



Ozonización catalítica heterogénea de colorantes catiónicos utilizando arena volcánica

Fecha de entrega 7 de Junio 2008
Fecha de aceptación: 1 de Octubre 2008
Pág. 20-24

Héctor Valdés¹, Héctor Godoy², Claudio A. Zaror³

¹ Laboratorio de Tecnologías Limpias, Facultad de Ingeniería, Universidad Católica de la Santísima Concepción, Alonso de Ribera 2850, Concepción, Chile, hvaldes@ucsc.cl

² Departamento de Ingeniería Química, Universidad de Concepción, Concepción, Chile

³ Departamento de Ingeniería Química, Universidad de Concepción, Concepción, Chile, czaror@diq.udec.cl

En este trabajo se presentan resultados experimentales del tratamiento de aguas contaminadas con azul de metileno utilizando un sistema de ozonización catalítico heterogéneo promovido por arenas volcánicas. Se evalúa, a escala de laboratorio, el efecto del pH (2-8) y la presencia de sustancias atrapadoras radicales libres (iones acetatos) en la remoción de azul de metileno en el proceso de ozonización en fase homogénea y heterogénea. La ozonización catalítica heterogénea utilizando arena volcánica incrementa la velocidad de remoción del azul de metileno. En presencia de sustancias atrapadoras de radicales sólo se observa un 37% de disminución en la velocidad de remoción de azul de metileno cuando se utiliza el sistema heterogéneo, comparado con un 70% cuando se emplea el tratamiento de ozonización en fase homogénea. Los resultados obtenidos en este trabajo indican la importancia de las características químicas superficiales en las reacciones de oxidación del azul de metileno, sugiriendo que los sitios ácidos de la superficie de la arena juegan un rol determinante en el mecanismo de reacción.

This work aims to present experimental results on the treatment of methylene blue contaminated waters using heterogeneous catalytic ozonation promoted by volcanic sand. The effect of pH (2-8), and the presence of radical scavengers (acetate ions) in homogeneous and heterogeneous systems are evaluated at laboratory scale. Heterogeneous catalytic ozonation using volcanic sand increases methylene blue removal rate. In the presence of free radical scavengers, only a 37% reduction on methylene blue removal rate is observed in the heterogeneous system, as compared with 70% when homogeneous ozonation is used. The results obtained here indicate the importance of chemical surface properties on methylene blue oxidation reactions, suggesting that acid surface sites of volcanic sand play a key role on the reaction mechanism.

Keywords: cationic dyes, ozone, volcanic sand

Palabras claves: colorantes catiónicos, ozono, arena volcánica

INTRODUCCIÓN

La remoción de color de efluentes contaminados es uno de los grandes problemas ambientales a los que se enfrentan en la actualidad no sólo las industrias, sino también las empresas sanitarias. Los sistemas de tratamiento biológicos convencionales son incapaces de depurar efluentes contaminados con altas cargas de color y toxicidad. En el caso de los tratamientos físico-químicos tales como filtración con membrana, precipitación o adsorción con carbón activado, los contaminantes sólo se transfieren de una fase a otra y no se resuelve el problema de contaminación (Zaror 2002).

En los últimos años se han desarrollado nuevas tecnologías de oxidación, los procesos de oxidación avanzados (AOPs, de las siglas en Inglés), con el objetivo de responder a

los nuevos requerimientos ambientales. Los procesos de oxidación avanzada se caracterizan por la oxidación rápida y no selectiva de la materia orgánica por la acción de los radicales libres, principalmente radicales hidroxilos (OH) (Glaze y Kang, 1987). Los radicales hidroxilos son altamente reactivos y no selectivos, con constantes de velocidad de reacción con compuestos orgánicos generalmente del orden de 10^5 - 10^9 $M^{-1}s^{-1}$ (Buxton *et al.*, 1988). Los radicales OH pueden generarse a través de procesos fotoquímicos (por ejemplo, radiación ultravioleta en combinación con ozono, peróxido de hidrógeno, o sustancias fotosensibles) y procesos no fotoquímicos (por ejemplo, irradiación de barra de electrones, ozono, en combinación con peróxido de hidrógeno o reactivo de Fenton).



Dentro los AOPs, el ozono ha sido amplia y exitosamente utilizado por su gran capacidad de oxidación. Como una forma de aumentar la eficiencia del proceso de ozonización se ha desarrollado la ozonización catalítica heterogénea. Este nuevo proceso tiene por objeto favorecer el incremento en la transformación del ozono en radicales libres, con la minimización de los efectos de las sustancias atraparoras de radicales. El carbón activado ha sido una de las matrices sólidas utilizadas. El carbón activado no sólo provee de la superficie para la adsorción y sino también para la reacción entre los contaminantes, el ozono y los radicales (Valdés y Zaror 2005, 2006a, 2006b). Sin embargo, debido a su alto costo su uso resulta limitado a grandes escalas. Como una alternativa económica al carbón activado, se encuentra el uso de materiales naturales (Valdés *et al.*, 2008).

En el presente trabajo se estudia un nuevo proceso de ozonización catalítico heterogéneo basado en el uso combinado de ozono y arenas de origen volcánico. Como contaminante modelo se ocupa azul de metileno (MB) representativo de una serie de colorantes del tipo catiónico de baja biodegradación. Se compara el efecto del pH y la presencia de sustancias atraparoras de radicales libres en la remoción de MB en el proceso de ozonización en sistema homogéneo y en sistema heterogéneo en presencia de arena volcánica. Se analiza el efecto de la naturaleza química de la superficie de la arena volcánica en la ozonización catalítica heterogénea de MB.

METODOLOGÍA

Los experimentos se realizaron en un reactor con volumen de 1 dm³ acoplado a una columna de lecho fijo cargada con arena volcánica. El reactor fue operado en régimen discontinuo. La generación de ozono se realizó a partir de oxígeno puro y seco, con un flujo de 5 g O₃/h. La mezcla O₂/O₃ se burbujeó al reactor a través de un difusor poroso durante 30 minutos, suficientes para alcanzar la saturación de ozono en solución. A continuación, se inyectó una solución concentrada de MB (10 g/L) y se registró la variación de la concentración de MB en solución en función del tiempo de reacción. El seguimiento de la concentración de MB se realizó por espectrofotometría, mediante mediciones de absorbancia a una longitud de onda de 658 nm.

En el estudio se empleó arena volcánica colectada en la rivera del río del volcán Chillán, en el sur de Chile (Región del Bío-Bío). La arena fue tamizada, lavada con agua desionizada, secada en estufa a 105°C y almacenada en desecador hasta su uso posterior. Se utilizó arena con tamaño de partícula promedio en el rango 0,425-0,6 mm.

En la Tabla 1 se muestran las características físico-químicas de la arena natural utilizada.

Tabla 1: Características físico-químicas de la arena volcánica natural

S _{N2} ^a	pH _{PZC} ^b	SiO ₂ ^c	Al ₂ O ₃ ^c	Fe ₂ O ₃ ^c
0,21	6,8	65,23	15,26	5,7

Na ₂ O ^c	CaO ^c	K ₂ O ^c	MgO ^c	TiO ₂ ^c	MnO ^c
4,03	3,87	2,54	1,82	0,9	0,1

^a Área superficial determinada por adsorción de N₂ a 77 K (m²/g)

^b pH del punto de carga cero, determinado por neutralización ácido-base con NaOH (0.1 M) ó HCl (0.1 M), en presencia de NaCl como electrólito inerte (10⁻¹ M, 10⁻² M, 10⁻³ M)

^c Determinados por fluorescencia de rayos-X (en % m/m base seca)

Para el estudio de la influencia de las propiedades químicas superficiales de la arena volcánica en el proceso de ozonización catalítico se realizó una modificación química de la superficie. Muestras de arenas volcánicas fueron tratadas con HCl (2,44 M) en un equipo de extracción Soxhlet durante 6 h. Posteriormente, las muestras se lavaron con agua desionizada por un período de 6 h. Finalmente, se secaron en estufa a 105°C durante 24 h y se almacenaron en desecador hasta su uso.

En la Tabla 2, se muestran las características físico químicas de la arena tratada.

Tabla 2: Características físico-químicas de la arena volcánica tratada

S _{N2} ^a	pH _{PZC} ^b	SiO ₂ ^c	Al ₂ O ₃ ^c	Fe ₂ O ₃ ^c
2,42	4,4	66,8	15,26	5,16

Na ₂ O ^c	CaO ^c	K ₂ O ^c	MgO ^c	TiO ₂ ^c	MnO ^c
4,15	3,6	2,65	1,42	0,87	0,09

^a Área superficial determinada por adsorción de N₂ a 77 K (m²/g)

^b pH del punto de carga cero, determinado por neutralización ácido-base con NaOH (0.1 M) ó HCl (0.1 M), en presencia de NaCl como electrólito inerte (10⁻¹ M, 10⁻² M, 10⁻³ M)

^c Determinados por fluorescencia de rayos-X (en % m/m base seca).

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Efecto del pH en la remoción de MB en el proceso de ozonización en sistema homogéneo y en un sistema heterogéneo en presencia de arena volcánica.

La Figura 1 muestra la disminución de la concentración adimensional de MB en función del tiempo a 20 °C, para una concentración inicial de 30 mg/L de MB y 6 mg/L de ozono disuelto. Como catalizador se utilizó arena volcánica natural (50 g/L).

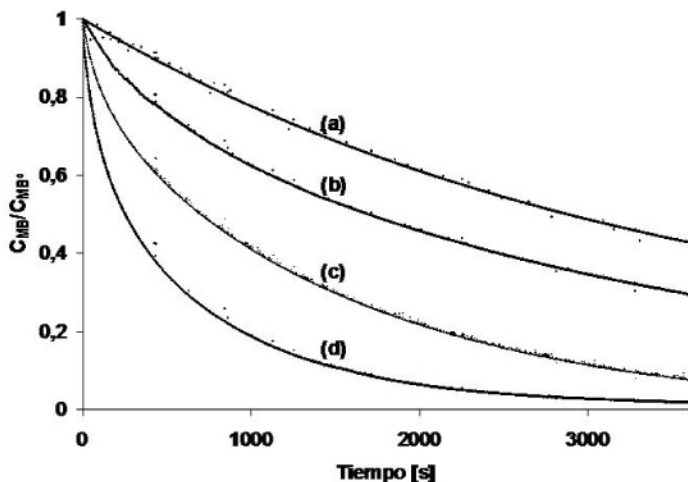


Figura 1: Efecto del pH en la ozonización de MB en fase homogénea y heterogénea. Ozonización homogénea: (a) pH 2; (b) pH 8. Ozonización catalítica heterogénea promovida por arena volcánica: (c) pH 2; (d) pH 8.

De la Figura 1 se observa un aumento en la remoción del MB en presencia de la arena volcánica. Una fracción del MB eliminado estaría vinculado con las reacciones de oxidación con los radicales libres generados por la descomposición del ozono promovida por la superficie de la arena (Valdés *et al.*, 2008). La arena volcánica posee sitios óxidos superficiales metálicos que actuarían como iniciadores y promotores de la reacción de descomposición del ozono. Se aprecia un incremento en la eliminación del MB en el sistema heterogéneo con el aumento del pH, con valores de remoción superiores al tratamiento realizado en fase homogénea.

A $pH > pH_{pzc}$ la superficie de la arena adquiere carga negativa, bajo estas condiciones se favorece la interacción del ozono con los sitios ácidos ionizados y la generación de una mayor cantidad de radicales libres. Tal incremento en la generación de radicales propicia un incremento en la remoción de MB.

Tabla 3: Efecto del pH en la velocidad de remoción de MB

Procesos	Constante aparente de velocidad de pseudoprimer orden $\times 10^3$ (s ⁻¹)	
	pH 2	pH 8
Ozonización homogénea	0,3	0,7
Ozonización heterogénea	1,4	2,7

Efecto de la presencia de sustancias atrapadoras de radicales libres

La Figura 2 muestra la influencia de iones acetatos (Ac⁻) durante la ozonización de MB a 20°C, pH 8, utilizando 50 g/L de arena volcánica natural, concentración inicial de MB de 30 mg/L, y concentración inicial de ozono de 6 mg/L. Los iones acetatos son atrapadores de radicales libres, reaccionan rápidamente con los radicales hidroxilos ($k_{OH^-/Ac^-} = 8 \times 10^7$ M⁻¹s⁻¹) y de forma lenta con el ozono ($k_{O_3/Ac^-} = 10^{-4}$ M⁻¹s⁻¹) (Jans y Hoigné, 1998).

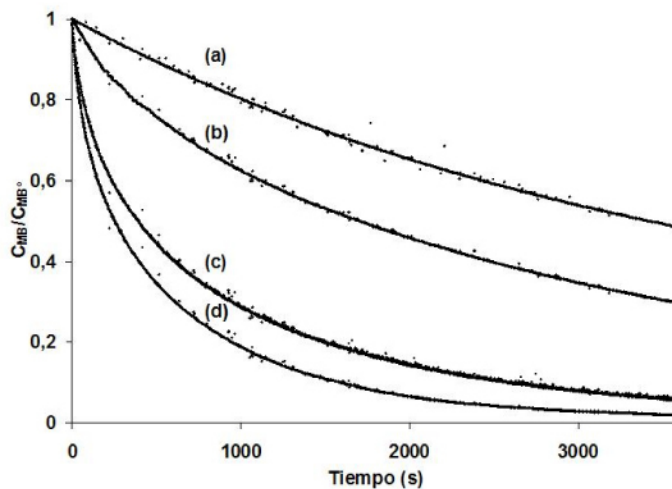


Figura 2: Efecto de la presencia de iones acetatos en la ozonización de MB en fase homogénea y heterogénea. Ozonización homogénea: (a) 0,1 M Ac⁻, (b) 0 M Ac⁻. Ozonización heterogénea promovida por arena volcánica: (c) 0,1 M Ac⁻, (d) 0 M Ac⁻.

A partir de los resultados mostrados en la Figura 2 se ajustaron los datos experimentales a un modelo cinético aparente de pseudoprimer orden con respecto a la concentración de MB.

Se obtuvo que a pH 8, la constante de velocidad de remoción de MB disminuye de $0,7 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ a $0,2 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ en presencia de iones acetatos cuando el tratamiento se realiza por ozonización en fase homogénea. Por otro lado al aplicar el tratamiento de ozonización heterogéneo, la constante de velocidad de remoción de MB disminuyó de $2,4 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ a $1,5 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ bajo la influencia de los iones acetato. Lo anterior indica un 70% de disminución en la velocidad de remoción de MB debido a la presencia de iones acetatos cuando se emplea el tratamiento en fase homogénea, y sólo un 37 % en el sistema heterogéneo.

Los resultados obtenidos sugieren que la reacción de oxidación del MB tiene lugar fundamentalmente sobre la superficie de la arena. La presencia de sustancias atrapadoras de radicales afecta en mayor proporción las reacciones que tienen lugar en el seno de la solución, en comparación con las reacciones que tienen lugar sobre la superficie de la arena. La arena provee de superficie para la adsorción e interacción del MB, el ozono y los radicales. La eliminación del MB podría ser el resultado de un efecto sinérgico de adsorción y oxidación del MB sobre la superficie de la arena.

El mecanismo de reacción pudiera representarse a través una serie de etapas que involucrarían la adsorción del contaminante y del ozono sobre los sitios ácidos disociados de la arena y su interacción posterior, llevando a la oxidación del MB. Durante este proceso se promueve la formación de radicales libres superficiales originados tanto por la interacción del ozono con las moléculas de MB adsorbidas, como con los sitios superficiales con una alta densidad de electrones. El proceso continúa con la descomposición del ozono en el seno de la solución y la oxidación del MB en fase homogénea.

Tabla 4: Efecto de la presencia de iones acetato en la velocidad de remoción de MB

Procesos	Constante aparente de pseudoprimer orden $\times 10^3 \text{ (s}^{-1}\text{)}$	
	Sin atrapador de radicales	Con atrapador de radicales
Ozonización homogénea	0,7	0,2
Ozonización heterogénea	2,4	1,5

Efecto de la naturaleza química de la superficie de la arena volcánica en la ozonización catalítica heterogénea de MB

La Figura 3 muestra el efecto de las propiedades químicas superficiales de la arena en la ozonización catalítica de MB a 20°C, pH 8, utilizando 50 g/L de arena volcánica natural y arena volcánica modificada con HCl, concentración inicial de MB de 30 mg/L, y concentración inicial de ozono de 6 mg/L.

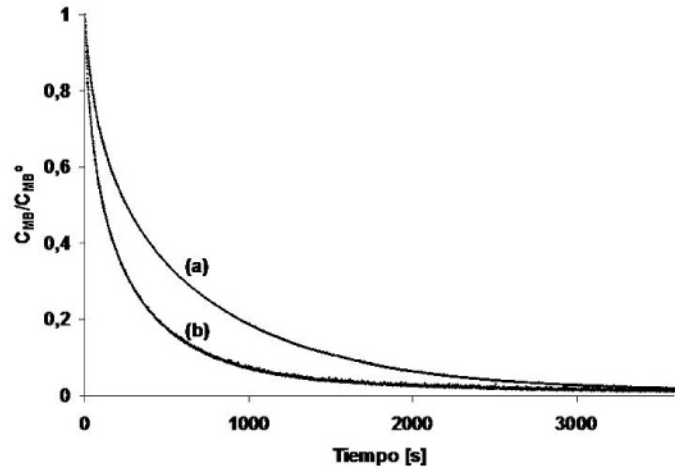


Figura 3: Efecto de naturaleza química de la superficie de la arena volcánica en la ozonización catalítica heterogénea de MB: (a) Arena volcánica natural, (b) Arena volcánica tratada.

Los resultados experimentales mostrados en la Figura 3 se ajustaron a una cinética aparente de pseudoprimer orden con respecto a la concentración de MB en solución ($r^2 > 0.99$). El valor de la constante de velocidad de remoción del MB se incrementó de $2,7 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ a $4,5 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ en presencia de la arena volcánica modificada. El tratamiento con HCl modificó las características químicas superficiales de la arena. El pH_{PZC} de la arena natural disminuyó desde un valor de 6,8 a 4,4 con el tratamiento realizado, indicando un incremento en el contenido de sitios ácidos.

Bajo condición de pH 8 de la solución, la eliminación del MB tiene lugar por la acción combinada de procesos de adsorción por atracción iónica entre la superficie de arena con carga negativa y las moléculas de MB con carga positiva, y por la oxidación con radicales libres generados por la descomposición del ozono sobre la superficie de la arena. Un mayor incremento en la velocidad de remoción del MB en presencia de la arena volcánica tratada podría estar relacionado con la mayor densidad de carga superficial negativa que presenta la arena posterior al tratamiento ácido, en comparación con la arena en su estado natural.

CONCLUSIONES

La arena volcánica puede ser utilizada como un material natural de bajo costo en la remoción de contaminantes orgánicos tóxicos, a través de un proceso de ozonización catalítica heterogénea.

El uso de la arena volcánica incrementa la velocidad de remoción del MB, debido al incremento en el contenido de radicales libres generados por la descomposición del ozono.

En el proceso de ozonización catalítica heterogénea, el efecto de las sustancias inhibidoras de radicales disminuye debido a que las reacciones de oxidación tienen lugar fundamentalmente sobre la superficie de la arena.

Los resultados obtenidos en este trabajo indican la importancia de las características químicas superficiales en las reacciones de oxidación del MB, sugiriendo que los sitios ácidos de la superficie de la arena juegan un rol determinante en el mecanismo de reacción.

AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen a FONDECYT (Proyectos N° 1060304 y 1060892) por el apoyo brindado en el desarrollo de la investigación.

REFERENCIAS

Buxton, G. V.; Greenstock, C. L.; Helman, W. P. y Ross A. B. (1988). Critical review of rate constants for oxidation of hydrated electrons, hydrogen atoms and hydroxyl radical (OH/O^-) in aqueous solutions. *J. Phys Chem. Ref. Dat.*, **17**: pp: 513-886.

Glaze W. H., Kang J.-W. (1987). The chemistry of water treatment process involving ozone, hydrogen peroxide and ultraviolet radiation. *Ozone Science Engineering*, **9**: pp: 335-352.

Jans, U. y Hoigné, J. (1998). Activated carbon and carbon black catalyzed transformation of aqueous ozone into OH-radicals. *Ozone: Sci. Eng.*, **20** pp: 67-89.

Valdés, H. y Zaror, C.A. (2005). Advanced treatment of benzothiazole contaminated waters: comparison of O_3 , AC, and O_3/AC processes. *Wat. Sci. & Technol.*, **52**: pp: 281-288.

Valdés, H. y Zaror, C.A. (2006a). Heterogeneous and Homogeneous Catalytic Ozonation of Benzothiazole Promoted by Activated Carbon: Kinetic Approach. *Chemosphere*, **65** (7), pp: 1131-1136.

Valdés, H. y Zaror, C.A. (2006b). Ozonation of Benzothiazole Saturated-Activated carbons: Influence of Carbon Chemical Surface Properties. *Journal of Hazardous Material, B* **137** (2), pp: 1042-1048.

Valdés, H.; Farfán, V. J.; Manoli, J. A. and C. A. Zaror (2008). Catalytic ozone aqueous decomposition promoted by zeolite and volcanic sand. *J. Hazard. Mater.* (in press).

Valdés, H.; Murillo, F.A. Manoli, J. A. and C. A. Zaror (2008). Heterogeneous catalytic ozonation of benzothiazole aqueous solution promoted by volcanic sand. *J. Hazard. Mater.*, **153** (3), pp: 1036-1042.

Zaror, C.A. 2002. Introducción a la Ingeniería Ambiental para la Industria de Procesos. Editorial Universidad de Concepción, Concepción.

ilumina tus proyectos



SERVICIOS ELECTRICOS

Fono Fax: 42-2792531

serfoelec@123.cl

Pasaje Florida 975

Concepción.