

---

# Remoción de colorantes textiles aplicando procesos fotoquímicos oxidativos (UV/ $H_2O_2$ /lana de acero comercial)

Ariadna Flores, Paula Vitale, Gladys N. Eyller\*, Adriana I. Cañizo

Facultad de Ingeniería, CIFICEN (Universidad Nacional del Centro de la Provincia de Buenos Aires-CONICET). Avda. del Valle 5737, (B7400JWI) Olavarría, Buenos Aires, Argentina

---

*Removal of textile dyes applying oxidative photochemical processes (UV/ $H_2O_2$ / commercial steel wool)*

*Remoció de colorants tèxtils aplicant processos fotoquímics oxidatius (UV/ $H_2O_2$ /llana d'acer comercial)*

*Recibido: 6 de marzo de 2014; revisado: 21 de julio de 2014; aceptado: 22 de septiembre de 2014*

## RESUMEN

La decoloración/degradación de soluciones acuosas de colorantes textiles sintéticos para teñido en frío (Azul Marino, Naranja y Rojo Fuerte) se logró aplicando un proceso fotoquímico oxidativo en fase heterogénea que utiliza luz UV o radiación solar directa, peróxido de hidrógeno y lana de acero comercial en ovillos de uso doméstico como fuente de  $Fe^0$ . Las soluciones ( $1\text{ g L}^{-1}$ ) fueron caracterizadas convenientemente por su Índice de Color. Se analizó el efecto de la concentración de oxidante agregado, de la masa de lana de acero presente en el sistema. Se determinaron las condiciones óptimas para la decoloración/degradación de cada colorante. Se alcanzaron porcentajes de decoloración superiores al 85% tanto cuando la reacción fue asistida por radiación UV (lámparas germicidas) como cuando el sistema fue expuesto a la luz solar directa. La degradación final de las muestras una vez decoloradas se evaluó midiendo la disminución de la banda de absorción a 254 nm como un indicador de la ruptura de anillos aromáticos. El proceso fotodegradativo presentado en este trabajo, llevado a cabo en presencia de hierro cero-valente (lana de acero comercial), es un ejemplo de tecnología más benigna para el medioambiente.

**Palabras clave:** Anilinas; colorantes sintéticos; tecnologías avanzadas de oxidación; fotoperoxidación;  $Fe^0$ .

## SUMMARY

The discoloration/degradation of aqueous solutions of synthetic textile dyes for cold dyeing (Dark Blue, Orange and Strong Red) was accomplished by an oxidative photochemical process in heterogeneous phase using UV light or direct sunlight, hydrogen peroxide and commercial steel wool for domestic use as a  $Fe^0$  source. Solutions ( $1\text{ g L}^{-1}$ ) were conveniently characterized by its Color index. The effect of the concentration of the oxidant added and the mass of steel wool in the system were evaluated, and the optimal conditions for each dye discoloration/degradation were determined. Discoloration percentages higher than 85% were achieved both when the reaction was assisted

by radiation UV (germicidal lamps) as when the system was exposed to direct sunlight. The final degradation of the discolored samples was determined by measuring the decrease in the absorption band at 254 nm as an indicator of the rupture of aromatic rings. The photodegradation processes presented in this work, carried out in the presence of zero-valent iron (commercial steel wool), constitutes an example of an environmentally benign technology.

**Key words:** Aniline dye; synthetic dyes; advanced oxidation technologies; photoperoxidation;  $Fe^0$

## RESUM

La decoloración/degradación de soluciones acuosas de colorantes textiles sintéticos para teñido en frío (Azul Marino, Naranja y Rojo Fuerte) se logró aplicando un proceso fotoquímico oxidativo en fase heterogénea que utiliza luz UV o radiación solar directa, peróxido de hidrógeno y lana de acero comercial en ovillos de uso doméstico como fuente de  $Fe^0$ . Las soluciones ( $1\text{ g L}^{-1}$ ) fueron caracterizadas convenientemente por su Índice de Color. Se analizó el efecto de la concentración de oxidante agregado, de la masa de lana de acero presente en el sistema. Se determinaron las condiciones óptimas para la decoloración/degradación de cada colorante. Se alcanzaron porcentajes de decoloración superiores al 85% tanto cuando la reacción fue asistida por radiación UV (lámparas germicidas) como cuando el sistema fue expuesto a la luz solar directa. La degradación final de las muestras una vez decoloradas se evaluó midiendo la disminución de la banda de absorción a 254 nm como un indicador de la ruptura de anillos aromáticos. El proceso fotodegradativo presentado en este trabajo, llevado a cabo en presencia de hierro cero-valente (lana de acero comercial), es un ejemplo de tecnología más benigna para el medioambiente.

**Paraules clau:** anilines; colorants sintètics; tecnologies avançades d'oxidació; fotoperoxidació;  $Fe^0$ .

---

\* Autor para la correspondencia: neyller@fio.unicen.edu.ar

---

## INTRODUCCIÓN

El comienzo de la era de los colorantes sintéticos se produjo durante la segunda mitad del siglo XIX cuando William Perkin obtuvo un colorante púrpura por oxidación de la anilina con ácido crómico, el cual se conoció como mauveína o púrpura de anilina. La denominación general de "anilinas" que se mantuvo durante muchos años para los colorantes artificiales proviene de esa experiencia. A partir de allí, y durante todo el siglo XX, los colorantes sintéticos se fueron imponiendo dentro de la industria textil en forma casi paralela con la evolución de las industrias petroquímicas de donde se extrae la materia prima esencial para la síntesis de los colorantes orgánicos. Tanto los científicos de la época como las compañías privadas orientaron sus objetivos a la investigación de nuevos colorantes, que debido a su amplia variedad debieron ser clasificados en familias y sub-familias atendiendo a las características específicas de cada uno de ellos. Hoy, todas las necesidades relacionadas con el teñido de fibras (regeneradas y sintéticas) pueden ser cubiertas con una amplia gama de colorantes conocidos que han sido clasificados en diferentes familias (ácidos, neutros o directos, básicos o catiónicos, dispersos, naftoles, sulfuros y a la tina, reactivos, entre otras clasificaciones). Desde su aparición, la familia de los colorantes reactivos es la que más se ha estudiado y desarrollado, siendo muy utilizados para el teñido de telas de algodón pues reaccionan con las fibras del tejido a través de sitios de anclaje formando enlaces covalentes muy resistentes a los tratamientos en húmedo [1]. Un 12% de la producción mundial de colorantes sintéticos corresponde a colorantes *reactivos* ampliamente usados en la industria textil lo cual genera notables problemas medioambientales relacionados principalmente a las grandes cantidades de agua que la misma utiliza en sus procesos. Se calcula que una industria textil consume entre 80 y 100 L de agua por kg de algodón teñido [2]. Los efluentes derivados de estas industrias se caracterizan por contener pH inestable, altas temperaturas, elevada salinidad, elevadas concentraciones de colorantes que infunden al agua una coloración intensa. Los efluentes coloreados contienen generalmente una alta carga orgánica que se refleja en una elevada Demanda Química de Oxígeno (DQO) aumentada por la presencia de otras sustancias que no se fijan al tejido (almidón, detergentes, sólidos en suspensión, compuestos orgánicos clorados, entre otras), y que al ser vertidas causan contaminación del cauce de los ríos, mar o red de alcantarillado urbano. El tratamiento de efluentes más comúnmente aplicado por la industria textil ha sido la floculación fisicoquímica y la adsorción, en combinación con tratamientos biológicos y de oxidación. A partir de estos tratamientos se producen grandes volúmenes de lodo, donde queda retenido el colorante (no biodegradable y/o tóxico) que simplemente ha sido transferido de una fase a otra. Cuando el colorante no ha sido removido completamente, resulta imposible reutilizar el efluente tratado que contiene no sólo colorante disuelto, sino diversos productos de una oxidación química incompleta o una biodegradación parcial, que pueden causar daño al medioambiente ya que muchas veces se trata de compuestos derivados de fenoles y anilinas. Sin embargo, desde hace unas décadas, ha resurgido progresivamente el uso de

colorantes naturales que denota una concientización del ser humano por evitar la destrucción del medioambiente [3].

La reutilización directa o planificada del agua tratada a gran escala supone el aprovechamiento directo del efluente, con un mayor o menor grado de regeneración, mediante un transporte directo hasta el punto de utilización, a través de un conducto específico, sin mediar para ello la existencia de un vertido o una dilución en un curso natural de agua. La necesidad de preservar el medioambiente ha permitido el surgimiento de tratamientos alternativos que posibilitarán el reciclado y la reutilización del efluente tratado en algún punto del proceso industrial o bien su utilización como agua de riego. La calidad del agua de uso industrial dependerá de los requerimientos concretos de cada empresa y de los criterios de calidad definidos según el uso que se le quiera dar al agua regenerada (lavado de equipos, refrigeración, proceso, etc.) [4]. Actualmente, muy pocas empresas proponen el reciclaje del agua tratada como una forma de reducir su consumo, aunque se prevé que en zonas áridas o semiáridas donde falte el agua, esta práctica irá cobrando importancia. Frente a este cambio de visión el agua tratada podrá considerarse un recurso y no un residuo.

El desarrollo de Tecnologías Avanzadas de Oxidación (TAOs) ha crecido notablemente debido a su gran capacidad para degradar una amplia variedad de sustancias recalcitrantes transformándolas en compuestos de menor toxicidad o produciendo la mineralización completa de los mismos. Estas tecnologías presentan amplia aplicación en el tratamiento de aguas residuales conteniendo contaminantes tóxicos o no biodegradables y se clasifican en procesos fotoquímicos y no fotoquímicos, que pueden llevarse a cabo en fase homogénea o heterogénea, y pueden incluir combinaciones de ellos [5-8]. En los últimos años se ha demostrado que la presencia de materia orgánica disuelta en aguas puede presentar propiedades fotoquímicas generando, bajo efecto de la radiación solar o UV, especies muy reactivas como el radical hidroxilo, oxígeno singlete, ión superóxido o estados excitados triplete. Esas especies se conocen como fotocatalizadores orgánicos o fotosensibilizadores que pueden reaccionar con las sustancias químicas contaminantes de las aguas superficiales o efluentes actuando como autodepuradores de las mismas [9,10]. Mediante el aprovechamiento de la luz solar estas tecnologías abren las puertas hacia el desarrollo de nuevos métodos que reúnen requisitos de economía, seguridad, respeto al medioambiente y autonomía. Por otro lado, en la literatura se ha descrito el empleo de diferentes compuestos orgánicos (colorantes como rosa de bengala y azul de metileno entre otros, complejos polipiridílicos de Ru(II) y derivados de porfirinas o ftalocianinas) como fotocatalizadores para la eliminación de contaminantes [11,14].

Para este trabajo se seleccionaron tres colorantes textiles sintéticos de diferentes marcas comercializados como anilinas. La decoloración/degradación fotoquímica de las soluciones acuosas de las mismas se lleva a cabo en presencia de peróxido de hidrógeno, Lana de Acero Comercial (LAC) de uso doméstico y utilizando luz ultravioleta ( $\lambda = 254\text{nm}$ ) o radiación solar directa a pH ligeramente ácido a neutro.

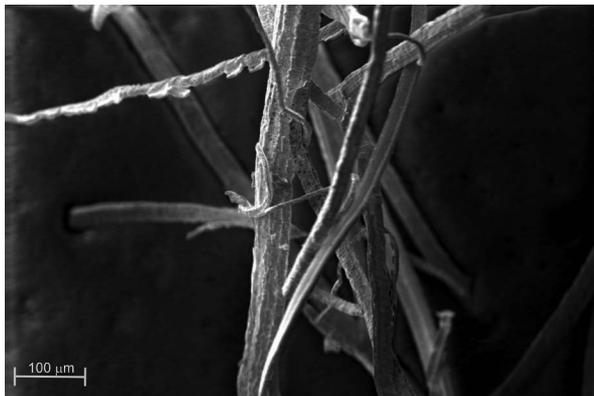
## MATERIALES Y MÉTODOS

**Reactivos (oxidante y colorantes textiles):** Peróxido de hidrógeno (60%, Atanor). Tinturas comerciales para teñido en frío en color Azul Marino, Naranja y Rojo Fuerte disponibles en el mercado como anilinas marca Federal, Colibrí y Yacolor, respectivamente.

**Caracterización de las tinturas:** La composición química de estas tinturas no está a disposición de los consumidores, por lo cual, se prepararon soluciones de  $1 \text{ g L}^{-1}$  que fueron caracterizadas por su Índice de Color (CN) [15]. CN relaciona tres longitudes de onda del espectro visible (436 nm, 524 nm y 620 nm) a las cuales se midió la absorbancia de cada solución.

**Caracterización de la Lana de Acero Comercial:** Como fuente de hierro cero-valente se utilizó lana de acero comercial normalmente usada para limpieza doméstica y disponible en forma de ovillos de finas hebras.

La morfología de los filamentos de LAC (Figura 1) de ca.  $40 \mu\text{m}$  de ancho y ca.  $8 \mu\text{m}$  espesor se analizó mediante microscopía electrónica de barrido utilizando un equipo SEM marca Carl Zeiss (modelo MA10) con detector EDS marca Oxford (modelo INCA Energy 250).



**Figura 1:** Micrografía de Lana de Acero Comercial

### **Decoloración /degradación de colorantes textiles:**

Las soluciones de estudio se prepararon con un contenido de colorante comercial de ca.  $1 \text{ g L}^{-1}$  comparable a la concentración de los efluentes de una industria textil, sin embargo, es importante destacar que estas soluciones no simulan exactamente la composición de los mismos, pues no contienen otros componentes como aprestos, sales disueltas, detergentes, colas vinílicas, entre otros aditivos, que suelen estar presentes en efluentes industriales reales.

Cada una de esas soluciones iniciales fue caracterizada por su espectro UV-Vis (Absorbancia vs. longitud de onda) registrado entre 200 y 700 nm utilizando un espectrofotómetro marca MAPADA modelo UV-1800PC. Se comprobó el cumplimiento de la Ley de Lambert-Beer para concentraciones de anilina hasta un máximo de  $1 \text{ g L}^{-1}$  con coeficientes de correlación superiores a 0,99.

La fuente de energía ( $h\nu$ ) utilizada para lograr la fotodecoloración/degradación consistió en un arreglo de cuatro lámparas germicidas ( $\lambda$ : 254 nm) de 6 w cada una, fijadas en la parte superior interna de una caja cerrada. La intensidad de la luz UV incidente dentro del reactor (flujo de radiación) calculada por actinometría, mediante la fotodescomposición del  $\text{H}_2\text{O}_2$ , alcanza un valor de 628

$\pm 157 \text{ W}$  que en las condiciones de trabajo corresponde a una irradiación de  $23130 \pm 5780 \text{ W m}^{-2}$  [16, 17].

Alícuotas de 50 mL de cada solución inicial ( $1 \text{ g L}^{-1}$ ) se colocaron en el interior de la caja en sendos cristalizadores de 250 mL de capacidad y 9,3 cm de diámetro, a los cuales se les agregó una masa conocida de LAC. La superficie del líquido a tratar quedó en todos los casos a una distancia de 7 cm de las lámparas. La reacción se inició por agregado de peróxido de hidrógeno. Al final de la reacción la LAC remanente se extrae fácilmente del sistema utilizando un imán. Los experimentos se desarrollaron a temperatura ambiente y sin modificar el pH natural de cada solución. Algunas experiencias comparativas se desarrollaron colocando las muestras bajo la acción directa de la luz solar ( $\lambda$ :  $>310 \text{ nm}$ ).

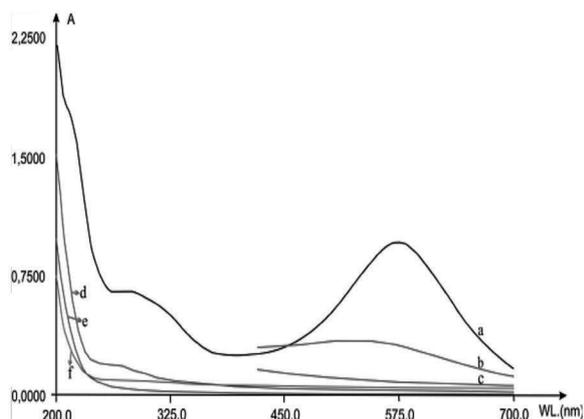
El porcentaje de decoloración (% *D*) se calculó a partir de la disminución de las absorbancias correspondientes al máximo observado en la región del espectro visible para cada colorante, mientras que el porcentaje de degradación se determinó a partir de la disminución de la absorbancia a una longitud de onda de 254 nm tomada como parámetro de referencia del contenido en componentes aromáticos en el sistema [18].

## RESULTADOS Y DISCUSIÓN

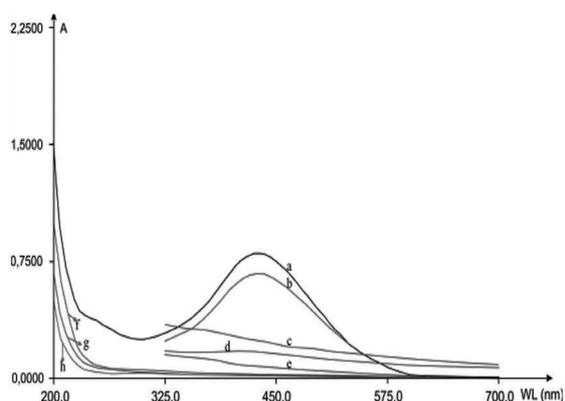
Desde hace al menos una década, varios investigadores han demostrado que el hierro cero-valente puede ser usado para la eliminación de contaminantes recalcitrantes [18-24]. En este trabajo se utilizará lana de acero comercial como fuente de hierro cero-valente ( $\text{Fe}^0$ ) en presencia de  $\text{H}_2\text{O}_2$ , a pH ligeramente ácido a neutro y bajo los efectos de radiación UV-254 nm. Sólo algunas experiencias comparativas se desarrollaron colocando las muestras bajo la acción directa de la luz solar ( $\lambda$ :  $>310 \text{ nm}$ ). La LAC es un producto económico e inocuo para el medio ambiente que se agrega a cada sistema cortada en pequeños fragmentos de ca. 0,5 cm de largo y sin tratamiento previo. La superficie de los filamentos no presenta porosidad detectable por microscopía electrónica y su composición porcentual determinada con un detector de energía dispersiva (EDS) indica que posee 73,86 % Fe, 25,25% C y 0,89% Mn. Al término de cada experiencia los restos de LAC fueron fácilmente extraídos de las soluciones utilizando un imán externo antes de proceder a la disposición final de las soluciones tratadas.

Los experimentos se desarrollaron a temperatura ambiente y sin modificar el pH natural de cada solución que resultó ser ligeramente ácido (pH= 6) para las anilinas Naranja y Azul y neutro para Rojo Fuerte. Estas tinturas de venta libre en farmacias, mercerías, ferreterías, poli-rubros, mayoristas de artículos generales y utilizadas en el sector textil, doméstico y artesanal ofrecen una amplia variedad de colores para teñir, en frío o en caliente, lana, seda, algodón, nylon, lino, linón, lycra, acetato, poliéster y otros tejidos donde estas fibras estén presentes en mayor porcentaje. Soluciones de  $1 \text{ g L}^{-1}$  fueron caracterizadas por su Índice de Color [15] encontrándose que para Azul Marino es 46,8, para Rojo Fuerte 4,5 y para Naranja 1,4. Por otro lado, el espectro de absorción UV-vis (Figuras 2-4, línea a) muestra para cada solución coloreada una intensa banda en la región visible cuya longitud de onda máxima se selecciona para hacer un seguimiento de

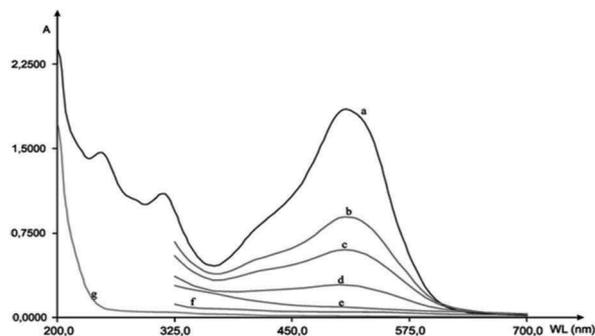
la decoloración (576 nm para Azul Marino, 434 nm para Naranja y 508 nm para Rojo Fuerte).



**Figura 2:** Evolución del espectro UV-Vis de soluciones acuosas de colorante Azul Marino (1 g L<sup>-1</sup>) durante el tratamiento de decoloración/degradación (UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/LAC). Tiempos de irradiación con luz UV-254 nm: a) 0 min (solución inicial); b) 15 min; c) 30 min; d) 244 min; e) 280 min y f) 326 min.



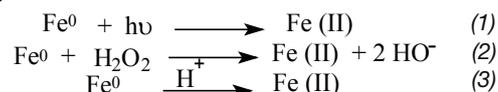
**Figura 3:** Evolución del espectro UV-Vis de soluciones acuosas de colorante Naranja (1 g L<sup>-1</sup>) durante el tratamiento de decoloración/degradación (UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/LAC). Tiempos de irradiación con luz UV-254 nm: a) 0 min (solución inicial); b) 8 min; c) 11 min; d) 16 min; e) 244 min; f) 288 min y g) 326 min.



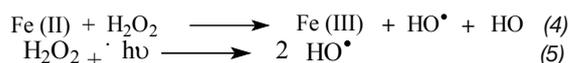
**Figura 4:** Evolución del espectro UV-Vis de soluciones acuosas de colorante Rojo Fuerte (1 g L<sup>-1</sup>) durante el tratamiento de decoloración/degradación (UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/LAC). Tiempos de irradiación con luz UV-254 nm: a) 0 min (solución inicial); b) 23 min; c) 34 min; d) 53; e) 79; f) 263 y g) 316.

El peróxido de hidrógeno utilizado como sustancia oxidante es conocido como "oxidante verde" puesto que en su degradación no genera contaminación, es muy accesible, de bajo costo, no es combustible, y puede ser almacenado en grandes cantidades en el lugar donde va a ser utilizado, siempre y cuando se tomen los recaudos necesarios para evitar derrames. Además, por su infinita solubilidad en agua no genera problemas de transferencia de masa asociados a la formación de gases, como ocurre cuando se utiliza ozono [8].

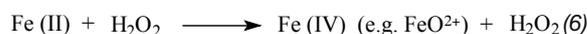
En esas condiciones experimentales, se pueden plantear diferentes vías para la generación *in situ* de iones Fe(II) a partir de LAC: por fotólisis (ec. 1) [20], por reacción con el oxidante (ec. 2) [21, 22] y por efecto del medio ácido (ec. 3) [22].



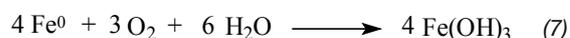
El Fe(II) disuelto se puede oxidar a Fe(III) en presencia de peróxido de hidrógeno (proceso Fenton, homogéneo) formando radicales OH<sup>•</sup> (ec. 4), especie 10<sup>6</sup> – 10<sup>12</sup> veces más reactiva que el O<sub>3</sub>, que se suman a los provenientes de la fotólisis del H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (ec. 5).



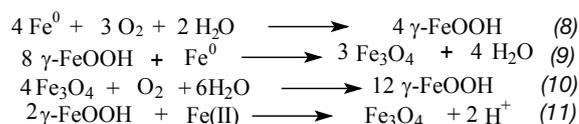
Este aumento de la concentración de especies reactivas actuaría como potenciador del oxidante en la degradación de sustancias recalcitrantes; sin embargo, a pH > 5 se genera el ión ferrilo (FeO<sup>2+</sup>) que es un oxidante más débil y menos selectivo que el HO<sup>•</sup> (ec. 6) donde el Fe está como Fe(IV) [23].



La LAC utilizada en este trabajo no ha recibido ningún tratamiento previo, por lo cual puede asumirse que la misma también se oxidará en el medio de reacción por acción del O<sub>2</sub> atmosférico formando hidróxido férrico que se acumulará en forma de indeseables barros (ec. 7) [5]. Por otro lado, también se están generando partículas de hidróxido férrico por peroxidación (ec. 4) lo cual disminuye el paso de la luz al seno de la solución y en consecuencia disminuye la decoloración/degradación de los colorantes.

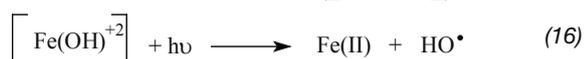
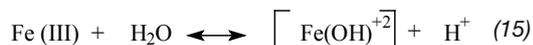
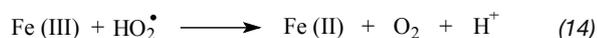
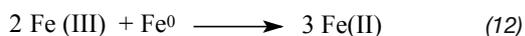


Si bien no se han identificado en detalle las especies de hierro oxidado superficial de las LAC, está ampliamente documentado que el fenómeno de corrosión del Fe por efecto del oxígeno disuelto en agua forma inicialmente un producto conocido como lepidocrocito (γ-FeOOH) y posteriormente magnetita (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>) (ecs. 8-11) [19, 24].



La corrosión de la LAC a valores de pH ≥ 5 genera principalmente Fe(III) particulado [5], manteniéndose prácticamente despreciable la concentración de Fe(III) que podría estar en solución participando de reacciones

de reducción a Fe (II) (ecs. 12-16). Tal como se ha descrito en la bibliografía [22] el Fe (III) reaccionaría con agua para formar un complejo (ec. 15) que por radiación UV se reduce a Fe (II) generando radicales hidroxilo (ec. 16).



Los procesos fotoquímicos que ocurren con Fe (III)/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> a pH alrededor de 3,8, se han denominado tipo-foto Fenton [6, 25] aún cuando se utilicen óxidos de hierro sólidos o hierro cero-valente como fuente de Fe (III). Estos procesos presentan las ventajas adicionales de que el catalizador se puede recuperar y reutilizar al final del proceso y que no necesitan un rígido control del pH como ocurre en los procesos Fenton o foto-Fenton clásicos [6, 7, 25]. Un proceso Fenton homogéneo podría representarse por las etapas indicadas en ecs. (4) y (13). Xu y Wang [23] han demostrado que una solución de 4-cloro-3-metilfenol mantenida a su pH original (6,1) es completamente degradada en 15 minutos de reacción en presencia de 0,5 g L<sup>-1</sup> de Fe<sup>0</sup> y 3 mmol L<sup>-1</sup> de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, indicando una elevada capacidad catalítica del hierro cero-valente sobre la activación del peróxido de hidrógeno. Este proceso tipo Fenton heterogéneo constituye una atractiva alternativa para la remoción de algunos contaminantes orgánicos presentes en efluentes industriales y demuestra que para algunos contaminantes no es necesario ajustar estrictamente el pH del medio a valores inferiores a 4.

Las ecuaciones anteriores (ecs. 1-16) demuestran que un sistema que incluye Fe<sup>0</sup>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV como agentes para eliminar contaminantes en agua es un sistema heterogéneo complejo donde coexisten varios procesos que involucran especies derivadas del Fe en diferentes estados de oxidación. Ocurren en simultáneo reacciones de oxidación con O<sub>2</sub> y/o peróxido de hidrógeno, reacciones asistidas por radiación UV, generación de especies radicalarias con diferente reactividad, procesos de adsorción de Fe (II) sobre la superficie del Fe<sup>0</sup> [22]. La ocurrencia simultánea de estos variados procesos dificulta el estudio en el sentido de conocer cuánto contribuye cada uno a la decoloración/degradación total de los colorantes estudiados. A los efectos de evaluar independientemente la contribución de algunas variables (presencia o ausencia de oxidante y/o de LAC, en oscuridad o con irradiación) se realizaron diferentes tratamientos sobre muestras de agua coloreada (Tabla 1, Tratamientos 1-3):

-Tratamiento 1 (fotólisis): las muestras se irradian con luz UV de longitud de onda 254 nm en ausencia de LAC y oxidante.

-Tratamiento 2 (oxidación en presencia de LAC, sistema heterogéneo): Las muestras se mantienen en oscuridad pero con agregado de pequeños fragmentos de LAC comercial y oxidante (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>).

-Tratamiento 3 (fotoperoxidación): Las muestras se irradian con luz UV o luz solar directa en presencia de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Este tratamiento puede hacerse con o sin agregado

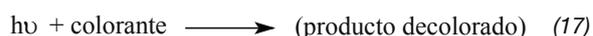
de LAC con lo cual la fotoperoxidación puede ocurrir en un sistema heterogéneo u homogéneo.

**Tabla 1:** Diferentes tratamientos aplicados para decolorar las soluciones acuosas de colorantes textiles en condiciones óptimas.

Tratamiento	% D <sup>a</sup> Naranja	% D <sup>b</sup> Azul Marino	% D <sup>c</sup> Rojo Fuerte
1- Fotólisis (UV)	2	48	2
2- Oxidación en fase heterogénea (H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /LAC)	0 <sup>d,e</sup>	2 <sup>d,e</sup>	5 <sup>e,f</sup>
3- Fotoperoxidación			
a- UV/H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	90 <sup>d</sup>	91 <sup>d</sup>	90 <sup>d</sup>
b- UV /H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /LAC	89 <sup>d,e</sup>	95 <sup>d,e</sup>	95 <sup>d,e</sup>
c- luz solar /H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /LAC	42 <sup>g</sup>	27 <sup>g</sup>	28 <sup>g</sup>

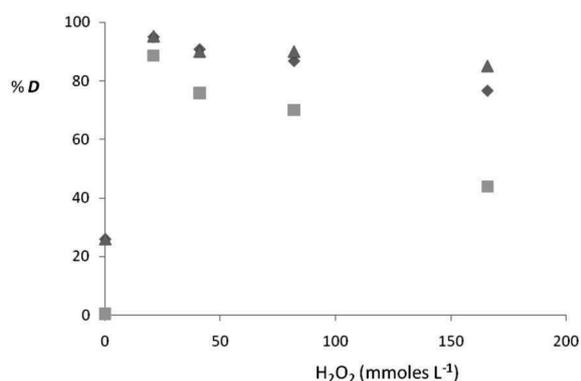
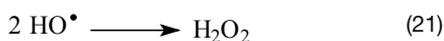
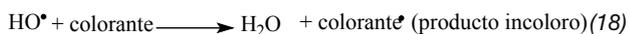
<sup>a</sup>- disminución del máximo de absorbancia a 434 nm en 16 min; <sup>b</sup>- disminución del máximo de absorbancia a 576 nm en 30 min; <sup>c</sup>- disminución del máximo de absorbancia a 508 nm en 79 min; <sup>d</sup>-[H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>]= 21 mmol L<sup>-1</sup>; <sup>e</sup>- 0,1 g L<sup>-1</sup> LAC; <sup>f</sup>-[H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>]= 82 mmol L<sup>-1</sup>; <sup>g</sup>- datos obtenidos en un día soleado de invierno.

La decoloración de las soluciones iniciales de anilina (1 g L<sup>-1</sup>) caracterizadas por su Índice de Color se estudió a través de diferentes tratamientos (Tabla 1, Tratamiento 1-3) midiendo la pérdida de color como porcentaje de decoloración (% D). La solidez de un colorante frente a la radiación UV-254 nm se vincula directamente con su resistencia a la fotólisis (ec. 17), encontrándose que los colorantes que forman parte de la composición química de las anilinas Naranja y Rojo Fuerte manifestaron alta estabilidad (o sea mayor solidez) frente a la radiación UV, mientras que el colorante de la anilina Azul Marino se decoloró hasta ca. 50 % por fotólisis (Tabla 1, Tratamiento 1).



A los efectos de determinar la estabilidad de los colorantes frente al peróxido de hidrógeno como oxidante y en presencia de LAC (sistema heterogéneo) se realizaron ensayos de oxidación manteniendo el sistema en la oscuridad (Tabla 1, Tratamiento 2). En ausencia de radiación UV la reacción de formación de radicales hidroxilo a partir de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (ec. 5) resulta prácticamente despreciable y la oxidación de la LAC por cualquiera de las vías planteadas antes es muy lenta (ecs. 2, 3, 7 y 8), por lo cual se observa que los tres colorantes estudiados no sufren decoloración en los tiempos de análisis ensayados. La fotoperoxidación de las muestras con 21 mmol L<sup>-1</sup> H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> como oxidante, pero sin agregado de LAC (Tabla 1, Tratamiento 3-a), mostró que las tres soluciones de anilina se decoloran hasta ca. 80 % indicando que la estructura de los colorantes tiene baja resistencia a este tipo de tratamiento aunque esto no signifique que el sistema tratado sea menos contaminante. La decoloración de las muestras (ec. 18) puede interpretarse a través de la reacción de los colorantes con los radicales OH<sup>•</sup> generados por fotólisis del H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (ec. 5). El efecto de la concentración de peróxido de hidrógeno agregado (0-165 mmol L<sup>-1</sup>) se estudia manteniendo en 0,1 g L<sup>-1</sup> la masa de LAC (Figura 5). Puede observarse que la anilina Naranja se decolora hasta un 89% cuando la concentración de peróxido de hidrógeno es 21

mmol L<sup>-1</sup> (Tabla 1, Tratamiento 3-b), sin embargo cuando se aumenta el agregado de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> hasta 165 mmol L<sup>-1</sup> la decoloración alcanzada disminuye, superando ligeramente el 40 % **D** (Figura 5) lo cual podría interpretarse como un efecto inhibitor del peróxido de hidrógeno. Altas concentraciones de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> incrementan la formación de radicales hidroxilo (ec. 5) que en lugar de favorecer la degradación del colorante (ec. 18) reaccionan improductivamente con otras especies (ecs. 19-21). Los radicales (HO<sub>2</sub><sup>•</sup>) (ec. 19) son menos reactivos y el Fe (II) disponible se consume formando barros (ec. 20). Las anilinas Rojo Fuerte y Azul Marino resultan menos sensibles a un aumento de la concentración de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> por encima de 21 mmol L<sup>-1</sup>, encontrándose que se logra una decoloración superior al 80% aun para concentraciones de 165 mmol L<sup>-1</sup> de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>.

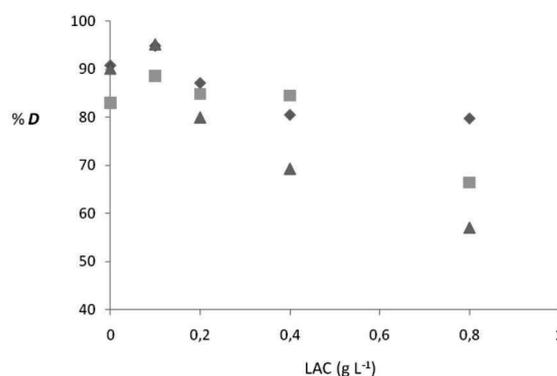


**Figura 5:** Efecto de la concentración de peróxido de hidrógeno inicial sobre el porcentaje de decoloración por fotoperoxidación (% **D**) de colorantes textiles comerciales en solución en presencia de 0,1 g L<sup>-1</sup> LAC. (Símbolos: ◆ Azul Marino; ■ Naranja; ▲ Rojo Fuerte).

El efecto de la masa inicial de LAC agregada (0 - 0,8 g L<sup>-1</sup>) se evalúa manteniendo constante la concentración de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (Figura 6). Puede observarse que el aumento de la cantidad de LAC a valores superiores a 0,1 g L<sup>-1</sup> produce un efecto negativo sobre la depuración de las soluciones analizadas debido principalmente a una disminución de la penetración de la radiación UV a tiempos iniciales, por la sola presencia de una mayor masa de LAC, y una vez iniciada la reacción, por la formación de barros de hidróxido férrico que enturbian el sistema [5]. Por otro lado, la oxidación de las LAC con el oxígeno atmosférico en solución acuosa (ec. 7-11) puede dar lugar, dependiendo del pH, a mayor cantidad de hierro disuelto como Fe(II) o Fe(III), en consecuencia, se consume más H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> y una mayor cantidad de radicales HO<sup>•</sup> son atrapados por dichos iones (ecs. 4, 6, 13 y 20). Todas estas reacciones son improductivas y afectan directamente la decoloración/degradación del colorante (ec. 18).

Las condiciones óptimas de fotodecoloración se determinaron estudiando de manera independiente el efecto de la concentración inicial de oxidante (Figura 5)

y de la masa de LAC (Figura 6) encontrándose que para una concentración de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> de 21 mmol L<sup>-1</sup> y 0,1 g L<sup>-1</sup> LAC se obtiene la máxima decoloración de las soluciones estudiadas. La fotodecoloración óptima lograda para las soluciones se alcanzó en presencia de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> y LAC (Tabla 1, Tratamiento 3-b) superando el 90% de decoloración en tiempos de interés industrial. Una solución preparada como mezcla de los tres colorantes en una concentración total de ca. 1 g L<sup>-1</sup> presenta una banda intensa en la región visible del espectro (508 nm) que fue utilizada para estudiar el % **D**. Dicha solución se decoloró hasta un 91,3 % en 30 min por fotoperoxidación en presencia de 0,1 g L<sup>-1</sup> de LAC (Tratamiento 3-b). Estos resultados demuestran que cuando los colorantes textiles ensayados se someten al Tratamiento 3-b de fotoperoxidación con LAC se produce un efecto sinérgico entre oxidante, LAC y radiación UV.



**Figura 6:** Efecto de la masa inicial de LAC sobre el porcentaje de decoloración por fotoperoxidación (% **D**) de colorantes textiles comerciales con una concentración de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> constante de 21 mmol L<sup>-1</sup>. (Símbolos: ◆ Azul Marino; ■ Naranja; ▲ Rojo Fuerte).

A los efectos de establecer comparaciones entre las decoloraciones alcanzadas a partir de la aplicación de los diferentes tratamientos, los % **D** se han calculado para un tiempo igual al necesario para alcanzar la decoloración en condiciones óptimas para cada anilina (Tabla 1). Se ha observado que al final del tratamiento el pH de las soluciones ha disminuido hasta 6 para anilina Rojo Fuerte, a 5,5 para Naranja y a 5 para Azul Marino; resultados similares han sido informados en la literatura para la oxidación de los efluentes derivados de una planta de coque en presencia de hierro cero-valente y H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> [7]. Este descenso en el pH podría deberse a la formación de ácidos orgánicos de cadena corta en el proceso oxidativo de compuestos aromáticos (ruptura de anillos), cuando la mineralización no se ha completado.

La disminución de la banda de absorción a 254 nm se puede asociar a la ruptura de anillos aromáticos que pondría en evidencia una fotodegradación del colorante que para las anilinas estudiadas fue de ca. 85% en menos de 6 horas (Figs. 2-4, Tabla 2) [18].

**Tabla 2:** Degradación de anillos aromáticos presentes en colorantes textiles comerciales.

Tratamiento	% <b>D</b> <sup>a</sup> Naranja	% <b>D</b> <sup>a</sup> Azul marino	% <b>D</b> <sup>a</sup> Rojo fuerte
3-b- Fotoperoxidación (UV-254 nm /H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /LAC)	90	85	87

a-Disminución de la absorbancia a 254 nm luego de 326 minutos de exposición a luz UV-254 nm.

Algunos ensayos se realizaron con luz solar directa ( $\lambda$ : > 310nm, Tabla 1, Tratamiento 3-c) siguiendo la misma metodología descrita anteriormente, y eligiendo un día de sol pleno del mes de agosto de la temporada de invierno en la ciudad de Olavarría-Buenos Aires-Argentina (Latitud -36° 88', longitud -60° 21', altura snm +166 m). La fotólisis del H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> por efecto de la luz solar (ec. 5) es mínima debido a que es despreciable el flujo de radiación por debajo de 290 nm que llega a la superficie de la Tierra, por lo cual, cuando el proceso se desarrolló exponiendo las soluciones a la luz directa del sol en presencia de LAC y H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, los valores de fotodecoloración alcanzada, resultaron notablemente inferiores a los valores logrados utilizando lámparas UV-254nm (Tabla 1, Tratamiento 3-c). Por otro lado, la degradación de anillos aromáticos con luz solar resultó ser despreciable en los tiempos de análisis del presente trabajo. Sin embargo, a pesar de que se requerirían tiempos muy largos para fotodecolorar/degradar los sistemas aprovechando la energía solar, su uso podría resultar interesante a escala industrial dado que reduciría costos asociados al proceso de tratamiento de un efluente líquido.

## CONCLUSIONES

Los colorantes comerciales Azul Marino, Naranja y Rojo Fuerte de venta libre en la Argentina como anilinas para el teñido doméstico de fibras textiles han sido caracterizados por su Índice de Color. La utilización de lámparas germicidas como fuente de radiación UV-254 nm, en presencia de lana de acero comercial y peróxido de hidrógeno como oxidante constituye una tecnología avanzada de oxidación con la cual es posible eliminar el color y degradar los colorantes presentes en la composición de las anilinas, alcanzando valores superiores al 89 % para la decoloración y al 85 % para la degradación en tiempos de interés industrial. Los ensayos realizados utilizando radiación solar demostraron que es posible decolorar las soluciones tratadas aunque los tiempos se alargan notablemente; sin embargo, no se alcanzan a degradar los componentes que absorben en la región UV donde absorben generalmente los anillos aromáticos provenientes de derivados del fenol y de la anilina. Si bien no se dispone de la composición química de los colorantes y otros aditivos presentes en las anilinas estudiadas en este trabajo, no puede ignorarse que la estructura química de cualquier contaminante constituye un factor determinante en relación con el proceso de fotodegradación y con la afinidad de cada molécula a la adsorción sobre la superficie de la LAC cuando este proceso está presente. Los resultados obtenidos muestran que las tres soluciones se pueden decolorar aplicando fotoperoxidación (Tabla 1, Tratamiento 3-a) sin embargo, cuando se agrega LAC la decoloración aumenta levemente en los colorantes Azul Marino y Rojo Fuerte alcanzando valores de % *D* ca. 95 %, mientras que en la solución Naranja prácticamente no se observan efectos poniendo en evidencia las diferencias existentes en las estructuras químicas de los compuestos que forman parte de cada anilina.

El ambiente redox generado en la superficie del Fe<sup>0</sup> [7, 18, 20] promueve reacciones de oxidación y reducción que originan una multiplicidad de procesos homogéneos y heterogéneos, que generan intermediarios a partir de los cuales tiene lugar la degradación fotoquímica de los colorantes en solución acuosa. Los mecanismos involucrados en estos procesos resultan muy complejos de dilucidar detalladamente dada la existencia de reacciones simultáneas que ocurren en fase homogénea y en fase heterogénea. El proceso fotodegradativo presentado en este trabajo, llevado a cabo en presencia de hierro cero-valente, constituiría un ejemplo de tecnología más benigna para el medioambiente.

## AGRADECIMIENTOS

El presente estudio fue financiado por la Facultad de Ingeniería, por la Secretaría de Ciencia, Arte y Tecnología (SECAyT) de la Universidad Nacional del Centro de la Provincia de Buenos Aires (UNCPBA) y por el Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas (CONICET). A. C. es miembro del CONICET. P. V. es becaria de posgrado de CONICET. A. F. agradece a la Facultad de Ingeniería UNCPBA la Beca de Iniciación Científico Tecnológica.

## REFERENCIAS

1. Bansal, P. y Sud, D.; Photodegradation of commercial dye, CI reactive blue 160 using ZnO nanopowder: Degradation pathway and identification of intermediates by GC/MS, Separation and Purification Technology, **85**, 112-119 (2012).
2. Bergamini, R.B.M.; Azevedo, E.B.L. y Raddi de Araújo, R.R. Heterogeneous photocatalytic degradation of reactive dyes in aqueous TiO<sub>2</sub> suspensions: Decolorization kinetics, Chemical Engineering Journal, **149**, 215-220 (2009).
3. T. Bechtold, A. Turcanu, E. Ganglberger, S. Geissler; Natural dyes in modern textile dyehouses — how to combine experiences of two centuries to meet the demands of the future?, Journal of Cleaner Production, **11**, 499-509 (2003).
4. US/EPA (2004) (Guidelines for water reuse. EPA/625/R-04-108).
5. Domènech, X.; Jardim, W. F. y M. Litter. Eliminación de Contaminantes por fotocatalisis heterogénea. Programa CYTED. Editor Miguel Blesa. Capítulo 1-p.p. 3-26 (2001).
6. Amorim, C.C.; Leão, M. M. D.; Moreira, R.F.P.M.; Fabris, J.D. y Henriques, A.B.; Performance of blast furnace waste for azo dye degradation through photo-Fenton like processes, Chemical Engineering Journal, **224**, 59-66 (2013).
7. Chu, L.; Wang, J.; Dong, J.; Liu, H. y Sun, X.; Treatment of coking wastewater by an advanced Fenton oxidation process using iron powder and hydrogen peroxide, Chemosphere, **86**, 409-414 (2012).
8. Fechete, I.; Wang, Y. y Védrine, J.; The past, present and future of heterogeneous catalysis, Catalysis Today, **189**, 2-27 (2012).
9. Montoneri, E.; Boffa, V.; Savarino, P.; Tambone, F.; Adani, F.; Micheletti, L.; Gianotti, C. y Chione, R.; Use

- of biosurfactants from urban wastes compost in textile dyeing and soil remediation. *Waste Management*, **29**, 383-389 (2009).
10. Bianco-Prevot, A.; Fabbri, D.; Pramauro, E.; Baiocchi, C.; Medana, C.; Montoneri, E. y Boffa, V.; Sensitizing effect of bio-based chemicals from urban wastes on the photodegradation of azo-dyes. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, **209**, 224-231 (2010).
  11. Barbieri, Y.; Massad, W.A.; Diaz, D.; Sanz, J.; Amat-Guerri, F. y García, N.A.; Photodegradation of bisphenol a and related compounds under natural-like conditions in the presence of riboflavin: Kinetics, mechanism and photoproducts, *Chemosphere*, **73**, 564-571 (2008).
  12. Rebelo, S.L.H.; Melo, A.; Coimbra, R.; Azenha, M.E.; Pereira, M.M.; Burrows, H.D. y Sarakha, M.; Photodegradation of atrazine and ametryn with visible light using water soluble porphyrins as sensitizers, *Environmental Chemistry Letters*, **5**, 29 (2007).
  13. Grylik, D.; Miller, J. S. y Ledakowicz, S.; Singlet Molecular oxygen application for 2-chlorophenol removal, *Journal of Hazardous Materials*, **146**, 502-507 (2007)
  14. Amat, A.M.; Arques, A.; Galindo, F.; Miranda, M.A.; Santos-Juanes, L.; Vercher, Vercher, R. y Vicente, F.R.; Acridine yellow as solar photocatalyst for enhancing biodegradability and eliminating ferulic acid as model pollutant; *Applied Catalysis B: Environmental*, **73**, 220-226 (2007)
  15. Tizaoui, C.; Bouselmi, L. ; Mansouri, L. y Ghrabi, A.; Landfill leachate treatment with ozone and ozone/hydrogen peroxide systems, *Journal of Hazardous Materials*, **140**, 316-324 (2007).
  16. Nicole, I. ; De Laat, J. ; Dore, M. ; Duguet, J. P. y Bonnel, C.; Use of UV radiation in water treatment : Measurement of photonic flux by hydrogen peroxide actinometry, *Water Research* **24**, 157-168 (1990).
  17. Kuhn, H. J.; Braslavsky, S. E.; y Schmidt, R.; Chemical Actinometry, *Pure Applied Chemistry* 76(12), 2105-2146 (2004).
  18. Mahámoodi, N.M.; Photocatalytic ozonation of dyes using copper nanoparticle prepared by coprecipitation method, *Desalination*, **279**, 332-337 (2011).
  19. Zhou, T.; Li, Y.; Ji, J.; Wong, F-S. y Lu, X.; Oxidation of 4-chlorophenol in a heterogeneous zero valent iron/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> Fenton-like system: Kinetic, pathway and effect factors, *Separation and Purification Technology*, **62**, 551-558 (2008).
  20. Greic, I.; Papic, S.; Žižek, K. y Koprivanac, N.; Zero valent iron (ZVI) Fenton oxidation of reactive dye wastewater under UV-C and solar irradiation, *Chemical Engineering Journal*, 195-196, 77-90 (2012).
  21. Ortiz de La Plata, G.B.; Alfano, O.M. y Cassano, A.E.; 2-Chlorophenol degradation via photo-Fenton reaction employing zero valent iron nanoparticles, *Journal of Photochemistry and Photobiology A : Chemistry*, **233**, 53-59 (2012).
  22. Gomathi Devi, L.; Rajashekhar, K.E.; Anantha Raju, K.S. y Girish Kumar, S.J.; Kinetic modeling based on the non-linear regression analysis for the degradation of Alizarin Red S by advanced photo Fenton process using zero valent metallic iron as the catalyst, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, **314**, 88-94 (2009).
  23. Xu, L. y Wang, J.J.; A heterogeneous Fenton-like system with nanoparticulate zero-valent iron for removal of 4-Chloro-3-methyl phenol, *Journal of Hazardous Materials*, **186**, 256-264 (2011).
  24. Huang, Y.H. y Zhang, T.C.; Effects of dissolved oxygen on formation of corrosion products and concomitant oxygen and nitrate reduction in zero-valent iron systems with or without aqueous Fe<sup>+2</sup>, *Water Research* **39**, 1751-1760 (2005).
  25. Vedrenne, M.; Vasques-Medrano, R.; Prato-García, D.; Fontana-Urbe, B.A.; Hernández-Esparza, M. y de Andrés, J.M.; A ferrous oxalate mediated photo-Fenton system: Toward an increased biodegradability of indigo dyes wastewater, *Journal of Hazardous Materials*, **243**, 292-301 (2012).