



Ingeniare. Revista Chilena de Ingeniería

ISSN: 0718-3291

facing@uta.cl

Universidad de Tarapacá

Chile

Valdés, Héctor; Tardón, Rolando F.; Zaror, Claudio A.
ELIMINACIÓN DE COLORANTES CATIÓNICOS USANDO OZONO, ZEOLITA NATURAL Y
OZONO/ZEOLITA

Ingeniare. Revista Chilena de Ingeniería, vol. 17, núm. 3, diciembre, 2009, pp. 360-364

Universidad de Tarapacá

Arica, Chile

Disponible en: <http://www.redalyc.org/articulo.oa?id=77212231009>

- Cómo citar el artículo
- Número completo
- Más información del artículo
- Página de la revista en redalyc.org

redalyc.org

Sistema de Información Científica

Red de Revistas Científicas de América Latina, el Caribe, España y Portugal

Proyecto académico sin fines de lucro, desarrollado bajo la iniciativa de acceso abierto

ELIMINACIÓN DE COLORANTES CATIÓNICOS USANDO OZONO, ZEOLITA NATURAL Y OZONO/ZEOLITA

CATIONIC DYES REMOVAL USING OZONE, NATURAL ZEOLITE, AND OZONE/ZEOLITE

Héctor Valdés¹ Rolando F. Tardón² Claudio A. Zaror²

Recibido 10 de junio de 2008, aceptado 11 de septiembre de 2009

Received: June 10, 2008 Accepted: September 11, 2009

RESUMEN

En este trabajo se comparan resultados experimentales de remoción azul de metileno (MB) utilizando tratamientos basados en la oxidación con ozono (O_3), la adsorción con zeolita natural (ZN), y tratamiento simultáneo de adsorción y oxidación con ozono en presencia de zeolita natural (O_3 /ZN). Se evalúa, a escala de laboratorio, el efecto del pH (2-8) y la presencia de sustancias atrapadoras radicales libres (iones acetatos) en la velocidad de remoción y en la eficiencia de los procesos. Los experimentos se realizaron en un reactor diferencial compuesto por un estanque de 1 dm³ y una columna de 19 cm³ de capacidad. El ozono fue generado a razón de 5 g O_3 /h. Los resultados mostraron que el sistema simultáneo de oxidación/adsorción O_3 /ZN incrementa la velocidad de remoción del MB con respecto a los procesos separados de ozonización y adsorción con zeolita. En presencia de sustancias atrapadoras de radicales, se observó un 70% de disminución en la velocidad de remoción de MB cuando se empleó el tratamiento con O_3 y sólo un 25% cuando se utiliza el tratamiento combinado O_3 /ZN. Los resultados sugieren que la reacción de oxidación del MB en el sistema tiene lugar fundamentalmente sobre la superficie de la zeolita.

Palabras clave: Adsorción, azul de metileno, colorantes catiónicos, ozono, ozonización catalítica, zeolita natural.

ABSTRACT

This paper compares experimental results on methylene blue (MB) removal systems based on ozone oxidation, zeolite adsorption, and simultaneous adsorption-oxidation using ozone in the presence of natural zeolite. The effect of pH (2-8), and the presence of radical scavengers (sodium acetate) on process rates and removal efficiencies are assessed at laboratory scale. The experimental system consisted of a 1L differential circular flow reactor and an ozone generator rated at 5 g O_3 /h. Results show that ozone oxidation combined with zeolite adsorption increases the overall MB oxidation rate with respect to ozonation process and zeolite adsorption. In presence of free radical scavenger, only a 25% of reduction on MB removal rate are observed in the simultaneous treatment, as compared with 70% when ozonation treatment is used, suggesting that MB oxidation reactions take mainly place on the zeolite surface.

Keywords: Adsorption, cationic dyes, catalytic ozonation, methylene blue, ozone, natural zeolite.

INTRODUCCIÓN

La nocividad y persistencia en el tiempo de algunos colorantes orgánicos catiónicos imposibilita su tratamiento mediante métodos convencionales. El uso de los Procesos de Oxidación Avanzada (AOPs) surge como una opción atractiva de tratamiento, debido a la alta capacidad de oxidación. Los AOPs se basan fundamentalmente en la formación de radicales libres caracterizados por su alta reactividad y no selectividad. Sin embargo, la presencia de agentes

inhibidores que se encuentran normalmente presentes en las aguas, tales como carbonatos y bicarbonatos, disminuye la eficiencia de degradación de estos procesos.

De manera de aumentar la eficiencia de los AOPs se ha planteado un nuevo proceso heterogéneo que combina la acción simultánea del carbón activado y el ozono en un mismo proceso de tratamiento, incrementando la generación de radicales libres [1-3]. El alto costo adquisitivo del carbón activado muestra ser una limitante

¹ Facultad de Ingeniería. Universidad Católica de la Santísima Concepción. Alonso de Ribera 2850. Concepción, Chile. E-mail: hvaldes@ucsc.cl

² Departamento de Ingeniería Química. Universidad de Concepción. Edmundo Larenas s/n. Concepción, Chile. E-mail: czaror@udec.cl

en la implementación de esta tecnología a gran escala. Por otro lado, el uso de materiales naturales, como zeolitas ha manifestado ser una alternativa atractiva al carbón activado como soporte más económico en los procesos oxidativos y adsorptivos [4-5].

El estudio que se presenta tuvo como objetivo comparar la eliminación de un colorante catiónico utilizando tratamientos basados en el uso de: ozono (O_3), zeolita natural (ZN), tratamiento combinado ozono/zeolita natural (O_3 /ZN). Como contaminante modelo se utilizó azul de metileno (MB), compuesto aromático heterocíclico catiónico, que presenta una difícil biodegradación por métodos biológicos convencionales, debido a su propiedad bactericida. Se analiza el efecto del pH y de la presencia de sustancias atrapadoras de radicales libres en la velocidad y en la eficiencia de remoción.

METODOLOGÍA

En el estudio se empleó zeolita natural suministrada por la compañía minera “Minera Formas”, con un tamaño de partículas promedio en el rango 0.60-0.85 mm. Esta zeolita está compuesta de clinoptilolita (53%), mordenita (40%), y cuarzo (7%). En la Tabla 1 se muestran las características físico-químicas de la zeolita utilizada.

Tabla 1. Características físico-químicas de la zeolita natural utilizada.

S_{N_2} (m ² /g) ^a	205
pH _{PZ} ^b	7.9
Sitios ácidos (μeq-g/g) ^c	220
Sitios básicos (μeq-g/g) ^c	960
SiO ₂ (%) ^d	75.0
Al ₂ O ₃ (%) ^d	14.86
CaO (%) ^d	4.40
Fe ₂ O ₃ (%) ^d	2.02
MgO (%) ^d	1.01
K ₂ O (%) ^d	0.72
TiO ₂ (%) ^d	0.36
Na ₂ O (%) ^d	1.51
PI (%) ^e	11.43

^a Área superficial determinada por adsorción de N₂ a 77K.

^b Determinado por valoración ácido-base con NaOH (0.1 M) o HCl (0.1 M), en presencia de NaCl como electrolito inerte (10⁻¹ M, 10⁻² M, 10⁻³ M).

^c Concentración de sitios activos determinados por valoración ácido-base con NaOH (0.1 M) o HCl (0.1 M).

^d Determinados por fluorescencia de rayos-X.

^e Pérdida por ignición.

Los experimentos fueron realizados a 20 °C, en un sistema de reacción compuesto por una columna de 19 cm³, cargada zeolita, y un estanque de 1 dm³ de capacidad. El reactor fue operado en régimen discontinuo. El ozono fue producido *in situ* a partir de oxígeno puro y seco, utilizando un generador de ozono (5 g O₃/h). El valor del pH de la solución fue ajustado a 2, 4, 6 y 8 utilizando ácido clorhídrico (1.0 M) o hidróxido de sodio (1.0 M), con una solución tampón de fosfato de sodio (5 × 10⁻³ M).

Una vez alcanzado el valor de la saturación de ozono en solución (aproximadamente 30 min), se cerró la válvula de alimentación de ozono gaseoso, al mismo tiempo se procedió a la inyección de una solución concentrada de MB de 10 g/dm³ dentro del reactor y a la recirculación de líquido a través del lecho fijo cargado con la zeolita. Para soportar la zeolita en el reactor se utilizó lana de vidrio. La concentración de ozono y MB en solución fueron monitoreadas por espectrofotometría UV, empleando una celda de flujo, midiendo el cambio en la absorción a 258 nm y 658 nm, respectivamente.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Comparación del tratamiento de remoción de MB basado en el uso de: ozono (O_3), zeolita natural (ZN), ozono/zeolita (O_3 /ZN)

La Figura 1 muestra la disminución adimensional del MB en función del tiempo a 20°C, pH 2, a una concentración inicial de MB de 30 mg/dm³, cuando se utiliza tratamiento con O_3 (concentración inicial de ozono de 6 mg/dm³), zeolita natural (15 g/dm³) y el tratamiento O_3 /ZN (15 g/dm³ zeolita natural, concentración inicial de ozono de 6 mg/dm³).

Según se aprecia en la Figura 1, es posible observar que el tratamiento combinado aumenta sustancialmente la eliminación de MB, teniendo un efecto sinérgico en comparación a los procesos individuales con O_3 y ZN. Los datos experimentales se ajustaron a un modelo cinético aparente de pseudoprimer orden con respecto a la concentración de MB. El valor de la constante de velocidad observada de pseudoprimer orden de eliminación del MB varió desde $0.3 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ para el tratamiento con O_3 , a $1.2 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ cuando se realiza con ZN, alcanzando un valor máximo de $1.8 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ cuando se utiliza el tratamiento combinado O_3 /ZN. El aumento en la velocidad de remoción en el tratamiento combinado no sólo se debería a la contribución individual de cada mecanismo, sino también a que la zeolita original contribuye a la descomposición del ozono en fase acuosa.

Los sitios óxidos metálicos superficiales actuarían como iniciadores y promotores de la reacción en cadena de radicales libres, reacción que continúa en el seno de la solución y acelera la descomposición del ozono en oxidantes secundarios [6].

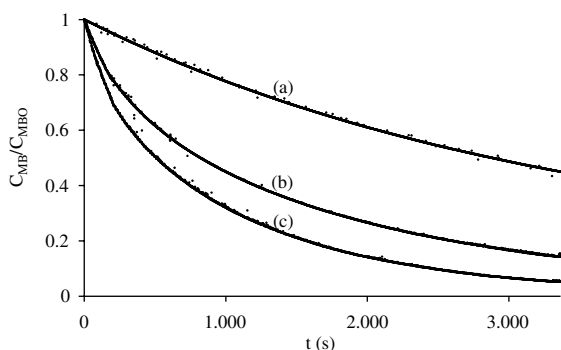


Figura 1. Comparación en la degradación de MB por tres tipos de tratamientos: (a) O_3 , (b) ZN, (c) O_3 /ZN. Condiciones de operación: pH 2, 30 mg/dm³ de concentración inicial de MB, 6 mg/dm³ de concentración inicial de ozono, 15 g/dm³ de zeolita natural.

Efecto del pH

La Figura 2 muestra el efecto del pH (2-8) en la remoción de MB, para una concentración inicial de MB de 30 mg/dm³, concentración inicial de ozono disuelto de 6 mg/dm³, en el tratamiento con O_3 y en el sistema combinado O_3 /ZN a 20°C.

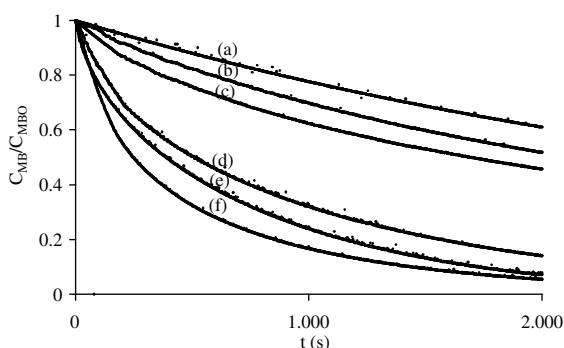


Figura 2. Efecto del pH en la velocidad de remoción de MB en los tratamientos con O_3 y O_3 /ZN. O_3 : (a) pH 2, (b) pH 6, (c) pH 8. O_3 /zeolite: (d) pH 2, (e) pH 6, (f) pH 8. Condiciones de operación: 20°C, 30 mg/dm³ de concentración inicial de MB, 6 mg/dm³ de concentración inicial de ozono disuelto y 15 g/dm³ zeolita natural.

Según se aprecia en la Figura 2, la disminución en la concentración adimensional de MB se incrementó con el

aumento del pH. La presencia de zeolita natural incrementó la velocidad de remoción del MB para cada nivel de pH estudiado. Los datos experimentales se ajustaron a un modelo cinético aparente de pseudoprimer orden con respecto a la concentración de MB ($R^2 > 0.99$). Los valores experimentales observados de la constante de velocidad de pseudoprimer orden de eliminación del MB aumentaron desde $0.3 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ a $1.8 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$; $0.5 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ a $2.6 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$; $0.7 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ a $3.1 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ para pH 2, 6 y 8, respectivamente, cuando el tratamiento se realiza sólo con O_3 a cuando se utiliza el tratamiento combinado O_3 /ZN.

Los resultados obtenidos en el transcurso de la experimentación indican que la capacidad de adsorción del MB no es afectada por el cambio de pH. Sin embargo, en el tratamiento combinado O_3 /ZN la velocidad de remoción de MB se incrementa con el aumento del pH más allá de los valores obtenidos con el tratamiento con O_3 .

El incremento en la velocidad de remoción del MB se puede relacionar con la interacción del ozono y la superficie de la zeolita natural. Según se indica en una publicación reciente, el incremento en la velocidad de descomposición del ozono en presencia de zeolita natural se atribuye a una combinación de descomposición catalizada por la superficie de la zeolita y a la participación en reacciones químicas con los sitios ácidos de Lewis presentes en la superficie de la zeolita natural [7]. Para cada nivel de pH el incremento en la velocidad de descomposición del ozono está vinculado con la interacción del ozono y los sitios superficiales activos de la zeolita. El ozono muestra diferente grado de reactividad hacia los sitios óxidos metálicos de la superficie de la zeolita con valores de carga superficiales que varían en función al pH de la solución [7].

Tabla 2. Efecto del pH en la velocidad de remoción de MB.

Procesos	Constante aparente de velocidad de pseudoprimer orden $\times 10^3 \text{ (s}^{-1}\text{)}$		
	pH 2	pH 6	pH 8
O_3	0.3	0.5	0.7
ZN	1.2	1.2	1.2
O_3 /ZN	1.8	2.6	3.1

Para condiciones de $\text{pH} > \text{pH}_{\text{PZC}}$, la superficie de la zeolita adquiere carga negativa. Bajo esas condiciones de pH, los grupos ácidos disociados presentes en la superficie de la zeolita incrementarían la velocidad de reacción con el ozono, catalizando la formación de radicales hidroxilos y con ello el aumento en la velocidad de remoción de MB.

Efecto de la presencia de sustancias atrapadoras de radicales libres

Se realizaron experimentos en presencia y ausencia de iones acetatos (Ac^-), pH 8, 20 °C, concentración inicial de MB de 30 mg/L, y saturación inicial de ozono de 6 mg/L. Los iones acetatos son conocidos como atrapadores de radicales libres, reaccionan rápidamente con los radicales hidroxilos ($k_{\text{OH}/\text{Ac}^-} = 8 \times 10^7 \text{ M}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$) y de forma lenta con el ozono ($k_{\text{O}_3/\text{Ac}^-} = 10^{-4} \text{ M}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$) [8].

A partir de los resultados mostrados en la Figura 3 se ajustaron los datos experimentales a un modelo cinético aparente de pseudoprimer orden con respecto a la concentración de MB ($R^2 > 0.99$). Se obtuvo que a pH 8, la constante de velocidad de remoción de MB descendió desde $0.7 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ a $0.2 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ en presencia de iones acetatos cuando el tratamiento se realiza con O_3 .

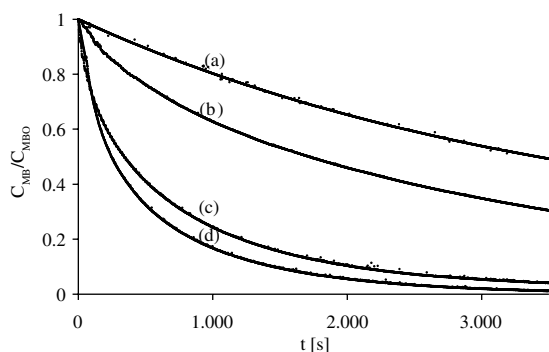


Figura 3. Efecto de la presencia y ausencia de iones acetatos en la velocidad de remoción de MB en los tratamientos con O_3 y O_3/ZN . O_3 : (a) 0.1 M Ac^- , (b) 0 M Ac^- . O_3/ZN : (c) 0.1 M Ac^- , (d) 0 M Ac^- . Condiciones de operación: 20°C, pH 8, 30 mg/dm³ de concentración inicial de MB, 15 g/dm³ zeolita natural.

Al aplicar el tratamiento combinado O_3/ZN la constante de velocidad de remoción de MB descendió desde $3.1 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ a $2.3 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ en presencia de iones acetatos. Lo anterior indica un 70% de disminución en la velocidad de remoción de MB debido a la presencia de iones acetatos cuando se emplea tratamiento con O_3 , y sólo un 25% cuando se utiliza el sistema combinado O_3/ZN .

Tabla 3. 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
O_3	0.7	0.2
O_3/ZN	3.1	2.3

Estos resultados sugieren que la reacción de oxidación del MB tiene lugar fundamentalmente sobre la superficie de la zeolita. El mecanismo de reacción pudiera estar determinado por reacciones superficiales, con los grupos superficiales hidroxilos unidos a los sitios óxidos metálicos actuando como iniciadores y/o promotores de las reacciones en cadena de los radicales libres, acelerando la descomposición del ozono en el seno de la solución.

CONCLUSIONES

El uso de O_3 , ZN y O_3/ZN resulta efectivo para el tratamiento de aguas contaminadas con colorantes orgánicos catiónicos. El tratamiento simultáneo O_3/ZN incrementa la velocidad de remoción, comparado con los tratamientos de oxidación simple con ozono y de adsorción con zeolita natural. El valor de la constante de velocidad observada de pseudoprimer orden de eliminación del MB varió desde $0.3 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ para el tratamiento con O_3 , a $1.2 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ cuando se realiza con ZN, alcanzando un valor máximo de $1.8 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ cuando se utiliza el tratamiento combinado O_3/ZN .

Para cada nivel de pH estudiado, la zeolita natural incrementa la velocidad de remoción del MB. Este incremento pudiera estar relacionado con la fracción de grupos hidroxilos unidos a los óxidos superficiales presentes en la zeolita que exhiben cambios en los valores de la carga superficial en función del pH de la solución. Para condiciones de $\text{pH} > \text{pH}_{\text{PZC}}$, los grupos superficiales ácidos disociados presentes en la zeolita pudieran incrementar la velocidad de reacción con el ozono, aumentando la velocidad de remoción del MB.

Los resultados demuestran la importancia de las reacciones por radicales libres en el tratamiento combinado O_3/ZN . En el tratamiento simultáneo, el efecto de las sustancias atrapadoras de radicales libres es reducido, sugiriendo que la superficie de la zeolita juega un papel fundamental en el mecanismo de la reacción, y que los radicales libres pueden estar presentes tanto en la interfase sólido-líquido como en el seno de la solución.

La zeolita natural chilena es un material de bajo costo que se puede utilizar en conjunto con ozono para la eliminación de colorantes catiónicos a través de un proceso de ozonización catalítico heterogéneo.

AGRADECIMIENTOS

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

REFERENCIAS

- [1] H. Valdés and C.A. Zaror. "Advanced treatment of benzothiazole contaminated waters: comparison of O₃, AC, and O₃/AC processes". *Water Sci. Technol.* Vol. 52, pp. 281-288. 2005.
- [2] H. Valdés and C.A. Zaror. "Heterogeneous and Homogeneous Catalytic Ozonation of Benzothiazole Promoted by Activated Carbon: Kinetic Approach". *Chemosphere*. Vol. 65, pp. 1131-1136. 2006.
- [3] H. Valdés and C.A. Zaror. "Ozonation of Benzothiazole Saturated-Activated carbons: Influence of Carbon Chemical Surface Properties". *J. Hazard. Mater.* Vol. 137, pp. 1042-1048. 2006.
- [4] H. Fujita. "Adsorbed phase ozonation of water-dissolved organic pollutants using high-silica zeolitas". *Adsorption*. Vol. 11, pp. 835-839. 2005.
- [5] H.M. Ötöker and I. Akme Mehmet-Balcioğlu. "Adsorption and degradation of enrofloxacin, a veterinary antibiotic on natural zeolite". *J. Hazard. Mater.* Vol. 122, pp. 251-258. 2005.
- [6] H. Valdés, F.A. Murillo, J.A. Manoli and C.A. Zaror. "Heterogeneous catalytic ozonation of benzothiazole aqueous solution promoted by volcanic sand". *J. Hazard. Mater.* Vol. 153, pp. 1036-1042. 2008.
- [7] H. Valdés, V.J. Farfán, J.A. Manoli and C.A. Zaror. "Catalytic ozone aqueous decomposition promoted by natural zeolite and volcanic sand". *J. Hazard. Mater.* Vol. 165, pp. 915-922. 2009.
- [8] U. Jans and J. Hoigné. "Activated carbon and carbon black catalyzed transformation of aqueous ozone into OH-radicals". *Ozone: Sci. Eng.* Vol. 20, pp. 67-89. 1998.