

SUPERFICIES DE RESPUESTA PARA EL ANÁLISIS DE LA DEGRADACION FOTO-FENTON DE MEZCLAS DE COLORANTES

Mariana R. Costante, Fernando S. García Einschlag

¹Instituto de Investigaciones Físicoquímica Teóricas y Aplicadas (INIFTA), Dpto. de Química, Facultad de Ciencias Exactas, UNLP, Calle 64 Diag. 113, CP (1900), La Plata, Buenos Aires, Argentina.

marianacostante.lis@gmail.com

RESUMEN: En el presente trabajo se estudió la influencia de las concentraciones iniciales de contaminantes sobre las cinéticas de degradación de mezclas de tres colorantes industriales en sistemas foto-Fenton. Se empleó la metodología de diseño de experimentos para la selección de las mezclas a estudiar. El análisis de los tiempos de decoloración y de mineralización de las mezclas, mediante el empleo de superficies de respuesta, muestra que la técnica foto-Fenton es adecuada para la rápida decoloración de las mezclas de colorantes y que los tiempos requeridos para alcanzar grados de mineralización cercanos al 80% presentan una dependencia compleja con la proporción de colorantes en las mezclas.

PALABRAS CLAVE: colorantes; mezclas; foto-Fenton.

Introducción: En los últimos años varias tecnologías basadas en la producción de radicales HO• se han desarrollado como alternativas viables para la remediación de aguas contaminadas. En los sistemas foto-Fenton el empleo de la radiación proporciona una vía fotoquímica para la generación de HO•. En el año 1992, B. C. Faust y J. Hoigné, propusieron el siguiente mecanismo simplificado para representar la reacción [1]:

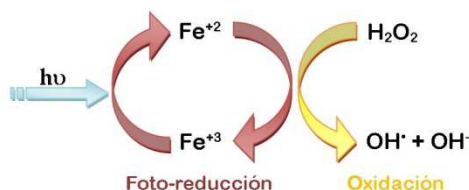


Figura 1. Mecanismo simplificado de los sistemas foto-Fenton

En el presente trabajo se estudió la influencia de las concentraciones iniciales de contaminantes sobre las cinéticas de degradación de mezclas de los colorantes: Amido Black 10B (ác. 4-amino-5-hidroxi-3-[(4-nitrofenil)azo]-6-(fenilazo)-2,7-naftalenodisulfónico), Acid Orange 10 (ác. 1-fenilazo-2-naftol-6,8-disulfónico) y Alizarin Red S (ác. 3,4-Dihidroxido-2-Antraquinonasulfónico). El estudio incluye la aplicación de técnicas matemáticas y estadísticas comúnmente utilizadas para análisis y optimización de problemas complejos.

Los colorantes azoicos entre ellos el diazoico Amido Black 10B (AB) y el monoazoico Orange G (OG) se caracterizan por la presencia de al menos un grupo azo (-N=N-) en la molécula que une, como mínimo, dos anillos aromáticos. Constituyen la mayor y más importante clase de colorantes comerciales, con aplicaciones muy variadas, como ser en la industria textil, en la alimenticia y en la farmacológica, entre otras.[2]. El Alizarin Red S (AR) es un colorante tipo mordiente, cuya estructura antraquinónica posee un grupo α-OH que al reaccionar con los iones metálicos forma complejos cuya luz y color varían con el catión empleado y las condiciones de reacción. Por este motivo ha tenido un rol destacado como tinte para algodón, lana y seda, además se lo utiliza como indicador ácido-base (amarillo a pH ≤ 5.5 y rojo a pH ≥ 6.8) [3].

Metodología: Los estudios cinéticos se realizaron manteniendo constantes las concentraciones molares de catalizador y oxidante en 0.05 mM y 5 mM respectivamente, pero variando las de los tres colorantes modelo. Para evaluar el efecto de las concentraciones de los colorantes sobre las cinéticas de decoloración, se utilizó un diseño experimental para mezclas del tipo Simplex Lattice, el cual se caracteriza por la simplicidad de su construcción y por la disposición simétrica de los puntos dentro de la región experimental. En los diseños de experimentos mezcla los factores independientes o controlables (en este caso la carga de los colorantes) representan proporciones de la mezcla pero manteniendo constante la carga total inicial (es decir la suma de las concentraciones molares de los colorantes presentes en la mezcla).

Como el sistema cuenta con tres componentes, las diferentes variaciones de las proporciones se localizan dentro de un triángulo equilátero. [5] (Figura 2).

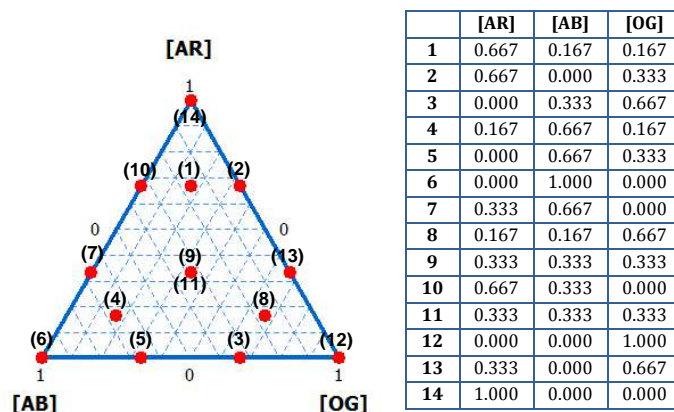


Figura 2: diseño experimental mezcla Simplex Lattice

Los puntos 1, 4 y 8 de la Figura 2 son puntos que no pertenecen estrictamente al diseño Lattice Simplex, el incluirlos nos permite comprobar la validez o falta de ajuste que tiene el modelo propuesto. Además, la repetición del punto central (experimentos 9 y 11) se utiliza para evaluar la reproducibilidad. Cabe aclarar que una gran ventaja de este tipo de diseño es que puede ampliarse con más puntos elegidos

arbitrariamente o con más repeticiones de los puntos ya establecidos por el diseño. [5]

La respuesta del diseño puede ser correlacionada con distintos modelos, entre ellos: el modelo lineal que consiste en términos de primer orden para cada uno de los componentes, el modelo cuadrático que contempla además productos cruzados entre pares de componentes y por último el modelo cúbico especial que adiciona términos que involucran productos de tres componentes. [6]

Resultados y Discusión: Como se observa en la Tabla 1, el grado mineralización y el consumo de oxidante luego de 150 y 60 minutos respectivamente supera el 80% para cada una de las cinéticas realizadas.

Tabla 1: consumo de peróxido y grado de degradación de los ensayos realizados

Ensayo	[AR]/mM	[AB]/mM	[OG]/mM	Degradación (%)	Consumo de oxidante (%)
1	0.08	0.02	0.02	80	93
2	0.08	0	0.04	85	95
3	0	0.04	0.08	88	93
4	0.02	0.08	0.02	90	100
5	0	0.08	0.04	82	96
6	0	0.12	0	80	95
7	0.04	0.08	0	93	97
8	0.02	0.02	0.08	91	89
9	0.04	0.04	0.04	87	95
10	0.08	0.04	0	83	80
11	0.04	0.04	0.04	87	90
12	0	0	0.12	82	98
13	0.04	0	0.08	89	97
14	0.12	0	0	89	92

Los tiempos obtenidos para un 80% de la decoloración de las mezclas fueron correlacionados con los distintos modelos. (Tabla 2)

Tabla 2: modelos de correlación del tiempo medido para un 80% de decoloración.

	Modelo	MAE	P	R ²
Lineal	$t_{80\%} = 17.53^S[AR] + 7.48^S[AB] + 5.33^S[OG]$	2.51	0.0069	59.51
Cuadrático	$t_{80\%} = 20.89^S[AR] + 7.59^S[AB] + 9.33^S[OG] - 1.73^{NS}[AR][AB] - 29.92^S[AR][OG] - 6.39^{NS}[AB][OG]$	1.67	0.0968	80.86
Cúbico especial	$t_{80\%} = 20.92^S[AR] + 7.63^S[AB] + 9.37^S[OG] - 2.18^{NS}[AR][AB] - 30.37^S[AR][OG] - 6.85^{NS}[AB][OG] + 5.74^{NS}[AR][AB][OG]$	1.68	0.9367	80.87

En la Tabla 2 se observan los valores de P para cada modelo. Este valor indica si ese modelo es estadísticamente significativo cuando se le compara con el cuadrado medio del término de abajo. Normalmente, asumiendo que se trabaja al nivel de confianza del 95.0%, se seleccionaría un modelo más complicado con un valor-P menor que 0.05. Siguiendo este criterio deberíamos usar un modelo lineal. Sin embargo, el modelo lineal es el que presenta un menor valor en el estadístico R2, lo que indica una menor calidad de ajuste. De acuerdo con este criterio, los modelos que mejor correlacionan la respuesta son el modelo cuadrático y el cubico especial. Por lo tanto, teniendo en cuenta que el error absoluto medio entre estos últimos es prácticamente igual, se seleccionó como modelo de correlación al modelo cuadrático.

Como se observa en la Figura 3, en general, en presencia de altas proporciones de Alizarin Red S los tiempos de tratamiento se incrementan de forma notable. Este efecto puede explicarse considerando la disminución de la actividad del Fe(III) como consecuencia de la complejación por parte del contaminante. [7]

Por el contrario, las mayores velocidades de tratamiento se observaron para mezclas con baja proporción de Amido Black 10B, y proporciones similares de Acid Orange 10 y Alizarina Roja S. Este comportamiento, si bien es complejo, puede explicarse considerando las contribuciones

relativas de dos factores dominantes: i- efectos de filtro interno asociados a la absorción de la radiación por parte de los colorantes; ii- producción in situ de intermediarios de reacción reductores capaces de incrementar la reconversión de Fe(III) a Fe(II).

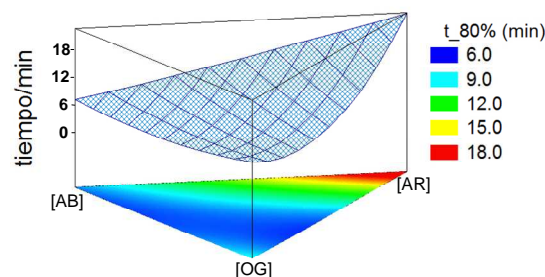


Figura 3: Superficie de respuesta.

Conclusiones: La técnica foto-Fenton es adecuada para la rápida decoloración de las mezclas de colorantes analizadas, en todos los casos los tiempos necesarios para la decoloración fueron menores a 20 minutos. Además, los tiempos requeridos para alcanzar grados de mineralización cercanos al 80% muestran una dependencia compleja con la proporción de colorantes en las mezclas. Estas diferencias de comportamiento muestran que tanto los efectos de filtro interno como la capacidad de generación de intermediarios reductores del Fe(III) pueden afectar drásticamente las velocidades globales de reacción en sistemas tipo-Fenton.

Asimismo cabe destacar que, a pesar de su simplicidad, el diseño experimental mezcla Simplex Lattice ha permitido obtener una buena predicción de la respuesta de este sistema complejo con un número mínimo de experimentos.

REFERENCIAS

[1] Zepp R. G., Faust B.C. y Hoigné J. "Hydroxyl Radical Formation in Aqueous Reactions (pH = 3-8) of Iron (II) with Hydrogen Peroxide: the Photo-fenton Reaction". *Environ. Sci. Technol.*, **1992**.26, 2, 313-319.

[2] Neamtu M., Siminiceanu I., Yediler A., Kettrup A. (2002). "Kinetics of decolorization and mineralization of reactive azo dyes in aqueous solution by the UV/H2O2 oxidation". *Dyes and Pigments*, 53, 93-99

[3] Dr. Oswaldo Salaverry Garcia. Ed. Fondo. "Pigmentos Naturales Quinónicos". **1998**. 73 - 77.

[4] Nichela, D., Carlos, L., Einschlag, F. G.. "Autocatalytic oxidation of nitrobenzene using hydrogen peroxide and Fe(III)". *Appl. Cat. B: Environ.* **2008**, 82, 11-18.

[5] Voinovich D., Campisi B., Phan-Tan-Luu R., "Experimental design for mixture studies" "Comprehensive Chemometrics: Chemical and Biochemical Data Analysis". Elsevier. Brown S.D., Tauler R., Walczak B. 2009. 1.13, 391-452

[6] Lopez-Torres R., Ramirez-Guzman M., y Gonzalez-Cossio F. A "Confidence region for the explanatory variables in experiments whit mixtures using calibration". *Agrociencia*. **2002**. 36, 579-592.

[7] Costante M., Somma S., Rodriguez Nieto F., Carlos L., "Degradacion del colorante Alizarina Roja S en sistemas tipo Fenton en ausencia de irradiación". *Congreso de Ciencias Ambientales*. **2013**.