH= 6,3), con diferentes pesos del catalizador. El ajuste lineal entre  $\ln(C_0/C_t)$  y el tiempo de irradiación se muestra en la siguiente figura:

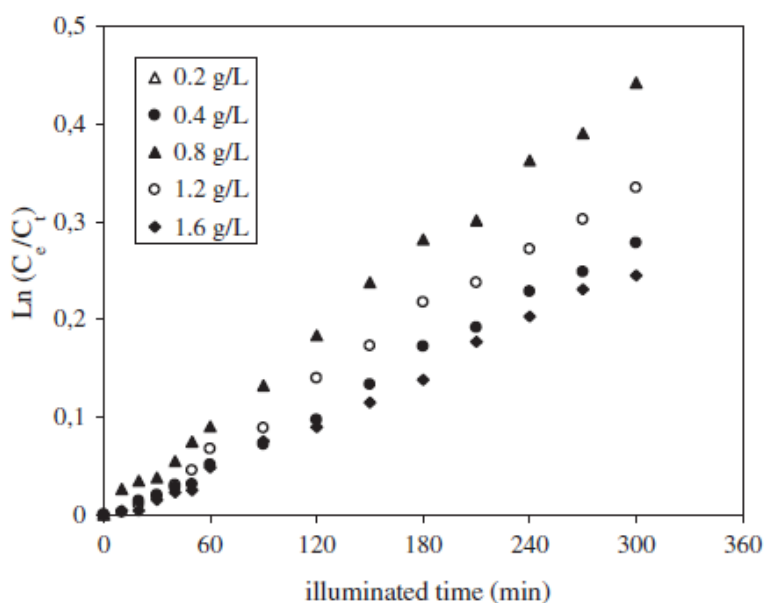


Figura 43.  $\ln(C_0/C_t)$  frente al tiempo de irradiación con diferentes pesos de  $\text{TiO}_2$ . Condiciones experimentales:  $[\text{MeO}]_0=15 \text{ mg/l}$ ,  $\text{pH}=6,3$

La influencia de la dosis del catalizador  $\text{TiO}_2$  (comercialmente llamado P25) en la velocidad de reacción inicial  $r_0$  se puede ver en la siguiente figura:

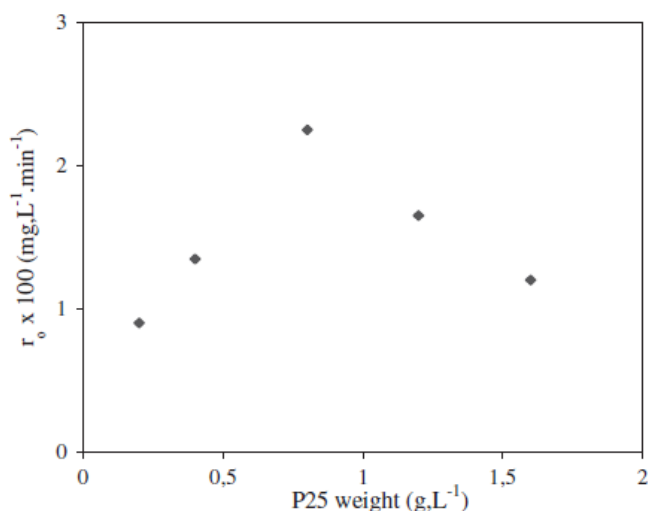


Figura 44. Dependencia de la constante de velocidad inicial de degradación del MeO de la carga del catalizador en el sistema de  $\text{TiO}_2$  en suspensión. Condiciones experimentales:  $\text{pH} = 6,3$ ,  $[\text{MeO}] = 15 \text{ mg/l}$

En la gráfica se puede observar que la velocidad de degradación parece aumentar rápidamente con el incremento de la concentración del catalizador de 0,2 a 0,8 g/l, probablemente debido al aumento de los sitios activos con la suspensión de la carga de catalizador. La descomposición más eficaz del colorante se observó con la cantidad de catalizador igual a 0,8 g/l. Cualquier aumento posterior de la concentración de catalizador daba lugar a una disminución del porcentaje de decoloración. Esto puede explicarse por la dispersión de la luz, causada por el catalizador suspendido [41, 42, 43], ya que, al aumentar la carga de catalizador, se reduce la penetración de la luz a través de la solución y, por tanto, el volumen fotoactivado de la suspensión.

En estas condiciones, parte de la superficie del catalizador probablemente no está disponible para la absorción de fotones y la adsorción del colorante, por lo que se estimula poco la reacción catalítica [43,44,45]. De acuerdo con el fotorreactor utilizado en este estudio, se seleccionó 0,8 g/L como la dosis óptima de  $\text{TiO}_2$ .

Las constantes de velocidad de pseudo primer orden también fueron estudiadas con la variación de pH. Este estudio se puede ver más adelante.

En el estudio cinético de la degradación del naranja de metilo mediante UV/ $\text{H}_2\text{O}_2$  del **artículo 5**, se realizó el ajuste mediante la ecuación de pseudo primer orden cinético. Primeramente, se prepararon varias soluciones de MeO de diferentes concentraciones y se trataron con UV/ $\text{H}_2\text{O}_2$  manteniendo  $[\text{H}_2\text{O}_2]_0$  y  $P_0$  constantes a  $4,58 \times 10^{-2} \text{ mol/l}$  y 26,9 mW, respectivamente. Como se había anticipado que la reacción de fotodegradación del MeO era de pseudo primer orden, se esperaba que el gráfico de  $\ln(C_{A0}/C_A)$  frente al tiempo fuera lineal de acuerdo con la siguiente ecuación [53]:



$$\ln\left(\frac{C_{A0}}{C_A}\right) = kt$$

Sin embargo, se observó que la velocidad de reacción sólo podía considerarse de pseudo primer orden con respecto al colorante MeO en el caso de la solución más diluida, como se muestra en la siguiente figura:

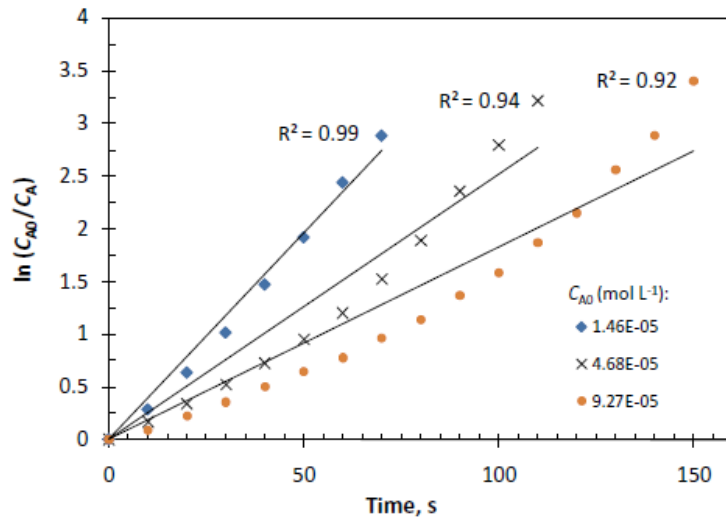


Figura 45. Gráfico de  $\ln(C_{A0}/C_A)$  en función del tiempo para determinadas concentraciones iniciales de colorante asumiendo que la reacción es de pseudo primer orden con respecto al MeO.

Como se observa, la desviación de este orden aumenta a medida que se incrementa la concentración del colorante. Para encontrar el orden de la reacción, se utilizó el método de las velocidades de reacción iniciales.

Las velocidades de reacción iniciales observadas ( $-r_{A0}$ ) se graficaron contra sus correspondientes concentraciones iniciales,  $C_{A0}$ , como se ilustra en siguiente figura:

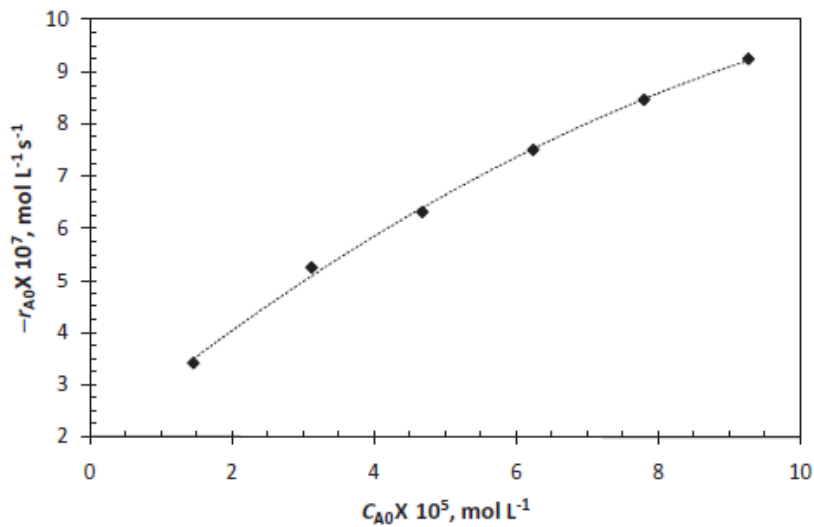


Figura 46. Efecto de la concentración inicial de MeO en la degradación

En la Fig. 46 se puede ver que la velocidad de reacción no era una función lineal de la concentración de colorante. Suponiendo que la velocidad de reacción siguiera una ley de potencia simple (es decir,  $-r_A = k(C_A)^\alpha$ ), la expresión de la velocidad inicial podría escribirse como  $-r_{A0} = k(C_{A0})^\alpha$  y la pendiente del gráfico  $-\ln(-r_{A0})$  frente a  $-\ln(C_{A0})$  daría el orden de reacción  $\alpha$ . Este método de análisis se aplicó a los datos de velocidad obtenidos, como se ilustra en la siguiente figura:

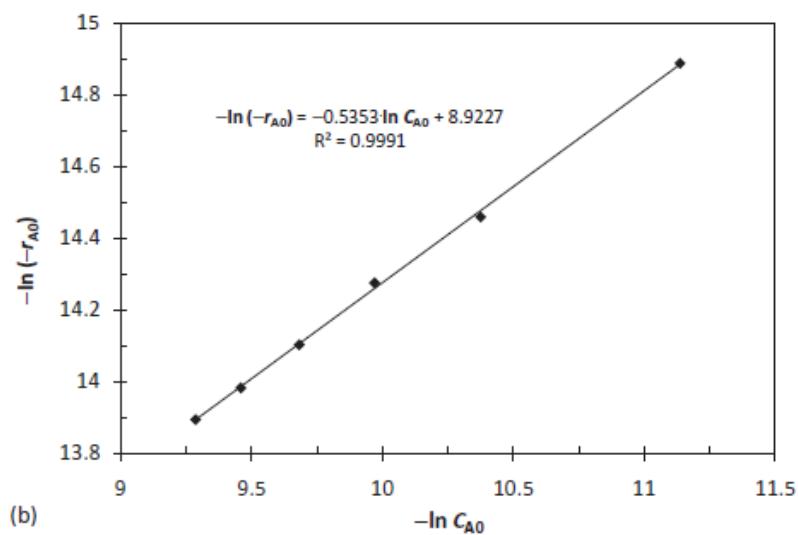


Figura 47. Gráfico de  $-\ln(-r_{A0})$  frente a  $-\ln(C_{A0})$  donde la pendiente es el orden de reacción con respecto a MeO y el intercepto está relacionado con la constante de reacción.

Esta Fig. 47 muestra que la expresión de velocidad inicial anterior se ajusta estrechamente a los datos experimentales. Se calculó que el valor de  $\alpha$  [53] (el pseudo orden de la reacción) era de 0.5353 y, por lo tanto, la velocidad de la reacción podía expresarse como sigue:

$$-r_A = kC_A^{0.5353}$$

En el **artículo 6**, se estudió la cinética de reacción de orden cero, de primer y segundo orden para estudiar la cinética de degradación de la MeO mediante el proceso de oxidación de Fenton. Siendo las siguientes ecuaciones:

$$C_t = C_0 - k_0 t$$

$$C_t = C_0 e^{-k_1 t}$$

$$\frac{1}{C_t} = \frac{1}{C_0} + k_2 t$$

donde  $C_t$  es la concentración de MeO en el tiempo de reacción  $t$ .

Se realizó un análisis de regresión basado en la cinética de reacción de primer, segundo y cero orden, para la degradación de la MeO en el proceso de oxidación Fenton y los resultados se muestran en la siguiente figura:

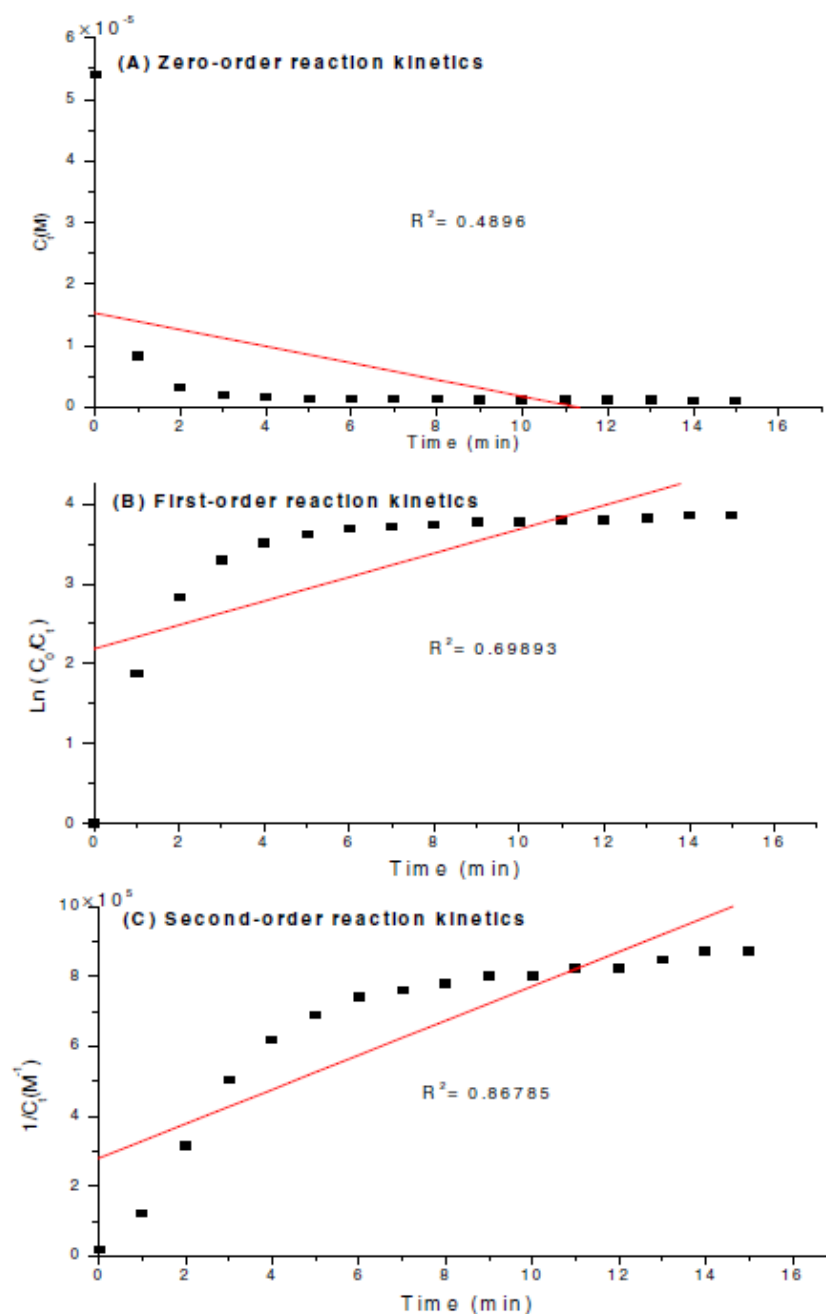


Figura 48. (A) Cinética de reacción de orden cero, (B) de primer orden, y (C) de segundo orden para la degradación de MeO mediante reacción Fenton. Condición experimental:  $[MeO] = 5,4 \times 10^{-5} M$ ,  $[H_2O_2] = 2,93 \times 10^{-3} M$ ,  $[Fe^{2+}] = 1,9 \times 10^{-4} M$ ,  $pH = 2.79$

Comparando los coeficientes de regresión ( $R^2$ ) obtenidos en la figura anterior, se puede ver que el  $R^2$  basado en la cinética de reacción de segundo orden fue de 0,86785, que obviamente fue mucho mejor que el basado en la cinética de reacción de orden cero ( $R^2 = 0,48960$ ) y de primer orden ( $R^2 = 0,69893$ ). Los resultados indicaron que la cinética de degradación del MeO seguía bien la cinética de segundo orden. La constante cinética aparentes,  $k_2$ , de la degradación del MeO resultó ser de  $4,9273 \times 10^4 M^{-1} min^{-1}$  en una condición óptima de  $[MO] = 5,4 \times 10^{-5} M$ ,  $[H_2O_2] = 2,93 \times 10^{-3} M$ ,  $[Fe^{2+}] = 1,9 \times 10^{-4} M$ ,  $pH = 2,79$  a temperatura ambiente.

### 5.2.3. Estudio pH.

El pH es el principal factor que influye en la velocidad del proceso fotocatalítico. En el **artículo 4** se llevaron a cabo los experimentos para encontrar el pH óptimo de la mezcla de reacción para la descomposición del MeO. El rango de pH examinado fue de 2 a 10. En todos los experimentos, el pH se ajustó añadiendo la cantidad adecuada de soluciones de NaOH o H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Los resultados se muestran en las siguientes figuras:

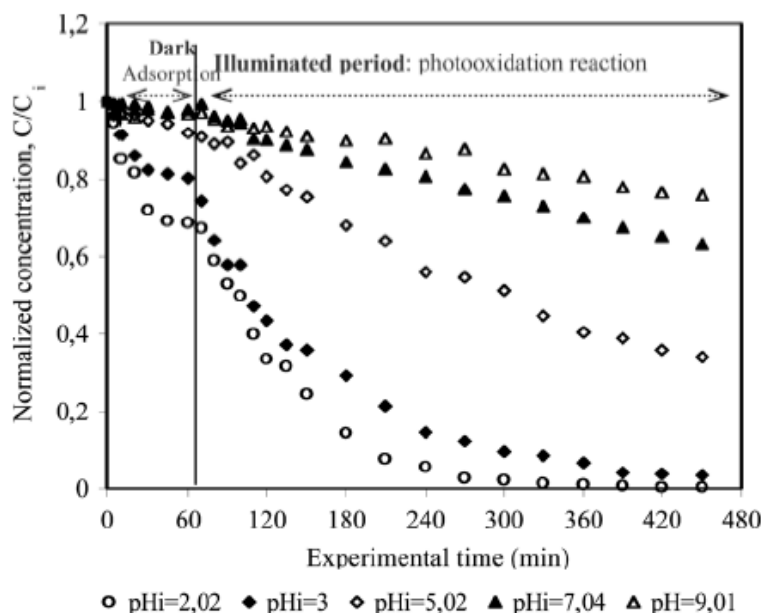


Figura 49. Concentración normalizada  $C/C_0$  de MeO frente al tiempo a diferentes valores de pH

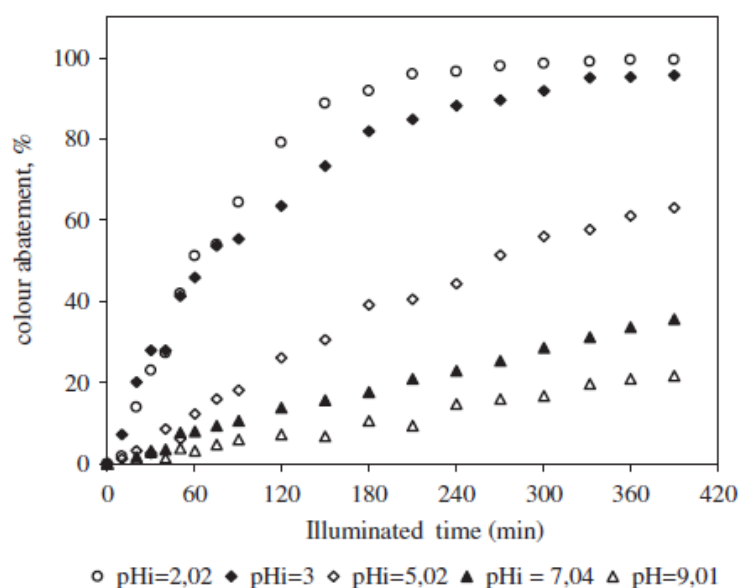


Figura 50. Efecto del pH inicial de la solución en la degradación fotocatalítica del MeO. Condiciones:  $[MeO]_0 = 15 \text{ mg/l}$ ,  $[TiO_2] = 0.8 \text{ g/l}$

Se pudo observar que los mejores resultados se obtuvieron en solución ácida: 98.58% (pH = 2), 91.85% (pH = 3) y 56.42% (pH = 5) después de 5 h de irradiación. A pH neutro, el grado de descomposición del MeO obtenido al mismo tiempo, fue del 28.58% (pH = 7.04) y del 16.67% (pH = 9.01). Los resultados indican que la diferencia entre el grado de desaparición del MeO en una solución fuertemente ácida (pH = 2-3) y casi neutra (pH = 6) fue muy importante.

El pH inicial influye fuertemente en el estado de adsorción, lo cual es esencial para tener una mayor fotodecomposición del colorante. Las constantes de la primera velocidad aparente, determinadas como las pendientes de la curva Ln (concentración normalizada) frente al tiempo de irradiación, se indican en la siguiente tabla:

*Tabla 13 Constantes de velocidad aparente de la degradación del MeO a diferentes pH iniciales.*

Initial pH of reaction mixture	Kapp.x10 <sup>2</sup>	R <sup>2</sup>
pH = 2.02	1.42	0.9924
pH = 3.00	0.86	0.9927
pH = 5.02	0.26	0.9926
pH = 7.04	0.11	0.9934
pH = 9.01	0.06	0.979
Normal experiment, pH = 6.3	0.15	0.997

Los cambios de pH pueden influir así en la adsorción de las moléculas de colorante en la superficie del TiO<sub>2</sub>, un paso importante para que se produzca la fotooxidación. Cuando el pH < 6 se observa una fuerte adsorción de MeO en las partículas de TiO<sub>2</sub> como resultado de la atracción electrostática del TiO<sub>2</sub> cargado positivamente con el colorante. El mayor porcentaje de degradación se alcanzó a pH = 2 y pH = 3. En una solución alcalina, las moléculas de MeO están cargadas negativamente y se espera que su adsorción también se vea afectada por un aumento de la densidad de los grupos de TiO<sub>2</sub> en la superficie del semiconductor. A valores de pH elevados, los radicales hidroxilo se eliminan tan rápidamente que no tienen la oportunidad de reaccionar con los colorante [46, 47, 48].

En el **artículo 6**, los autores estudiaron la influencia del pH en la degradación del naranja de metilo mediante el proceso Fenton. El efecto del pH inicial de la solución sobre la degradación del naranja de metilo por la reacción de Fenton se estudió en el rango de pH de 2,79-8 y los resultados se muestran en la siguiente figura:

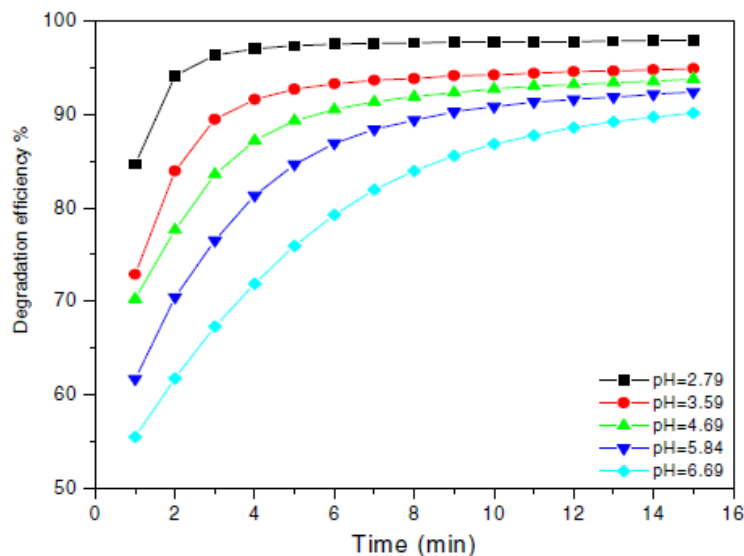


Figura 51. Efecto del pH inicial en la degradación del naranja de metilo por la oxidación Fenton. Condición experimental:  $[MeO] = 5,4 \times 10^{-5} M$ ,  $[H_2O_2] = 2,93 \times 10^{-3} M$ ,  $[Fe^{2+}] = 1,9 \times 10^{-4} M$

Se pudo observar una influencia directa del pH inicial en la degradación del MeO y la mejor eficiencia de degradación se obtuvo a un pH de 2.79. A un pH inicial de 8.0, la degradación del MeO casi no pudo observarse en 15 minutos de reacción. Esto se debe principalmente a la formación de complejos ferrosos/hidróxido férrico que conduce a la desactivación del catalizador ferroso, y se generó una pequeña cantidad de  $HO\cdot$  [55, 56]. Cuando el pH inicial se redujo de 6.69 a 2.79, la eficiencia de degradación del MeO en 15 minutos aumentó significativamente del 90.12% al 97.8%.

En el estudio del **artículo 5** no hay datos sobre la influencia del pH en la degradación del colorante naranja de metilo mediante el proceso UV/ $H_2O_2$ .

### 5.2.4. Estudio concentración inicial del colorante.

En el **artículo 4** se examinó el efecto de la concentración inicial de MeO en el agua sobre la eficacia fotocatalítica del proceso. Dado que las concentraciones características de colorantes en las aguas residuales de la industria textil se encuentran en el rango de 0.01-0.05 g/dm<sup>3</sup> [44, 49, 50, 51], se estudió la descomposición fotocatalítica del colorante variando la concentración inicial de 5 a 75 mg/l a pH=3 y con una carga de catalizador de 0,8 g/L. Una descripción cualitativa de los perfiles normalizados de concentración vs. tiempo, representados en la Fig. 52 mostró que la degradación del MeO parecía seguir satisfactoriamente el modelo de Langmuir.

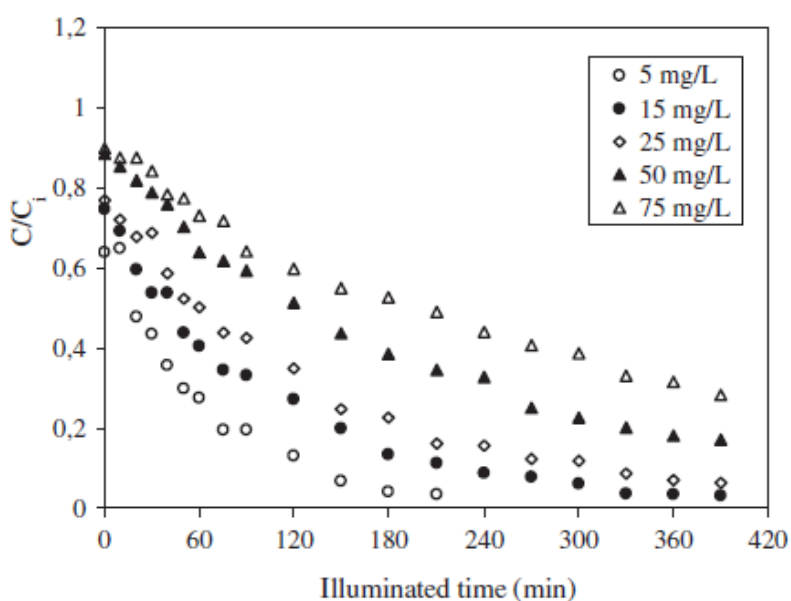


Figura 52. Efecto de la concentración inicial en la degradación fotocatalítica de MeO. Condiciones experimentales: pH=3, [TiO<sub>2</sub>] = 0,8 g/l

Sobre la base del rango de concentración del colorante en los efluentes textiles, se pudo observar en la Fig. 53 que el porcentaje de degradación disminuye con el aumento de la concentración inicial del colorante.



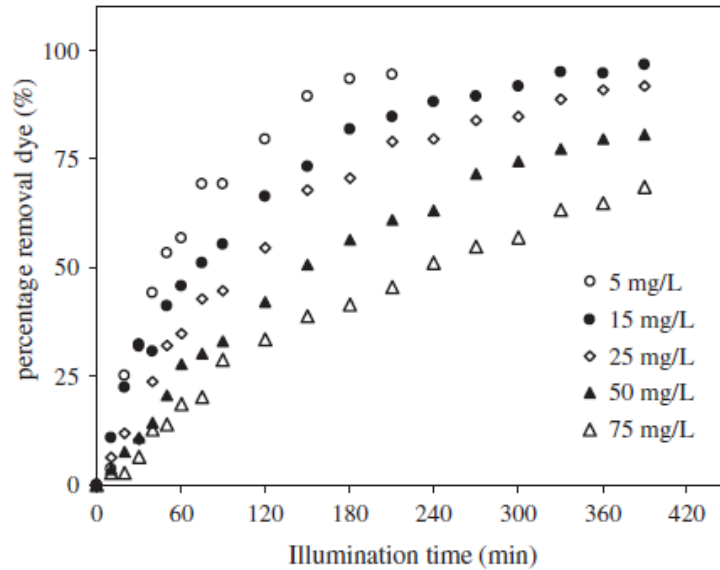


Figura 53. Porcentaje de reducción del color en función del tiempo de irradiación a distintas concentraciones iniciales de sustrato. pH = 3; [TiO<sub>2</sub>] = 0,8 g/L.

Para la concentración de 15 mg/l se observó una decoloración completa de la solución (90.5 %) después de 3 h de iluminación. Para la concentración de MeO inferior a 50 mg/l, prácticamente la totalidad del colorante desapareció con un 97.4 % y la solución se vuelve completamente "transparente". Con una concentración inicial de colorante de 75 mg/l, el porcentaje de eliminación alcanzada es apenas del 70% para un tiempo total de 390 min. Sin embargo, se pueden obtener mejores resultados ampliando el tiempo de reacción.

Por encima de 75 mg/l, la degradación se vuelve muy lenta. Esto es debido a que, a medida que aumentan las concentraciones iniciales del colorante, también aumenta la probabilidad de reacción entre las moléculas de colorante y las especies oxidantes, lo que conduce a una mejora de la velocidad de degradación. Por el contrario, la eficacia de la degradación disminuye al aumentar la concentración de colorante. La razón es que se reduce la fotogeneración de radicales OH en la superficie del catalizador, ya que los sitios activos están cubiertos por iones de colorante.

Los autores del **artículo 5**, estudiaron la influencia de la concentración inicial del colorante, mediante el proceso UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, del porcentaje de degradación del mismo. Se prepararon varias soluciones de MeO de diferentes concentraciones que iban de  $1.46 \times 10^{-5}$  a  $9.27 \times 10^{-5}$  mol/l, y se trataron con H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV manteniendo [H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>]<sub>0</sub> y P<sub>0</sub> constantes a  $4,58 \times 10^{-2}$  mol/l y 26,9 mW, respectivamente. En la siguiente figura se muestra la variación de la relación de concentración de colorante C<sub>A</sub>/C<sub>AO</sub> con el tiempo para las seis concentraciones iniciales de colorante estudiadas:

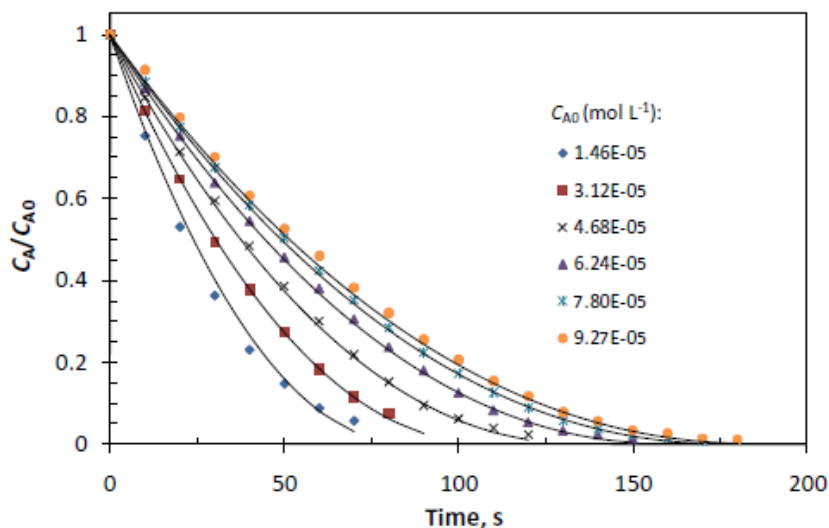


Figura 54. Variación de la concentración de colorante con el tiempo de reacción.  $[H_2O_2] = 4,578 \times 10^{-2}$  mol/L,  $P_0 = 26.9$  mW, los puntos representan los datos experimentales y las líneas representan la ecuación de equilibrio molar modelada basada en el modelo de ley de potencia de la velocidad de reacción ajustada.

A medida que se incrementa la concentración inicial de colorante, también aumenta el tiempo necesario para alcanzar una conversión específica. En todos los experimentos presentados, el  $H_2O_2$  se añadió en un exceso considerable respecto al colorante para mantener la concentración de los radicales hidroxilo constante a lo largo de la reacción.

Los autores concluyeron que el aumento de la concentración de colorante tiene cierto efecto de retardo en la velocidad de reacción. Este comportamiento se encontró razonable porque al aumentar la concentración de colorante, la solución se volvió menos permeable a la irradiación UV. En consecuencia, la irradiación UV recibida por las moléculas de  $H_2O_2$  disminuía, lo que provocaba un descenso en la concentración de radicales hidroxilo generados. Como resultado, el porcentaje de degradación del colorante disminuía.

En el **artículo 6**, se estudió la degradación de diferentes concentraciones de naranja de metilo, los resultados se muestran en la siguiente figura:

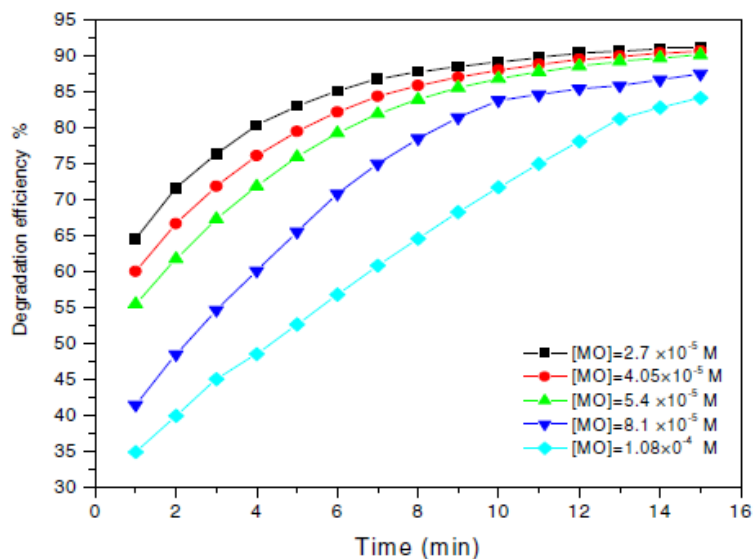


Figura 55. Efecto de la concentración inicial del naranja de metilo en la degradación por la oxidación Fenton. Condición experimental:  $[H_2O_2] = 2,93 \times 10^{-3} M$ ,  $[Fe^{2+}] = 1,9 \times 10^{-4} M$ ,  $pH = 6,69$

Se puede observar que la eficiencia de degradación del naranja de metilo disminuyó con el aumento de las concentraciones de MeO. Al aumentar la concentración de MeO de  $2,7 \times 10^{-5}$  a  $1,08 \times 10^{-4} M$ , la eficiencia de degradación de MeO en 15 minutos de reacción disminuyó de 91.12% a 84.13%. Esto se debe a que el aumento de la concentración de MeO provoca una menor concentración relativa de  $HO\cdot$ .

### 5.2.5. Resumen comparativo de los POAs seleccionados para la eliminación del colorante naranja de metilo.

En la degradación fotocatalítica del colorante naranja de metilo mediante UV/TiO<sub>2</sub> se encontró que la eficiencia del proceso depende fuertemente de las condiciones de trabajo, tales como: la concentración de sustrato, la cantidad de catalizador y el pH de la solución. La dependencia del pH de la degradación fotocatalítica del MeO, se observó una fuerte adsorción a valores de pH entre 2 y 5 con un mejor resultado a pH = 3. La reacción fotocatalítica se inhibió al aumentar tanto la concentración inicial del colorante como la carga del catalizador. El modelo cinético que siguió esta degradación fue de pseudo primer orden. El porcentaje de degradación más alto se obtuvo con una concentración inicial por debajo de 50 mg/l, un peso de catalizador de 0,8/l y un pH = 3, siendo del 97.4%. En este caso, la degradación completa del compuesto modelo se logró después de 5 horas.

Los estudios de la degradación del colorante naranja de metilo mediante UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> mostraron una degradación completa del colorante en un período de sólo 3 min, con una solución de [MeO] =  $7.8 \times 10^{-5}$  mol/l y [H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>] =  $4.58 \times 10^{-2}$  mol/l. El aumento de la concentración del colorante disminuía el porcentaje de degradación. Aunque, para la solución más diluida, el porcentaje de degradación podría describirse como un pseudo primer orden, se encontró un modelo de ley de potencia para describir el orden de reacción en todo el rango de concentración estudiado con un pseudo orden de 0,5353 con respecto a la MeO. El porcentaje de degradación del colorante resultó ser una función lineal de la potencia de irradiación UV.

En la degradación del colorante MeO mediante el proceso Fenton, en diferentes condiciones experimentales, incluyendo, dosis de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> y Fe<sup>2+</sup>, diferentes concentraciones de colorante, y diferentes valores de pH de las soluciones. Se seleccionó una condición operativa adecuada como [MeO] =  $5,4 \times 10^{-5}$  M, [Fe<sup>2+</sup>] =  $1,9 \times 10^{-4}$  M; [H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>] =  $2,93 \times 10^{-3}$  M y pH = 2,79 a temperatura ambiente. En las condiciones dadas, se alcanzó más del 97.8% de eficiencia de degradación en 15 minutos de reacción. El estudio cinético indicó que la cinética de degradación de la MeO siguió la cinética de segundo orden.

Tabla 14 Resultados degradación colorante naranja de metilo (MeO)

<b>Procesos de Oxidación Avanzada</b>			
	<b>Fotocatálisis heterogénea usando UV/TiO<sub>2</sub></b>	<b>Proceso UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub></b>	<b>Proceso Fenton</b>
<b>Condiciones experimentales</b>	V = 750 ml λ = 458 nm [TiO <sub>2</sub> ] = 0,2 - 1,6 g/l T = 25 °C	V = 20 ml λ = 464 nm [H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ] = 2,3x10 <sup>-2</sup> - 1,36x10 <sup>-1</sup> mol/l T = 25 °C	V = 250 ml λ = 464 nm [H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ] = 1,18x10 <sup>-3</sup> - 3,4x10 <sup>-2</sup> M [FeSO <sub>4</sub> ] = 3,5x10 <sup>-5</sup> - 1,9x10 <sup>-4</sup> M T = 25 °C
<b>Modelo cinético</b>	Pseudo primer orden	Pseudo orden 0,5353	Segundo orden
<b>pH</b>	2 - 10	-	2,79 - 8
<b>Concentración inicial del colorante</b>	5 - 75 ppm	1,46x10 <sup>-5</sup> - 9,27x10 <sup>-5</sup> M	2,7x10 <sup>-5</sup> - 1,08x10 <sup>-4</sup> M
<b>Eficiencia degradación</b>	97,4%	100,0%	97,8%

V: Volumen solución, λ: Longitud de onda de absorbancia máxima del colorante, [TiO<sub>2</sub>]: Concentración catalizador TiO<sub>2</sub>, T: Temperatura, [H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>]: Concentración de peróxido de hidrógeno, [FeSO<sub>4</sub>]: Concentración del sulfato de hierro.

### 5.3. Eliminación del colorante rodamina B.

Los artículos seleccionados para comparar los diferentes POAs para la eliminación del colorante rodamina B (RhB) se muestran en la siguiente tabla:

Artículos	Autores	Referencia bibliográfica
Nº 7 Fotocatálisis heterogénea usando UV/TiO <sub>2</sub>	Majid Aliabadi and Toktam Sagharigar	[57]
Nº 8 Proceso UV/H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	Fatima H. AlHamedi, M.A, Rauf et al	[59]
Nº 9 Proceso Fenton	Hourin Ghodbane and Oualid Hamdaoui	[60]

#### 5.3.1. Metodología.

Los autores del **artículo 7**, para la eliminación del colorante rodamina B (RhB) mediante la fotocatalisis heterogénea, utilizaron el catalizador UV/TiO<sub>2</sub> (comercialmente llamado P25) con un tamaño medio de partícula de 21 nm. Se utilizó agua de laboratorio desionizada para hacer las mezclas acuosas.

Los experimentos se llevaron a cabo utilizando un reactor discontinuo cilíndrico de 4 cm de diámetro y 25 cm de altura de trabajo. El reactor fotocatalítico consta de dos partes: el reactor de vidrio Pyrex y una lámpara UV, que se colocó dentro del pozo de un reactor de 250 mL de capacidad. Las fuentes de luz UV estaban rodeadas por un tubo de vidrio de cuarzo para evitar el contacto directo con la solución de colorante. Las suspensiones del fotocatalizador y las soluciones acuosas de contaminantes se mantuvieron aireadas y agitadas por una corriente de aire constante para mejorar el contacto entre las moléculas de RhB y las partículas de TiO<sub>2</sub> y mantener la homogeneidad. El montaje del reactor se cubrió con papel de aluminio, al igual que los laterales y el fondo del reactor, para garantizar el máximo aprovechamiento de la radiación y evitar los efectos de la radiación externa.

Los experimentos fotocatalíticos se llevaron a cabo con diferentes concentraciones iniciales (5 - 10 - 20 mg/l) y un pH de aproximadamente 7. Se añadieron diferentes cantidades de TiO<sub>2</sub> (que variaban de 0,1 a 0,7 g/l) a la solución de colorante. La irradiación se realizó con varias lámparas UV bajo un flujo continuo de oxígeno y una temperatura constante de 25 °C para iniciar la reacción. Las soluciones acuosas de RB se filtraron mediante una centrifugación adecuada y las concentraciones de los colorantes en el filtrado se determinaron a partir de la característica de absorbencia UV-visible con el método de la curva

de calibración. La longitud de onda de adsorción máxima ( $\lambda_{\max}$ ) fue de 550 nm. Se consideró que la reacción se había completado cuando la solución de colorante se volvió completamente incolora y en esta etapa se detuvieron las mediciones. La eficiencia de degradación fotocatalítica de las soluciones de RhB se calculó mediante la siguiente ecuación:

$$R(\%) = \frac{A_0 - A}{A_0} \times 100$$

Donde  $A_0$  es la absorbencia de la solución de colorante RhB antes de la iluminación,  $A$  es la absorbencia de las soluciones RhB en suspensión después del tiempo  $t$ .

En el **artículo 8**, los experimentos se realizaron con agua desionizada para hacer las soluciones de colorante de la concentración deseada. La lámpara se utilizó selectivamente en el modo de salida de 254 nm (mediante el uso de filtros de corte adecuados) para estos estudios. Los estudios de decoloración se llevaron a cabo exponiendo 50 ml de solución de colorante en un vaso de precipitados mantenido a una distancia de 4 cm de una lámpara UV montada en un soporte. A intervalos de tiempo apropiados, se extrajeron 3 ml de la solución del vaso de precipitados y se analizaron en el espectrofotómetro.

Se preparó una solución madre de rodamina B de  $1 \times 10^{-3}$  M en 100 mL de agua desionizada en un matraz de 250 mL. Se hicieron las diluciones necesarias de esta solución madre con agua desionizada para obtener una serie de soluciones de colorante con concentraciones variables. Una alícuota de la solución diluida se mezcló con una cantidad determinada de  $H_2O_2$  y la mezcla se irradió con luz UV. Después de un determinado intervalo de tiempo, se controló instantáneamente la absorbencia de la solución en un espectrómetro. El valor de absorbencia obtenido en cada caso se representó gráficamente frente al tiempo para obtener el orden de la de decoloración aparente.

Los estudios de oxidación fotocatalítica se realizaron a  $25 \pm 2$  °C. Para estudiar el efecto del pH en la decoloración del tinte, se modificó el pH de la solución de colorante añadiendo cantidades crecientes de HCl diluido o de NaOH diluido. Para los experimentos en los que se examinaron los efectos de diferentes iones en la decoloración de la rodamina B, se añadió una concentración final de 0,5 mg/ml de diversas sales a la solución de colorante antes de añadir el  $H_2O_2$ . Ninguna de las sales utilizadas tuvo efecto alguno sobre el espectro del colorante en ausencia de luz UV. A continuación, se sometió la solución a la luz UV y se anotó el cambio en el valor de absorbencia para calcular la constante de velocidad de decoloración aparente.

En el **artículo 9**, el proceso Fenton para la degradación del colorante rodamina B se llevó a cabo en un reactor perfectamente agitado (reactor discontinuo) con una capacidad de 250 ml. El reactor se agitó con un agitador magnético y el pH de la solución se midió con un electrodo de pH. La temperatura se controlaba mediante una sonda de temperatura conectada al medidor de pH. Se realizaron experimentos para investigar los efectos de diversas condiciones de funcionamiento en el rendimiento del sistema de tratamiento.

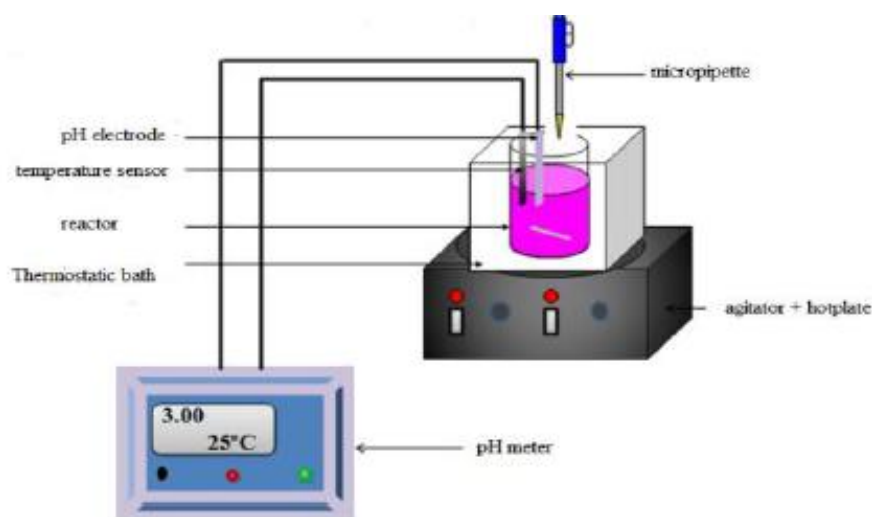


Figura 56. Equipo del proceso

Para la cinética de la oxidación se siguió tomando muestras a intervalos de tiempo regulares. La concentración residual del colorante en la solución en diferentes momentos de la toma de muestras se determinó mediante espectroscopia UV-Visible. La medición de la concentración de especies durante el tratamiento se realizó en celdas de cuarzo de 1 cm de recorrido óptico utilizando un espectrofotómetro UV-Visible.



### 5.3.2. Estudio cinético.

En el **artículo 7**, se realizó el estudio cinético que estuvo determinado por la concentración del catalizador y el sustrato. En general, la descomposición aumenta con la carga del catalizador debido a una mayor superficie del catalizador que está disponible para la adsorción y la degradación. Existe un valor óptimo, mientras que, por encima de una determinada concentración, la opacidad de la solución aumenta (debido al aumento de la dispersión de la luz de las partículas del catalizador) provocando una reducción de la penetración de la luz en la solución y la consiguiente disminución de la velocidad [58].

Los experimentos se realizaron variando la concentración del catalizador de 0.1 a 0.7 g/l. Se realizó una prueba de fotólisis inyectando la misma concentración de rodamina B en el reactor sin la presencia de fotocatalizadores, pero con la lámpara UV encendida. Se analizó el efecto de la concentración de fotocatalizador para optimizar la cantidad de TiO<sub>2</sub>. Los resultados mostraron que la eficiencia de la degradación fotocatalítica aumentaba al incrementar las cantidades hasta 0.3 g/l.

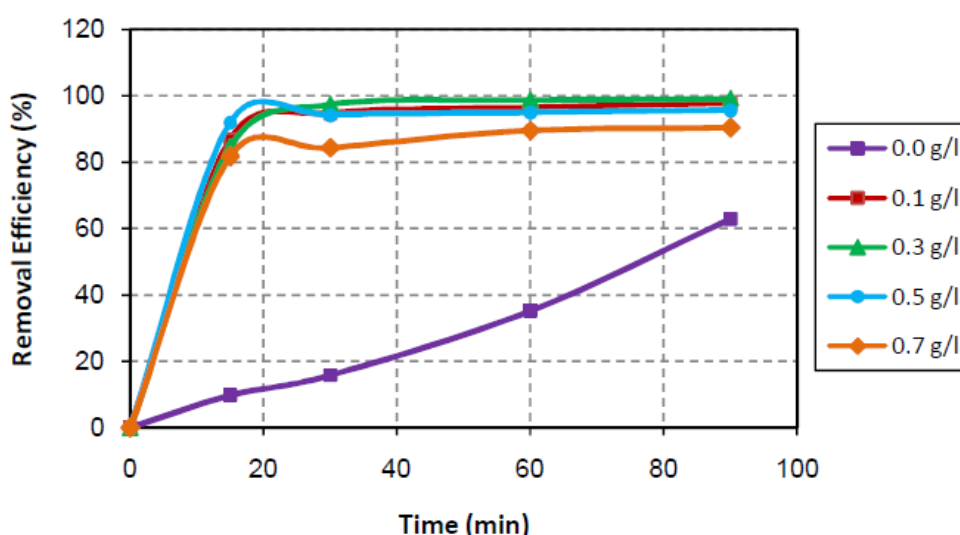


Figura 57. Efecto de la concentración de TiO<sub>2</sub> en la degradación de RhB; T= 25 °C pH<sub>0</sub>= 7, Bajo luz UV-C (λ = 254 nm, 6W)

La cinética de la reacción proporciona información sobre las constantes de reacción y los mecanismos por los que los reactivos se convierten en productos. Los resultados de los experimentos mostraron que la degradación fotocatalítica del RhB obedece a una cinética aparentemente de pseudo primer orden y la expresión de la constante de reacción viene dada por la siguiente ecuación:

$$-\frac{dC}{dt} = k_{obs}C$$

Donde  $k_{obs}$  es la constante de velocidad aparente y se ve afectada por la concentración de materia colorante. La integración de la anterior ecuación de  $C=C_0$  a  $C=C$  produce la siguiente ecuación:

$$-\ln\left(\frac{C}{C_0}\right) = k_{obs}t$$

Donde C es la concentración de RhB en el tiempo t, C<sub>0</sub> la concentración inicial de RhB y k<sub>obs</sub> la constante de velocidad de pseudo primer orden. La pendiente de los gráficos de ln (C/C<sub>0</sub>) frente a t dio los valores de k<sub>obs</sub>, como se indica en la siguiente tabla:

*Tabla 15 Efecto de la concentración de TiO<sub>2</sub> en la fotodegradación del RhB*

TiO <sub>2</sub> (g/l)	K <sub>obs</sub> (min <sup>-1</sup> )	R
0	0.010	0.967
0.1	0.035	0.865
0.3	0.050	0.905
0.5	0.026	0.722
0.7	0.021	0.797

En el **artículo 8**, se estudió la cinética de degradación del colorante rodamina B mediante la variación tanto de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> como del propio colorante. La velocidad de degradación se monitorizó midiendo la disminución del valor de absorción del pico a 543 nm en la región visible. Inicialmente, los experimentos se llevaron a cabo en ausencia y en presencia de luz UV o de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> solamente. Los resultados mostraron que la luz UV o el H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> solos no eran suficientes para la degradación de este colorante (datos no mostrados). El colorante comenzó a degradarse inmediatamente en presencia de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> y de la radiación UV. La cinética pertinente puede describirse como de pseudo primer orden con respecto a la concentración de colorante:

$$\ln(A_t) - \ln(A_0) = -kt$$

donde k es la constante de velocidad, t es el tiempo de irradiación y A<sub>0</sub> y A<sub>t</sub> son los valores de absorbancia inicial y final de la solución de colorante, respectivamente.

La siguiente tabla muestran las constantes de velocidad y el porcentaje de degradación del colorante rodamina B a diferentes concentraciones de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. El resultado mostró que el porcentaje de decoloración del colorante fue directamente proporcional a la concentración de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>.

Tabla 16. Efecto de la concentración del H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> en la cinética de degradación del RhB. (30 min) [RhB] = 10 μM

[H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ] mM	K*10 <sup>-2</sup> (min <sup>-1</sup> )	% decoloration
0.835	1.64	40.8
1.67	4.20	72.6
3.34	4.40	68.6
6.68	4.52	72.9

Sin embargo, a altas concentraciones de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> el aumento de la decoloración del colorante no fue lineal. Para los estudios de decoloración posteriores, la concentración de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> se mantuvo en un nivel óptimo de 1.67 mM. La cinética también se estudió en el apartado del estudio de la concentración inicial del colorante.

En el **artículo 9**, los autores no especificaron el modelo cinético seguido en el estudio.

### 5.3.3. Estudio pH.

En el **artículo 7**, se estudió la influencia del pH ya que este tiene un papel importante en la degradación fotocatalítica de la RB. El pH de la reacción tiene un efecto significativo en las propiedades superficiales del catalizador de UV/TiO<sub>2</sub>, que incluyen la carga superficial de las partículas, el grado de agregación de las partículas del catalizador y la posición del borde de banda del TiO<sub>2</sub>.

El efecto del pH en la degradación fotocatalítica del RB se estudió en el rango de pH de 3 a 9 utilizando una concentración inicial de 10 ppm y un valor óptimo de carga de catalizador (0.3 g/l). El valor del pH se ajustó añadiendo soluciones diluidas de NaOH o HCl.

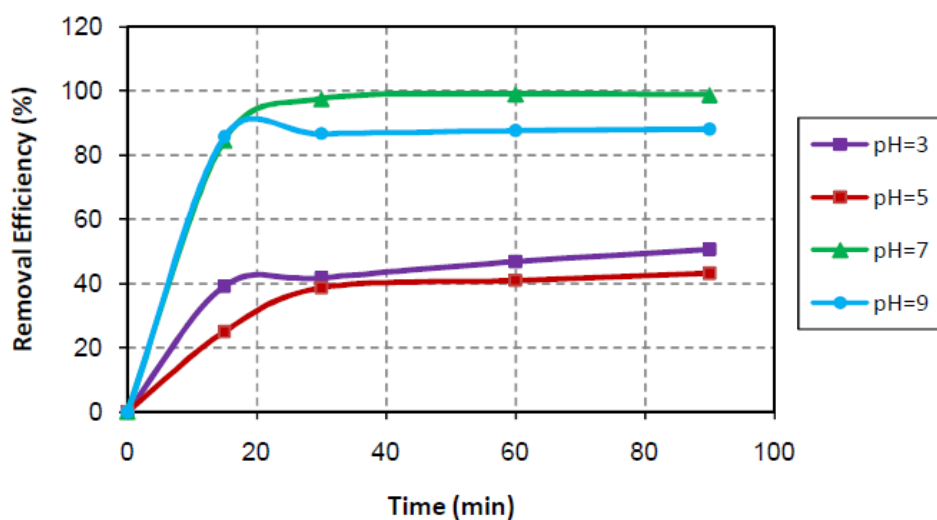


Figura 58. Efecto del pH en la degradación fotocatalítica del RB; T= 25 °C, UV ( $\lambda=254$  nm, 6W)

En la figura se muestra el efecto del pH sobre la velocidad de reacción del RB. Como puede verse, la máxima degradación de RB se produce a pH=7. Sin embargo, tras 90 minutos de tratamiento a pH 7 y 9 el porcentaje de eliminación alcanza el 98.71% y el 88.09% respectivamente.

Como resultado, se seleccionó el pH 7 como el valor de pH operativo óptimo en el presente estudio. Las constantes de velocidad de reacción de pseudo primer orden obtenidas para la degradación fotocatalítica de RB en un tiempo de irradiación de 90 minutos a diferentes valores de pH se presentan en la siguiente tabla:

Tabla 17 Efecto del pH en la fotodegradación del RB a diferentes tiempos de irradiación

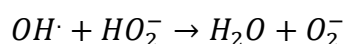
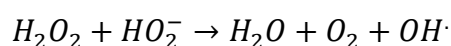
pH	$K_{\text{obs}}(\text{min}^{-1})$	R
3	0.0062	0.808
5	0.0055	0.843
7	0.050	0.905
9	0.0075	0.831

En el **artículo 8**, se estudió el efecto del valor del pH añadiendo cantidades crecientes de HCl o NaOH concentrado a la solución de colorante en presencia de UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Sorprendentemente, el porcentaje de decoloración resultó ser menor en los medios alcalinos que en los ácidos, como se muestra en la Tabla

Tabla 18 Efecto del pH en la decoloración de la RhB, [RhB] = 10 μM, [H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>] = 1.67 mM

pH	$K^*10^{-2} (\text{min}^{-1})$	% decoloration
1	2.14	47
7	4.05	73
9	0.79	21

La degradación fotolítica del colorante parecía ser la mejor a pH neutro, y la más baja en medios básicos. Esto puede explicarse sobre la base de que en el medio alcalino también se forma la especie oxidante anión hidroperoxilo (HO<sub>2</sub><sup>-</sup>). Este anión HO<sub>2</sub><sup>-</sup> puede reaccionar tanto con el radical -OH como con las moléculas de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, disminuyendo así el porcentaje de eliminación.



El efecto del pH en este estudio sugirió que tanto la decoloración como las constantes de velocidad aparentes fueron menores a valores de pH inferiores y superiores a 7.

En el **artículo 9**, los autores no estudiaron la influencia del pH en la degradación del colorante rodamina B mediante el proceso Fenton. Pero los experimentos realizados en este estudio se determinaron a un pH con valor igual a 3, es decir, en medio ácido.

### 5.3.4. Estudio concentración inicial del colorante.

El estudio de la concentración inicial del colorante rodamina B en el **artículo 7**, consistió en comprobar el efecto de la concentración inicial de RB en el porcentaje de degradación de RB durante el tiempo de reacción. La aplicación exitosa del sistema de oxidación fotocatalítica requiere la investigación de la dependencia del porcentaje de degradación fotocatalítica de la concentración del sustrato ( $C_0$ ). A continuación, se puede ver la influencia de la concentración inicial en la siguiente tabla:

Tabla 19 Efecto de la concentración inicial del RB en la fotodegradación

Initial conc. (ppm)	$K_{obs}(\text{min}^{-1})$	R
5	0.049	0.905
10	0.051	0.918
20	0.040	0.954

La degradación fotocatalítica a diferentes concentraciones de RB en función del tiempo de irradiación se muestra en la siguiente figura, donde se puede ver que a concentración de RB de 10 ppm se alcanza mayor degradación en menos tiempo de irradiación:

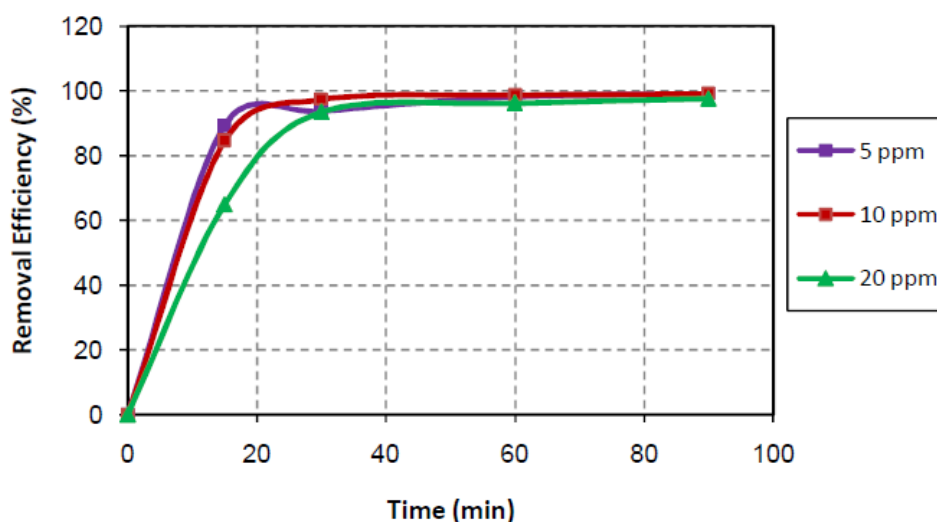


Figura 59. Efecto de la concentración del RB en la degradación fotocatalítica;  $T = 25\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $\text{pH} = 7$ , UV ( $\lambda = 254\text{ nm}$ ,  $6\text{ W}$ )

En el **artículo 8**, los autores estudiaron la concentración inicial del colorante rodamina B mediante el proceso UV/ $\text{H}_2\text{O}_2$ , para corroborar la cinética de pseudo primer orden.

Para el estudio de la concentración inicial del RhB, se prepararon soluciones de colorante de varias concentraciones en presencia de 1.67 mM de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> en medio acuoso y se sometieron a la luz UV. La variación de la concentración de rodamina B en la cinética de degradación de pseudo primer orden del colorante se puede observar en la siguiente tabla y figura.

Tabla 20 Efecto de la concentración de RhB en la cinética de degradación del colorante (30 min). [H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>] = 1.67 mM

[RhB], μM	$K \cdot 10^{-2}$ (min <sup>-1</sup> )	% decoloration
2.5	10.3	96
5	4.1	69
10	4.8	77
20	2.2	50

F.H. AlHamedi et al. / Desalination 239 (2009) 159–166

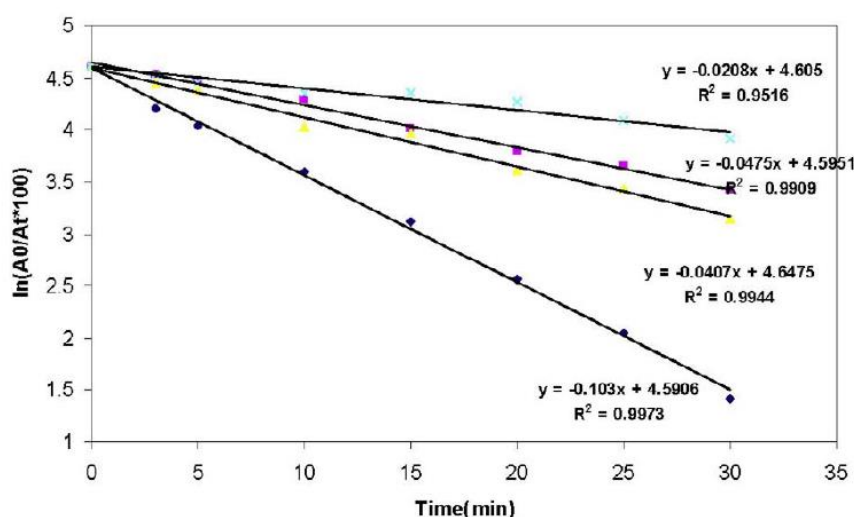


Figura 60. Efecto de la concentración del colorante rodamina B en la cinética de degradación del RhB. [H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>] = 1.67 mM; [RB] = 2,5-5-10-20 μM

La velocidad de decoloración de la rodamina B parece ser inversamente proporcional a la concentración de colorante. La decoloración de la solución del colorante se debe a la reacción de los radicales hidroxilos generados por el peróxido de hidrógeno en la solución al ser irradiada por la luz UV. Este estudio determinó que a menor concentración inicial de RhB había mayor porcentaje de degradación en la solución.

El estudio de la concentración inicial de RhB, en el **artículo 9**, para ver la eficacia del proceso Fenton en la degradación del colorante, consistió en preparar soluciones de RhB a diferentes concentraciones (0.5 - 15 mg / L) a pH 3 en presencia de [Fe<sup>2+</sup>] = 0.1 mM, [H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>] = 0.1 mM. Los resultados obtenidos se ilustran en la figura:

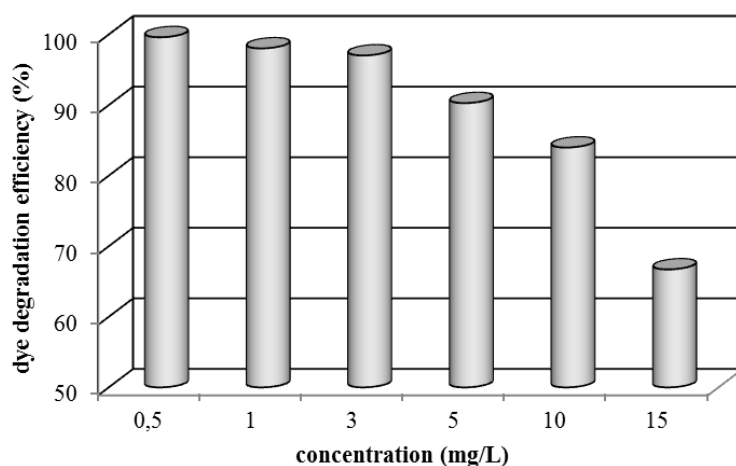


Figura 61. Efecto de la concentración inicial de RhB en la eficacia del proceso Fenton en la degradación del colorante

La eficacia de la degradación disminuye a medida que aumenta la concentración inicial de RhB. Para una concentración inicial de 0.5 mg / L, se consigue la eliminación completa del colorante tras 20 minutos de tratamiento, mientras que se alcanzan eficiencias de eliminación de 98.03, 97.03, 90.28, 83.96 y 66.71% para concentraciones de RhB de 1, 3, 5, 10 y 15 mg / L, respectivamente. El radical hidroxilo es el principal elemento responsable de la degradación del colorante, su concentración se mantiene constante mientras la del colorante aumenta. El aumento de la concentración de colorante aumenta el número de moléculas a degradar para el mismo número de radicales hidroxilo, lo que implica una disminución de la degradación.



### **5.3.5. Resumen comparativo de los POAs seleccionados para la eliminación del colorante rodamina B.**

El estudio de la degradación de la rodamina B utilizando  $\text{TiO}_2$  como fotocatalizador bajo radiación de luz UV fue eficiente. Se observó que la concentración inicial de RB, el pH y la carga del catalizador afectan significativamente al proceso de fotoactivación. Además, este estudio cumplió con el modelo cinético de pseudo primer orden. Para la configuración utilizada, se determinaron los rangos óptimos de concentración de RB (10 mg/l), pH (7) y carga de catalizador (0,3 g/l), mostrando una degradación del 98.71 %.

La degradación de la rodamina B mediante  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$  demostró ser un sistema eficiente para la oxidación fotolítica del colorante. La decoloración de la solución de colorante dependió de la cantidad de  $\text{H}_2\text{O}_2$  y siguió una cinética de pseudo primer orden. Las condiciones óptimas fueron a  $[\text{H}_2\text{O}_2] = 1.67 \text{ mM}$ ,  $[\text{RB}] = 2.5 \text{ }\mu\text{M}$  y un pH = 7, consiguiendo una eficiencia de degradación del 96% a los 30 min.

La reacción Fenton fue muy eficaz para la degradación del colorante rodamina B de las soluciones acuosas. Los resultados obtenidos permitieron demostrar que la velocidad de degradación del RhB depende de la concentración inicial del colorante, el pH, la temperatura de la solución y la concentración de  $\text{FeSO}_4$  y  $\text{H}_2\text{O}_2$ . Las condiciones óptimas de  $[\text{H}_2\text{O}_2] = 0.1 \text{ mM}$ ,  $[\text{FeSO}_4] = 0.1 \text{ mM}$ , pH= 3 y  $[\text{RhB}] = 0.5 \text{ mg/l}$  logrando una eficiencia de degradación del 100% en 20 minutos.

Tabla 21 Resultados degradación colorante rodamina B (RhB)

<b>Procesos de Oxidación Avanzada</b>			
	<b>Fotocatálisis heterogénea usando UV/TiO<sub>2</sub></b>	<b>Proceso UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub></b>	<b>Proceso Fenton</b>
<b>Condiciones experimentales</b>	V = 250 ml λ = 550 nm [TiO <sub>2</sub> ] = 0,1 - 0,7 g/l T = 25 °C	V = 50 ml λ = 543 nm [H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ] = 0,835 - 6,68 mM T = 25 °C	V = 250 ml λ = 554 nm [H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ] = 0,1 - 1 mM [Fe <sup>2+</sup> ] = 0,1 - 2 mM T = 25 - 50 °C
<b>Modelo cinético</b>	Pseudo primer orden	Pseudo primer orden	-
<b>pH</b>	3 - 9	1 - 9	3
<b>Concentración inicial del colorante</b>	5 - 20 mg/l	2,5 - 20 μM	0,5 - 15 mg/l
<b>Eficiencia degradación</b>	98,7%	96,0%	100,0%

V: Volumen solución, λ: Longitud de onda de absorbancia máxima del colorante, [TiO<sub>2</sub>]: Concentración catalizador TiO<sub>2</sub>, T: Temperatura, [H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>]: Concentración de peróxido de hidrógeno, [FeSO<sub>4</sub>]: Concentración del sulfato de hierro.

## 5.4. Eliminación del colorante rojo Congo.

Los artículos seleccionados para comparar los diferentes POAs para la eliminación del colorante rojo Congo (CR) se muestran en la siguiente tabla:

Artículos	Autores	Referencia bibliográfica
<b>Nº 10 Fotocatálisis heterogénea usando UV/TiO<sub>2</sub></b>	Wan Faranhiyah W. K., Muhammad Nasri A. R. et al	[61]
<b>Nº 11 Proceso UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub></b>	Djebbar Kamel, Aliouche Sihem et al	[63]
<b>Nº 12 Proceso Fenton</b>	Ninna Sakina A. and Nor Syaidatul S. M. R	[64]

### 5.4.1. Metodología.

En el **artículo 10**, los autores estudiaron la degradación del colorante rojo Congo mediante la fotocatalisis heterogénea con UV/TiO<sub>2</sub>. Prepararon la solución madre del colorante en agua desionizada. Antes de iniciar el experimento, se prepararon varias concentraciones de CR a partir de una solución madre de 1000 ppm de CR. El estándar de la muestra de CR de 1 ppm a 5 ppm se analizó bajo el espectrómetro UV-Vis con una longitud de onda de 497 nm. A partir del resultado de la estandarización, se eligió 5 ppm de CR en el experimento de degradación con UV/TiO<sub>2</sub>.

Para este experimento, se transfirieron unos 100 mL de la solución de CR a un vaso de precipitados de 250 mL. A continuación, se analizó la muestra utilizando luz UV y condiciones de oscuridad. El tiempo de irradiación fue de 2 horas y se registró en un determinado intervalo de tiempo dentro de las 2 horas, a 30, 60, 90 y 120 minutos. La muestra se filtró con papel de filtro antes de analizarla para evitar que hubiera polvo de TiO<sub>2</sub> dentro del crisol cuando se analizara bajo el espectrómetro UV. La muestra se analizó bajo el espectrofotómetro UV con una longitud de onda de 497 nm. El porcentaje de disminución del color con el tiempo fue monitoreado continuamente.

En el **artículo 11**, se estudió la degradación del colorante CR mediante el proceso UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> donde se prepararon soluciones del colorante en agua destilada disolviendo la cantidad adecuada de este compuesto. La concentración del sustrato oscilaba entre 10 y 50 ppm. Las diluciones de las soluciones se

hicieron según los experimentos requeridos. El pH se ajustó mediante NaOH diluido o H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, para alcanzar los valores deseados. Todos los reactivos utilizados en este trabajo eran de grado analítico y se utilizaron sin mayor purificación. El reactor se alimentó con 100 ml de solución de colorante y se iluminó a 254 nm. Se tomaron muestras a diferentes tiempos de irradiación para su análisis.

Las soluciones acuosas se irradiaron en un reactor cilíndrico de cuarzo (100 cm de longitud y 2 cm de diámetro), situado en uno de los ejes principales del conjunto y equipado con tres lámparas externas simétricas de mercurio de baja presión que emiten principalmente a 254 nm. El reactor estaba rodeado simétricamente por estas lámparas. La temperatura del reactor se mantuvo entre 188 °C y 208 °C mediante el uso de un flujo de aire proporcionado por un ventilador. Todo el sistema está colocado en un recinto cilíndrico como se muestra en la siguiente figura:

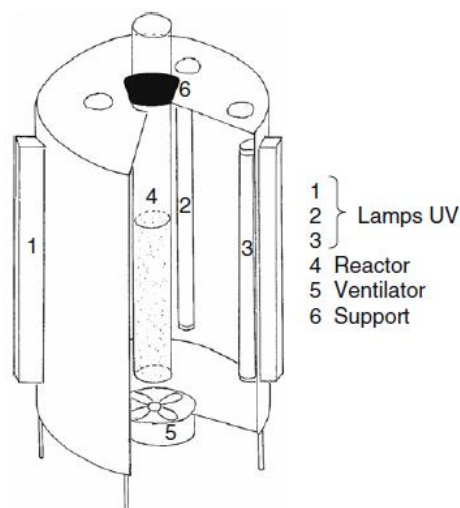


Figura 62. Equipo del proceso

Los estudios cinéticos se controlaron midiendo la absorción de todas las concentraciones de residuos, en las longitudes de onda máximas, que fueron de 498 nm para el rojo Congo.

En el **artículo 12**, se estudió la degradación del colorante rojo Congo mediante el proceso Fenton, que consistió en preparar soluciones madre de rojo Congo (CR) de 100 ppm. Las soluciones estándar de CR de 1 a 5 ppm se prepararon disolviendo las soluciones madre en agua destilada. La concentración de colorante se dedujo de las curvas de calibración producidas a la longitud de onda correspondiente a la absorbencia máxima (500 nm) y se analizó con un espectrofotómetro UV-Vis.

Para el proceso Fenton se utilizó la mezcla de reacción de 100ml de solución de colorante de 5 ppm con solución de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (0,2 M) y solución de iones Fe<sup>2+</sup> a diferentes concentraciones (0.01, 0.013, 0.02, 0.04 y 0.05 M) añadiéndose estas

últimas rápidamente a la solución de colorante para crear  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$  con relaciones molares de 1:4, 1:5, 1:10, 1:15 y 1:20.

En la reacción se utilizó continuamente un agitador magnético con una velocidad de agitación de 400 rpm para la dispersión homogénea del catalizador en toda la solución. Todas las muestras recogidas se filtraron utilizando un filtro de membrana de  $0,45 \mu\text{m}$  y el filtrado se sometió a análisis.

Todos los experimentos realizados en esta sección se analizaron bajo luz UV y se llevaron a cabo en condiciones de oscuridad para evitar la interferencia de la luz externa. Todas las muestras recogidas se tomaron a intervalos de tiempo de 15, 30, 45, 60, 75 y 90 minutos. Se registraron las concentraciones a distintos intervalos de tiempo para determinar la degradación del colorante. El porcentaje de degradación se calculó mediante la siguiente ecuación:

$$\% \text{ degradación} = \frac{C_0 - C_t}{C_0} \times 100$$

Donde,

$C_0$  = concentración inicial a  $t = 0$  minuto

$C_t$  = concentración final al tiempo de reacción,  $t$  minuto

### 5.4.2. Estudio cinético.

En el artículo 11 se estudió la cinética de la degradación del colorante CR mediante el proceso fotoquímico con UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. La cinética se determinó a partir de las diferentes concentraciones de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (que van de 10<sup>-3</sup> a 10<sup>-1</sup> M) en el proceso de decoloración del colorante a una concentración inicial de 50 ppm. El proceso de fotooxidación del colorante se representó mediante un gráfico de la concentración de sustrato frente al tiempo de irradiación, que se muestra en la siguiente figura:

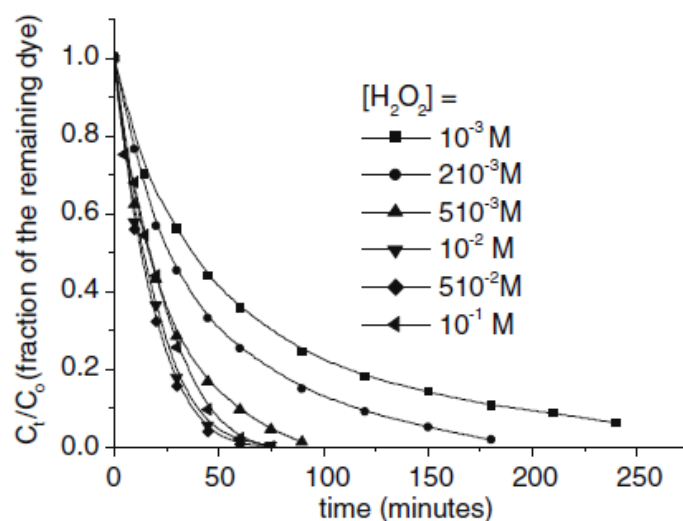


Figura 63. Influencia de la concentración de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> en el proceso de degradación del CR (50 ppm)

Se pudo observar que todas las curvas representadas en la Fig.63 tenían una forma pseudo exponencial, lo que sugirió una ley cinética de pseudo primer orden.

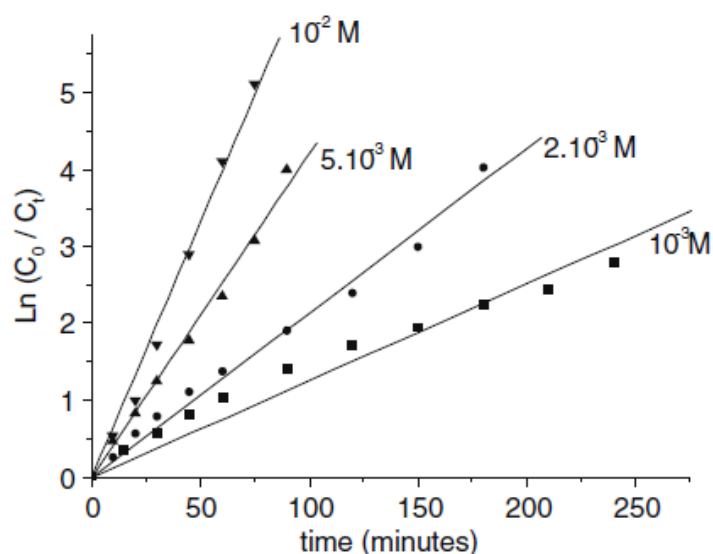


Figura 64. Estudio de la cinética de degradación del CR (50 ppm) por H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (254 nm)

De este modo, se pudieron deducir fácilmente los parámetros como  $t_{50\%}$ ,  $t_{90\%}$ ,  $t_{100\%}$  (tiempos que representan el 50%, 90% y 100% del proceso de decoloración) y también la velocidad de reacción inicial de decoloración, que permitió, situar el grado de eficiencia de este proceso.

Tabla 22 Efecto de las concentraciones de  $H_2O_2$  en el proceso de degradación del CR.

$[H_2O_2]_0 M$	$t_{50\%}$ (min)	$t_{90\%}$ (min)	$t_{100\%}$ (min)	$(v_0)$ (mg $L^{-1}min^{-1}$ )
$10^{-3}$	37.52	184.64	>250	0.955
$2 \times 10^{-3}$	26.66	113.55	180	1.145
$5 \times 10^{-3}$	16.73	59.24	90	1.594
$10^{-2}$	$\approx 13.30$	45.42	75	1.724
$5 \times 10^{-2}$	$\approx 13.3$	39.50	<75	1.872
$10^{-1}$	12.82	37.52	75	2.039

Además, pudieron afirmar que, el aumento de la concentración en peróxido de hidrógeno conduce a una mejora de estos parámetros. En efecto la velocidad inicial del proceso de degradación, para  $10^{-1} M$  en  $H_2O_2$  es aproximadamente 2.12 veces mayor que la obtenida para  $10^{-3} M$  en  $H_2O_2$ . Sin embargo, podría mencionarse que se ha producido una ligera disminución del porcentaje de degradación para la mayor cantidad de peróxido de hidrógeno. Esto podría atribuirse a que el  $H_2O_2$  se convierte en un eliminador de radicales  $-OH$ .

Para mantener el beneficio del peróxido de hidrógeno añadido sería necesario seleccionar su concentración según el tipo y la concentración del contaminante. Teniendo en cuenta la linealidad que se desprende de la totalidad de los gráficos  $\ln(C_0/C_t)$  frente al tiempo y que se representa en la figura:

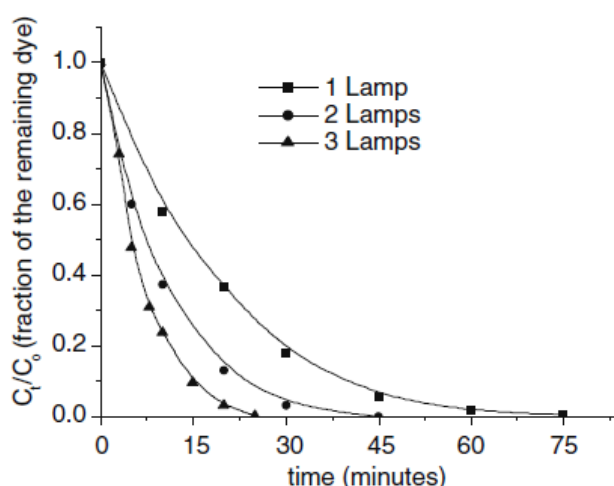


Figura 65. Influencia de la intensidad de las lámparas UV en el proceso de degradación del CR (50 ppm)

Se observa que el proceso de degradación sigue una ley cinética de pseudo primer orden, caracterizada con constantes de velocidad aparente, que varían con la concentración de  $H_2O_2$ , esto se muestra en la siguiente tabla:

Tabla 23 Constantes de velocidad aparente para el proceso de degradación del CR por H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV (254 nm)

[H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ] <sub>0</sub> (M)	Apparent rate constant (min <sup>-1</sup> )	Correlation coefficient <i>R</i>
10 <sup>-3</sup>	0.01256	0.99033
2 x 10 <sup>-3</sup>	0.02134	0.99521
5 x 10 <sup>-3</sup>	0.042	0.99640
10 <sup>-2</sup>	0.06626	0.99703

Éstas constantes de velocidad aumentan a medida que aumenta la concentración de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> debido a una participación más eficiente de los radicales OH<sup>-</sup> en este proceso.

Para los **artículos** seleccionados **10** y **12**, los autores no estudiaron la cinética en la degradación del colorante rojo Congo. Por lo tanto, no hay datos sobre el orden de reacción de la cinética para estos dos métodos de degradación (fotocatalítica heterogénea con TiO<sub>2</sub> y Fenton).



### 5.4.3. Estudio pH.

En el **artículo 10**, se estudió la influencia del pH en la degradación del CR mediante fotocatalisis con  $\text{TiO}_2$ . El porcentaje de eficiencia de degradación del pH para el  $\text{TiO}_2$  se muestra en la siguiente figura:

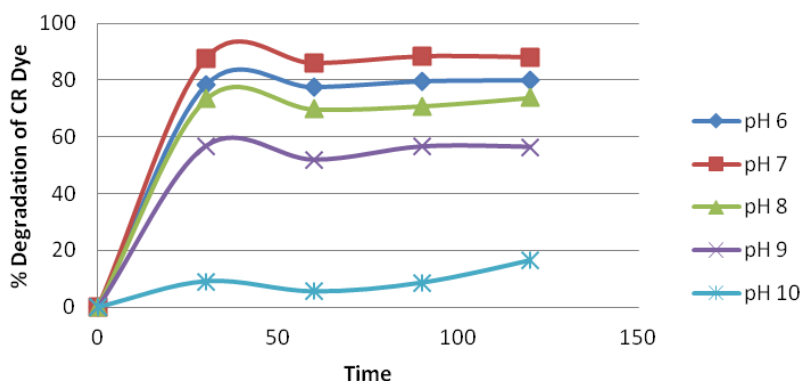


Figura 66 Efecto de la variación de pH en la fotocatalisis con  $\text{TiO}_2/\text{UV}$

El resultado muestra que hay un aumento del porcentaje de decoloración del colorante desde el pH 6 hasta el pH 7, pero tiene una reacción adversa en la decoloración después del pH 7 a medida que el pH aumenta. Se sabe que al aumentar el valor del pH aumenta activamente el número de iones  $\text{OH}^-$ . Además, el ion  $\text{OH}^-$  generó más radicales  $-\text{OH}$  para reaccionar con la molécula de colorante. Se muestra que el pH 7 tiene un alto valor porcentual del proceso de degradación que es del 88.04%, y el más bajo es en el pH 10 donde el valor es del 16.32%. Se sabe que, el aumento de la eficiencia de degradación a través del pH es cuando el colorante orgánico contiene el grupo sulfonato cargado negativamente en la estructura, la solución ácida favorece la adsorción del colorante en la superficie de  $\text{TiO}_2$ , donde es una explicación a la baja decoloración a  $\text{pH} > 8$  que se obtuvo.

En el **artículo 11**, el estudio de la influencia del pH estuvo determinado por el espectro de absorción del colorante rojo Congo.

El espectro de absorción del rojo Congo ( $5 \times 10^{-5}$  M y  $\text{pH} = 6.6$ ) en medio acuoso, presenta tres bandas donde la más intensa se localiza a 498 nm. El pH afecta al espectro UV-visible principalmente en medio ácido ( $\text{pH} = 2.5$ ) donde se observa un desplazamiento de la banda más intensa a una longitud de onda más alta de 565 nm como se muestra en la siguiente figura:

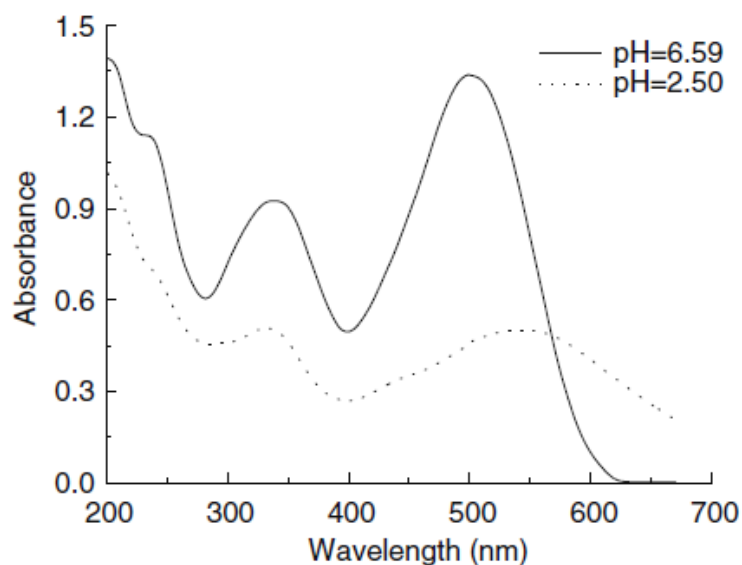


Figura 67. Espectro del CR ( $5 \times 10^{-5} M$ ) a pH = 6.59 y pH = 2.5

A 254 nm, que es la longitud de onda emitida por la lámpara utilizada, el coeficiente de absorción molar del rojo Congo es igual a  $14.286 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ . Sobre la base de estos resultados, todos los experimentos se llevaron a cabo al valor de pH natural (6.59) del colorante, ya que no notaron ningún cambio en su espectro y, por tanto, en su estructura.

En el **artículo 12**, se estudió el efecto del pH en la degradación del colorante rojo Congo mediante el proceso Fenton en tres condiciones de pH ácido (pH 3), neutro (pH 7) y alcalino (pH 10) a 90 min. Los resultados se muestran en la figura:

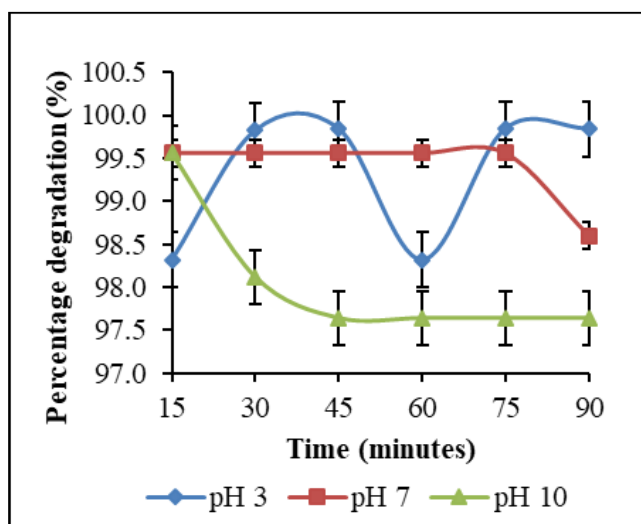


Figura 68. Efecto del pH en la degradación del colorante CR mediante el proceso Fenton.

A partir de la figura se puede confirmar que la reacción de Fenton en pH ácido es más eficaz y mejor en comparación con el pH neutro y alcalino después de

30 min para el ion metálico  $\text{Fe}^{2+}$  [67]. Esto se debe a la formación de complejos de hidróxido ferroso o férrico, lo que conduce a la desactivación del catalizador ferroso y a la generación de una pequeña cantidad de radicales hidroxilo [68].

#### 5.4.4. Estudio concentración inicial del colorante.

En el **artículo 10**, los autores estudiaron la influencia de la concentración inicial del colorante CR en la degradación con UV/TiO<sub>2</sub>. El porcentaje de eficiencia de la degradación de CR a diferentes concentraciones iniciales del colorante mediante el proceso fotocatalítico heterogéneo con TiO<sub>2</sub> se muestra en la siguiente figura:

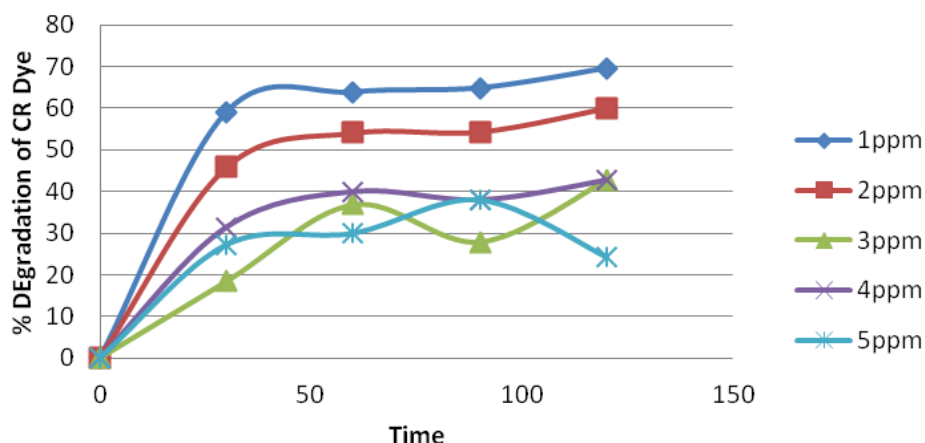


Figura 69. Efecto de diferentes concentraciones del colorante CR

De los resultados obtenidos se observó que el porcentaje de degradación del colorante disminuía con el aumento de la concentración del colorante CR. El resultado se obtuvo de este experimento con la cantidad constante de TiO<sub>2</sub> para cada muestra, también el tiempo de irradiación fue el mismo. El mayor porcentaje de degradación en el proceso de TiO<sub>2</sub> es en la concentración de 1 ppm, que tiene un 69.58% y el menor fue en la concentración de 5 ppm 24.19%.

La cantidad de colorante adsorbido en las superficies catalíticas aumentó cuando la concentración inicial de colorante se incrementó. Esta situación reduce la adsorción de luz del catalizador y disminuye la actividad. También se afirma que el aumento de la concentración de colorante disminuye la transparencia de la solución. Por lo tanto, la longitud del camino del fotón que entra en la solución de colorante también disminuye [62]. Cuanto mayor sea la concentración de colorante, mayor será el colorante no absorbido en la solución, por lo que la penetración de la luz dentro de la solución en la superficie de TiO<sub>2</sub> será menor.

En el **artículo 11**, el estudio de la concentración inicial del colorante rojo Congo mediante el proceso de UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, se determinó con diferentes concentraciones iniciales, pero solo durante la fotólisis directa del colorante con UV a 254 nm, es decir, sin H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Esto puede observar en la siguiente figura:

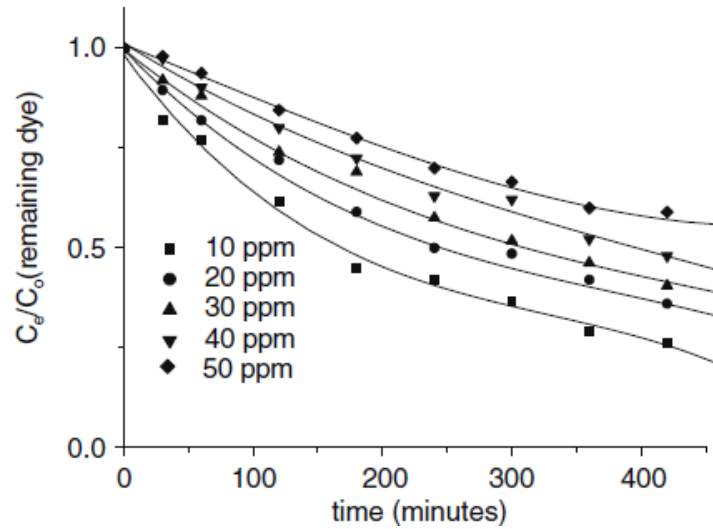


Figura 70. Influencia de la concentración inicial en el proceso de degradación del CR por la fotólisis UV

Para el conjunto de experimentos, se observa que el proceso de decoloración disminuye a medida que aumenta la concentración inicial. Este hecho podría estar relacionado con una menor disponibilidad de fotones emitidos por la fuente a medida que la solución se colorea más. El proceso de decoloración siguió una ley cinética de pseudo primer orden aparente:

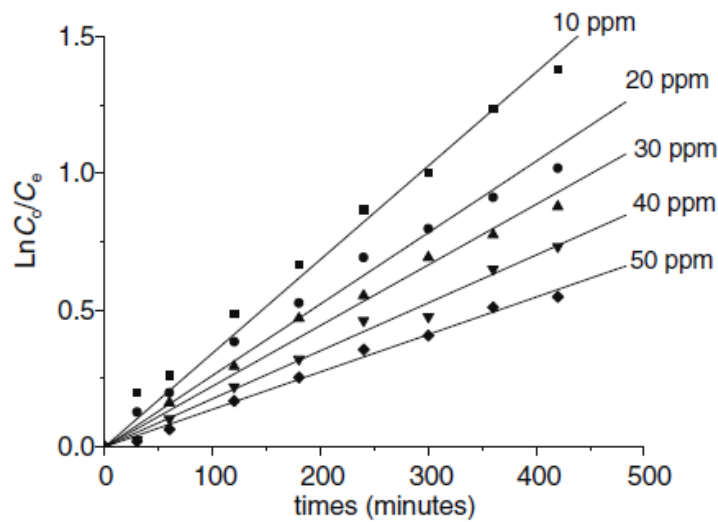


Figura 71. Linealización de la decoloración del rojo Congo ( $\ln C_0/C_t$  vs. tiempo) para varias concentraciones iniciales, durante fotólisis UV

Se observa que las constantes de velocidad disminuyen a medida que aumenta la concentración del colorante como muestra la siguiente tabla:

Tabla 24 Constantes de velocidad aparente de pseudo primer orden en la fotólisis del CR

Initial concentration (ppm)	Apparent rate constant (min <sup>-1</sup> )	Correlation coefficient <i>R</i>
10	0.00343	0.97832
20	0.00261	0.98847
30	0.0022	0.99235
40	0.00176	0.99905
50	0.00137	0.99283

En el **artículo 12**, el estudio de la concentración inicial del colorante CR mediante el proceso Fenton se realizó primeramente bajo luz UV y en condiciones de oscuridad para evitar interferencias de luz externa. Los experimentos se prepararon con distintas concentraciones del colorante sin la presencia de catalizador con el fin de encontrar una concentración adecuada de colorante rojo Congo para futuros estudios.

Se seleccionó el pH 3 como la condición de pH adecuada debido a la región de acidez del rango óptimo para el proceso Fenton [65]. Como se observa en la Figura, el colorante puede ser degradado sin catalizador en el rango de 60%-77% [66].

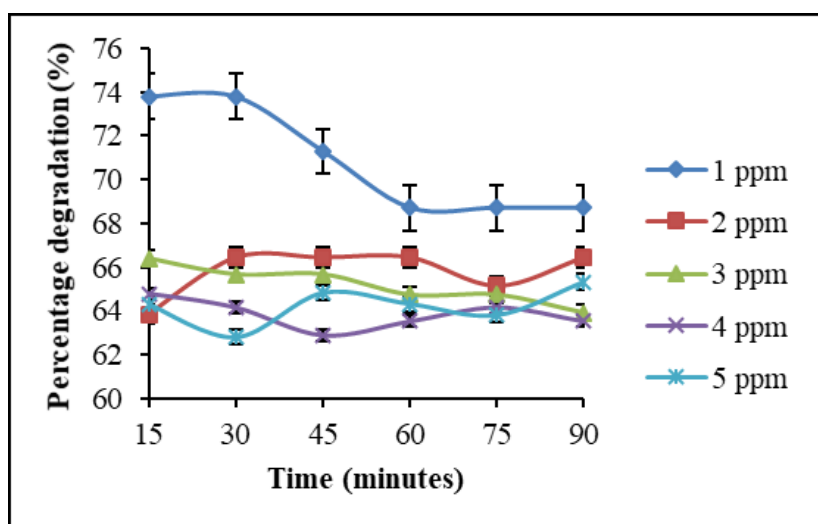


Figura 72. Porcentaje de degradación del colorante rojo Congo frente al tiempo

Por lo tanto, se eligió la concentración de 5 ppm para la degradación con el proceso Fenton debido al menor porcentaje de degradación mostrado en esta concentración en comparación con otras concentraciones.

#### **5.4.5. Resumen comparativo de los POAs seleccionados para la eliminación del colorante rojo Congo.**

El estudio de la degradación del colorante rojo Congo mediante la fotocatalisis heterogénea con UV/TiO<sub>2</sub> mostró una buena eficacia. El proceso estuvo influenciado por el pH, la concentración de TiO<sub>2</sub> y la concentración inicial del colorante. El mayor porcentaje de eliminación del colorante CR se produjo con una dosis de 0,4 g de TiO<sub>2</sub> y con un pH de 7 en este proceso heterogéneo, siendo de 88,04%.

La degradación mediante el proceso UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, ha demostrado que ha sido eficiente en el curso de la decoloración del colorante. Se puede concluir que la influencia de varias concentraciones de peróxido de hidrógeno en la fotodegradación del rojo Congo por una radiación UV fue positiva. Con condiciones de [H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>] = 5 x 10<sup>-2</sup> M, [CR] = 50 ppm y pH = 6.59, se consiguió una degradación del 100% en un tiempo de < 75 min. Este estudio siguió el modelo cinético de pseudo primer orden para la degradación del colorante rojo Congo.

El proceso Fenton para la degradación del colorante, mostró una gran eficacia utilizando el ion metálico Fe<sup>2+</sup> en las condiciones óptimas de pH= 3, [H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>] = 0.2 M, [CR] = 5 ppm y [Fe<sup>2+</sup>] = 0.02 M a los 15 minutos, con una degradación del 99.92%, es decir, con una relación de [H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>]/ [Fe<sup>2+</sup>] igual a 1:10 se consiguió mayor degradación.

Tabla 25 Resultados degradación colorante rojo Congo

<b>Procesos de Oxidación Avanzada</b>			
	<b>Fotocatálisis heterogénea usando UV/TiO<sub>2</sub></b>	<b>Proceso UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub></b>	<b>Proceso Fenton</b>
<b>Condiciones experimentales</b>	V = 100 ml λ = 497 nm [TiO <sub>2</sub> ] = 0,1 - 0,4 g/l	V = 100 ml λ = 498 nm [H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ] = 10 <sup>-3</sup> - 10 <sup>-1</sup> M T = 188 - 208 °C	V = 100 ml λ = 500 nm [H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ] = 0,02 - 0,2 M [H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ]/[Fe <sup>2+</sup> ] = 1:20, 1:15, 1:10, 1:5, 1:4
<b>Modelo cinético</b>	-	Pseudo primer orden	-
<b>pH</b>	6 - 10	2,5 - 6,59	3 - 7 - 10
<b>Concentración inicial del colorante</b>	1 - 5 ppm	10 - 50 ppm	1 - 5 ppm
<b>Eficiencia degradación</b>	88,0%	100,0%	99,9%
<p>V: Volumen solución, λ: Longitud de onda de absorbancia máxima del colorante, [TiO<sub>2</sub>]: Concentración catalizador TiO<sub>2</sub>, T: Temperatura, [H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>]: Concentración de peróxido de hidrógeno, [FeSO<sub>4</sub>]: Concentración del sulfato de hierro.</p>			



## 5.5. Eliminación del colorante amaranto.

Los artículos seleccionados para comparar los diferentes POAs para la eliminación del colorante amaranto (AR) se muestran en la siguiente tabla:

Artículos	Autores	Referencia bibliográfica
Nº 13 Fotocatálisis heterogénea usando UV/TiO <sub>2</sub>	Vinod K. Gupta, Rajeev Jain and al	[69]
Nº 14 Proceso UV/H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	N. Daneshvar, M. Rabbani and al	[72]
Nº 15 Proceso Fenton	Simona Klis, Maciej Thomas et al.	[73]

### 5.5.1. Metodología.

La metodología seguida por los autores del **artículo 13** fue preparar soluciones acuosas de las concentraciones deseadas a partir de la solución principal. Se utilizó agua doblemente destilada para las diluciones necesarias. Los estudios de degradación fotocatalítica se realizaron en un reactor fotocatalítico. La irradiación se llevó a cabo utilizando una lámpara UV de 6W colocada dentro del pozo del reactor de vidrio de cuarzo de 150 mL de capacidad. El reactor se cubrió con una caja de madera de color negro para evitar la fuga de radiación UV. La lámpara emite a una longitud de onda de 254 nm.

Las mediciones del pH se realizaron con un medidor digital que fue previamente estandarizado con soluciones tampón de pH conocido en medio ácido y alcalino. Se preparó una solución madre 0,01 M de amaranto en 100 mL de agua bidestilada. Todos los productos químicos eran de grado analítico y se utilizaron sin mayor purificación. En 100 mL de solución de colorante de concentración deseada, se añadieron diferentes dosis de catalizador y se irradiaron con lámpara UV para proporcionar energía para excitar la carga de TiO<sub>2</sub>. Para asegurar una mezcla eficiente del catalizador de TiO<sub>2</sub> en el reactor, se burbujeó 7 mg/L de oxígeno desde el lado del reactor continuamente durante toda la reacción. Se retiró una alícuota de 5 mL del colorante después de un intervalo de tiempo específico y se analizó espectrofotométricamente a  $\lambda_{\max}$  520 nm después de la centrifugación.

El porcentaje de decoloración con el tiempo fue monitoreado continuamente y los experimentos se repitieron tres veces y se informaron los valores promedio. Las desviaciones estándar fueron de  $\pm 1.82\%$ .

En el **artículo 14**, los experimentos se llevaron a cabo en un fotorreactor discontinuo. La fuente de radiación fue una lámpara UV de mercurio que emitía a 254 nm que se colocó sobre un fotorreactor de baño de 0,5 l de volumen. En cada experimento, se transfirieron 200 ml de la solución de colorante de concentración casi constante ( $30 \text{ mg l}^{-1}$ ) y de concentración variable de peróxido de hidrógeno a un reactor de 0,5 l (la profundidad del líquido era de 40 mm en el fotorreactor). A continuación, se encendió la lámpara para iniciar la reacción.

Durante la irradiación, la solución se agitó a un ritmo constante. A determinados intervalos de reacción, se extrajeron 2 ml de muestra y se determinó la concentración de colorante mediante un espectrofotómetro. La decoloración del AR se midió con un espectrofotómetro UV-Vis a 521 nm. Se estableció un gráfico de calibración basado en la ley de Beer-Lambert relacionando la absorbancia con la concentración.

En el **artículo 15**, la metodología para la degradación del colorante amaranto mediante el proceso Fenton consistió en utilizar un reactor que contenían 500 ml de solución de 100 mg/l del colorante, en los que se añadió una cantidad adecuada de  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  y se mezcló utilizando un agitador magnético a 400 rpm. Se ajustó el pH con  $\text{H}_2\text{SO}_4$  al 10% hasta el valor supuesto. A continuación, se añadió una cantidad adecuada de  $\text{H}_2\text{O}_2$  al 30% y se llevó a cabo la reacción durante el tiempo establecido. El estudio se realizó con los siguientes rangos de parámetros: pH: 2-5, tiempo de reacción: 0-30 min,  $\text{H}_2\text{O}_2$ : 50-90 mg/l y  $\text{FeSO}_4$ : 5-25 mg/l.

El pH fue medido utilizando un medidor de pH con un electrodo de pH combinado. La concentración del colorante se determinó utilizando un espectrofotómetro UV-VIS a una longitud de onda de  $\lambda = 520 \text{ nm}$ .

## 5.5.2. Estudio cinético.

En el **artículo 13**, el estudio cinético para la degradación del colorante amaranto mediante el proceso fotocatalítico con UV/TiO<sub>2</sub> siguió una cinética de pseudo primer orden.

En todos los experimentos, la desaparición del colorante durante los primeros 40 minutos de irradiación siguió una cinética de pseudo primer orden. Las constantes de velocidad de decoloración inicial se determinaron a partir de la pendiente de los gráficos  $\ln(C/C_0)$  frente a  $t$  (min.), donde  $C_0$  y  $C$  son las concentraciones de colorante a tiempo cero y a tiempo  $t$ , respectivamente. El valor de  $C/C_0$  se tomó como la relación  $A/A_0$ , es decir, el valor de la absorbancia de la solución a  $\lambda_{\max}$  en el tiempo  $t$  dividido por la absorbancia en el tiempo cero.

Se estudió la degradación fotocatalítica del amaranto a  $\lambda_{\max}$  520 nm. Las condiciones óptimas para la eliminación del colorante son conc.  $8 \times 10^{-5}$  mol dm<sup>-3</sup>, pH = 4.3, TiO<sub>2</sub> = 0.16 g/L y temp. (30 °C). La velocidad de reacción ( $k$ ) se determinó mediante la siguiente expresión:

$$\text{Constante de velocidad } (k) = 2.303 \times \text{pendiente}$$

El estudio de la cinética de pseudo primer orden consistió en realizar los experimentos en diferentes condiciones (a) en ausencia de polvo de TiO<sub>2</sub> bajo irradiación (b) con TiO<sub>2</sub> en la oscuridad y (c) con polvo de TiO<sub>2</sub> irradiado con luz UV-visible como se muestra en la siguiente figura:

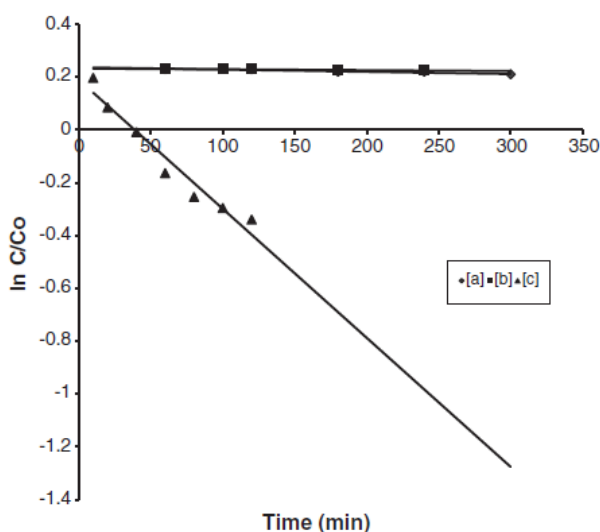


Figura 73. Degradación fotocatalítica del colorante en diferentes condiciones:  $[AR] = 8 \times 10^{-5}$  M, pH = 4.3 y  $T = 30$  °C. (a) en ausencia de polvo de TiO<sub>2</sub> bajo irradiación (b) con polvo de TiO<sub>2</sub> en la oscuridad y (c) con polvo de TiO<sub>2</sub> irradiado con luz UV-visible

Los experimentos preliminares mostraron que el amaranto es fotoestable en ausencia de TiO<sub>2</sub> y no se descompone en la oscuridad en presencia de TiO<sub>2</sub> descartando la existencia de cualquier reacción oscura como la hidrólisis. Sin embargo, el TiO<sub>2</sub> bajo irradiación UV lo degradaron significativamente. Esto

significa claramente que la degradación observada es típicamente una reacción fotocatalítica.

A continuación, se estudió la influencia del pH y la concentración inicial del colorante en la constante de velocidad de pseudo primer orden, que se verá en los siguientes apartados.

En el **artículo 14**, se estudió la cinética de degradación del colorante amaranto mediante UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, siendo de pseudo primer orden.

La siguiente figura muestra la concentración de AR en función del tiempo para los experimentos realizados sólo con radiación UV, peróxido de hidrógeno sin radiación UV y radiación UV más peróxido de hidrógeno.

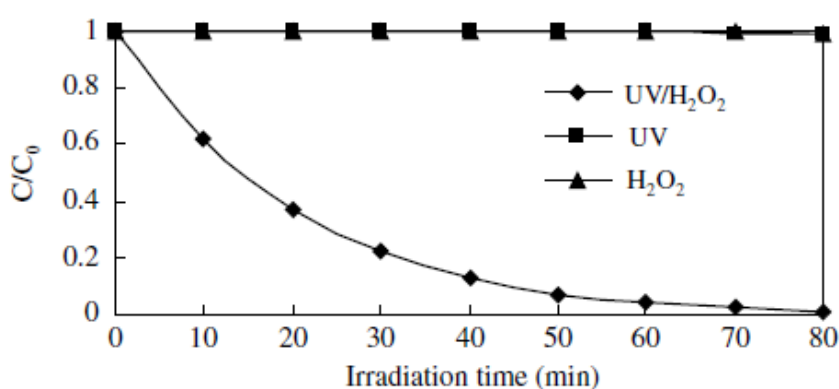


Figura 74. Efecto de la radiación UV y H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> en la degradación del AR. [AR] = 30 mg l<sup>-1</sup>, [H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>] = 60 mg l<sup>-1</sup>, pH = 5.4, T = 295 K, Intensidad luz = 8.6 W m<sup>-2</sup>

No hubo ninguna pérdida observable del colorante cuando la irradiación se llevó a cabo en ausencia de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> y la eliminación de AR fue insignificante en ausencia de radiación UV. Los resultados indicaron una disminución considerable de la concentración del colorante cuando la muestra fue irradiada por la radiación UV en presencia de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Se cree que la fotooxidación de AR con H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> en presencia de radiación UV es una reacción de pseudo primer orden con respecto a la concentración de AR.

Los gráficos semilogarítmicos de la concentración de AR en presencia de diferentes concentraciones de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> frente al tiempo de irradiación como se muestra en la Fig.75 arrojan líneas rectas para tiempos de reacción t < 30 min que indican una reacción de pseudo primer orden. Las constantes de velocidad de reacción aparente (k<sub>ap</sub>) para la fotooxidación de AR en presencia de diferentes concentraciones de peróxido de hidrógeno se evaluaron a partir de los datos experimentales utilizando una regresión lineal.

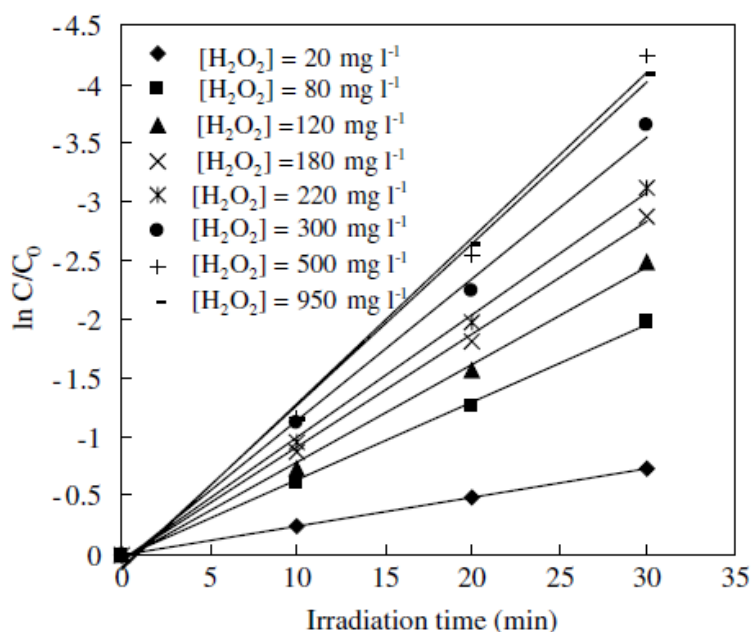


Figura 75. Derivación de las constantes de velocidad de pseudo primer orden de AR en el proceso de UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> por regresión lineal. [AR] = 30 mg l<sup>-1</sup>, 4.2 < pH < 5.6, T = 295 K, Intensidad luz = 8.6 W m<sup>-2</sup>

En todos los casos, los valores de R<sup>2</sup> (coeficiente de correlación) son superiores a 0.99, lo que confirma la cinética propuesta para la decoloración del AR en este proceso. Las constantes de velocidad de reacción aparente (k<sub>ap</sub>) obtenidas a partir de los datos de la figura 75 muestran que k<sub>ap</sub> es una función de la cantidad de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, de manera que aumenta con el incremento de la concentración de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, pero por encima de un valor óptimo el aumento de la concentración de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> retrasa la reacción.

En el **artículo 15**, no se han encontrado evidencias del modelo cinético que han seguido, por lo que no hay datos sobre el orden de reacción.

### 5.5.3. Estudio pH.

En el **artículo 13**, el pH fue un parámetro muy importante en las reacciones de degradación fotocatalítica que tiene lugar en la superficie de las partículas semiconductoras de la solución. Éste dicta las propiedades de carga superficial del fotocatalizador y, por tanto, el comportamiento de adsorción de los contaminantes. Se estudió la degradación fotocatalítica del amaranto en el rango de pH de 2.4 a 9.5 a una dosis fija de  $\text{TiO}_2$  (0.16 g/L).

El porcentaje de degradación aumenta por debajo del pH 5.6. A un pH inferior a 5.6 el colorante se encuentra predominantemente en su forma protonada. A valores más ácidos, la superficie estará cargada positivamente. La forma protonada del colorante puede competir eficazmente con el oxígeno por el electrón de la banda de conducción del semiconductor irradiado. A un pH más bajo, la superficie de  $\text{TiO}_2$  cargada positivamente puede adsorber eficazmente el anión del colorante cargado negativamente. Con el aumento del pH, el mecanismo de fotodecoloración puede cambiar de reductor a oxidativo.

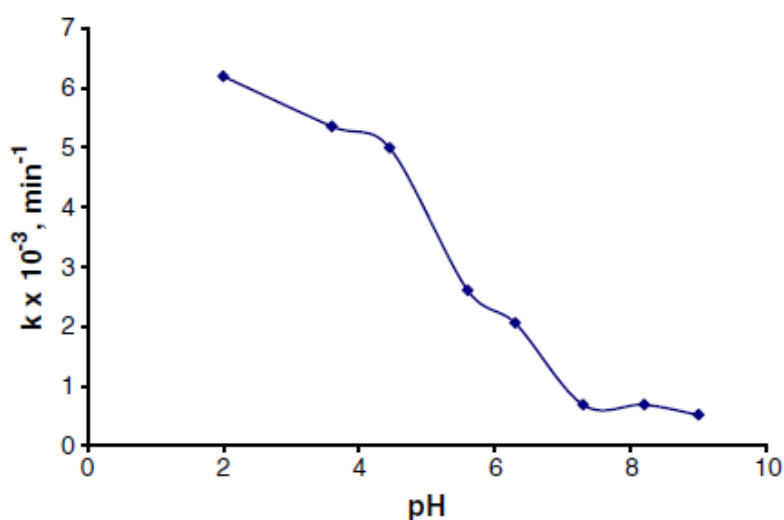


Figura 76. pH frente a la constante de velocidad en la degradación fotocatalítica del AR. Condiciones [AR] =  $8 \times 10^{-5}$  M,  $\text{TiO}_2 = 16$  mg/l y  $T = 30^\circ \text{C}$

A medida que el pH aumenta hasta 9.6, la repulsión del anión del colorante por la superficie de  $\text{TiO}_2$  cargada negativamente daría lugar a una drástica reducción de la eficacia de la fotodegradación del colorante de amaranto.

En el **artículo 15**, se estudió la influencia del pH en la degradación del colorante amaranto mediante el proceso Fenton. Se determinó el valor del pH más favorable de la reacción para una concentración inicial de  $\text{H}_2\text{O}_2 = 60$  mg/l,  $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2 = 0.3$  y un tiempo de reacción de 15 min.

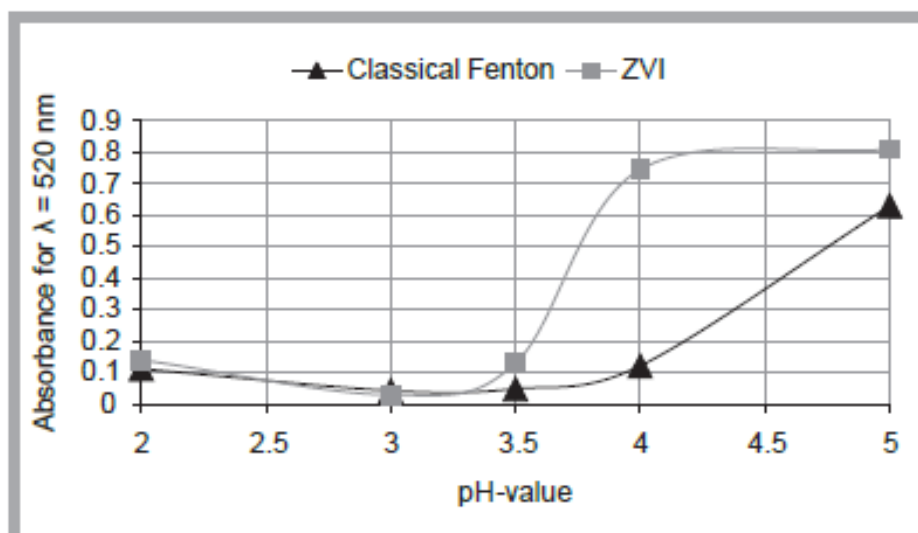


Figura 77. Influencia del pH en la solución del colorante.

La Fig. 77, muestra que los valores de pH más favorables (dentro del intervalo de pH 2 - 5) fueron los valores más bajos de absorbancia, es decir, a un pH en el intervalo de 3 – 3.5. Así pues, para ambos valores de pH las diferencias en los valores de absorbancia determinados fueron pequeñas, por lo que se tomó el pH 3.5 como el valor más favorable para los estudios posteriores, que además se asoció a un menor consumo de  $H_2SO_4$  para acidificar la solución. A medida que aumentaba el valor de pH, los valores de absorbancia determinados también aumentaban en el rango de 0.121-0.630.

En el **artículo 14**, los autores no estudiaron la influencia del pH en la degradación del colorante amaranto mediante UV/ $H_2O_2$ , aunque los experimentos se realizaron a un valor de pH entre 4.2 y 5.6.

#### 5.5.4. Estudio concentración inicial del colorante.

En el **artículo 13**, el estudio de la concentración inicial en la degradación del colorante mediante UV/TiO<sub>2</sub> se muestra en la siguiente figura, donde se representó la descomposición frente al tiempo con respecto a diferentes concentraciones iniciales del colorante.

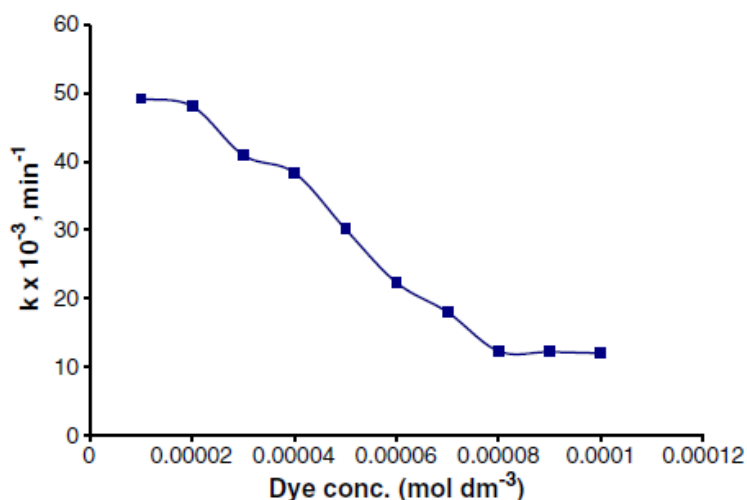


Figura 78. Concentración frente a la constante de velocidad para el proceso fotocatalítico del AR. Condiciones: TiO<sub>2</sub>= 16 mg, pH = 4.3 y T = 30 °C

Se observa una alta eficiencia a concentraciones iniciales bajas del colorante, lo que se debe a la adsorción de las moléculas de colorante en la superficie de TiO<sub>2</sub> y a la degradación inmediata del mismo. A medida que la concentración inicial del colorante aumenta, la eficiencia de degradación se reduce [70, 71].

La posible razón es que, al aumentar la concentración inicial del colorante, se adsorben más moléculas de colorante en la superficie de TiO<sub>2</sub>. Pero las moléculas de colorante adsorbidas no se degradan inmediatamente porque la intensidad de la luz y la cantidad de catalizador son constantes y también la penetración de la luz es menor. Además, al aumentar la concentración de colorante, la solución adquiere un color más intenso y la longitud del recorrido de los fotones que entran en la solución disminuye, por lo que menos fotones llegan a la superficie del catalizador. Por lo tanto, la producción de radicales hidroxilo y superóxido es limitada o reducida.

En el **artículo 14**, para la degradación del colorante amaranto mediante UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> se estudió la influencia de la concentración inicial del colorante. Los autores estudiaron que la concentración inicial del colorante no tiene un efecto crítico en  $k_{ap}$  y el aumento de la concentración inicial del colorante disminuye su valor.

Existe una relación lineal entre  $k_{ap}$  y la inversa de la concentración inicial del colorante, relación que puede comprobarse utilizando datos experimentales mediante la variación de la concentración inicial de AR como muestra la Fig. 79.



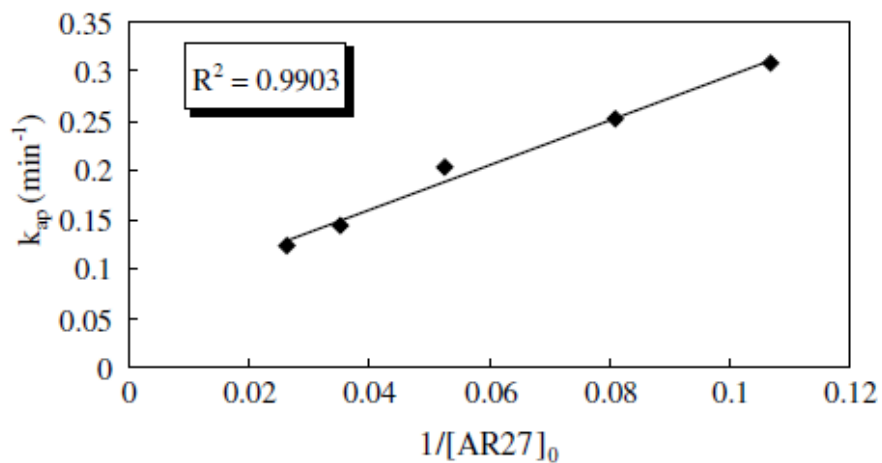


Figura 79. Efecto de la concentración inicial del AR en la constante de velocidad de pseudo primer orden.  $[H_2O_2] = 650 \text{ mg l}^{-1}$ ,  $T = 295 \text{ K}$ , Intensidad luz =  $8.6 \text{ W m}^{-2}$

En el **artículo 15**, no se estudió la influencia de la concentración inicial del colorante mediante el proceso Fenton. Los experimentos realizados se realizaron con una concentración de colorante de 100 mg/l.

### 5.5.5. Resumen comparativo de los POAs para la eliminación del colorante amaranto.

El estudio de la degradación fotocatalítica del amaranto mediante UV/TiO<sub>2</sub>, demuestra que este colorante puede ser **completamente degradado** a un pH = 4.3, [AR] =  $8 \times 10^{-5}$  M, TiO<sub>2</sub> = 16 mg/l. El modelo cinético que siguió fue de pseudo primer orden. Los estudios de optimización revelaron la dependencia de la degradación del amaranto de la concentración inicial del colorante y de la cantidad del catalizador. La mejor dosis de reacción de los catalizadores de TiO<sub>2</sub> es de aproximadamente 0.16 g/L.

El proceso UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ha demostrado ser un método potente para degradar el AR. Los gráficos semilogarítmicos de la concentración de AR frente al tiempo de iluminación ( $t < 30$  min) fueron lineales, lo que sugiere una reacción de pseudo primer orden. Los resultados indican que la constante de velocidad de reacción aparente en el proceso UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> es una función de la concentración de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>.

La degradación del amaranto mediante el proceso Fenton en este estudio fue del 99.6% en 15 minutos. Las condiciones óptimas del proceso fueron pH = 3.5, [H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>] = 60 mg/l y [Fe<sup>2+</sup>] = 20 mg/l, siendo los parámetros más favorables en todos los experimentos realizados.

Tabla 26 Resultados degradación colorante Amaranto

<b>Procesos de Oxidación Avanzada</b>			
	<b>Fotocatálisis heterogénea usando UV/TiO<sub>2</sub></b>	<b>Proceso UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub></b>	<b>Proceso Fenton</b>
<b>Condiciones experimentales</b>	V = 100 ml λ = 520 nm [TiO <sub>2</sub> ] = 0,04 - 0,2 g/l T = 30 °C	V = 200 ml λ = 521 nm [H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ] = 20 - 950 mg/l T = 22 °C	V = 500 ml λ = 520 nm [H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ] = 50 - 90 mg/l [FeSO <sub>4</sub> ] / [H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ] = 0,1-0,2-0,3
<b>Modelo cinético</b>	Pseudo primer orden	Pseudo primer orden	-
<b>pH</b>	2,4 - 9,5	4,2 - 5,6	2 - 5
<b>Concentración inicial del colorante</b>	1x10 <sup>-5</sup> - 1x10 <sup>-4</sup> mol/dm <sup>-3</sup>	Aprox. 10 - 40 mg/l	100 mg/l
<b>Eficiencia degradación</b>	100,0%	99,9%	99,6%

V: Volumen solución, λ: Longitud de onda de absorbancia máxima del colorante, [TiO<sub>2</sub>]: Concentración catalizador TiO<sub>2</sub>, T: Temperatura, [H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>]: Concentración de peróxido de hidrógeno, [FeSO<sub>4</sub>]: Concentración del sulfato de hierro.

## 6. Conclusiones.

1. Se ha realizado un análisis de la problemática que generan las industrias que producen efluentes con compuestos calificados como colorantes, especificando algunos de sus efectos nocivos para el medio ambiente y para el ser humano.
2. Tras una amplia revisión bibliográfica se ha contextualizado el término “colorante” y sus diferentes tipos según origen, estructura química y aplicación.
3. Se han identificado diferentes tecnologías empleadas en el tratamiento de efluentes acuosos con colorantes.
4. Se ha profundizado en el conocimiento de distintos procesos de oxidación avanzada (fotoquímicos y no fotoquímicos) habitualmente utilizados en la degradación de colorantes.
5. Se han seleccionado tres procesos de oxidación avanzada, fotocátalisis homogénea (UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>), fotocátalisis heterogénea (UV/TiO<sub>2</sub>) y Fenton (Fe(II)/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>), para analizar, de manera comparativa, su eficacia en la degradación de los colorantes objeto de este TFG (azul de metileno, naranja de metilo, rodamina B, rojo Congo y amaranto).
6. Los colorantes naranja de metilo y rojo Congo experimentan el 100% de degradación mediante tratamiento con fotocátalisis homogénea, y degradaciones del 95% y del 88%, respectivamente, cuando se utilizan la fotocátalisis heterogénea y el proceso Fenton.
7. Los colorantes azul de metileno y amaranto se degradan totalmente (100%) con fotocátalisis heterogénea, alcanzando una degradación del 98 % tanto con la fotocátalisis homogénea como con el proceso Fenton.
8. El colorante rodamina B sufre degradación total (100%) cuando se utiliza el proceso Fenton, lográndose degradaciones del 96% y del 99%, respectivamente, cuando se utilizan las fotocátalisis homogénea y heterogénea.
9. Del análisis de los porcentajes especificados en los tres puntos anteriores puede concluirse que el proceso Fenton es el que conduce a los mejores resultados globales.
10. Tras el análisis y estudio de los recursos bibliográficos seleccionados podemos concluir que la degradación de los cinco colorantes seleccionados mediante los tres procesos de oxidación avanzada

UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, UV/TiO<sub>2</sub> y Fe (II)/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> sigue, de forma generalizada, un modelo cinético de pseudo primer orden.

11. El pH identificado como óptimo seleccionado para la degradación de los colorantes es de 7 para las fotocatalisis homogénea y heterogénea y de 3 para el proceso Fenton.
12. En todos los casos, una menor concentración inicial de colorante conduce, como es de esperar, a una mayor eficacia de la degradación.

## 7. Bibliografía.

- [1] Ascensión Sanz Tejedor. La industria de los colorantes y pigmentos. <https://www.eii.uva.es/organica/qoi/tema-11.php>
- [2] Algunas aminas aromáticas, tintes orgánicos y exposiciones relacionadas. Monografías de la IARC sobre la evaluación de riesgos carcinogénicos para los seres humanos, No. 99 <https://www.ncbi.nlm.nih.gov/books/NBK385419/>
- [3] Alicia Bartosová, Lenka Blinová et al. Usage of ftir-atr as non-destructive analysis of selected toxic dyes.
- [4] Ahmet Gurses, Kubra Gunes, Elif Sahin. Removal of dyes and pigments from industrial effluents. Chemical Education Ataturk University, Erzurum, Turkey
- [5] Deanna Marcano. "Introducción a la Química de los colorantes". <http://saber.ucv.ve/bitstream/10872/19390/1/colorantes%20listo%20%2Bisbn.pdf>
- [6] R. L. M. Allen. "The chemistry of azo dyes". Colour chemistry.
- [7] Dr. Abad Ali. "Dyes". Department of Chemistry A.M.U., Aligarh B.Sc. (HONS.) VI Semester (C.B.C.S) Organic Chemistry – AE (CHB 672).
- [8] Said Benkhaya\*, Sara El Harfi and Ahmed El Harfi. Classifications, properties and applications of textile dyes: A review
- [9] Jerry A. Nathanson. Pollutions. <https://www.britannica.com/science/pollution-environment>.
- [10] Prince O. Ukaogo, Ugochukwu Ewuzie, Chibuzo V. Onwuka. Environmental pollution: causes, effects, and the remedies.
- [11] Zeyneb kiliç. The importance of water and conscious use of water.
- [12] Angelika Tkaczyk, Kamila Mitrowska, Andrzej Posyniak. Synthetic organic dyes as contaminants of the aquatic environment and their implications for ecosystems.
- [13] Torres, Bengoa et al. Manual Técnico sobre Procesos de Oxidación Avanzada aplicados al Tratamiento de Aguas Residuales Industriales.
- [14] Shriram B and Kanmani S. Ozonation of Textile Dyeing Wastewater. A Review
- [15] Pavlos K. Pandis, Charalampia Kalogirou et al. Key points of advanced oxidation processes for wastewater, organic pollutants and pharmaceutical waste treatment.
- [16] Rein Munter. Advanced oxidation processes- current status and prospects.

- [17] Allan Eduardo ramíres, Liliana Morales and Eliseo Cristiani. Continuous biosorption of acid red 27 azo dye by *Eichhornia crassipes* leaves in a packed-bed column.
- [18] Sadia shakoor and Abu Nasar. Removal of methylene blue dye from artificially contaminated wáter using citrus limetta peel waste as a very low cost adsorbent.
- [19]Ghost, G.C., Chakraborty et al. Removal of Methyl Orange Dye from Aqueous Solution by a LowCost Activated Carbon Prepared from Mahagoni (*Swietenia mahagoni*) Bark.
- [20] Muhammad Tariq, Mamriz Muhammad et al. Removal of Rhodamine B dye from aqueous solutions using photo-Fenton processes and novel Ni-Cu@MWCNTs photocatalyst.
- [21] Sabarish Radoor, Jasila Karayil et al. Removal of anionic dye Congo red from aqueous environment using polyvinyl alcohol/sodium alginate/ZSM-5 zeolite membrane.
- [22] M.H. Abdellah, S.A. Nosier et al. Photocatalytic decolorization of methylene blue using TiO<sub>2</sub>/UV system enhanced by air sparging.
- [23] M. Salehi, H. Hashemipour, M. Mirzaee, Experimental study of influencing factors and kinetics in catalytic removal of methylene blue with TiO<sub>2</sub> nanopowder, *Am. J. Environ. Eng.* 2 (2012) 1–7.
- [24] M. Sleiman, D. Vildoza, C. Ferronato, J.-M. Chovelon, Photocatalytic degradation of azo dye Metanil Yellow: optimization and kinetic modeling using a chemometric approach, *Appl. Catal. B Environ.* 77 (2007) 1–11.
- [25] K.M. Joshi, V.S. Shrivastava, Removal of methylene blue dye aqueous solution using photocatalysis, *Int. J. Nano Dimens.* 2 (2012) 241–252.
- [26] S.G. Pouloupoulos, V.J. Inglezakis, *Adsorption, Ion Exchange and Catalysis: Design of Operations and Environmental Applications*, Elsevier, 2006.
- [27] A. Houas, H. Lachheb, M. Ksibi, E. Elaloui, C. Guillard, J.-M. Herrmann, Photocatalytic degradation pathway of methylene blue in water, *Appl. Catal. B Environ.* 31 (2001) 145–157.
- [28] G.M. Madhu, M.L.A. Raj, K.V.K. Pai, S. Rao, Photocatalytic degradation of Orange III, *Chem. Prod. Finder* 25 (2006) 19–24.
- [29] Fawzi Banat, Sameer Al-Asheh et al. Photodegradation of methylene blue dye by the UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> and UV/acetone oxidation processes.
- [30] J. Baxendale and J. Wilson, *Trans. Faraday Soc.*, 53 (1957) 344-356.
- [31] Abdur-Rahim A. Giwa, Isah A. Bello et al. Kinetic and thermodynamic studies of fenton oxidative decolorization of methylene blue.
- [32] Xiang-Rong, Hua-Bin, Wen-Hua, Ji-Dong, 2004. Degradation of dyes in aqueous solutions by Fenton process. *Chemosphere* 57, 595–600.

- [33] Saeedah, H., 2013. Fenton-like oxidation of malachite green solution: kinetic and thermodynamic studies. *J. Chem.* 1–7, 2013.
- [34] Ho, Y.S., McKay, G., 1998. Kinetic models for the sorption of dye from aqueous solution by wood. *Process Saf. Environ. Protect.* 76 (2), 181–191.
- [35] Neamtu, M., Yediler, A., Siminiceanu, I., Kettrup, A., 2003. Oxidation of commercial reactive azo dye aqueous solutions by the photo-fenton and fenton-like processes.
- [36] Ensing, B., Buda, F., Baerends, E.J., 2003. Fenton-like chemistry in water oxidation catalysis by Fe(III) and H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. *J. Phys. Chem.* 107 (30), 5722–5731.
- [37] Arslan-Alaton, I., Gursoy, B.H., Schmidt, J.E., 2008. Advanced Oxidation of acid and reactive dyes: effect of Fenton treatment on aerobic, anoxic and anaerobic processes. *Dyes Pigments* 78, 117–130.
- [38] Wang, N., Hu, Q., Du, X., Xu, H., Hao, L., 2019. Study on decolorization of Rhodamine B by raw coal fly ash catalyzed Fenton-like process under microwave irradiation. *Adv. Powder Technol.* 30 (10), 2369–2378.
- [39] Lucas, M.S., Peres, J.A., 2006. Decolorization of the azo dye reactive black 5 by Fenton and photo-fenton oxidation. *Dyes Pigments* 71, 236–244.
- [40] N Guettaï, H. Ait Amar. Photocatalytic oxidation of methyl orange in presence of titanium dioxide in aqueous suspension. Part I: Parametric study.
- [41] J.G. Blanco and R. Sixto Malato handbook of 'Solar Detoxification', Natural Sciences, Energy, including world solar programme 1996–2005, unesco 2001.
- [42] C. Zhu, L. Wang, L. Kong, X. Yang, S. Zheng, F. Chen, F. Maizhi and H. Zong, Photocatalytic degradation of azo dyes by supported TiO<sub>2</sub> p UV in aqueous solution. *Chemosphere* 41 (2000) 303–309.
- [43] G.A. Epling and C. Lin, Photoassisted bleaching of dyes utilizing TiO<sub>2</sub> and visible light. *Chemosphere* 46 (2002) 561–570.
- [44] B. Neppolian, S. Sakthivel, B. Arabindoo, M. Palanichamy and V. Murugesan, Photocatalytic degradation of textile dye commonly used in cotton fabrics. *Stud. Surf. Sci. Catal*, 113 (1998) 329–335.
- [45] G. Marci, V. Augugliaro, A. Bianco Prevot, C. Baiocchi, E. Garcia-Lopez, V. Loddo, L. Palmisano, E. Pramauro and M. Schiavello, *Annali di Chimica by Societa Chimica Italiana*, 93 (2003) 639–645.
- [46] H. Zollinger, ed., *Color Chemistry: Synthesis, Properties and Applications of Organic Dyes and Pigments*, 2nd Revised ed., VCH, 1991.
- [47] W.Z. Tang, Z. Zhang, H. An, M.O. Quintana and D.F. Torres, TiO<sub>2</sub>/UV photodegradation of azo dyes in aqueous solutions. *Environmental Technology*, 18 (1997) 1–12.



- [48] J.C. D'Oliveria, G. Al-Sayyed and P. Pichat, *Environ. Sci. Technol* 24 (1990) 990.
- [49] S. Dai, W. Song, Y. Zhuang and H. Yan, Biotechnical treatment of wastewater containing azo dyes. In: *Proceedings of the 4th Mainland–Taiwan Environmental Technology Seminar, Vol. 1* (1996) pp. 407–411.
- [50] Y.M. Slokar and A.M. Le Marechal, *Dyes Pigments* 37 (1998) 335
- [51] M. Vautier, C. Guillard and J.M. Hermann, Photocatalytic degradation of dyes in water: case study of Indigo and Indigo Carmine, *J. of catalysis* 201 (2001) 46–59.
- [52] Shaker Haji, Baghdad Benstaali et al. Degradation of methyl orange by UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> advanced oxidation process.
- [53] H. Scott, Fogler, *Elements of Chemical Reaction Engineering*, 4th ed., Pearson Education, Westford, MA, 2009.
- [54] Nadia A. Youssef, Seham A. Shaban et al. Degradation of methyl orange using Fenton catalytic reaction.
- [55] J. Feng, X. Hu, P.L. Yue, *Water Res.* 40 (2006) 641–646.
- [56] Y. Deng, J.D. Englehardt, *Water Res.* 40 (2006) 3683–3694.
- [57] Majid Aliabadi and Toktam Sagharigar. Photocatalytic removal of Rhodamine B from aqueous solutions using TiO<sub>2</sub> nanocatalyst.
- [58] Ghaly, M. Y., Jamil, T. S., El-Seesy, I. E., Souaya, E. R., and Nasr, R. A., 2011. Treatment of highly polluted paper mill wastewater by solar photocatalytic oxidation with synthesized nano TiO<sub>2</sub>. *Chemical Engineering Journal*, 168: 446-454.
- [59] Fatima H. AlHamedi, M.A, Rauf et al. Degradation studies of Rhodamine B in the presence of UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>
- [60] Hourin Ghodbane and Oualid Hamdaoui. Kinetic study of degradation of Rhodamine B in aqueous phase by Fenton process.
- [61] Wan Faranhiyah W. K., Muhammad Nasri A. R. et al. Comparison study of Congo Red dye degradation process using Fenton's reagent and TiO<sub>2</sub>.
- [62] M. Muruganandham and M. Swaminathan. 2006. Advanced oxidative decolourisation of reactive yellow 14 azo dye by UV/TiO<sub>2</sub>, UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/Fe<sup>2+</sup> processes-A comparative study. *Separation and Purification Technology*. 48(3): 297-303.
- [63] Djebbar Kamel, Aliouche Sihem et al. Decolourization process of an azo dye (Congo red) by photochemical methods in homogeneous medium.
- [64] Ninna Sakina A. and Nor Syaidatul S. M. R. Degradation of Congo red dye in aqueous solution by using advanced oxidation processes.

- [65] Duan, H., Liu, Y., Yin, X., Bai, J., and Qi, J. (2016). Degradation of nitrobenzene by Fenton-like reaction in a  $H_2O_2$ /schwertmannite system. *Chemical Engineering Journal*, 283, 873–879.
- [66] Li, Y., Li, X., Li, J., and Yin, J. (2006). Photocatalytic degradation of methyl orange by  $TiO_2$ -coated activated carbon and kinetic study. *Water Research*, 40, 1119–1126.
- [67] Mansoorian, H. J., Bazrafshan, E., Yari, A., and Alizadeh, M. (2014). Removal of Azo Dyes from aqueous solution using Fenton and modified Fenton processes. *School of Public Health*, 3(2), 1-9.
- [68] Youssef, N. A., Shaban, S. A., Ibrahim, F. A., and Mahmoud, A. S. (2016). Degradation of methyl orange using Fenton catalytic reaction. *Egyptian Journal of Petroleum*, 25(3), 317–321.
- [69] Vinod K. Gupta, Rajeev Jain and al. Photo-catalytic degradation of toxic dye amaranth on  $TiO_2/UV$
- [70] R.L. Baetz, M. langphasuk, *Chemosphere* 35 (1997) 585–596.
- [71] B. Neppolian, H.C. Choi, S. Sakthivel, B. Arabindoo, V. Murugesan, J. Hazard Mater. B 89 (2002) 303–317.
- [72] N. Daneshvar, M. Rabbani and al. Critical effect of hydrogen peroxide concentration in photochemical oxidative degradation of Acid Red 27 (AR27)
- [73] Simona Klis, Maciej Thomas et al. Removal of azo dye acid red 27 from aqueous solutions using classical and modified Fenton reagent with zero-valent iron.
- [74] María C. Silva, Angelota Duarte C. et al. Decolorization of the phthalocynine dye reactive blue 21 by turnip peroxidase and assessment of its oxidation products.
- [75] Arjunan B. and Karuppan M. A review on Fenton and improvements to the Fenton process for wastewater treatment.
- [76] H.J.H. Fenton, Oxidation of tartaric acid in the presence of iron, *J. Chem. Soc. Trans.* 65 (1894) 899–910.
- [77] Alexander Kraft, Manuela Stadelmann and Manfred Blaschke. Anodic oxidation with doped diamond electrodes: a new advanced oxidation process.
- [78] Deva Pelayo Torices. Procesos de oxidación avanzada: avances recientes y tendencias futuras.
- [79] Daniel D. Polo. Degradación oxidativa de moléculas de efluentes de la industria textil utilizando cobaltita nanométrica como fotocatalizador.