

00521
38



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO

FACULTAD DE QUIMICA

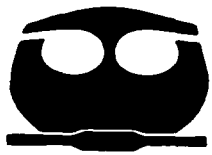
ESTUDIO DE LA DEGRADACION DE
DODECILBENCENSULFONATO DE SODIO EN AGUA
EMPLEANDO UN SISTEMA FOTOCATALITICO CON
REACTIVO DE FENTON

T E S I S
M A N C O M U N A D A
QUE PARA OBTENER EL TITULO DE:
INGENIERO QUIMICO
P R E S E N T A N :
ROMEO CHORA HERNANDEZ

VICTOR MANUEL MENENDEZ FLORES

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

MEXICO, D. F. 2003



EXAMENES
FACULTAD DE QUIMICA

I



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

PAGINACION

DISCONTINUA



Jurado Asignado:


Presidente	SANDOVAL GONZÁLEZ REYNALDO
Vocal	DURÁN DOMÍNGUEZ MA. DEL CARMEN.
Secretario	CORONADO MENDOZA LEÓN C.
1er sup.	GENESCA LLONGUERAS JUAN
2do. sup.	DURÁN MORENO ALFONSO

Lugar donde se realizó la investigación:

Laboratorio E-301 del Programa de Ingeniería Química Ambiental y de Química Ambiental (PIQAYQA) de la Facultad de Química de la UNAM

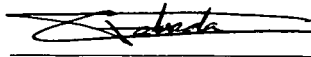
Asesor del tema

Dra. Ma. del Carmen Durán de Bazúa



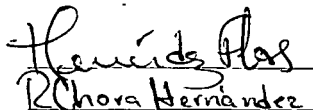
Supervisión Técnica

I.Q. Fernando de la Cabada Islas

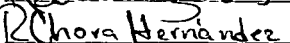


Sustentantes

Pas. de I.Q. Víctor Manuel Menéndez Flores



Pas. de I.Q. Romeo Chora Hernández



**TESIS CON
FALLA DE ORIGEN**

II

Agradecimientos

Victor Manuel

A mis padres:

*Dr. Victor Manuel Menéndez Trejo
Dra. Ma. Teresa I. Flores de Menéndez*

A mis abuelos:

*Marcelino Menéndez Pérez
Jovita Trejo de Menéndez
Ma. Teresa Zaldívar Pérez*

A mis hermanos:

*Renato E. Menéndez Flores
Marisol Menéndez Flores*

A mi novia:

Jéssica Hernández Magallanes

A todos mis familiares:

*Altamirano Flores
Estrada Flores
Flores González
Flores Graue
Gómez Menéndez
Menéndez Bracamontes
Menéndez Garci-Crespo
Menéndez Vallejo
Sánchez Menéndez*

A todos mis amigos por su apoyo en cada momento.

En forma especial a mi Asesora de Tesis.

Dra.- Ing. María del Carmen Durán Domínguez de Bazúa

Al profesor más importante en mi formación.

Ing. León Carlos Coronado Mendoza

Centro de Investigación en Energía

Dr. Claudio Alejandro Estrada Gasca

Colgate Palmolive, S.A. de C. V.

Por la donación del reactivo DBSS

Agradecimientos

Romeo

A mis padres
Sidronio Chora González
Reyna Hernández López

A mis hermanos
Arturo Chora Hernández
César Chora Hernández
Irma Chora Hernández

A mi novia
Erika Gisela Santamaría Rodríguez

A todos mis familiares

A mi Asesora de Tesis.
Dra.- Ing. María del Carmen Durán Domínguez de Bazúa

A todos mis amigos por su apoyo en cada momento y en especial a,
Victor Manuel Menéndez Flores.

Contenido

	Página
Índice de figuras y tablas	ix
Nomenclatura	xiii
Resumen	xv
Capítulo I. Problemática	1
<i>I.1 Introducción</i>	1
<i>I.1.1 Química de Fenton</i>	3
<i>I.1.2 Efecto de la temperatura</i>	5
<i>I.1.3 Efecto del pH</i>	5
<i>I.1.4 Oxidación química selectiva</i>	5
<i>I.1.5 El origen del radical hidroxilo en el reactivo de Fenton</i>	6
<i>I.2 Objetivos</i>	9
Capítulo II. Fundamentos	11
<i>II.1 Proceso en un reactor</i>	13
<i>II.2 Tratamiento in situ</i>	16
<i>II.3 ¿Qué es la fotoquímica?</i>	16
<i>II.4 El proceso de UV/H₂O₂</i>	21
<i>II.5 Absorción de la luz</i>	22
<i>II.6 Detergentes</i>	23
<i>II.7 Energía solar</i>	24
<i>II.7.1 Energía solar térmica</i>	24
<i>II.7.2 Energía solar fotovoltaica</i>	25
<i>II.7.3 Instalación de paneles solares térmicos</i>	25
<i>II.8 Energías no renovables versus energía solar</i>	27
<i>II.9 La reacción de Fenton</i>	29
<i>II.10 Mejoramiento de las propiedades del catalizador</i>	30
<i>II.11 Cinética química</i>	31
<i>II.11.1 Clasificación de las reacciones</i>	31
<i>II.11.2 Factores que afectan a la velocidad de reacción</i>	32
<i>II.11.3 Definición de la velocidad de reacción</i>	33
<i>II.12 Fundamentos de ecuaciones de velocidad-efecto de la concentración</i>	34
<i>II.13 Ecuaciones concentración-tiempo para una sola reacción irreversible</i>	35

	<i>II.14 Evaluación de ecuaciones de velocidad a partir de datos de laboratorio</i>	37
Capítulo III.	Materiales y metodología	38
	<i>III.1 Caracterización de los materiales y reactivos</i>	39
	<i>III.1.1 Dodecilbencensulfonato de sodio, DBSS</i>	39
	<i>III.1.2 Sulfato férrico, Fe₂(SO₄)₃</i>	39
	<i>III.1.3 Peróxido de hidrógeno, H₂O₂</i>	39
	<i>III.2 Desarrollo experimental</i>	40
	<i>III.2.1 Experimentos</i>	40
	<i>III.3 Sistema utilizado</i>	41
	<i>III.3.1 Diagrama esquemático y descripción</i>	42
	<i>III.3.2 Medidas de seguridad</i>	44
	<i>III.4 Metodología para determinar la descomposición del dodecilbencensulfonato de sodio (DBSS)</i>	45
	<i>III.4.1 Sustancias activas al azul de metileno (SAAM)</i>	45
	<i>III.4.2 Lecturas directas (UV)</i>	46
	<i>III.5 Metodología para determinar la cinética de descomposición del dodecilbencensulfonato de sodio (DBSS)</i>	47
	<i>III.5.1 Método integral</i>	48
	<i>III.5.2 Método diferencial</i>	49
Capítulo IV.	Resultados y discusión	51
	<i>IV.1 Caracterización de la muestra de DBSS</i>	51
	<i>IV.2 Resultados obtenidos</i>	51
	<i>IV.2.1 Resultados obtenidos mediante la técnica colorimétrica de azul de metileno(SAAM) a 652nm</i>	57
	<i>IV.2.2 Resultados de la cinética de descomposición del DBSS</i>	62
	<i>IV.3 Resultados totales de la descomposición del DBSS</i>	64
	<i>IV.4 Análisis económico</i>	65
Capítulo V.	Conclusiones y recomendaciones	68
	<i>V.1 Conclusiones generales</i>	68
	<i>V.2 Recomendaciones</i>	68

Anexo 1.	Métodos analíticos específicos	I
Anexo 2.	Análisis de aguas - Determinación de sustancias activas al azul de metileno (SAAM) en aguas naturales, potables, residuales y residuales tratadas	III
	<i>A.2.1 Introducción</i>	III
	<i>A.2.2 Principio del método</i>	III
	<i>A.2.3 Equipo y materiales</i>	IV
	<i>A.2.4 Reactivos y patrones</i>	IV
	<i>A.2.5 Recolección, preservación y almacenamiento de muestras</i>	VI
	<i>A.2.6 Calibración</i>	VI
	<i>A.2.7 Procedimiento</i>	VII
	<i>A.2.8 Cálculos</i>	IX
	<i>A.2.9 Interferencias</i>	X
	<i>A.2.10 Seguridad</i>	X
	<i>A.2.11 Manejo de residuos</i>	XII
	<i>A.2.12 Datos experimentales obtenidos en esta investigación</i>	XII
Anexo 3.	Determinación del DBSS por medio de la espectrometría UV	XIV
	<i>A.3.1 Introducción</i>	XIV
	<i>A.3.2 Principio del método</i>	XV
	<i>A.3.3 Equipo y materiales</i>	XVI
	<i>A.3.4 Reactivos y patrones</i>	XVI
	<i>A.3.5 Calibración</i>	XVII
	<i>A.3.6 Procedimiento</i>	XVII
	<i>A.3.7 Cálculos</i>	XVIII
	<i>A.3.8 Interferencias</i>	XVIII
	<i>A.3.9 Seguridad</i>	XVIII
	<i>A.3.10 Datos experimentales obtenidos en esta investigación</i>	XVIII
Anexo 4.	Solución inhibidora	XX
Anexo 5.	Espectro electromagnético	XXI

Anexo 6.	Actinometría	XXII
	<i>A.6.1 Reacciones de radicales hidroxilo y complejos metálicos reactivos</i>	XXIII
	<i>A.6.2 Radicales peróxido como portadores de cadenas para la oxidación vía radical</i>	XXV
	<i>A.6.3 La "Reacción de Fenton"</i>	XXVII
	<i>A.6.3.1 El mecanismo de la "Reacción de Fenton"</i>	XXVII
	<i>A.6.3.2 Complejos de hierro con altos números de oxidación (IV/V) como intermediarios de la "Reacción de Fenton"</i>	XXVIII
	<i>A.6.3.3 Cálculos termodinámicos para la formación de radicales OH en la "Reacción de Fenton"</i>	XXVIII
	<i>A.6.3.4 Dependencia de la temperatura en la reacción de Fenton</i>	XXXI
	<i>A.6.4 Resultados experimentales</i>	XXXI
	<i>A.6.4.1 Bases químicas del ferroxalato y la actinometría</i>	XXXII
Anexo 7.	Disposición de los residuos de la fase experimental	XXXIII
Anexo 8.	Comportamiento experimental de la cinética de reacción	XXXIII
Referencias bibliográficas		XXXV

Índice de figuras y tablas

Figura 1.1	Proceso de descomposición química mediante la aplicación de energía solar (Goswami et al., y col., 1995)	7
Figura 1.2	Progreso de una reacción de descomposición fotocatalítica (Goswami et al., y col., 1995)	9
Figura 2.1	Diseño de una planta que involucra la reacción de Fenton en un reactor (Nesheiwat y Swanson, 2000).	14
Figura 2.2	Esquema de un proceso de fotoelectrólisis de una partícula semicoloidal con catalizadores óxido-reductores (Es la transferencia de electrones de un semiconductor excitado a un aceptor en solución). Tomado de Schiavello (1985)	18
Figura 2.3	Tratamiento fotoquímico de agua (Nesheiwat y Swanson, 2000)	22
Figura 3.1	Diagrama esquemático del desarrollo experimental	38
Figura 3.2	Sistema experimental intermitente con un reactor tipo tanque agitado	43
Figura 3.3	Fotografía del sistema experimental	44
Figura 3.4	Curva de calibración de absorbancia versus concentración de DBSS (medida con una longitud de onda de 652nm, SAAM)	46
Figura 3.5	Curva de calibración de absorbancia versus concentración de DBSS (medida con una longitud de onda de 224nm, UV)	47
Figura 4.1	Descomposición fotocatalítica de DBSS en presencia de reactivo de Fenton ($\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 = 1 \text{ mmol/L}_{\text{solución}}$, $\text{H}_2\text{O}_2 = 5 \text{ mL/L}_{\text{solución}}$ y $\text{DBSS} = 36.5 \text{ mg/L}_{\text{solución}}$)	53
Figura 4.2	Descomposición fotocatalítica de DBSS en presencia del reactivo de Fenton ($\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 = 2 \text{ mmol/L}_{\text{solución}}$, $\text{H}_2\text{O}_2 = 5 \text{ mL/L}_{\text{solución}}$ y $\text{DBSS} = 36.5 \text{ mg/L}_{\text{solución}}$)	54
Figura 4.3	Descomposición fotocatalítica de DBSS en presencia del reactivo de Fenton ($\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 = 3 \text{ mmol/L}_{\text{solución}}$, $\text{H}_2\text{O}_2 = 5 \text{ mL/L}_{\text{solución}}$ y $\text{DBSS} = 36.5 \text{ mg/L}_{\text{solución}}$)	54
Figura 4.4	Descomposición fotocatalítica de DBSS en presencia de reactivo de Fenton ($\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 = 1.5 \text{ mmol/L}_{\text{solución}}$, $\text{H}_2\text{O}_2 = 7 \text{ mL/L}_{\text{solución}}$ y $\text{DBSS} = 36.5 \text{ mg/L}_{\text{solución}}$)	55
Figura 4.5	Descomposición fotocatalítica de DBSS en presencia del reactivo de Fenton ($\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 = 2.5 \text{ mmol/L}_{\text{solución}}$, $\text{H}_2\text{O}_2 = 7 \text{ mL/L}_{\text{solución}}$ y $\text{DBSS} = 36.5 \text{ mg/L}_{\text{solución}}$)	55
Figura 4.6	Descomposición fotocatalítica de DBSS en presencia del reactivo de Fenton ($\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 = 1.5 \text{ mmol/L}_{\text{solución}}$, $\text{H}_2\text{O}_2 = 3 \text{ mL/L}_{\text{solución}}$ y $\text{DBSS} = 36.5 \text{ mg/L}_{\text{solución}}$)	56

Figura 4.7	Descomposición fotocatalítica de DBSS en presencia del reactivo de Fenton ($\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 = 2.5 \text{ mmol/L}_{\text{solución}}$, $\text{H}_2\text{O}_2 = 3 \text{ mL/L}_{\text{solución}}$ y $\text{DBSS} = 36.5 \text{ mg/L}_{\text{solución}}$)	56
Figura 4.8	Eficiencia de degradación versus concentración del catalizador disuelto	57
Figura 4.9	Descomposición fotocatalítica de DBSS en presencia de reactivo de Fenton ($\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 = 1 \text{ mmol/L}_{\text{solución}}$, $\text{H}_2\text{O}_2 = 5 \text{ mL/L}_{\text{solución}}$ y $\text{DBSS} = 36.5 \text{ mg/L}_{\text{solución}}$)	58
Figura 4.10	Descomposición fotocatalítica de DBSS en presencia del reactivo de Fenton ($\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 = 2 \text{ mmol/L}_{\text{solución}}$, $\text{H}_2\text{O}_2 = 5 \text{ mL/L}_{\text{solución}}$ y $\text{DBSS} = 36.5 \text{ mg/L}_{\text{solución}}$)	58
Figura 4.11	Descomposición fotocatalítica de DBSS en presencia del reactivo de Fenton ($\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 = 3 \text{ mmol/L}_{\text{solución}}$, $\text{H}_2\text{O}_2 = 5 \text{ mL/L}_{\text{solución}}$ y $\text{DBSS} = 36.5 \text{ mg/L}_{\text{solución}}$)	59
Figura 4.12	Descomposición fotocatalítica de DBSS en presencia de reactivo de Fenton ($\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 = 1.5 \text{ mmol/L}_{\text{solución}}$, $\text{H}_2\text{O}_2 = 7 \text{ mL/L}_{\text{solución}}$ y $\text{DBSS} = 36.5 \text{ mg/L}_{\text{solución}}$)	59
Figura 4.13	Descomposición fotocatalítica de DBSS en presencia del reactivo de Fenton ($\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 = 2.5 \text{ mmol/L}_{\text{solución}}$, $\text{H}_2\text{O}_2 = 7 \text{ mL/L}_{\text{solución}}$ y $\text{DBSS} = 36.5 \text{ mg/L}_{\text{solución}}$)	60
Figura 4.14	Descomposición fotocatalítica de DBSS en presencia del reactivo de Fenton ($\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 = 1.5 \text{ mmol/L}_{\text{solución}}$, $\text{H}_2\text{O}_2 = 3 \text{ mL/L}_{\text{solución}}$ y $\text{DBSS} = 36.5 \text{ mg/L}_{\text{solución}}$)	60
Figura 4.15	Descomposición fotocatalítica de DBSS en presencia del reactivo de Fenton ($\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 = 2.5 \text{ mmol/L}_{\text{solución}}$, $\text{H}_2\text{O}_2 = 3 \text{ mL/L}_{\text{solución}}$ y $\text{DBSS} = 36.5 \text{ mg/L}_{\text{solución}}$)	61
Figura 4.16	Conjunción de resultados experimentales de la descomposición fotocatalítica de DBSS en presencia del reactivo de Fenton a las diferentes condiciones de operación (concentración del catalizador y dosis de peróxido de hidrógeno) obtenidos mediante la técnica de lecturas directas a 224nm y por el método de azul de metileno a 652nm	62
Figura 4.17	Cinética de degradación del DBSS utilizando método integral	63
Figura 4.18	Cinética de degradación del DBSS utilizando método diferencial	63
Anexos		
Figura A-1.	Espectro de la muestra de DBSS donada (a) y de la literatura (b) (Rosen y Goldsmith, 1972)	II
Figura A-5	Espectro electromagnético de la lámpara	XXI

Figura A-6	Dependencia de k [$L \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$], la constante de velocidad de la reacción de Fenton con la temperatura en enlaces orgánicos (Rigg et al., 1954)	XXXI
Figura A-8.1	Comportamiento cinético de DBSS para el experimento: $(\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 = 1 \text{ mmol/L}_{\text{solución}}, \text{H}_2\text{O}_2 = 5 \text{ mL/L}_{\text{solución}}$ y DBSS = $36.5 \text{ mg/L}_{\text{solución}}$), por el método integral.	XXXIV
Figura A-8.2	Comportamiento cinético de DBSS para el experimento: $(\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 = 2 \text{ mmol/L}_{\text{solución}}, \text{H}_2\text{O}_2 = 5 \text{ mL/L}_{\text{solución}}$ y DBSS = $36.5 \text{ mg/L}_{\text{solución}}$), por el método integral.	XXXIV
Figura A-8.3	Comportamiento cinético de DBSS para el experimento: $(\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 = 3 \text{ mmol/L}_{\text{solución}}, \text{H}_2\text{O}_2 = 5 \text{ mL/L}_{\text{solución}}$ y DBSS = $36.5 \text{ mg/L}_{\text{solución}}$), por el método integral.	XXXV
Figura A-8.4	Comportamiento cinético de DBSS para el experimento: $(\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 = 1.5 \text{ mmol/L}_{\text{solución}}, \text{H}_2\text{O}_2 = 7 \text{ mL/L}_{\text{solución}}$ y DBSS = $36.5 \text{ mg/L}_{\text{solución}}$), por el método integral.	XXXV
Figura A-8.5	Comportamiento cinético de DBSS para el experimento: $(\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 = 2.5 \text{ mmol/L}_{\text{solución}}, \text{H}_2\text{O}_2 = 7 \text{ mL/L}_{\text{solución}}$ y DBSS = $36.5 \text{ mg/L}_{\text{solución}}$), por el método integral.	XXXVI
Figura A-8.6	Comportamiento cinético de DBSS para el experimento: $(\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 = 1.5 \text{ mmol/L}_{\text{solución}}, \text{H}_2\text{O}_2 = 3 \text{ mL/L}_{\text{solución}}$ y DBSS = $36.5 \text{ mg/L}_{\text{solución}}$), por el método integral.	XXXVI
Figura A-8.7	Comportamiento cinético de DBSS para el experimento: $(\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 = 2.5 \text{ mmol/L}_{\text{solución}}, \text{H}_2\text{O}_2 = 3 \text{ mL/L}_{\text{solución}}$ y DBSS = $36.5 \text{ mg/L}_{\text{solución}}$), por el método integral.	XXXVII
Figura A-8.8	Comportamiento cinético de DBSS para el experimento: $(\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 = 1 \text{ mmol/L}_{\text{solución}}, \text{H}_2\text{O}_2 = 5 \text{ mL/L}_{\text{solución}}$ y DBSS = $36.5 \text{ mg/L}_{\text{solución}}$), por el método diferencial.	XXXVII
Figura A-8.9	Comportamiento cinético de DBSS para el experimento: $(\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 = 2.5 \text{ mmol/L}_{\text{solución}}, \text{H}_2\text{O}_2 = 7 \text{ mL/L}_{\text{solución}}$ y DBSS = $36.5 \text{ mg/L}_{\text{solución}}$), por el método diferencial.	XXXVIII
Figura A-8.10	Comportamiento cinético de DBSS para el experimento: $(\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 = 1.5 \text{ mmol/L}_{\text{solución}}, \text{H}_2\text{O}_2 = 3 \text{ mL/L}_{\text{solución}}$ y DBSS = $36.5 \text{ mg/L}_{\text{solución}}$), por el método diferencial.	XXXVIII
Figura A-8.11	Comportamiento cinético de DBSS para el experimento: $(\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 = 2.5 \text{ mmol/L}_{\text{solución}}, \text{H}_2\text{O}_2 = 3 \text{ mL/L}_{\text{solución}}$ y DBSS = $36.5 \text{ mg/L}_{\text{solución}}$), por el método diferencial.	

Capítulo I

Tabla 1-1

Energía de oxidación de oxidantes más comunes (Nesheiwat y Swanson, 2000)

Capítulo II

Tabla 2.1	Metros cuadrados instalados anualmente por CCAA entre 1999 y 2000 (Anónimo, 2001b)	26
Tabla 2.2	Clasificación de las reacciones químicas empleada en el diseño de reactores	32
Tabla 2.3	Diferentes formas de definir la velocidad de reacción	33

Capítulo III

Tabla 3.1	Conformación experimental	40
Tabla 3.2	Tabla de datos experimentales (método integral) para una cinética de 1 ^{er} orden	48
Tabla 3.3	Tabla de datos experimentales (método integral) para una cinética de 2 ^o orden	49
Tabla 3.4	Tabla de datos experimentales (método diferencial)	50

Capítulo IV

Tabla 4.1	Resultados generales	52
Tabla 4.2	Resultados de la cinética	64
Tabla 4.3	Costo de reactivos para la técnica UV	65
Tabla 4.4	Costo de reactivos para la técnica SAAM	66

Anexos

Tabla A-2.1	Preparación de estándares	VII
Tabla A-2.2	Evaluación de interferencias potenciales en el método de azul de metileno	XI
Tabla A-2.3	Tabla de varianza para el experimento 2a, b, c con la metodología de SAAM	XIII
Tabla A-2.4	Datos experimentales obtenidos con SAAM	XIII
Tabla A-3.1	Tabla de varianza para el experimento 2a, b, c con la metodología de UV	XIX
Tabla A-3.2	Datos experimentales obtenidos con UV	XIX
Tabla A-6.1	Fundamentos de los procesos de oxidación avanzada, desarrollo y técnica	xxxii
Tabla A-6.2	Razones termodinámicas para la formación del complejo de hierro(IV) y un radical hidroxilo a partir de hierro(II) y H ₂ O ₂	xxx

NOMENCLATURA

a	Coefficiente molar de absorción
a, b, c, d	Coefficiente estequiométrico de las especies A, B, C y D
A, B, C, D	Especies A, B, C y D
APA	Agencia de Protección Ambiental (EPA por sus siglas en inglés, Environmental Protection Agency)
AT	Agentes tensoactivos (conocidos en el medio ingenieril con el anglicismo "surfactante", por la palabra derivada de "surface active agent" o "surfactant")
aq	Solución en estado acuoso (aqua, agua en latín)
C	Concentración molar del soluto
C_A	Concentración de la especie A en cualquier tiempo
C_{A0}	Concentración inicial de la especie A
C_B	Concentración de la especie B en cualquier tiempo
C_{B0}	Concentración inicial de la especie B
CCAA	Comunidades Autónomas
C_{DBSS}	Concentración del DBSS en cualquier tiempo
C_{Fe}	Concentración de iones Fe ³⁺
C_{H2O2}	Concentración de H ₂ O ₂
COT	Carbón Orgánico Total
DBSS	Dodecilbencensulfonato de sodio
DQO	Demanda química de oxígeno (COD, por sus siglas en inglés, chemical oxygen demand)
E	Energía de activación
F	Constante de Faraday
H	Constante de Planck
I	Intensidad de luz a una distancia x de la fuente de luz al medio
I₀	Intensidad de luz en el origen de la radiación
I_a	Luz absorbida
IR	Región del espectro electromagnético en el intervalo correspondiente al infrarrojo
K	Constante termodinámica del peso constante
k	Constante cinética de la velocidad de reacción
k_{irr}	Constante cinética de la velocidad de reacción para una reacción irreversible
k_{rev}	Constante cinética de la velocidad de reacción para una reacción reversible

$K_{0,1,2}$	Constante cinética de la velocidad de reacción de orden 0, 1 y 2
N_i	Número de moles del componente i
D	Número de electrones intercambiados
n	Orden n de reacción
POA	Procesos de oxidación avanzada (AOP por sus siglas en inglés, advanced oxidation processes)
R	Constante universal de los gases
r_A	Velocidad de reacción de la especie A
r_i	Velocidad de reacción del componente i
r_{DBSS}	Velocidad de reacción del DBSS
SAAM	Substancias activas al azul de metileno
S	Superficie
T	Temperatura absoluta
t	Tiempo
UV	Región del espectro electromagnético en el intervalo correspondiente al ultravioleta
V	Volumen de fluido
V_r	Volumen del reactor
V_s	Volumen de sólido en el reactor
Vis.	Región del espectro electromagnético en el intervalo correspondiente a la región visible
W	Masa de sólido
x	Distancia de la fuente de luz al medio

Letras griegas

α	Orden de reacción de la especie A
β	Orden de reacción de la especie B
ΔC	Incremento puntual de la concentración de reactivo
ΔE^0	Potencial estándar
ΔG^0	Energía libre de Gibbs
λ	Longitud de onda
μ	Coefficiente de atenuación
ν	Frecuencia

RESUMEN

Debido a que las aguas domésticas y de diversos procesos industriales contienen una gran cantidad de contaminantes y, específicamente, compuestos no biodegradables como es el caso de los detergentes, es de gran importancia el estudio de sistemas que contribuyan a la disminución de dichos contaminantes de una manera económica y limpia. El objetivo de este trabajo de investigación fue evaluar el comportamiento de un sistema fotocatalítico en términos del cambio de concentración de las soluciones conteniendo la sustancia activa de los detergentes, el dodecibencensulfonato de sodio (DBSS) en un tiempo determinado (2 horas). También se establecieron las condiciones de operación que propiciaron la mejor degradación del DBSS, utilizando las concentraciones inicial y final de la solución como criterio de eficiencia de degradación del tensoactivo. Este sistema fotocatalítico opera con una lámpara de 400W de aditivos metálicos que simula la radiación solar para el proceso de descomposición fotocatalítica y un reactor de tres bocas esmeriladas. Para cubrir el objetivo general, el desarrollo experimental consistió en determinar el efecto de la concentración del reactivo de Fenton sobre la degradación que se obtiene del agente tensoactivo a diferentes condiciones de operación (diferentes concentraciones de iones Fe^{3+} y de H_2O_2) a temperatura ambiente ($27^\circ C$). El seguimiento de la degradación se hizo mediante 2 técnicas, una que emplea lecturas directas de la solución a 224nm cayendo dentro de la región UV y otra, que es una técnica colorimétrica que requiere como longitud de onda el valor de 652nm (técnica SAAM). Los resultados que se obtienen indican un máximo de degradación, de acuerdo con la técnica UV, de 54%, mientras que, para la técnica SAAM, es de un 86%. Los resultados pueden representarse con una cinética de degradación de 2º orden para el agente tensoactivo, dando como resultado la siguiente ecuación:

$$r_{DBSS} = -\frac{dC_{DBSS}}{dt} = 0.4 * C_{Fe^{3+}}^1 * C_{H_2O_2}^1$$

donde r_{DBSS} es la tasa de degradación del dodecibencensulfonato de sodio.

CAPÍTULO I

PROBLEMÁTICA

1.1 INTRODUCCIÓN

Los siguientes párrafos refieren una parte importante de la problemática que se presenta, no sólo en México sino en todo el mundo, respecto al tema de la contaminación ambiental y, específicamente, a la contaminación en fuentes de abastecimiento de agua.

El problema de la contaminación del agua en México ha obligado a la búsqueda de alternativas de solución económicamente viables (Durán de Bazúa, 1994). La UNAM, a través de la Facultad de Química y, en particular, del Programa de Ingeniería Química Ambiental y de Química Ambiental, ha establecido acuerdos de cooperación académica y de investigación con la Universidad de Karlsruhe, RFA, así como con el Centro de Investigación en Energía de la UNAM en Temixco, Morelos, para realizar investigación con sistemas de tratamiento de aguas residuales que utilicen reacciones de oxidación avanzada (De-la-Cabada et al., 2000). Debido a que México tiene como ventaja la existencia de períodos de insolación relativamente continuos, es posible aprovechar la energía solar (especialmente la franja ultravioleta) como la fuente de energía para estas reacciones de oxidación (fotocatálisis).

El tratamiento de aguas por medio de oxidación química es un método efectivo para la descomposición de contaminantes disueltos en agua (Legrini et al. 1993; Ollis y al-Ekabi, 1993). Las reacciones que generan radicales libres hidroxilo (OH^*) en solución a bajas temperaturas, referidos como procesos o tecnologías avanzadas de oxidación, han atraído considerable atención para ser empleados en la destrucción de compuestos orgánicos tóxicos en aguas residuales. Una forma de generar radicales libres hidroxilo en medio homogéneo es, la llamada reacción de Fenton (1894) y, en medio heterogéneo, es la fotocatalisis sobre TiO_2 .

Estudios comparativos muestran que la reacción de Fenton y la catálisis heterogénea sobre TiO_2 empleados en la descomposición de quinolina y ciclohexanol, arrojan resultados semejantes en velocidades de reacción con respecto a la desaparición del producto inicial, así como en el contenido de carbón orgánico total (COT) (Cermenati et al. 1997); contrastando con la descomposición de fenol y 4-nitroanilina, donde la

fotoreacción de Fenton mostró velocidades de reacción mucho mayores en desaparición del producto inicial, medido como carbón orgánico total, COT, así como en COT, con respecto a la catálisis heterogénea sobre TiO_2 (Spacek y Bauer, 1995). Por otra parte, estudios comparativos en la actividad de diferentes sistemas fotocatalíticos en fase homogénea (una mezcla de H_2O_2 y ferroxalato de potasio o Fe(III)), así como en fase heterogénea (TiO_2 con adición de H_2O_2), aplicados a la mineralización de una sustancia xenobiótica, muestran que la fotocatalisis en fase homogénea, a un valor de pH de 3 exhiben una mucho mayor actividad (actividad medida en función del rendimiento cuántico y de la cinética de desprendimiento de CO_2) con respecto a la fotocatalisis en fase heterogénea (Matyanov y Savinov, 1997).

Como lo hizo notar Swisher (1987), un gran número de tensoactivos, incluyendo los de tipo aniónico, tienen una biodegradabilidad relativamente baja. Por razones principalmente económicas, resulta impráctico reemplazar estos tensoactivos poco biodegradables en casas habitación o en todas sus aplicaciones industriales. Así pues, se tiene la necesidad de desarrollar un pretratamiento, el cual permita degradarlos con seguridad estos tensoactivos poco biodegradables (Swisher, 1987). En las décadas pasadas, la ozonación y otros de los llamados procesos avanzados de oxidación, han sido propuestos e investigados como pretratamiento para estos tensoactivos persistentes (Suzuki et al., 1978; Nakis y Schneider-Rotel, 1980; Medley y Stover, 1983; Nakis et al.; 1985a,b; Pelizzeti et al., 1989; Brambilla et al., 1993; Adams et al., 1994, 1996). Otras investigaciones han encontrado que la biodegradabilidad de estos tensoactivos persistentes puede ser acelerada considerablemente por ozonación o por tratamientos fotocatalíticos (Lin et al., 1999).

La descomposición del dodecilsulfonato de sodio (DBSS) por medio de uno de los llamados métodos avanzados de oxidación (TiO_2) ha sido estudiada obteniéndose resultados alentadores, alrededor de un 95% de remoción del producto inicial, después de dos horas de irradiación con una lámpara de mercurio de media presión, con una constante de velocidad de reacción de $-1.8 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$ para el DBSS (Hidaka y Zhao, 1992).

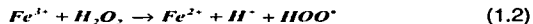
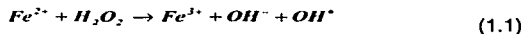
Se hicieron estudios de la degradación de tensoactivos (aniónicos y catiónicos) empleando el reactivo de Fenton ($\text{Fe(II)/H}_2\text{O}_2$) en fase oscura, logrando degradaciones por arriba del 95% del producto inicial en un tiempo de 50min. Durante la descomposición de estos tensoactivos se han detectado ácidos carboxílicos y otros compuestos orgánicos que pueden servir de ligandos en la reducción fotoquímica del Fe(III) a Fe(II) , con lo que la descomposición de este compuesto empleando la reacción fotoquímica de Fenton podría dar mayores porcentajes de degradación de este tipo de compuestos (Legrini et al., 1993; Ollis y al-Ekabi., 1993).

La importancia de los procesos de oxidación avanzada o POA (AOP, por sus siglas en inglés), se ha ido incrementando ya que esta tecnología para la depuración de aguas residuales ha resultado eficiente y de bajos costos, algo que es definitivo para su aplicación a escala industrial.

1.1.1 Química de Fenton

La reacción de Fenton involucra dos componentes en adición al medio contaminado, catalizador y oxidante. El catalizador de hierro puede ser una sal de Fe^{3+} o Fe^{2+} , aunque algunos investigadores sugieren Fe^{2+} para obtener buenos resultados. Pueden, además, utilizarse sales de cloro; sin embargo, su uso requiere de aplicaciones rápidas. Es posible reciclar el hierro llevando un control de pH, separando el floculo de hierro y re-acidificando el sedimento. El agente oxidante comúnmente utilizado es peróxido de hidrógeno, el cual es económico y efectivo.

La generación de radicales comienza una vez que el peróxido de hidrógeno y el sulfato ferroso entran en contacto. Los radicales son formados de acuerdo a las siguientes ecuaciones que representan la reacción global:



La velocidad de reacción se encuentra limitada por la velocidad de formación de los radicales hidroxilo, lo cual está directamente relacionado a la concentración del catalizador de hierro y, aunque en menor grado, al tipo de agua que está siendo tratada.

Los radicales hidroxilo (OH^\bullet) y per-hidroxilo (HOO^\bullet) formados son agentes oxidantes muy fuertes y son especies de "vida" corta. El radical (OH^\bullet) es uno de los agentes oxidantes conocidos más fuertes, ocupando un segundo lugar de reactividad con respecto al ión fluoruro (Tabla 1.1).

Diversos mecanismos para la reacción de generación del radical hidroxilo son posibles; sin embargo, hay dos mecanismos que son más efectivos en la descomposición de los componentes orgánicos.

En uno de ellos, el radical hidroxilo se adiciona a un componente insaturado para formar un producto que es un radical libre:



En la abstracción del hidrógeno, se forman agua y un radical orgánico libre:

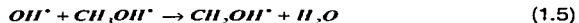


Tabla 1.1 Energía de oxidación de oxidantes más comunes (Nesheiwat y Swanson, 2000)

Especie reactiva	Energía de oxidación relativa (Cl₂ = 1.0)
Flúor	2.23
Radical hidroxilo	2.06
Oxígeno atómico	1.76
Peróxido de hidrógeno	1.31
Radical per-hidroxilo	1.25
Ión permanganato	1.24
Ácido hipobromoso	1.17
Óxido de cloro	1.15
Ácido hipocloroso	1.10
Ácido hipoyodoso	1.07
Cloro	1.00
Bromo	0.80
Yodo	0.54

La oxidación de un anillo aromático como el fenol es un ejemplo clásico del uso del reactivo de Fenton para reducir la toxicidad de un efluente industrial. En el proceso, se producen ácidos carboxílico y di-carboxílico y, si la oxidación se da completa, se forma CO₂ y agua. La estructura del compuesto aromático sustituido puede ser oxidada con reactivo de Fenton para que los ácidos carboxílico y di-carboxílico puedan, en teoría, ser convertidos a CO₂ y agua.

De esta manera, los compuestos tóxicos y no biodegradables pueden reducirse de tal forma que pueden ser menos tóxicos y más fácilmente biodegradables. La reacción es altamente exotérmica y va asociada a la emisión de gas y espuma.

1.1.2 Efecto de la temperatura

La velocidad de reacción se incrementa al aumentar la temperatura, presentando el efecto más pronunciado a temperaturas que se encuentran entre 5-20°C. Conforme la temperatura se incrementa por encima de 40-50°C, la eficiencia del peróxido de hidrógeno disminuye debido a la descomposición acelerada del mismo peróxido a oxígeno y agua (Nesheiwat y Swanson, 2000). Consecuentemente, cuando se están tratando aguas con altos niveles de contaminantes y se requiere adicionar peróxido, deben tomarse en cuenta estas limitantes.

1.1.3 Efecto del pH

Un valor bajo de pH es importante para mantener al ión férrico en solución. A un pH menor de 3, Fe^{3+} está en solución; a un pH mayor de 3 y menor de 5, Fe^{3+} se encuentra en forma de coloide y, a un pH superior a 5, Fe^{3+} precipita como $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (Nesheiwat y Swanson, 2000).

1.1.4 Oxidación química selectiva

La habilidad de los reactivos para descomponer un contaminante mediante una reacción de oxidación depende de la capacidad de los radicales para atacar la estructura química conduciéndola a su transformación a otras substancias más biodegradables o inocuas. El radical OH^\cdot ataca a los compuestos aromáticos por medio de una reacción de sustitución electrofílica. Los grupos oxidados por el reactivo de Fenton son ácidos, alcoholes, aldehídos, anillos aromáticos, aminas y colorantes. Los contaminantes que más comúnmente se encuentran en aguas residuales pueden ser oxidados por medio de esta técnica. En general, se recomienda realizar experimentos a escala de laboratorio, banco, piloto y prototipo para evaluar la eficiencia de la reacción y para determinar los tipos de compuestos, conocidos o desconocidos, que están siendo formados con objeto de evaluar la bondad del sistema antes de plantear su construcción a escala real.

1.1.5 El origen del radical hidroxilo en el reactivo de Fenton

El experimento fundamental de la determinación del origen directo del radical hidroxilo formado por la reacción entre el hierro III y el peróxido de hidrógeno (la reacción de Fenton) aún no ha sido determinado. Esto es todavía una discusión en la literatura química. Aún sin saber el mecanismo preciso, que no es objeto de este estudio, el radical hidroxilo será generado por la adición del Fe II y el peróxido de hidrógeno. El mecanismo clásico de Fenton predice que el peróxido de hidrógeno se reduce en el centro del ión hierro con la generación de radicales hidroxilos libres.

Se argumenta que algunos si no es que todos los radicales hidroxilos producidos por el reactivo de Fenton deben mantener un enlace con el centro del ión $[Fe\text{---}OH]$ o el $[Fe=O]$. Se propone que estos intermediarios tengan propiedades oxidativas similares; sin embargo, se distingue a los radicales libres hidroxilo, con base en la comparación con la cinética de la reacción de Fenton donde se generan los radicales hidroxilo independientemente del hierro.

La oxidación fotocatalítica es una técnica para el control de la contaminación. Debido a que es aplicable, tanto para sanear sitios contaminados, como para el control de los contaminantes ambientales presentes en los efluentes industriales, esta técnica podría ayudar a un gran número de empresas que generan estos compuestos en cantidades razonables, a cumplir con las normas ambientales actuales y futuras.

Desde la perspectiva económica se han ido desarrollando técnicas alternativas que resulten lo menos costosas posible y, en la búsqueda de fuentes de energía más baratas, con las cuales se puedan efectuar dichos tratamientos se le ha dado un interés particular a la luz solar, ya que es una energía suministrada "gratuitamente" y que no es aprovechada de una forma consuetudinaria por los países que se encuentran en los trópicos de nuestro planeta y que, por su posición estratégica en la naturaleza, resultarían altamente favorecidos.

Este potencial de tener una tecnología adecuada para aprovechar la energía solar, ya que complementaría a otras fuentes convencionales de energía, puede potenciar el desarrollo de estos países que, como México, están ubicados entre los Trópicos de Cáncer y Capricornio.

Si se usa apropiadamente, puede representar una fuente de energía limpia, lo cual se traduciría en salud para sus habitantes, así como en menos gastos gubernamentales para evitar un deterioro ecológico que en algunas partes del mundo puede resultar irreversible al contaminar el hábitat natural de muchas especies que, por ende,

terminarán extinguiéndose (Espinosa-Aquino, 2001). Desde el punto de vista químico, la incidencia de los rayos solares en la Tierra es de gran importancia, ya que estos tienen una gama de longitudes de onda muy diferentes, las cuales se pueden emplear de manera distinta, según el efecto que se persiga. Por ejemplo, la luz solar en su "franja" ultravioleta posee la energía necesaria para activar algunas especies químicas que propician diferentes reacciones de descomposición. (Figura 1.1). Estos procesos de oxidación de aguas residuales son iniciados a través de radicales libres, según la química clásica. Existen diferentes medios de oxidación, por ejemplo, el H_2O_2 ó el ozono, que pueden ser empleados con o sin catalizadores y una fuente de luz que cuente con una emisión de longitud de onda específica.

Existen otras técnicas actualmente en uso, por ejemplo, las que emplean el proceso de adsorción, como en el caso de carbón activado o silicatos (zeolitas), para eliminar algunas especies químicas presentes en aguas residuales; sin embargo, lo que está ocurriendo es una transferencia de materiales potencialmente dañinos de un medio en otro, quedando presente el problema ya que los materiales absorbentes son ahora los que están contaminados como recolectores de esas especies químicas.

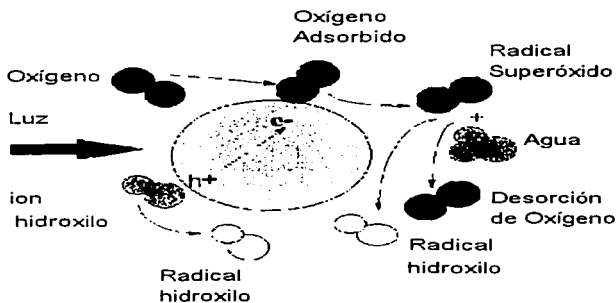


Figura 1.1 Proceso de descomposición química mediante la aplicación de energía solar (Goswami et al., 1995)

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

Por otra parte, en el caso de los procesos de oxidación avanzada, POA, se trata de una verdadera técnica de depuración, ya que los residuos orgánicos potencialmente dañinos se transforman en substancias inocuas o bioquímicamente degradables, lo que puede clasificarse como generación de sustancias no tóxicas o dañinas.

En el caso ideal se llega a una eliminación total obteniendo como únicos productos agua y bióxido de carbono, así como compuestos inorgánicos inocuos para el medio y sus habitantes y es entonces cuando se habla de una "mineralización" completa (Durán-de-Bazúa, 1994).

Aunque ésta es la meta última, no es siempre alcanzable y por ello es que el principal interés radica en la degradación de los compuestos tóxicos, de tal forma que se pueden formar compuestos que, aunque no sean únicamente agua y bióxido de carbono, resulten inertes para los seres vivos o que sean biodegradables y aprovechables por ellos.

Desde hace 20 años, las reacciones fotocatalíticas irrumpieron en la literatura científica, cuando con éstas se promovió la separación del hidrógeno molecular así como el oxígeno del agua por medio de luz solar (Fig. 1.2). A mediados de 1980, la factibilidad económica fue cuestionada y, desafortunadamente, el progreso desde entonces no había sido significativo.

Casi al mismo tiempo apareció una segunda propuesta publicada por Ollis y su grupo (Ollis y Al-Ekabi, 1993), en donde indicaba que esta tecnología podía ser muy bien usada con una aplicación específica, como lo es la degradación de compuestos orgánicos presentes en fluidos, tanto en gases vertidos a la atmósfera como en líquidos vertidos a cuerpos receptores.

La fotocatalisis por semiconductores es el resultado de la interacción de electrones con sitios "huecos" electrónicos, que dan lugar a los sitios activos en el medio apropiado. La activación es la consecuencia de la luz absorbida y estos pares de electrones y espacios vacíos se forman en la partícula sólida y pueden recombinarse o participar en las reacciones de oxidación y reducción que conlleva a la descomposición de contaminantes.

Se han realizado estudios de degradación de una gran cantidad de compuestos, tanto reales como con modelos y los resultados obtenidos indican que es posible eliminar estos contaminantes de gases y aguas sin dejar ningún residuo dañino. Dentro de los compuestos estudiados destacan los hidrocarburos halogenados, los hidrocarburos aromáticos, los compuestos heterocíclicos conteniendo nitrógeno, el ácido sulfhídrico,

los agentes tensoactivos como los detergentes, algunos herbicidas, algunos complejos metálicos y muchos otros compuestos, particularmente en solución acuosa.

Los reactores fotocatalíticos difieren de los más convencionales, ya sean de naturaleza térmica ó térmica-catalítica. Esto se debe a la presencia de un campo de radiación que produce la activación del catalizador, en este caso el sulfato de hierro, con el que se absorbe la radiación que va por debajo del intervalo o "franja" del visible en el espectro luminoso hasta el ultravioleta (UV).

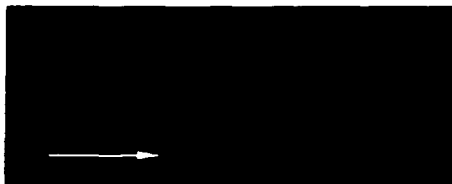


Figura 1.2. Progreso de una reacción de descomposición fotocatalítica (Goswami et al., 1995)

Con objeto de estudiar la posibilidad de pre-tratar los residuos de detergentes que llegan con las aguas residuales a las plantas de tratamiento, en esta investigación se usará un sistema fotocatalítico a escala de laboratorio, el cual en su conformación básica cuenta con un reactor de laboratorio y con una lámpara de aditivos metálicos que será utilizada para simular la radiación solar, para evaluar la capacidad degradativa de este sistema.

1.2 OBJETIVOS

El objetivo general de esta investigación es:

Arrancar y operar a régimen cuasipermanente un sistema fotocatalítico a escala de laboratorio conteniendo agua residual sintética con un agente tensoactivo, dodecibencensulfonato de sodio, DBSS, y empleando diferentes concentraciones del reactivo de Fenton para estudiar su efecto en la eficiencia de degradación. Se busca,

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

además, obtener la posible cinética de reacción del sistema a partir de los datos experimentales de degradación.

Dentro de los objetivos particulares destacan:

- Caracterizar el sistema en estudio (volumen teórico de trabajo del reactor, eficiencia de la lámpara de aditivos metálicos de 400W)
- Caracterizar el agua residual sintética (contenidos inicial y final de DBSS y temperaturas que se alcanzan durante la irradiación) para evaluar la cinética de conversión.
- Identificar las condiciones de operación, con las cuales se obtiene una mejor eficiencia de degradación.
- Plantear una ecuación cinética que describa el comportamiento de la reacción.

Para alcanzar estos objetivos, a continuación, en los siguientes capítulos se presenta la problemática en la que se enmarca esta investigación, la metodología empleada, los resultados obtenidos y las conclusiones que pueden derivarse de ella. También se dan algunas perspectivas de lo que puede ser el siguiente paso de esta investigación.

CAPÍTULO II

FUNDAMENTOS

Hoy en día, la humanidad se encuentra amenazada por la transformación negativa que ha sufrido el planeta Tierra debido al aumento sustancial de contaminantes presentes en aire, agua y tierra, producto de un aumento desmesurado de la población en todo el planeta y el aumento de subproductos de la tecnología que, en su mayoría, lejos de ayudar a la humanidad y a su ambiente los perjudica cada vez más.

Desde hace ya muchos años, los ríos, lagos y costas de nuestro país han sido el destino final de las descargas de aguas y este problema ha ido en aumento conforme aumenta la población y el número de industrias en todo el mundo. Con este aumento, la capacidad de los cuerpos receptores de esas aguas residuales para autopurificarse es insuficiente y se ha convertido en una amenaza para todos los seres que habitan o dependen de una u otra forma de los insumos provenientes de ellos, sean suelos de cultivo o sean cuerpos de agua. En cuanto a los seres humanos, esta contaminación afecta directamente las fuentes de abastecimiento de agua (para uso potable), los productos agropecuarios y pesqueros y, obviamente, causa enfermedades que pueden provocar desde daños ligeros hasta la muerte, como el cólera, tifoidea, shigelosis, gardiasis, amibiasis, anemia por presencia de metales pesados, toxicosis causada por diferentes sustancias orgánicas que forman aductos con el ADN y ARN, etc.

Dentro de los actos a tomar como medida para preservar la calidad del agua de los diversos cuerpos receptores del país, se ha llevado a cabo la construcción de plantas de tratamiento de aguas en diversas partes del territorio nacional. La mayoría de ellas tienen como fin remover la mayor parte de los contaminantes presentes provenientes de aguas municipales o industriales y poder, posteriormente, descargarlas a cuerpos de agua como mares, lagos o ríos. Sin embargo, no se logra enviarlas con la calidad suficiente para su uso directo por los seres humanos, lo que está creando problemas graves de suministro y la población depende cada vez más de las aguas subterráneas. Estas plantas trabajan en función de tecnologías que no necesariamente son "de punta" y las normas establecidas por parte de los gobiernos, federal y estatales, no están con los niveles de las normas internacionales, lo que conlleva problemas de salud pública.

Por otro lado, dentro de la investigación que se está llevando a cabo, está el desarrollo de nuevos métodos de depuración del agua que puedan adaptarse a los diseños ya existentes en las plantas de tratamiento, dependiendo del uso final de esas aguas tratadas.

El propósito de este proyecto está enfocado precisamente a la depuración del agua en una etapa inicial, que permita un tratamiento más efectivo. Hoy en día, debido a la reducción de sus mantos acuíferos, además de su contaminación por tiraderos de basura sin control y de otros problemas asociados, muchos municipios en México se encuentran afectados por el hecho de que las fuentes de agua de suministro están contaminadas por organismos patógenos (como lo indica la presencia de coliformes provenientes de heces fecales) y por sustancias químicas, que se infiltran a través de los suelos hasta llegar a las corrientes subterráneas de agua.

Como consecuencia del alto costo que implica la construcción, funcionamiento y mantenimiento de plantas de tratamiento que sí garanticen el cumplimiento de normas internacionales, se ha contemplado en esta investigación la posibilidad de utilizar al sol como el principal aliado en la operación de estos sistemas previos de tratamiento.

Algunos de los factores que se pueden considerar esenciales para la construcción de una planta de tratamiento son:

- Ambientales y de sitio, es decir, limitantes físicos como la superficie disponible, las variaciones climáticas y topográficas del lugar, las condiciones de suelo, etc.
- Características físicas, químicas y biológicas de las aguas a tratar, flujo volumétrico y másico, concentraciones de contaminantes, así como detalles de variabilidad en estas concentraciones.
- Requerimientos para la descarga del efluente en función del uso específico y la norma correspondiente.
- Sociales, consistentes en la disponibilidad de mano de obra, y el servicio de operadores calificados.
- Selección del proceso para, en función de éste, determinar el tren de tratamiento o secuencia de operaciones unitarias integradas capaces de lograr la calidad requerida o demandada.
- Factibilidad técnico-económica (éste es uno de los factores más importantes hoy en día) para que cumpla, tanto con la calidad requerida dentro de las limitaciones de los factores ambientales y sociales, como con los costos esperados.

Ubicando el caso específico abordado en esta fase de la investigación, que se refiere a experimentos preliminares a escala de laboratorio usando luz artificial que simule la luz del sol, se tiene lo siguiente:

- Factores físicos y de sitio: Conocer la cantidad de radiación promedio que da la lámpara utilizada.
- Características del agua a tratar: Se empleará una sustancia modelo que contenga contaminantes difíciles de degradar (anillos aromáticos). La concentración inicial de catalizador será una de las variantes de mayor importancia dentro de la experimentación para evaluar la eficiencia del sistema.
- Requerimientos para el efluente tratado: Minimización del contenido de compuestos aromáticos.
- Sociales: Para el proyecto de investigación se cuenta con personal de apoyo calificado.
- Selección del proceso: Éste es parte del problema a resolver a lo largo de la experimentación. Lo que se sabe es que la fuente de energía deberá ser una equivalente a la radiación solar.
- Factibilidad técnico-económica: En esta fase del proyecto se buscará utilizar reactivos y otros insumos de bajo costo para reducir los costos potenciales del proceso que se obtenga, haciéndolo más viable.

Existen en México otras instituciones que están realizando investigación en la misma temática, como el Instituto Mexicano de Tecnología del Agua y, dentro de la UNAM, el Centro de Investigación en Energía. Dentro de la experimentación que están llevando a cabo están combinando la degradación fotocatalítica y la energía solar concentrada por medio de sistemas parabólicos para tener una mayor eficiencia con tiempos de proceso más cortos y menores costos. Esto plantea la realización de trabajos de investigación en cooperación con objeto de usar más eficientemente los recursos disponibles.

Dado que en otras instituciones no se está trabajando con la reacción de Fenton (Fenton, 1894), esta fase de la investigación se orientará justamente en esta vertiente.

II.1 Proceso en un reactor

La aplicación más común de la reacción de Fenton se ha tenido en reactores o *in situ* en donde se tratan descargas de efluentes de la industria o de algún proceso químico o para tratar algún medio acuático contaminado. La Figura 2.1 muestra un esquema

de cómo está diseñada y distribuida una planta de tratamiento que tiene como base esta reacción.

El procedimiento general para la reacción de Fenton se describe con los siguientes pasos:

- * Ajustar el valor de pH del agua de tratamiento tomando valores de 3-5;
- * Adicionar el catalizador de hierro en una solución acuosa; y
- * Adicionar el peróxido de hidrógeno lentamente.

Conforme la reacción procede, el pH disminuye, primero por la adición del sulfato de hierro y después presenta un decaimiento más pronunciado al momento de adicionar el peróxido de hidrógeno. Esto ocurre debido, parcialmente, a la fragmentación de los compuestos orgánicos que se encuentran en el agua residual. Este cambio en el pH indica que la reacción se está realizando como se planeó y estos cambios se consideran como un parámetro de que la reacción progresa.

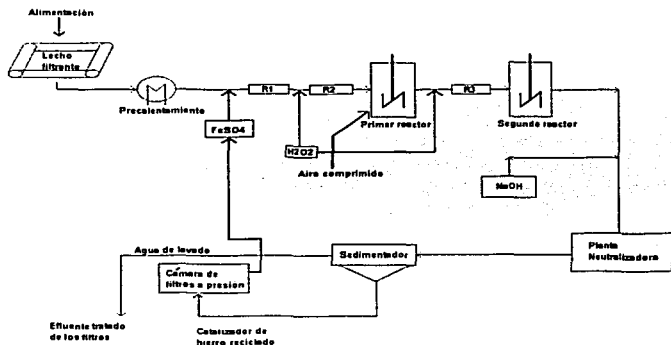


Figura 2.1 Diseño de una planta que involucra la reacción de Fenton en donde las corrientes R1y R2 son las primeras etapas del proceso y R3 es la etapa posterior (Nesheiwat y Swanson, 2000)

Existen importantes ventajas asociadas a la realización del proceso dentro de un reactor:

- * Mejor control sobre la reacción, lo cual es importante cuando se tiene una reacción exotérmica;
- * Mejor control sobre los reactivos adicionados con respecto al mezclado y minimización de los residuos;
- * La capacidad de reciclar el catalizador de hierro mediante una re-disolución y filtración del hidróxido de hierro precipitado después de la neutralización, sin la necesidad de procesos de regeneración costosos;
- * La capacidad de usar el efluente del reactor para precalentar la alimentación (debido a que el proceso es exotérmico); y
- * La capacidad de pre-tratar la alimentación para posiblemente reducir el contenido de contaminantes disueltos, medidos como demanda química de oxígeno o DQO (COD, chemical oxygen demand, por sus siglas en inglés) y la presencia de organismos patógenos. Esto aunado a la biodegradabilidad del efluente.

De igual manera existen desventajas de realizar este proceso en un reactor. Los costos fijos y de operación asociados al igual que los de ensamble son más altos que los tenidos en el proceso que se realiza en un diseño *in situ*. Porque diferentes zonas industriales tienen diferentes flujos de descarga y diferentes contaminantes, la capacidad para utilizar unidades idénticas en lugares críticos es limitada.

Es posible que ocurran incrementos en la velocidad de reacción pronunciados y repentinos debidos a un incremento de la temperatura y a un posible aumento de presión en un ambiente cerrado. A continuación se mencionan algunos de los factores involucrados que pueden mejorar el proceso:

- * Una temperatura inicial baja es el resultado de una alta energía de activación. Esta reacción comienza con una fase lenta la cual es seguida por una reacción violenta y un incremento en la temperatura. Como la temperatura inicial es baja y se encuentra entre 5-21°C (40-70°F), la fase lenta es muy larga y el incremento repentino en la velocidad de reacción es más violento.
- * No excederse en la cantidad de peróxido de hidrógeno adicionado porque la velocidad de adición y de un alto valor de pH depende que la reacción fracase. Esto causa que la sal de hierro precipite y puede causar una condición inapropiada para que la reacción ocurra.

II.2 Tratamiento *in situ*

La técnica que involucra al reactivo de Fenton por inyección directa al área de tratamiento es nueva y está ganando aceptación. Algunas de las ventajas obtenidas son:

- * Éste presenta costos fijos y de operación más bajos que los que presenta un tratamiento *ex situ*;
- * Puede ser usado en complemento con técnicas de remediación tradicionales;
- * Se encuentra aprobado por la Agencia de Protección Ambiental de los EEUU (EPA, por sus siglas en inglés, Environmental Protection Agency) en las áreas en donde se ha aceptado su aplicación como método de remediación;
- * Si la reacción se realiza completa, los productos finales son dióxido de carbono y agua; por otro lado, pueden presentarse algunos productos intermedios.

Sin embargo, la aplicación *in situ* de la técnica del Fenton presenta algunas limitaciones:

- * Es importante contar con un buen estudio de la geología y de la hidrología de la zona a tratar. Si las características difusivas del acuífero no son conocidas, se pueden formar concentraciones explosivas de peróxido de hidrógeno. Una explosión puede provocar que peróxido de hidrógeno, catalizador, contaminantes y agua contaminada sea vertida sobre la superficie contaminándola.
- * Existe una mayor probabilidad que con el tratamiento *ex situ* el peróxido alimentado sea consumido por otro tipo de compuestos oxidables que se encuentren presentes en el agua. Esto conlleva a una pérdida de reactivos y requiere mayores cantidades que las que podrían necesitarse si se llevara la misma reacción en un reactor.
- * Existe la posibilidad de aumentar la acidez del agua en tratamiento.

II.3 ¿Qué es la fotoquímica?

Dentro de muchas tecnologías existentes en el mundo de la ciencia, existe el empleo de la energía solar, tanto en sus aplicaciones convencionales como en sus aplicaciones fotovoltaica y térmica.

En ambos casos, se trata de aplicaciones que se encuentran ya en fase de desarrollo tecnológico y que, especialmente en el caso de la fotovoltaica, se enfrentan a severos problemas de optimación de diseño y producción de materiales de bajo costo que han impedido hasta el momento que alcancen un nivel competitivo, salvo en aplicaciones espaciales y en la electrificación rural, donde los requisitos económicos son menos restrictivos.

Sin embargo, existe una aplicación de la energía solar mucho menos conocida que ha despertado el interés de investigadores, sobre todo a partir de mediados de los años 80. Se trata del empleo de la energía solar para la eliminación de agentes contaminantes en aguas residuales mediante el uso de un fotocatalizador adecuado. Este sistema permite aprovechar directamente la energía solar que llega a la superficie terrestre para, sin ninguna etapa intermedia, provocar una serie de reacciones químicas de oxidación y reducción (llamadas reacciones redox) que den lugar a la eliminación en un solo paso de la materia orgánica y los metales pesados disueltos en las aguas residuales urbanas, industriales y agrícolas y su conversión a sustancias inocuas o menos contaminantes que las sustancias "progenitoras".

El proceso de descomposición y estabilización de sustancias tóxicas mediante fotocatalisis solar utiliza la luz solar absorbida por un semiconductor en contacto con una disolución acuosa que contiene las sustancias tóxicas, para provocar una reacción de óxido-reducción muy enérgica entre dichas sustancias, lo que provoca su transformación en CO_2 y otros compuestos inocuos.

Una característica de este proceso es la necesaria presencia de un catalizador (semiconductor) que absorba la luz. Normalmente se ha utilizado dióxido de titanio (TiO_2), producto no tóxico, químicamente muy estable, barato y abundante, que tradicionalmente se ha utilizado como pigmento en fabricación de pinturas. Así, el sistema de descomposición fotocatalítica requiere de un semiconductor en contacto con la disolución que contiene los agentes tóxicos, encontrándose el conjunto bajo iluminación.

Un semiconductor es un material que presenta dos regiones en las que pueden situarse los electrones y, a una energía mayor, la banda de conducción. Cuando el semiconductor se ilumina y absorbe radiación de energía suficiente (al menos igual a la separación entre ambas bandas), se produce lo que en la literatura técnico-científica se conoce como "un par electrón-hueco" que migra a la superficie del

semiconductor en regiones diferentes de éste, evitándose así su recombinación, pudiendo el "hueco" captar un electrón de alguna sustancia de la disolución, oxidándola y el electrón fotogenerado ser transferido a alguna sustancia presente en la disolución, que será reducida (Fig. 2.2).

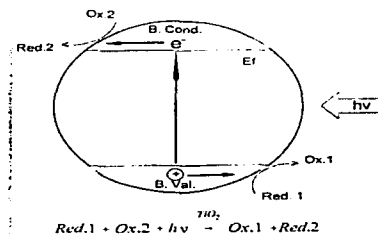


Fig. 2.2 Esquema de un proceso de fotoelectrólisis de una partícula semicoloidal con catalizadores óxido-reductores (Es la transferencia de electrones de un semiconductor excitado a un aceptor en solución) y B. Val. es la brecha de banda para generar el e^-/h^+ y formar radicales OH, siendo B. Cond. la brecha de conducción donde se producen especies $O_2^{\cdot-}$. Tomado de Schiavello (1985)

Este sencillo esquema de funcionamiento da una idea de algunas aplicaciones de este método a la depuración de aguas residuales. Por un lado, en presencia de oxígeno como sustancia susceptible de reducirse (comburente), se puede provocar la oxidación enérgica de materia orgánica presente en la disolución hasta CO_2 , es decir, provocar su mineralización (oxidación) total. Por otra parte también puede, en presencia de alguna sustancia susceptible de oxidarse y cationes de metales pesados, reducir éstos hasta su forma metálica, fácil de separar de la disolución. No obstante, no se puede olvidar que un requisito imprescindible es que los agentes contaminantes se encuentren disueltos, por lo que este proceso sólo podrá ser aplicado en la etapa que los ingenieros sanitarios conocen como "tratamiento terciario" (considerando a la separación física de sustancias más o menos densas que el agua como "tratamiento primario" y a la conversión bioquímica de sustancias disueltas o coloidales en gases o en sólidos físicamente separables como "tratamiento secundario").

A pesar de que esta aplicación potencial de la fotocatalisis era bien conocida, ha sido sólo recientemente cuando se ha comenzado a prestar atención a este sistema de depuración y es por ello que queda aún mucho camino por recorrer para convertirlo en un método eficiente para su utilización industrial.

Revisando la bibliografía de los últimos años sobre el tema quedan varias cosas en claro. En primer lugar, parece ser que los procesos fotocatalíticos por semiconductores son bien conocidos. Desde el punto de vista fundamental, los procesos redox que tienen lugar en la interfase entre un semiconductor iluminado y una fase líquida o gaseosa, que contiene sustancias susceptibles de oxidarse o reducirse, están bastante estudiados. No en vano se han estudiado durante años las interfases semiconductor-electrolito como medio de producir electricidad (células fotovoltaicas de unión líquida) y de producir energía química (células fotoelectrosintéticas). A pesar de ello, los mecanismos que dan lugar a este proceso no son bien conocidos. Ha sido recientemente (durante las últimas dos décadas), una vez que las aplicaciones fotovoltaicas fueron desechadas frente a los dispositivos fotovoltaicos sólidos, cuando, como consecuencia de una mayor concientización social de los problemas ambientales, surge la aplicación de la fotocatalisis a la depuración de aguas residuales que tienen disueltas sustancias tóxicas (Vargas-Hernández, 1993; De-la-Cabada-Isias, 2000).

Han aparecido en los últimos años multitud de trabajos utilizando este método para la degradación de todo tipo de sustancias orgánicas, desde las más sencillas hasta las más complejas, incluidas mezclas de éstas, sustancias de alto potencial tóxico como los bifenilos policlorados, plaguicidas como los herbicidas, dioxinas, metales pesados, detergentes, etc (De-la-Cabada et al., 2000). De hecho, este tipo de estudios constituyen el grueso de los trabajos publicados en este campo, habiéndose alcanzado un nivel de madurez y demostrando el interés en este sistema para la depuración de aguas contaminadas. Además, pueden aprovecharse las reacciones de oxidación que provoca el fotocatalizador, así como las reacciones de reducción.

La fotoquímica es la rama de la química que se ocupa del efecto de la absorción de la energía luminosa al inducir cambios químicos (Gessner, 1993). Este fenómeno causado directa o indirectamente por la luz está estrechamente relacionado con la cinética química.

La energía que deben tener las moléculas para poder reaccionar (energía de activación) está generalmente en el intervalo de 10 a 100 kcal/mol (Summers, 1975;

Velasco-Rueda, 1970) De igual manera, las energías promedio de enlaces se localizan en el mismo intervalo, de ahí que, para alcanzar este nivel y se produzcan cambios químicos, se requiere de la luz visible o la ultravioleta, puesto que estas energías son comparables con la fuerza de las uniones químicas.

Esto es lo que ocurre con mayor facilidad si se introduce una sustancia adicional, que ofrezca otra ruta de degradación, con una menor energía de activación para que se produzca la reacción, como en el caso del catalizador conocido de reactivo de Fenton.

Algunos conceptos que rigen a la fotoquímica dicen que sólo la radiación que es absorbida puede producir un cambio químico. A continuación se mencionan algunas de estas modificaciones:

- a) La energía luminosa puede transformarse en calor, siendo éste uno de los resultados más comunes en la absorción de la luz.
- b) Una molécula puede disociarse en átomos o radicales, que pueden pertenecer a un estado excitado.
- c) Una molécula puede llegar a ionizarse al perder un electrón.
- d) Una molécula puede ser excitada a un nivel más alto de energía, siendo generalmente bastante reactiva. La molécula excitada puede transferir su energía por colisión a otra molécula de diferente composición química, la cual puede producir otra reacción secundaria.
- e) Una molécula que ha sido excitada por la absorción de la luz puede producir fluorescencia a una longitud de onda mayor y perder posteriormente su energía. Si existe un largo periodo de tiempo(segundos) en la desactivación, el proceso se denomina fosforescencia.

Grotthuss y Draper (en Velasco-Rueda, 1970) establecieron el principio de la activación fotoquímica, el cual describe que: Únicamente la luz que absorbe una sustancia puede producir un cambio químico. Este principio representa el punto de partida de cualquier discusión fotoquímica.

La absorción de esta radiación ocurre sólo en ciertas regiones del espectro, dependiendo de la estructura de la molécula. Cuando ésta se efectúa, la molécula es excitada a un estado electrónico más alto y la reacción química puede llevarse a cabo

si la energía no se pierde por algunos procesos secundarios, por ejemplo, mediante fluorescencia o calor, esto es, por energía cinética.

II.4 El proceso de UV/H₂O₂

La luz absorbida por una molécula puede producir una excitación electrónica, la cual incrementa la capacidad de las moléculas para perder o ganar electrones. Esto hace que la excitación sea el estado más deseable en un agente reductor u oxidante lo cual lo hace más altamente reactivo que cualquier especie, como el radical hidroxilo(OH·), que puede producirse de un proceso de transferencia electrónica entre el estado excitado y el medio de contacto.

El proceso ultravioleta/H₂O₂ (UV/ H₂O₂) involucra la fotólisis del peróxido de hidrógeno vía el paso inicial:



Algunas de las dificultades prácticas con la fotólisis del peróxido de hidrógeno mediante UV son:

- * Para hacer que el proceso sea eficiente se requiere baja longitud de onda (entre 200-400nm).
- * Las aguas turbias presentan gran cantidad de contaminantes fuertemente absorbedores de la luz UV, como los compuestos aromáticos que requieren de altas concentraciones de luz, lo cual incrementa el costo del proceso.
- * Esto no es aplicable para tratamiento *in situ*.

Una interesante variación sobre esta técnica es el uso de oxalato férrico como catalizador con peróxido de hidrógeno y luz en el intervalo de 200-600nm de longitud de onda. Inicialmente, importantes estudios sugirieron que el oxalato férrico no podría ser usado en la reacción de Fenton. Esto fue parte importante debido a que el oxalato es un compuesto que contiene carbono, lo cual es un contaminante adicional y consecuentemente produce CO₂ (Nesheiwat y Swanson, 2000).

Sin embargo, más recientemente, fue encontrado que la irradiación de una solución conteniendo agua contaminada, peróxido de hidrógeno y oxalato férrico con una longitud de onda de 200-600nm reduce significativamente los niveles de contaminación y se demostró que la dosis de luz que requiere es menor que la que se utiliza con el sulfato ferroso y el sulfato férrico. Este proceso requiere un pH ácido, el

cual puede ser activado por la adición de oxalato férrico. El método de irradiación no es limitado a luz UV y puede utilizarse luz solar. Esto requiere un proceso de descomposición más prolongado, pero que presenta el beneficio de utilizar luz natural. Los componentes químicos que pueden ser tratados con esta técnica incluyen hidrocarburos aromáticos e hidrocarburos aromáticos sustituidos, fenoles, alcanos, alquinos, éteres y cetonas aún en sus formas sustituidas y no sustituidas. La Figura 2.3 muestra un posible mecanismo de acción.

Aunque esta técnica promete obtener mejores resultados en cuanto a la reducción de contaminantes, presenta una gran desventaja y es que es poco factible, principalmente *ex situ*.

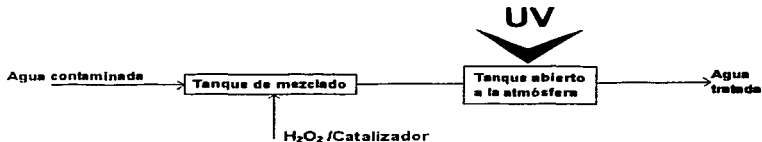


Figura 2.3 Tratamiento fotoquímico de agua (Nesheiwat y Swanson, 2000)

11.5 Absorción de la luz

La luz que incide en un sistema puede ser reflejada, transmitida o absorbida. La fracción de la luz incidente absorbida, depende sobre todo del espesor del medio que atraviesa. La ley que rige a la absorción de la luz fue establecida por Bouguer y Lambert (en Velasco-Rueda, 1970) y se puede formular como sigue:

$$dI / dx = -\mu I \quad (2.2)$$

donde:

I = Intensidad de luz a una distancia x de la fuente de luz al medio

μ = Coeficiente de atenuación

Integrando con las condiciones a la frontera $I = I_0$ y $x = 0$:

$$I = I_0 * e(-\mu x) \quad (2.3)$$

Beer demostró que, para muchas soluciones, el coeficiente μ era proporcional a la concentración del soluto c . De lo anterior se obtiene la expresión para la ley de Beer:

$$I = I_0 * e(-acx) \quad (2.4)$$

en donde a es el coeficiente molar de absorción.

Finalmente se obtiene que la luz absorbida es:

$$I_a = I_0 - I = I_0 [1 - e(-acx)] \quad (2.5)$$

Stark y Einstein (en Velasco-Rueda,1970) aplicaron el concepto de "cuanto" de energía o *quantum* (unidad fundamental de energía electromagnética) de las reacciones fotoquímicas de moléculas y establecieron la ley de la equivalencia fotoquímica, cuyo significado es el siguiente: En el proceso primario, cada molécula es activada por la absorción de un fotón. Sin embargo, una molécula activada no necesariamente reacciona y, por lo tanto, no debe entenderse que una molécula reacciona por cada fotón absorbido. De lo anterior se desprende que, en el paso primario, el número de moléculas activadas es igual al número de fotones absorbidos.

II.6 Detergentes

Unas de las sustancias más estudiadas son los detergentes. Se han realizado labores de concientización para contrarrestar la propaganda masiva de las compañías que producen y comercializan los detergentes recomendando a los usuarios limitar la cantidad de detergente, usando sólo la necesaria y que estos sean bajos en fosfatos o que, de preferencia, no los contengan. Los fosfatos provocan efectos negativos en el ambiente, especialmente en los cuerpos receptores y más si estos son aguas superficiales ya que hacen crecer algas y otros microorganismos en ellos, incrementándose el consumo de oxígeno y, por tanto, perjudicando el desarrollo de otros seres vivos. Para los aparatos lavavajillas se suelen usar ablandadores para combatir la dureza del agua. Estos deben usarse en las cantidades adecuadas ya que el abuso de estas sales provoca daño en las tuberías y riesgos de averías. Este uso controlado se puede aplicar a los "jabones" hechos con detergentes y a los agentes suavizantes de ropa. Cuando la fórmula estructural de los detergentes contiene anillos aromáticos, como es el caso del dodecibencensulfonato de sodio, DBSS, es necesario pensar en la fotocatalisis como opción de degradación del anillo aromático,

siendo ésta una solución limpia y eficiente para la degradación de los compuestos aromáticos en las aguas residuales.

11.7 Energía solar

El sol ha sido una fuente energética constante a través de la evolución de la humanidad y en las diferentes áreas de actividad que el hombre ha desarrollado, como la agrícola, urbana o industrial. Pero, para conseguir un aprovechamiento completo ha sido necesario aplicar una serie de sistemas de captación que se han ido desarrollando a medida que avanza la tecnología. Esta energía posee como ventajas su elevada calidad energética, su escaso impacto ecológico y su largo período de duración. Los inconvenientes se deben a que llega a la Tierra de forma dispersa y que, además, no se puede almacenar de forma directa.

España, particularmente favorecida respecto al resto de los países de Europa por su privilegiada situación y climatología ya que sobre cada metro cuadrado de su suelo inciden al año unos 1,500 kilowatts-hora de energía, se ha convertido en el país líder de la Comunidad Europea en la investigación en este campo. Según la forma de recolección de la radiación solar, pueden obtenerse calor y electricidad. El calor se logra mediante los colectores térmicos y la electricidad, a través de los llamados módulos fotovoltaicos. Ambos procesos nada tienen que ver entre sí, ni en cuanto a su tecnología ni en su aplicación. A continuación se describen someramente (Herrera-Melián et al., 1999).

11.7.1 Energía solar térmica

El calor recolectado en los colectores puede destinarse a satisfacer numerosas necesidades. Por ejemplo, se puede obtener agua caliente para consumo doméstico o industrial o bien para dar calefacción a hogares, hoteles, colegios o fábricas. También, se puede obtener refrigeración durante las épocas cálidas (Anónimo, 2001a). En agricultura se pueden conseguir otro tipo de aplicaciones como invernaderos solares que favorezcan la calidad y cantidad de las cosechas (Anónimo, 2001a). Los secadores agrícolas consumen mucha menos energía si se combinan con un sistema solar (Espinosa-Aquino, 2001). Las plantas de purificación o desalinización de aguas pueden operar sin consumir ningún tipo de combustible (Anónimo, 2001a).

II.7.2 Energía solar fotovoltaica

La energía del sol se recoge en paneles solares y se convierte en electricidad. El principio de los paneles solares se basa en la aplicación del efecto fotovoltaico que se produce al incidir la luz sobre materiales semiconductores, generándose un flujo de electrones en el interior del material y, en condiciones adecuadas, una diferencia de potencial que puede ser aprovechada en múltiples aplicaciones, como la de la electricidad, tanto doméstica como en servicios públicos. Es especialmente importante para lugares aislados, granjas o caseríos. También se puede aplicar en agricultura y ganadería, no sólo en electrificación sino también en sistemas de bombeo de agua, de riego, depuración, etc. Las células o celdas solares se usan también en calculadoras, relojes o juguetes. En señalización y comunicaciones pueden desarrollar un papel muy importante, tanto en navegación aérea como marítima, así como de carreteras y ferrocarriles, en estaciones repetidoras de radio y TV, telefonía móvil, satélites artificiales o en aplicaciones especiales como oxigenación de aguas y en vehículos eléctricos (Anónimo, 2001a).

En Tabernas, Almería, España, existe una plataforma solar que funciona desde los años 80 y donde se vienen realizando numerosos proyectos de investigación y desarrollo de colectores solares y su aprovechamiento en este campo (Anónimo, 2000).

A continuación se dan algunas noticias publicadas en diversas fuentes que dan un panorama de la importancia de esta línea de investigación y de sus aplicaciones tecnológicas.

II.7.3 Instalación de paneles solares térmicos

España instaló en el año 2000 unos 36,000 metros cuadrados de paneles solares térmicos, lo que representa un aumento acumulado cercano a los 60,000 metros cuadrados desde 1998, unos datos que aún "están lejos de los objetivos del Plan Nacional de Fomento" de las Energías Renovables, según el Instituto para la Diversificación y Ahorro de la Energía, IDEA (Anónimo, 2001b).

En su último boletín, se afirma que en los primeros años de vigencia del Plan, las administraciones públicas deben eliminar los obstáculos económico-financieros que dificultan la puesta en marcha de nuevos proyectos y definir el marco normativo adecuado para implantar estos paneles en edificios de nueva construcción o en rehabilitación.

El documento, recientemente publicado (Tabla 2.1), añade asimismo que en la comunidad autónoma andaluza se ha instalado el mayor número de colectores solares térmicos durante el año 2000, unos 18,740 metros cuadrados. De este modo, la superficie de captación solar existente en Andalucía alcanza el 12 por ciento de las metas fijadas en el Plan de Fomento, que prevé instalar cuatro millones y medio de metros cuadrados para el 2010.

Tabla 2.1 Metros cuadrados instalados anualmente por comunidades autónomas, CCAA, entre 1999 y 2000 (Anónimo, 2001b)

Comunidad Autónoma	1999 [m²/año]	2000 [m²/año]
Andalucía	9,785	18,740
Aragón	-	18
Asturias	-	1,829
Baleares	3,288	2,237
Canarias	2,651	304
Castilla y León	1,342	832
Castilla-La Mancha	319	566
Cataluña	1,376	5,456
C. Valenciana	1,497	4,012
Extremadura	604	37
Murcia	148	773
Navarra	396	562
País Vasco	176	303
TOTAL	21,582	35,667

Sin embargo, el grado de avance a escala nacional es menor, "del orden del 8.3 por ciento", mientras que Baleares y Canarias, que siguen a Andalucía por superficie instalada, han alcanzado un 10 y un 13 por ciento, respectivamente, del objetivo para el año 2010.

Por comunidades autónomas, CCAA, el incremento más significativo en el pasado ejercicio, después del de la región andaluza, ha sido el de Cataluña, seguido del de la Comunidad Valenciana (Tabla 2.1). Por otro lado, las comunidades de Madrid, La Rioja, Cantabria y Galicia no han registrado incrementos en el 2000 con respecto al año anterior.

11.8 Energías no renovables versus energía solar

Otro artículo publicado en España (Anónimo, 2001b), menciona que la "gran mentira energética" de nuestro tiempo es pensar que las energías no renovables son insustituibles y que el potencial de la energía solar no es suficiente para abastecer el consumo mundial, según el diputado del Parlamento alemán Hermann Scheer, autor del libro "Economía solar global" presentado en esta revista.

Scheer también afirmó que las energías renovables y, en particular la solar, no son dañinas, ya que no emiten residuos y no son agotables, frente a las de origen nuclear o fósil -carbón, petróleo y gas-.

El experto, presidente de la organización Eurosolar -Asociación Europea de la Energía Solar-, planteó que "por qué seguimos confiando en fuentes de energía agotable que destruyen el medio ambiente", si las renovables no tienen este problema.

En "Economía solar global", libro editado por Círculo de Lectores/ Galaxia Gutenberg, el político afirma que "la economía hasta ahora estaba basada en fuentes de energía fósil, pero que hoy estamos ante el fin de la evolución de ésta, puesto que se impondrán las fuentes renovables".

El experto mundial en estas energías y Premio Nobel Alternativo en 1999 por su defensa de las energías renovables dijo que, además, estas fuentes "están disponibles de forma natural" y donde no existen unas, hay otras alternativas.

Asimismo, añadió que ofrecen un "sistema de consumo descentralizado, ya que podemos producirlas nosotros mismos en un lugar concreto".

Scheer, sociólogo y economista, añadió que es "absurdo" que los países del sur que tienen sol usen el petróleo o el gas como fuente de energía para refrigerarse en el verano.

Para el editor de la revista "Solarzeitalter" el desarrollo de la energía solar tendría consecuencias no sólo económicas, culturales y políticas, sino también técnicas, históricas y sociológicas.

Hoy no se "ridiculiza" el uso de las energías renovables, ahora se toman en serio, pero se aducen razones de tipo económico para no aplicarla inmediatamente, explicó. Scheer, escritor de numerosas obras de divulgación ecológica, afirmó que "los gobiernos europeos, nacionales y regionales cometerían un error si consintiesen que

el cambio de las energías de origen fósil y nuclear a las renovables fuese liderado por los grandes consorcios que hoy suministran la energía, ya que ellos son los grandes perdedores y no serían neutrales”.

Antonio Luque, profesor de la Universidad Politécnica de Madrid y experto en energía solar fotovoltaica, afirmó que este libro es una utopía, pero que éstas “se convierten en hechos reales frecuentemente”. Asimismo, se menciona en estas publicaciones españolas que, de acuerdo a su legislación, empresas y particulares podrán vender la energía solar que generen ya que el gobierno español quiere promover en España la instalación de paneles solares. España es el primer país en la fabricación de módulos fotovoltaicos, exporta más del 80% de su producción a 55 países y ocupa el tercer lugar -tras Alemania e Italia- por potencia instalada de este origen. El presidente del Gobierno español, José María Aznar, anunció durante la inauguración del primer proyecto de energía solar de su administración la aprobación de un real decreto por el que «a partir de ahora todos los hogares y empresas puedan vender parte de la energía que generan» por paneles solares a la red eléctrica. El decreto sobre ‘Condiciones administrativas y técnicas de conexión de las instalaciones fotovoltaicas a la red de baja tensión’, «es un paso muy importante, tal vez decisivo, para la extensión de la energía solar» en España, opinó Aznar.

Este «instrumento clave» hace posible que «todos los hogares y empresas españolas puedan poner en marcha proyectos como el que se inauguraba en los jardines del complejo de La Moncloa, sede de la presidencia del Gobierno español, una pérgola fotovoltaica que suministrará anualmente a la red 45,000 kWh de electricidad. «A partir de ahora, los hogares y las empresas van a poder vender parte de la energía que generen a la red eléctrica, lo que hará más rentable instalar paneles solares», señaló el jefe del Ejecutivo. Aznar y recordó que el decreto forma parte del Plan Nacional de Fomento de las Energías Renovables, «una de las apuestas por la diversificación de nuestro modelo energético» y «que nos servirá para cumplir» los compromisos adquiridos por España en el Protocolo de Kioto sobre Cambio Climático y «las exigencias que probablemente se deduzcan de la próxima cumbre de La Haya», en noviembre próximo (Anónimo, 2001b).

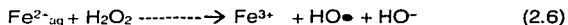
El desarrollo reciente en el campo de los tratamientos químicos se ha encaminado al mejoramiento de los procesos de degradación por oxidación de compuestos disueltos o dispersos en agua y su aplicación en métodos catalíticos y fotoquímicos. Estos procesos de degradación fotoquímica (también referidos como AOPs, AOTs de las siglas en inglés de Advanced Oxidation Processes/ Technologies) han sido propuestos en los últimos años para el tratamiento de aguas superficiales y aguas residuales

contaminadas con biocidas o compuestos orgánicos no biodegradables (Legrini et al., 1993; Ollis y Al-Ekabi, 1993).

Los procesos de oxidación están basados principalmente en reacciones iniciadas por radicales hidroxilo, los cuales pueden ser generados por varios métodos (como por ejemplo, la fotólisis con luz ultravioleta del H₂O₂, la fotólisis con TiO₂, la fotólisis del agua con luz ultravioleta al vacío y otros). Muy especialmente, la reacción fotocatalítica de Fenton es considerada entre una de las más promisorias para la depuración de aguas altamente contaminadas. Se han obtenido resultados exitosos en una planta piloto de gran tamaño (500L) con la reacción fotocatalítica de Fenton (De-la-Cabada, 2000; De-la-Cabada et al., 2000; Rios-Enriquez et al., 2001).

II.9 La reacción de Fenton

Como ya se mencionó, el reactivo de Fenton, es una mezcla de peróxido de hidrógeno y una sal de hierro(II) y se conoce desde hace más de un siglo; sin embargo, aún se encuentra en una controvertida discusión su mecanismo de reacción. De acuerdo con la interpretación clásica de Harber y Weiss (1934), la reacción del Fe(II) y el peróxido de hidrógeno en solución acuosa, da la formación de radicales hidroxilo (OH) -



Sin embargo, cálculos termodinámicos recientes han demostrado que una reacción de transferencia de electrones de capas externas entre iones Fe²⁺_{aq} y H₂O₂, como lo propone el mecanismo clásico de Harber y Weiss (reacción 2.6) no puede tener lugar, ya que la formación del producto intermediario H₂O₂ no se ve favorecida (Goldstein et al., 1993). En contraste, la formación de un complejo hidratado Fe(II)-H₂O₂ es termodinámicamente favorable. Ésta es una reacción de intercambio de ligando (H₂O₂ vs H₂O) en la primera capa de ligando del catión de Fe(II). En este mecanismo de reacción en estado estacionario, la concentración de Fe(II) se ve enriquecida.

La fotocatalísis, tanto heterogénea como homogénea, como ya se mencionó al inicio de este documento, se viene aplicando desde los años 70, a la descontaminación de aguas. Existen actualmente proyectos en marcha en diversos países como Brasil, Italia, Alemania, Estados Unidos de América, España, Inglaterra y Francia, por citar algunos, con el objetivo fundamental de poder implantar este sistema a escala industrial, como vía para poder reutilizar el agua que, a la luz de las investigaciones actuales, es un bien escaso y mal distribuido y la consiguiente disminución del impacto ambiental que produce el vertido de aguas negras a los cuerpos receptores

(aguas superficiales y suelos que potencialmente pueden llegar a las aguas subterráneas y contaminarlas también).

Referente a este aspecto, esta investigación se ha dirigido a probar el efecto de la fotocatalisis en la velocidad o rapidez de degradación de uno de los contaminantes más frecuentes en las aguas residuales, los detergentes que contienen grupos aromáticos. Este estudio se centra en el uso de uno de los compuestos provenientes de la familia de alifáticos y aromáticos, el dodecilsulfonato de sodio. En este grupo de investigación se han probado dos tipos de catalizadores (reactivo de Fenton y titanía) y varias formas comerciales de esta última (anastasa, rutilo, de las marcas Degussa y Baker). Actualmente, se encuentran en estudio algunos mecanismos de reacción que puedan ayudar a explicar los fenómenos que ocurren y que sirvan para alcanzar aplicaciones potenciales en las plantas de tratamiento de aguas residuales de México, las cuales reciben suficiente radiación solar durante el día como para justificar pretratamientos fotocatalíticos (De-la-Cabada, 2000; De-la-Cabada et al., 2000; Ríos-Enriquez et al., 2001).

Estos procesos, llevan implícitas reacciones redox que se producen a través de varias etapas elementales de oxidación, hasta completar la mineralización de los compuestos tóxicos disueltos. Al mismo tiempo, se puede provocar la reducción y recuperación de metales pesados. El presente trabajo se dirigió a demostrar la posible incidencia que ejerce la distribución de cargas, consecuencia de los diferentes sustituyentes, sobre la velocidad de mineralización del carbono orgánico total en la solución tratada.

II.10 Mejora de las propiedades del catalizador

Un concepto fundamental en la Ciencia de los Materiales es que las propiedades de un material se derivan de su estructura a escala atómica y microscópica. El conjunto de materiales accesibles hoy en día se puede dividir en cinco categorías: Materiales metálicos, materiales cerámicos, materiales poliméricos, materiales compuestos y semiconductores (Schiavello, 1985).

En este caso, la línea de investigación se basa en el uso de materiales semiconductores y la modificación de los mismos para una mejora de sus propiedades en la conducción eléctrica o en la catálisis de las reacciones en las que participan.

II.11 Cinética química

Bajo condiciones apropiadas unas sustancias pueden transformarse en otras que constituyen diferentes especies químicas. Si ocurre esto solamente por reordenación o redistribución de los átomos para formar nuevas moléculas, se dice que se ha efectuado una reacción química; en química se estudian reacciones considerando su modo y su mecanismo, los cambios físicos y energéticos que tienen lugar y la velocidad con que se forman los productos.

La cinética química trata principalmente del estudio de la rapidez con la que ocurren, considerando todos los factores que influyen sobre ella y explicando la causa de la magnitud de esta velocidad de reacción. Entre las numerosas razones que hacen importante su estudio, se pueden citar las siguientes:

1. Para los físico-químicos, es la herramienta que les permite profundizar en la naturaleza de los sistemas reaccionantes, comprender cómo se forman y se rompen los enlaces químicos y estimar sus energías y estabilidades.
2. Para los orgánicos, el valor de la cinética es aún mayor porque la forma en que reaccionan las especies les sirve de guía sobre su estructura. La fuerza relativa de los enlaces químicos y la estructura molecular de los compuestos se pueden estudiar mediante esta herramienta.
3. Por otra parte, es la base de importantes teorías sobre combustión y disolución, suministra un método para el estudio del transporte de calor y materia y sugiere métodos para tratar fenómenos de velocidad en otros campos.
4. ***El ingeniero químico debe conocer la cinética de la reacción para hacer un diseño satisfactorio del aparato en el que ésta debe efectuarse a escala técnica. Si la reacción es suficientemente rápida para que el sistema esté prácticamente en equilibrio, el diseño es muy sencillo ya que no es necesaria la información cinética y resulta suficiente la información termodinámica.***

Dado que el modo de expresar las leyes cinéticas depende, en gran parte, del tipo de reacción que se va a efectuar, se hará mención de la clasificación de las reacciones químicas.

II.11.1 Clasificación de las reacciones

Hay muchas maneras de clasificar las reacciones químicas, pero quizás en ingeniería el esquema más útil es el de dividir las de acuerdo con el número y tipo de fases

implicadas, dando paso así a dos grandes grupos: Sistemas homogéneos y heterogéneos. Una reacción es homogénea si se efectúa en una sola fase y es heterogénea si, al menos, se requiere la presencia de dos fases para que transcurra a la velocidad a la que lo hace.

Superpuestas a estos dos tipos de sistemas reaccionantes se tienen las catalíticas cuya velocidad es alterada por la presencia, en la mezcla reaccionante, de materiales que no son reactivos ni productos. Estos materiales, denominados catalizadores, no necesitan estar presentes en grandes cantidades; los catalizadores actúan, en cierto modo, como mediadores, retardando o acelerando la reacción a la vez que ellos pueden sufrir o no pequeñas alteraciones.

La Tabla 2.2 muestra una clasificación de las reacciones químicas de acuerdo a lo anterior.

Tabla 2.2 Clasificación de las reacciones químicas empleada en el diseño de reactores (Smith, 1986)

Tipo de reacción	No catalizadas	Catalizadas
Homogéneas	La mayor parte de las reacciones son en fase gaseosa	La mayor parte de las reacciones son en fase líquida
	Reacciones rápidas tales como la combustión de una llama	Reacciones en sistemas coloidales Reacciones con enzimas microbiológicas
Heterogéneas	Combustión del carbón Tostación de minerales Ataque de sólidos por ácidos Absorción gas-líquido con reacción Reducción de minerales de hierro a hierro y acero	Síntesis del amoníaco Oxidación del amoníaco para dar ácido nítrico "Cracking" del petróleo Oxidación de SO_2 a SO_3

II.11.2 Factores que afectan a la velocidad de reacción

La velocidad de una reacción química puede estar afectada por diversas variables. En los sistemas homogéneos las variables son la temperatura, la presión y la composición, mientras que en los sistemas heterogéneos, como está presente más de una fase, el problema será más complejo. En estos últimos sistemas puede ocurrir

que los materiales pasen de una fase a otra mientras dura la reacción, en cuyo caso será importante la velocidad de transporte de materia. Por lo tanto, la transmisión de calor y materia puede jugar un papel importante en la determinación de las velocidades de reacción en sistemas heterogéneos.

11.1.3 Definición de la velocidad de reacción

Para poder definir la velocidad de reacción, se emplearán magnitudes intensivas de algún componente i . Si la velocidad de cambio en el número de moles de ese componente debido a la reacción es dN_i/dt , entonces la velocidad de reacción r_i en sus diferentes formas se define en la Tabla 2.3.

Tabla 2.3 Diferentes maneras de definir la velocidad de reacción (Levenspiel, 1998)

Basada en la unidad de volumen del fluido reaccionante:	$r_i = \frac{1}{V} \frac{dN_i}{dt} = \frac{\text{moles de } i \text{ formados}}{(\text{volumen de fluido})(\text{tiempo})}$
Basada en la unidad de masa de sólidos en los sistemas sólido-fluido:	$r_i' = \frac{1}{W} \frac{dN_i}{dt} = \frac{\text{moles de } i \text{ formados}}{(\text{masa de sólido})(\text{tiempo})}$
Basada en la unidad de superficie de interfase en los sistemas de dos fluidos, o basada en la unidad de superficie de sólido en los sistemas gas-sólido:	$r_i'' = \frac{1}{S} \frac{dN_i}{dt} = \frac{\text{moles de } i \text{ formados}}{(\text{superficie})(\text{tiempo})}$
Basada en la unidad de volumen de sólido en los sistemas gas-sólido:	$r_i''' = \frac{1}{V_s} \frac{dN_i}{dt} = \frac{\text{moles de } i \text{ formados}}{(\text{volumen de sólido en el reactor})(\text{tiempo})}$
Basada en la unidad de volumen del reactor, si es diferente de la velocidad basada en la unidad de volumen del fluido:	$r_i'''' = \frac{1}{V_r} \frac{dN_i}{dt} = \frac{\text{moles de } i \text{ formados}}{(\text{volumen del reactor})(\text{tiempo})}$

S es superficie, V_s es el volumen de sólido en el reactor, V_r es volumen del reactor.

La velocidad de reacción es función del estado del sistema, es decir:

$$R_i = f(\text{estado del sistema}) \quad (2.7)$$

La forma de esta relación funcional es independiente de la definición de la velocidad de reacción. Solamente cambia el coeficiente de proporcionalidad y sus dimensiones, según la definición de la velocidad de reacción.

II.12 Fundamentos de ecuaciones de velocidad-efecto de la concentración

Los primeros investigadores de la cinética encontraron que existen relaciones simples entre las velocidades de reacción y las concentraciones de los reactivos. En términos generales, suponiendo que la velocidad de desaparición de A por medio de la reacción irreversible es:



la velocidad de reacción es

$$r_A = -\frac{dC_A}{dt} = kC_A^\alpha C_B^\beta \quad (2.9)$$

Entonces, α es el orden de la reacción con respecto a A, y β es el orden con respecto a B. La constante de proporcionalidad k , llamada constante de velocidad de reacción, es independiente de las concentraciones.

No es necesario que el orden y la estequiometría concuerden, es decir, α no es necesariamente igual a a y β a b . A medida que se han realizado estudios cinéticos para muchos tipos de reacciones, se ha hecho cada vez más evidente que la formación de productos a partir de los reactivos originales, generalmente tiene lugar por medio de una serie de etapas relativamente simples. Esto es en realidad la explicación de la diferencia entre el orden y los coeficientes estequiométricos. Cada etapa consiste en una sola reacción en la que sólo se rompen o se forman uno o más enlaces atómicos. Por lo general, las velocidades de las etapas individuales son diferentes, y la velocidad de la reacción total está determinada por la más lenta de dichas etapas. El *mecanismo* de una reacción es la secuencia de etapas que describe la formación de los productos finales a partir de los reactivos originales. Cuando se conoce el mecanismo, casi siempre es posible evaluar una ecuación de velocidad como la anterior y, por tanto, el orden de la reacción. Las etapas individuales que constituyen el mecanismo de reacción reciben el nombre de reacciones *elementales*. En una etapa elemental, las moléculas reaccionan exactamente igual que en la forma descrita por la ecuación. La velocidad de cada una de las etapas elementales generalmente concuerda con la estequiometría la reacción en dicha etapa. Es decir, en la mayoría de las reacciones elementales existe una concordancia entre el orden y la estequiometría. De esta forma, puede decirse que el mecanismo es la secuencia de etapas elementales que determinan la reacción total.

II.13 Ecuaciones concentración-tiempo para una sola reacción irreversible

Orden cero. El orden cero que significa que la velocidad es independiente de la concentración. Y puede presentarse en dos situaciones: Cuando la velocidad es intrínsecamente independiente de la concentración y cuando la especie es de tal manera abundante que su concentración es prácticamente constante durante la reacción. En este último caso, es imposible detectar la dependencia de la velocidad con respecto a la concentración y prevalece un orden cero aparente.

Para una reacción de orden cero, la ecuación (2.9) se transforma en:

$$-\frac{dC_A}{dt} = k_0 \quad (2.10)$$

Integrando desde una condición inicial $C_A = C_{A0}$ se obtiene

$$C_A - C_{A0} = -k_0 t \quad (2.11)$$

El resultado muestra que la característica distintiva de una reacción de orden cero consiste en que la concentración del reactivo disminuye linealmente con el tiempo.

Primer orden. La ecuación para una velocidad de primer orden es:

$$-\frac{dC_A}{dt} = k_1 C_A \quad (2.12)$$

Si la condición inicial es $C_A = C_{A0}$ la integración da

$$-\ln \frac{C_A}{C_{A0}} = k_1 t \quad (2.13)$$

Este resultado muestra que la relación lineal entre el $\ln C_A/(C_{A0})$ y t sugiere una reacción de primer orden.

Segundo orden. Existen dos tipos de reacciones de segundo orden:

Tipo I. $A + A \rightarrow P$

$$-\frac{dC_A}{dt} = k_2 C_A^2 \quad (2.14)$$

Tipo II. $A + B \rightarrow P$

$$-\frac{dC_A}{dt} = k_2 C_A C_B \quad (2.15)$$

para el tipo I, la integración de la ecuación (2.8) queda de la siguiente manera

$$\frac{1}{C_A} - \frac{1}{C_{A0}} = k_2 t \quad (2.16)$$

Al considerar el tipo II, se examina el caso en que el orden y la estequiometría no concuerdan. Es decir, la velocidad es de segundo orden pero reaccionan a moles de A y b moles de B (a y b diferentes de 1), de acuerdo a la ecuación:



Realizando las operaciones pertinentes se llega a la ecuación que representa la cinética de segundo orden para coeficientes estequiométricos diferentes de 1:

$$\frac{1}{C_{B0} - \frac{b}{a} C_{A0}} \ln \left\{ \frac{1}{C_A} \left[C_{B0} - \frac{b}{a} (C_{A0} - C_A) \right] \right\} - \ln \frac{C_{B0}}{C_{A0}} = k_2 t \quad (2.18)$$

Si las concentraciones iniciales guardan una relación estequiométrica la ecuación (2.18) se transforma en

$$\frac{1}{C_A} - \frac{1}{C_{A0}} = \frac{b}{a} k_2 t \quad (2.19)$$

y esta expresión de velocidad es la misma que la ecuación para el tipo II, excepto que la constante de velocidad está multiplicada por b/a . Los datos de concentración y tiempo pueden analizarse fácilmente para determinar el orden de reacción. Los datos

deben producir una línea recta al trazar las distintas funciones de concentración en función del tiempo. Con datos experimentales de concentración y tiempo se puede determinar el orden correcto por medio de la determinación de cuál es la función de C que mejor concuerde con el requerimiento lineal.

II.14 Evaluación de ecuaciones de velocidad a partir de datos de laboratorio

El ingeniero químico necesita una ecuación numérica para evaluar la velocidad intrínseca y poder diseñar un reactor a escala comercial. Por lo general, son la única información disponible los datos a escala de laboratorio de concentraciones en función del tiempo. A partir de esta información es necesario determinar la expresión que mejor concuerde con los datos disponibles, ecuación (2.9).

$$r_i = -\frac{dC_i}{dt} = k C_A^\alpha C_B^\beta \quad (2.9)$$

donde α y β son órdenes de reacción de las especies A y B, respectivamente.

Esto casi siempre requiere un procedimiento de ensayo y error, comparando los datos con diversas ecuaciones de velocidad propuestas. Puesto que es probable que la reacción sea una combinación de varios procesos elementales, los datos auxiliares pueden ser muy útiles para la primera fase, que consiste en postular expresiones de velocidad. Este tipo de información incluye la identificación de los intermediarios y el conocimiento de las ecuaciones de velocidad que se sabe concuerdan con los datos para otros ejemplos del mismo tipo de reacción. Existen varios procedimientos de laboratorio para detectar el curso de una reacción.

La comparación de la cinética experimental con las ecuaciones de velocidad propuestas puede llevarse a cabo de dos maneras:

1. El **método de integración**, que consiste en comparar las concentraciones observada y estimada en función del tiempo. Al usar este método es necesario integrar la ecuación de velocidad para predecir la relación de C_i en función de t.
2. El **método diferencial** requiere una diferenciación de los datos experimentales de C_i en función de t, para obtener una velocidad experimental. La velocidad se compara entonces con la obtenida basándose en la ecuación de velocidad propuesta.

A continuación en el siguiente capítulo se presenta una breve descripción de los materiales y métodos empleados en esta investigación.

CAPÍTULO III

MATERIALES Y METODOLOGÍA

La Figura 3.1 representa las actividades experimentales realizadas en este trabajo.

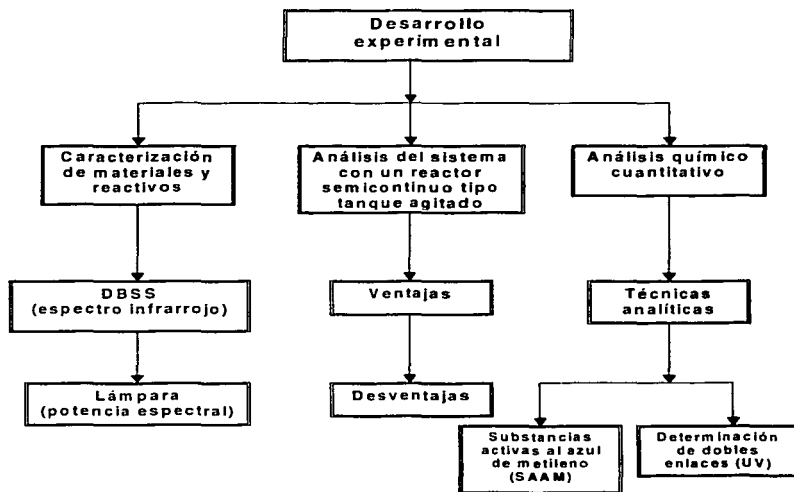


Figura 3.1. Diagrama esquemático del desarrollo experimental

III.1 Caracterización de los materiales y reactivos

A continuación se mencionan brevemente las características de los materiales y reactivos que se utilizaron en la fase experimental, así como la metodología empleada en la determinación de la concentración del agente tensoactivo disuelto en agua destilada para el seguimiento de la reacción y descomposición del mismo agente tensoactivo.

III.1.1 Dodecilbencensulfonato de sodio, DBSS

La muestra de dodecilbencensulfonato de sodio fue donada por el Laboratorio de Control de Calidad de una empresa fabricante de detergentes. Para determinar la estructura de este compuesto, la muestra se maceró en KBr para, posteriormente, determinar su espectro infrarrojo. El equipo usado es un espectrofotómetro IR de la marca Nicolet, modelo Impact 400 (en el Anexo 1 se presenta la metodología seguida). Se escogió este compuesto debido a que es la base activa de la mayoría de los detergentes no biodegradables que existen en el mercado actual.

III.1.2 Sulfato férrico, $Fe_2(SO_4)_3$

El $Fe_2(SO_4)_3$ empleado para los experimentos fue de la marca SIGMA. Las indicaciones que aparecen en la etiqueta del recipiente refieren a los cuidados que se deben tener al trabajar con el reactivo, debido a que es irritante para la piel, ojos y vías respiratorias se recomienda manejarlo con mucha precaución. Se debe mantener a temperatura ambiente y evitar que tenga contacto con la humedad del ambiente ya que es una sustancia higroscópica. Este reactivo es utilizado como un agente oxidoreductor en la reacción de Fenton.

III.1.3 Peróxido de hidrógeno, H_2O_2

El peróxido empleado se encontraba en solución a una concentración del 30%, es decir, que por cada 100mL de solución, 30mL son de peróxido puro. Se conservó en refrigeración hasta el momento de su utilización. Los cuidados que se deben tener son evitar el contacto con la piel y ojos, pues produce quemaduras al tejido. Su uso en la reacción de Fenton promueve la formación de radicales libres lo cual facilita la degradación del agente tensoactivo (DBSS).

III.2 Desarrollo experimental

III.2.1 Experimentos

Se realizó una serie de experimentos, los cuales se llevaron a cabo en condiciones abiertas a la atmósfera en un reactor fotocatalítico de 1L. La conformación de los experimentos se presenta en la Tabla 3.1.

El modelo empleado fue la matriz de Doler. En este método, quedan tres puntos con las mismas concentraciones. Para este estudio, estos son los experimentos 2a, 2b y 2c, que tienen las mismas concentraciones experimentales. La base de este modelo es realizar una serie de experimentos a diferentes condiciones con el objeto de encontrar la región óptima del proceso, en donde los resultados se agrupan geoméricamente en forma de un hexágono (Montgomery, 2002). Para el caso de estudio éste consta de nueve experimentos, los cuales corresponden a cada uno de los vértices del hexágono (experimentos 1, 3, 4, 5, 6 y 7) y el centro (experimentos 2a, 2b y 2c).

Tabla 3.1. Conformación experimental

Nº de experimento	Sustrato[DBSS] [mg/L]	Catalizador [Fe ₂ (SO ₄) ₃] [mg/L]	Agente oxidante [H ₂ O ₂] [mL/L]
1	36.5	40	5
2a	36.5	80	5
2b	36.5	80	5
2c	36.5	80	5
3	36.5	120	5
4	36.5	60	7
5	36.5	100	7
6	36.5	60	3
7	36.5	100	3

La dispersión se colocó en el reactor agitado magnéticamente y se irradió con una lámpara de 400W de aditivos metálicos que emite luz principalmente en la región visible y en el ultravioleta del espectro electromagnético. Esta lámpara fue caracterizada después de su adquisición y con base en ello se consideró que, en las horas en que ha sido utilizada, no ha bajado su potencia (De-la-Cabada, 2000). En el Anexo 5 se presenta la información sobre esto. El Anexo 6 presenta un breve ensayo sobre actinometría que ofrece las bases en que se sustenta esta metodología. En todos los experimentos se utilizó agua destilada para disolver los reactivos. El sistema

se mantuvo abierto a temperatura ambiente para que la dispersión mantuviera el contacto con el aire, además de un sistema de ventilación con el que se cuenta. El sistema del reactor cuenta con un dispositivo correspondiente a un baño de agua de enfriamiento que reduce el aumento de temperatura provocado por la lámpara. En esta serie de experimentos se registró la temperatura de trabajo, la cual alcanzó un valor promedio de 27°C ($\pm 1^\circ\text{C}$) y se controló el valor de pH entre 2 y 3. A intervalos regulares de tiempo (cada 20min) se tomaron alícuotas de 5mL del reactor depositándolas en frascos viales que contenían 15mL de una solución inhibidora (Anexo 4), para evitar que aún después de terminada la irradiación continuara la degradación. El efecto que produce dicha solución es la precipitación de iones hierro, la reducción del peróxido de hidrógeno y de yodo, así como la de los radicales peroxilo e hidroperoxilo que se llegan a generar durante la reacción, sin modificar la concentración del agente tensoactivo. El tiempo de reacción se programó a 160 minutos esperando obtener la máxima descomposición fotocatalítica del DBSSa estas condiciones.

Durante el tiempo de experimentación la agitación se mantuvo constante para mantener suspendido al catalizador sólido y así aumentar la probabilidad de contacto (condiciones homogéneas) entre los reactivos y el catalizador ya que, en función de las características de mezclado, el proceso de adsorción, reacción y desorción del contaminante en la superficie del $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ puede favorecer o inhibir la velocidad del proceso. La velocidad de agitación fue de 360rpm.

El sistema cuenta con dos bombas peristálticas marca Cole-Parmer con las cuales se transporta la solución del reactor al intercambiador de calor y viceversa, formando de esta manera un circuito cerrado.

III.3 Sistema utilizado

A continuación se presenta el esquema del equipo utilizado durante la experimentación. Éste consta de un reactor intermitente tipo tanque perfectamente agitado, 3 bombas peristálticas, 2 parrillas eléctricas, 1 ventilador, una lámpara de aditivos metálicos, 1 condensador, 1 intercambiador de calor enchaquetado y un sistema de refrigeración (Figura 3.2).

Las ventajas que se reconoce tiene el reactor tipo tanque agitado (o de mezcla completa) y el sistema en general son las siguientes:

- * No tiene una superficie intermedia que atenúe la radiación UV que incide sobre el reactor. Se han realizado estudios en el antiguo Laboratorio de Energía

Solar de la UNAM (hoy Centro de Investigación en Energía) respecto a los materiales que permiten una mayor transmitancia óptica para la construcción de reactores fotoquímicos solares. Estos estudios arrojan como resultados que el vidrio Pyrex, con un espesor de 1mm (tipo 1), presenta la mayor transmitancia de todos los materiales estudiados. Así, el uso de este material es adecuado respecto a la intensidad transmitida en el intervalo UV para sistemas solares (De-la-Cabada, 2000).

- * Mayor incidencia de fotones debido a una menor distancia entre la fuente y toda la superficie expuesta del receptor.

Debido a la geometría de esta lámpara, en un área de exposición de tipo circular incide mayor cantidad de radiación comparada con la que incidiría en una superficie rectangular.

- * Con este tipo de arreglo aumenta la superficie de contacto entre el líquido y el aire, por lo que favorece la transferencia de oxígeno del aire a la solución. Esta inyección de O_2 puede acelerarse mediante el burbujeo de aire dentro de la solución, pero esto ocasionaría como inconveniente la generación de espuma, la cual en un agente tensoactivo es poco deseable, debido a que esto favorece la acumulación de tensoactivo en la interfase sólido-líquido y líquido-gas y esto conllevaría a tener errores experimentales.
- * Proporciona una mayor y mejor dispersión del catalizador ($Fe_2(SO_4)_3 + H_2O_2$) a lo largo de todo el sistema, con el consecuente beneficio en el desempeño global de la reacción.
- * Con este tipo de reactor la agitación permite una mejor transferencia de masa entre la superficie del catalizador y las especies químicas que se encuentran en el seno de la solución.
- * Por la posición de la lámpara, la operación del sistema es más fácil y segura, ya que la radiación UV es dañina para los tejidos epidérmicos y para los ojos.

III.3.1 Diagrama esquemático y descripción

El arreglo geométrico obedece el interés de obtener la máxima superficie posible expuesta a la luz sin el uso de ningún sistema de concentración de la radiación hacia

la superficie del reactor. Respecto a la posición del reactor, en relación con la fuente de luz, dado que se contaba con un sistema de fuelle que permitía acercar o alejar el reactor de la fuente luminica, se consideró la colocación más cercana posible a la

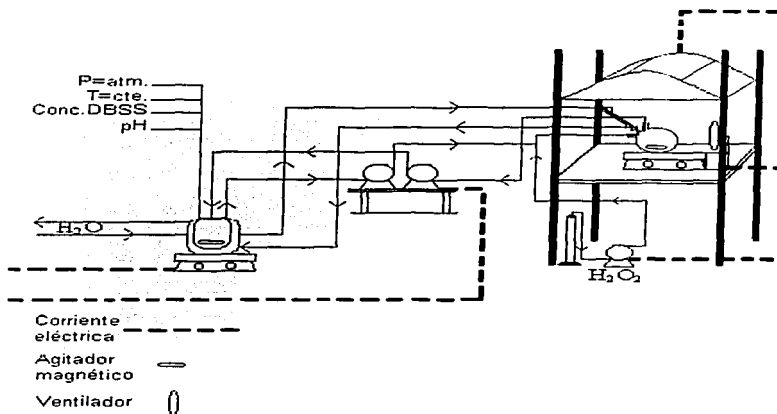


Figura 3.2. Sistema experimental intermitente con un reactor tipo tanque agitado

lámpara y la instalación de mamparas de aluminio para simular "concentradores" que aumentaran la incidencia de radiación (Figura 3.3).

Respecto al calor generado por la fuente se consideró suficiente el uso de un vaso de vidrio Pyrex encamisado (de 400mL de volumen total y con un volumen de trabajo de 1000mL), para mantener la temperatura constante a lo largo de toda la fase experimental.

Aunado a esto se tiene un ventilador pequeño dirigido hacia el recipiente de reacción para contribuir a la reducción del calor transmitido por convección a través del aire, desde la lámpara hasta el reactor.



Figura 3.3. Fotografía del sistema fotocatalítico

III.3.2 Medidas de seguridad

Debido a los daños que puede provocar la exposición a la luz UV y considerando que se está trabajando con una fuente que la genera, el sistema se encuentra aislado mediante unas láminas colocadas en los extremos de la estructura que soporta al sistema, evitando así que escape energía y perjudique ya sea a los ojos (ceguera, cataratas) o a la piel (cáncer de piel). El sistema también cuenta con un vidrio polarizado a la altura del reactor para poder observar de cerca la operación del sistema de una forma segura.

Como existe la posibilidad de que con el uso, el acabado polarizado del cristal podría permitir la fuga de luz UV, se le han adicionado dos hojas de papel aluminio en ambos cristales para evitar que la radiación que logre escapar sea perjudicial. Otras medidas de seguridad secundarias son el uso de anteojos con protección UV, de bata de laboratorio y, en general, de ropa cerrada que permita tener la mayor parte del cuerpo protegida (cuello, hombros, pecho, etc).

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

III.4 Metodología para determinar la descomposición del dodecibencensulfonato de sodio (DBSS)

El grado de descomposición del DBSS se estimó mediante dos técnicas analíticas, las cuales consisten en la determinación espectrofotométrica en el intervalo de UV (224 nm) y, en la determinación colorimétrica empleando la técnica SAAM (652 nm). Los resultados se expresaron en mg/L de DBSS a partir de la solución estándar (Anexos 2 y 3).

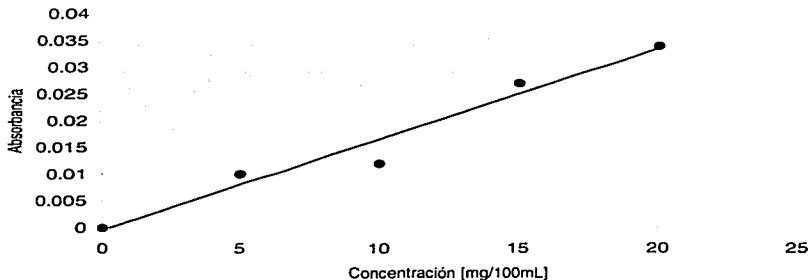
III.4.1 Substancias activas al azul de metileno (SAAM)

A pesar de que la técnica colorimétrica involucra la generación de más residuos contaminantes, se consideró la necesidad de realizarla, con el fin de poder tener dos métodos comparativos y así poder comprobar que, en realidad, existe una disminución del agente tensoactivo y, de la misma forma, poder recomendar alguna de las dos tomando en cuenta los resultados obtenidos en cada una de ellas, la generación de residuos contaminantes y, sobre todo, el consumo de reactivos.

La técnica colorimétrica se realizó de acuerdo a la técnica oficialmente recomendada, la de las substancias activas al azul de metileno (SAAM) en aguas naturales y residuales (NMX-AA-039-SCFI-2001). Para realizar las lecturas se empleó un espectrofotómetro UV/Visible a 652nm, marca Milton Roy modelo Spectronic 21-D.

En general, la metodología para la obtención de la curva patrón es como sigue:

- [1] Se prepara una disolución patrón de agente tensoactivo (1.0mL=1.0mg),
- [2] Se prepara una disolución intermedia de agente tensoactivo a partir de la disolución patrón (1.0mL=0.010mg) de la cual se toman 10mL y se afora a 1L con agua destilada,
- [3] Se preparan los estándares a partir de la solución intermedia en una serie de matraces aforados que se diluyen a un volumen de 100mL con agua destilada,
- [4] Se siguen los pasos de extracción, desarrollo del color y medición descritos detalladamente en el Anexo 2,
- [5] Se mide la absorbancia del contenido de cada uno de los matraces y
- [6] Se construyen gráficas o se usa un paquete de cómputo para correlacionar concentración con absorbancia (Figura 3.4).



3.4. Curva de calibración de absorbancia versus concentración de DBSS (medida con una longitud de onda de 652nm, SAAM)

III.4.2 Lecturas directas (UV)

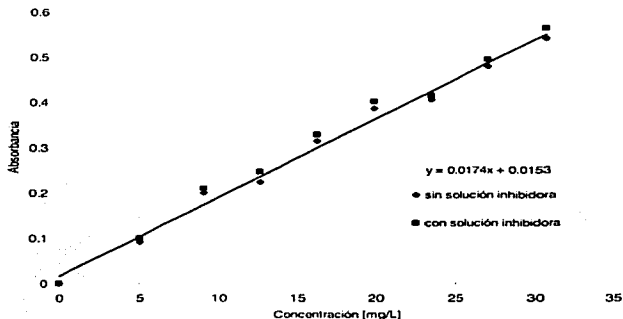
La segunda técnica que se basa en la medición directa de absorbancias a 224nm en la región UV emplea un espectrofotómetro UV/Visible marca Shimadzu modelo UV 1601. El principio de este método se basa en la lectura directa de los dobles enlaces presentes en el anillo aromático del agente tensoactivo (DBSS) (De-la-Cabada, 2000).

La característica de esta técnica es la detección y cuantificación de los dobles enlaces del anillo aromático a una longitud de onda de 224nm, en donde se observa un pico debido a los electrones de los enlaces insaturados. Este método no puede diferenciar entre los tipos de cadenas de sulfato de alquilbenceno. La aportación de esta técnica se debe a la información que proporciona respecto a aquellos enlaces que son más difíciles de romper por los microorganismos en sistemas convencionales de tratamiento de aguas residuales (reactores bioquímicos) y que, por tanto, le confieren a la molécula parte de sus características recalcitrantes.

Las soluciones acuosas de los alquilbencensulfonatos presentan una absorción característica intensa de la radiación UV. En los resultados experimentales, solamente se midió la absorbancia a 224nm.

La preparación de la curva de calibración para la técnica de medición directa en general es así:

- [1] Se prepara una disolución patrón de agente tensoactivo (1.0mL=1.0mg),
- [2] Se prepara una disolución intermedia de agente tensoactivo a partir de la disolución patrón (1.0mL=0.045mg) de la cual se toman 45mL y se afora a 1L con agua destilada,
- [3] Se preparan los estándares a partir de la solución intermedia en una serie de matraces aforados que se diluyen a un volumen de 50mL con agua destilada,
- [4] Se mide la absorbancia del contenido de cada uno de los matraces y
- [5] Se construyen gráficas o se usa un paquete de cómputo para correlacionar concentración con absorbancia (Figura 3.5). Cabe mencionar que, cuando se construyó se buscó el efecto de "dilución" de la solución inhibidora y, aunque hay una pequeña diferencia, no es significativa.



3.5. Curva de calibración de absorbancia versus concentración de DBSS (medida con una longitud de onda de 224nm, UV)

III.5 Metodología para determinar la cinética de descomposición del dodecilbencensulfonato de sodio (DBSS)

Para determinar la cinética de descomposición del DBSS se utilizó, tanto el método integral como el método diferencial aplicado a una cinética de orden n , cuya ecuación es:

$$r = -\frac{dC_A}{dt} = k_1 C_A \quad (3.1)$$

en donde la ecuación 3.1 lo que expresa es la velocidad de descomposición o de consumo de un reactivo hacia productos, en este caso C_A se refiere a la concentración del agente tensoactivo; por consiguiente, se empleará dicha terminología para referirse al DBSS. Los datos tomados para esta parte del estudio fueron los de la metodología UV.

III.5.1 Método integral

De la ecuación 3.1, se realiza una separación de variables con el objetivo de obtener una ecuación que relacione el cambio en la concentración inicial y final de DBSS con respecto al tiempo. Por lo tanto, la ecuación que cumple con este objetivo es:

$$-\int_{C_{A,0}}^{C_A} \frac{dC_A}{C_A} = k_1 \int_0^t dt \quad (3.2)$$

Resolviendo la integral con las siguientes condiciones iniciales: @ $t = 0$, $C_A = C_{A0}$
 @ $t = t$, $C_A = C_A$. Se obtiene la siguiente ecuación:

$$-\ln \frac{C_A}{C_{A,0}} = k_1 t \quad (3.3)$$

Para obtener el valor de la constante de la velocidad de reacción, k_1 , existen dos opciones. La primera consiste en obtener a partir de los datos de laboratorio los distintos valores de k y sacar un promedio aritmético de los distintos valores de cada experimento mediante el empleo de la ecuación (3.3). La segunda consiste en obtenerla mediante un método gráfico, en donde graficando la parte izquierda de la ecuación (3.3) vs. t , de ahí se obtiene una recta en donde el valor de la pendiente equivale al valor de la constante k_1 . Para obtener el valor de la constante mediante este método es necesario construir una tabla como la Tabla 3.2.

Tabla 3.2. Tabla de datos experimentales (método integral) para una cinética de 1^{er} orden

Tiempo [s]	Concentración DBSS, C_A [mol/L]	$-\ln[(C_A/C_{A0})]$
t_1	C_1	#
t_2	C_2	#

en donde t_1 y t_2 representan el tiempo en el que realiza la lectura; C_1 y C_2 representan las concentraciones del agente tensoactivo en los tiempos 1 y 2 y # es el valor numérico de la operación correspondiente a la tercer columna.

Lo anterior aplica sólo si se trata de una cinética de primer orden, pero si es una cinética de segundo orden se emplea la ecuación correspondiente y se construye la Tabla 3.3.

Tabla 3.3. Tabla de datos experimentales (método integral) para una cinética de 2º orden

Tiempo [s]	Concentración DBSS, C_A [mol/L]	$1/C_A - 1/C_{A0}$
t_1	C_1	#
t_2	C_2	#

Lo mismo que para la Tabla 3.2, t_1 y t_2 representan el tiempo, C_1 y C_2 las concentraciones y # el valor numérico de la operación.

III.5.2 Método diferencial

La aplicación de este método se basa en tomar la ecuación 3.1 y obtener una expresión que se aproxime a una forma lineal de la forma $y = mx + b$, la cual equivale a la ecuación de una línea recta. La ecuación queda de la siguiente manera:

$$r = -\frac{dC_A}{dt} = k_n C_A^n \quad (3.1)$$

re-ordenando la ecuación 3.1 obtenemos:

$$r = -\frac{\Delta C_A}{\Delta t} = k_n C_A^n \quad (3.4)$$

de la nueva ecuación se obtiene:

$$\log r = \log k_n + n \log C_A \quad (3.5)$$

Como se puede observar, la ecuación 3.5 cumple con la expresión de una línea recta. Para obtener el orden de la reacción y la constante cinética se traza una gráfica en donde el eje y lo compone el log de la velocidad de reacción, es decir, $\log r$, mientras

que en el eje x se colocan los valores de $\log C_A$. En este caso el valor de la pendiente equivale al orden de reacción, n , mientras que el valor de la ordenada al origen equivale al valor de la constante de la velocidad de reacción, k_n . Como se puede observar es más conveniente utilizar esta técnica, pues permite conocer el orden y la constante de la velocidad de reacción simultáneamente.

Para obtener el orden de reacción mediante el método diferencial es necesario construir una tabla como la Tabla 3.4.

Tabla 3.4. Tabla de datos experimentales (método diferencial)

Tiempo [s]	Concentración DBSS, C_A [mol/L]	ΔC_A	Δt	$r = (\Delta C_A / \Delta t)$	$\log r$	$\log C_A$
t_1	C_1					
t_2	C_2	#	#	#	#	#
t_3	C_3	#	#	#	#	#
t_4	C_4					

Lo mismo que para las tablas anteriores, el significado de las variables es el mismo, tanto para t como para C y # es el resultado numérico de realizar las operaciones que se indica en cada columna, a partir de la segunda.

CAPÍTULO IV

RESULTADOS y DISCUSIÓN

IV.1 Caracterización de la muestra de DBSS

Esta caracterización de la muestra donada por el Laboratorio de Control de Calidad dio como resultado un espectro, el cual fue comparado con los encontrados en la literatura. La comparación indicó que la muestra correspondía al agente tensoactivo DBSS en una mezcla de isómeros de tipo lineal y ramificado (Anexo 1). A continuación se presentan algunas de sus características:

Detergente sintético total	50%
H ₂ O	50%
pH	6

IV.2 Resultados obtenidos

Como ya se mencionó en el apartado de Materiales y metodología, las muestras que se utilizaron para ir cuantificando la degradación del agente tensoactivo se obtuvieron directamente del sistema reactivo y se les adicionó la solución inhibidora.

Los experimentos realizados diferían en la concentración de los reactivos, Fe₂(SO₄)₃ y H₂O₂, permaneciendo constante la concentración de DBSS.

Se presentan las gráficas correspondientes a los experimentos que se realizaron (Figuras 4.1 a 4.7) y en cada una de ellas se puede observar que, efectivamente, hay una disminución en la concentración del agente tensoactivo en comparación con la concentración inicial (36.5ppm). Además, las gráficas muestran que los resultados obtenidos son aceptables, pues como se puede ver en cada una de ellas se alcanza un valor de degradación del DBSS adecuado en relativamente poco tiempo. En 160 minutos hasta 86.6%, medido como SAAM. En los primeros 20 minutos se obtuvieron para la técnica de UV valores de degradación entre 30.7 y 54.3%, mientras que para la técnica de las SAAM en los primeros 40 minutos se alcanzaron valores de 34.4 y 71.4% de degradación. Esto confirma, que el reactivo de Fenton es útil para la descomposición de algunos compuestos persistentes, y se obtienen buenos resultados.

Como se puede ver en la tabla de resultados (Tabla 4.1), la variación del porcentaje de degradación no presenta una función con respecto de las concentraciones, tanto del catalizador como del oxidante (sulfato férrico y peróxido de hidrógeno, respectivamente).

De acuerdo con la literatura (Nesheiwat y Swanson, 2000), cuando hay un exceso de cualesquiera de los reactivos se puede llegar a inhibir la reacción de descomposición fotocatalítica

Tabla 4.1 Resultados generales

Nº de experimento	Sustrato [DBSS] [mg/L]	Catalizador [$\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$] [mg/L] (gmol/L)	Agente oxidante [H_2O_2] [mL/L]	% de degradación final del DBSS mediante UV a 160min (a 20min)	% de degradación final del DBSS mediante SAAM a 160min (a 40min)
1	36.5	40(0.001)	5	54.4 (54.3)	86.6 (71.4)
2a	36.5	80(0.002)	5	52.1 (40.5)	68.1 (50.1)
2b	36.5	80(0.002)	5	52.1 (40.5)	68.1 (50.1)
2c	36.5	80(0.002)	5	52.1 (40.5)	68.1 (50.1)
3	36.5	120(0.003)	5	52.0 (40.5)	60.0 (34.4)
4	36.5	60(0.0015)	7	45.8 (32.2)	76.5 (59.7)
5	36.5	100(0.0025)	7	48.8 (30.7)	78.2 (63)
6	36.5	60(0.0015)	3	52.1 (40.5)	68.1 (49.6)
7	36.5	100(0.0025)	3	54.4 (44.3)	76.5 (60)

Puede observarse en la Figura 4.1, que corresponde al experimento 1, que la concentración del DBSS tiende a disminuir en los primeros 20 minutos y se obtiene aproximadamente un 50% de degradación. Después de este punto la concentración decrece muy lentamente. En este primer experimento, las condiciones de reacción fueron $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 = 1 \text{ mmol/L}$ solución, $\text{H}_2\text{O}_2 = 5 \text{ mL/L}$ solución y $\text{DBSS} = 36.5 \text{ mg/L}$ solución. De acuerdo con los resultados se obtiene una degradación máxima de 54% a los 160min.

Degradación del DBSS [UV @ 224nm]

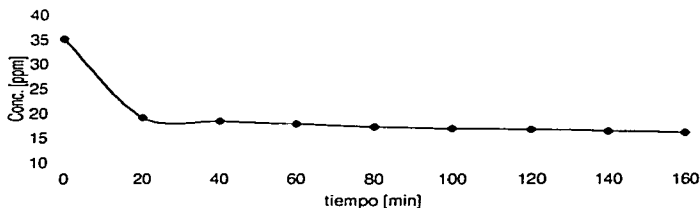


Figura 4.1 Descomposición fotocatalítica de DBSS en presencia de reactivo de Fenton ($\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 = 1 \text{ mmol/L}_{\text{solución}}$, $\text{H}_2\text{O}_2 = 5 \text{ mL/L}_{\text{solución}}$ y $\text{DBSS} = 36.5 \text{ mg/L}_{\text{solución}}$)

Por otro lado, la Figura 4.2 esquematiza el comportamiento del segundo experimento. Éste muestra, de igual manera, que la mayor cantidad de tensoactivo degradado se presenta en los primeros 20 minutos de reacción, alcanzando una disminución de hasta un 30% de la concentración inicial. De igual forma que en el primer experimento la degradación máxima que se obtuvo en esta ocasión se aproxima a un valor de 52% después de 160min. En esta figura se presenta el promedio aritmético de los tres experimentos idénticos de la matriz de Döhlert (2a, b, c)

Las Figuras 4.3 a 4.7 muestran el mismo comportamiento que las dos anteriores, es decir, en ellas se refleja que la degradación con mayor rapidez o pendiente se presenta en los primeros 20 minutos de operación. Estos resultados se pueden justificar de la siguiente manera:

- La reacción ha generado una cantidad de CO_2 considerable que la inhibe;
- Algunos de los reactivos no limitantes se encuentra en exceso, provocando así que la reacción se detenga;
- Hay presencia de precipitado del $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ el cual interfiere con la reacción.

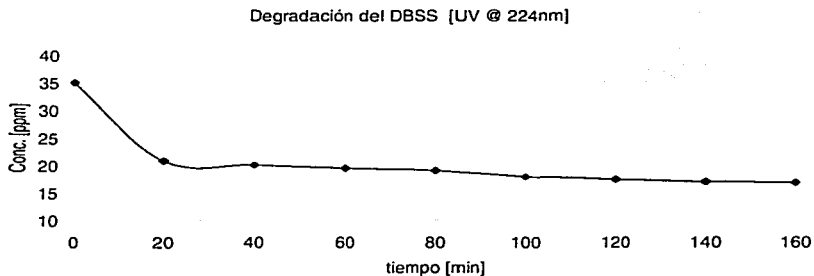


Figura 4.2 Descomposición fotocatalítica de DBSS en presencia del reactivo de Fenton ($\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 = 2 \text{ mmol/L}_{\text{solución}}$, $\text{H}_2\text{O}_2 = 5 \text{ mL/L}_{\text{solución}}$ y $\text{DBSS} = 36.5 \text{ mg/L}_{\text{solución}}$)

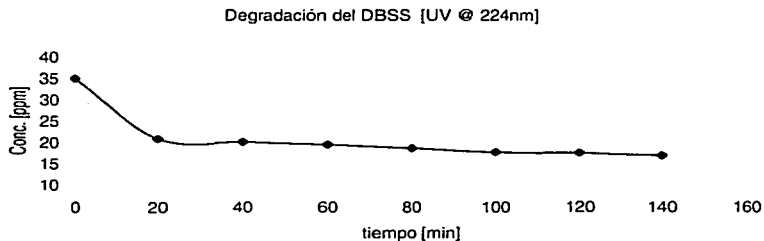


Figura 4.3 Descomposición fotocatalítica de DBSS en presencia del reactivo de Fenton ($\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 = 3 \text{ mmol/L}_{\text{solución}}$, $\text{H}_2\text{O}_2 = 5 \text{ mL/L}_{\text{solución}}$ y $\text{DBSS} = 36.5 \text{ mg/L}_{\text{solución}}$)

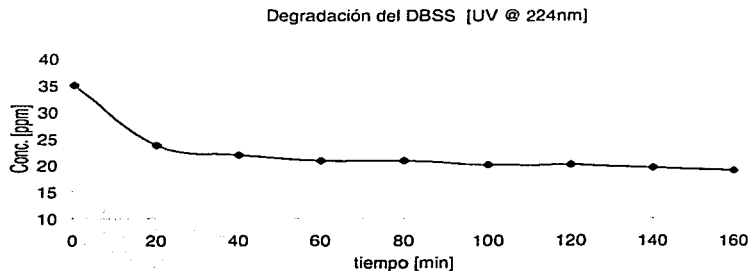


Figura 4.4. Descomposición fotocatalítica de DBSS en presencia de reactivo de Fenton ($\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 = 1.5 \text{ mmol/L}_{\text{solución}}$, $\text{H}_2\text{O}_2 = 7 \text{ mL/L}_{\text{solución}}$ y $\text{DBSS} = 36.5 \text{ mg/L}_{\text{solución}}$.)

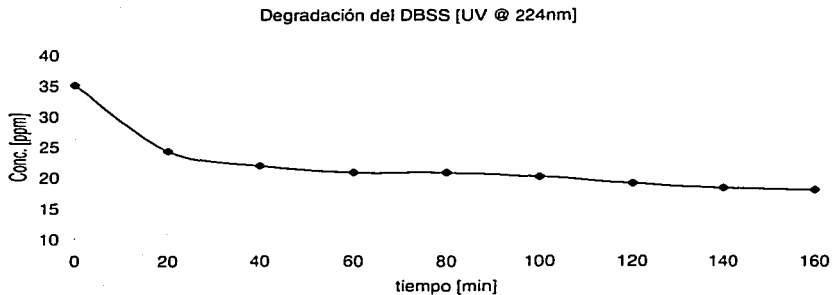


Figura 4.5 Descomposición fotocatalítica de DBSS en presencia del reactivo de Fenton ($\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 = 2.5 \text{ mmol/L}_{\text{solución}}$, $\text{H}_2\text{O}_2 = 7 \text{ mL/L}_{\text{solución}}$ y $\text{DBSS} = 36.5 \text{ mg/L}_{\text{solución}}$.)

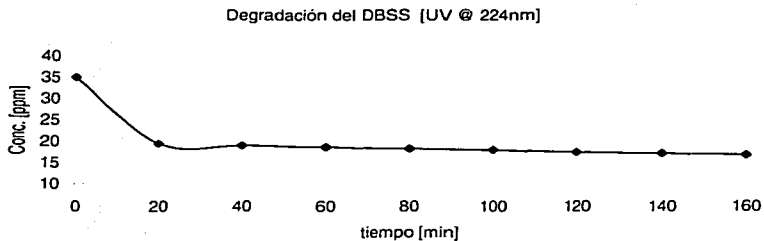


Figura 4.6 Descomposición fotocatalítica de DBSS en presencia del reactivo de Fenton ($\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 = 1.5 \text{ mmol/L}_{\text{solución}}$, $\text{H}_2\text{O}_2 = 3 \text{ mL/L}_{\text{solución}}$ y $\text{DBSS} = 36.5 \text{ mg/L}_{\text{solución}}$)

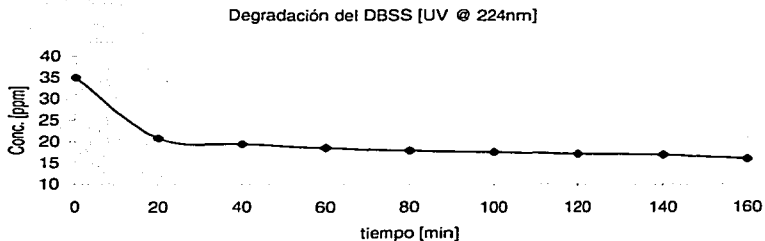


Figura 4.7 Descomposición fotocatalítica de DBSS en presencia del reactivo de Fenton ($\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 = 2.5 \text{ mmol/L}_{\text{solución}}$, $\text{H}_2\text{O}_2 = 3 \text{ mL/L}_{\text{solución}}$ y $\text{DBSS} = 36.5 \text{ mg/L}_{\text{solución}}$)

La Figura 4.8 presenta los datos de eficiencia de degradación versus concentración de $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ a partir de la Tabla 4.1. En esta figura se puede observar que el porcentaje de degradación empleando cada una de las técnicas, es diferente para cada uno de los experimentos y que no sigue el mismo comportamiento en ambas técnicas. Los primeros tres puntos corresponden a un volumen de peróxido de hidrogeno de 5mL,

los siguientes dos puntos a un volumen de 7mL y los últimos 2 puntos corresponden a un volumen de 3mL. El comportamiento, de acuerdo al volumen de peróxido al igual que de la concentración del sulfato férrico, no tiene una tendencia definida. Haciendo un análisis estadístico de los datos obtenidos con la técnica UV, puede decirse que no existe una diferencia significativa entre los diferentes volúmenes de peróxido empleados.

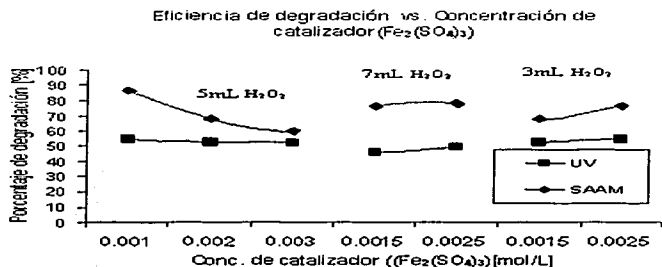


Figura 4.8 Eficiencia de degradación versus concentración del catalizador disuelto

IV.2.1 Resultados obtenidos mediante la técnica colorimétrica de azul de metileno (SAAM) a 652nm

Las Figuras 4.9 a 4.15 muestran los resultados de los mismos experimentos pero ahora obtenidos mediante otra técnica analítica, la del azul de metileno (SAAM). Como se puede ver en estas figuras, sí hay una degradación considerable de nuestro agente tensoactivo en los primeros minutos. Es por eso que se podría afirmar que, mediante el proceso de oxidación utilizando reactivo de Fenton, se pueden obtener buenos resultados.

En cada una de las figuras se puede observar la tendencia del agente tensoactivo a disminuir su concentración inicial hasta un mínimo (de acuerdo a las figuras mostradas) dando así la posibilidad de provocar menos daños al medio ambiente, y principalmente a los mantos acuíferos, de los cuales se obtiene la mayor parte del agua para consumo humano.

A diferencia de la técnica anterior, los resultados obtenidos muestran la tendencia del sistema reactivo de seguir disminuyendo y no así de permanecer constante o de alcanzar una estabilidad aparente.

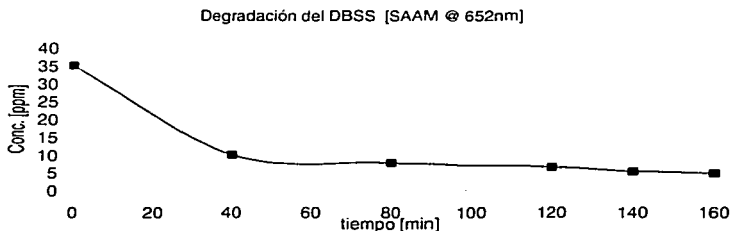


Figura 4.9 Descomposición fotocatalítica de DBSS en presencia de reactivo de Fenton ($\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 = 1 \text{ mmol/L}_{\text{solución}}$, $\text{H}_2\text{O}_2 = 5 \text{ mL/L}_{\text{solución}}$ y $\text{DBSS} = 36.5 \text{ mg/L}_{\text{solución}}$)

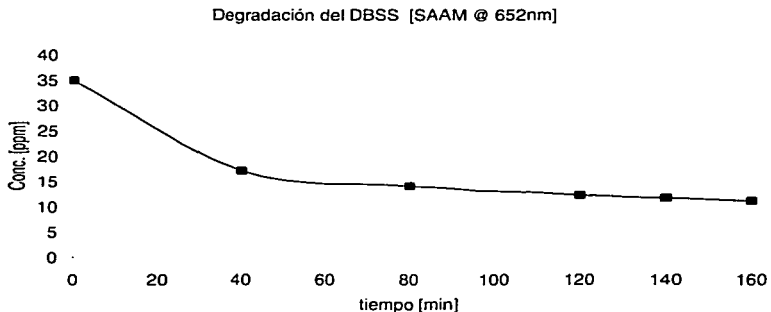


Figura 4.10 Descomposición fotocatalítica de DBSS en presencia del reactivo de Fenton ($\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 = 2 \text{ mmol/L}_{\text{solución}}$, $\text{H}_2\text{O}_2 = 5 \text{ mL/L}_{\text{solución}}$ y $\text{DBSS} = 36.5 \text{ mg/L}_{\text{solución}}$)

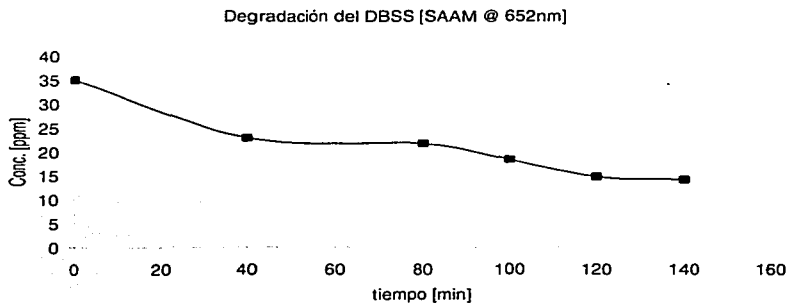


Figura 4.11 Descomposición fotocatalítica de DBSS en presencia del reactivo de Fenton ($\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 = 3 \text{ mmol/L}_{\text{solución}}$, $\text{H}_2\text{O}_2 = 5 \text{ mL/L}_{\text{solución}}$ y $\text{DBSS} = 36.5 \text{ mg/L}_{\text{solución}}$)

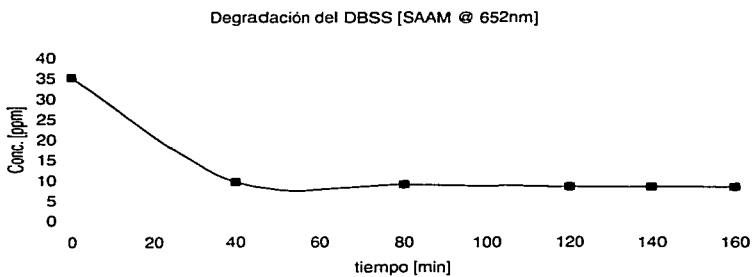


Figura 4.12 Descomposición fotocatalítica de DBSS en presencia de reactivo de Fenton ($\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 = 1.5 \text{ mmol/L}_{\text{solución}}$, $\text{H}_2\text{O}_2 = 7 \text{ mL/L}_{\text{solución}}$ y $\text{DBSS} = 36.5 \text{ mg/L}_{\text{solución}}$.)

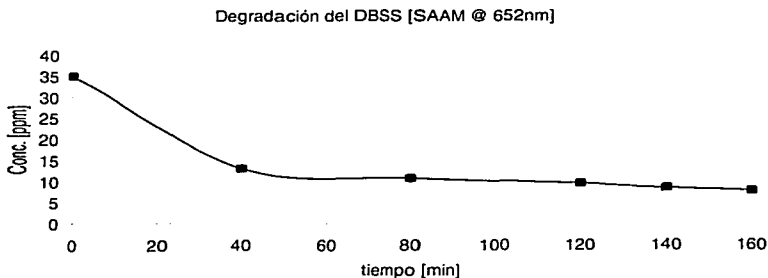


Figura 4.13 Descomposición fotocatalítica de DBSS en presencia del reactivo de Fenton ($\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 = 2.5 \text{ mmol/L}_{\text{solución}}$, $\text{H}_2\text{O}_2 = 7 \text{ mL/L}_{\text{solución}}$ y $\text{DBSS} = 36.5 \text{ mg/L}_{\text{solución}}$)

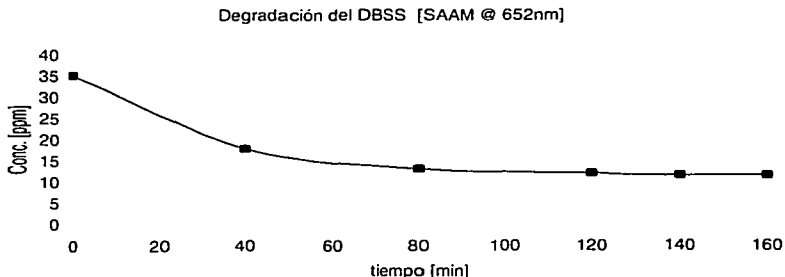


Figura 4.14 Descomposición fotocatalítica de DBSS en presencia del reactivo de Fenton ($\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 = 1.5 \text{ mmol/L}_{\text{solución}}$, $\text{H}_2\text{O}_2 = 3 \text{ mL/L}_{\text{solución}}$ y $\text{DBSS} = 36.5 \text{ mg/L}_{\text{solución}}$)

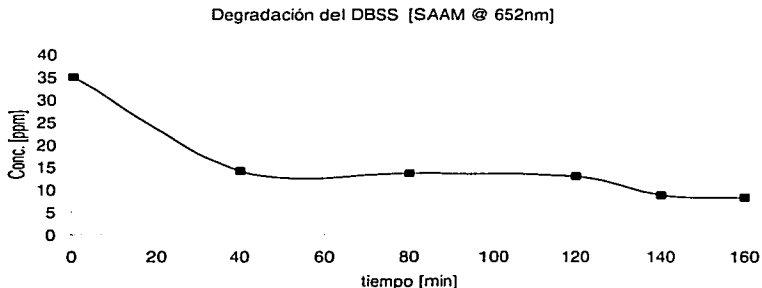


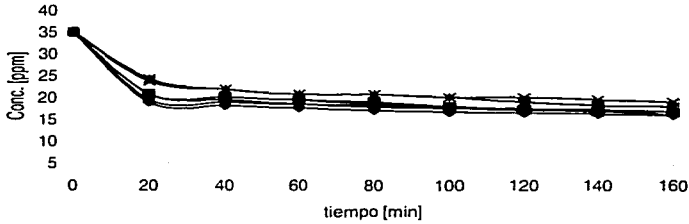
Figura 4.15 Descomposición fotocatalítica de DBSS en presencia del reactivo de Fenton ($\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 = 2.5 \text{ mmol/L}_{\text{solución}}$, $\text{H}_2\text{O}_2 = 3 \text{ mL/L}_{\text{solución}}$ y $\text{DBSS} = 36.5 \text{ mg/L}_{\text{solución}}$)

La Figura 4.16 engloba todos los resultados obtenidos mediante la reacción fotocatalítica de DBSS. Como se puede ver en esta gráfica, los experimentos en general presentaron el mismo comportamiento. Se puede observar que los experimentos 1, 2, 6 y 7 son los que presentan la mayor degradación. Estos resultados, como se dijo en un principio se deben a las diferentes condiciones de reacción, pues en cada uno de ellos se mantuvo constante la concentración del sustrato (DBSS) y se varió la concentración del catalizador (sulfato férrico) y del oxidante (peróxido de hidrógeno).

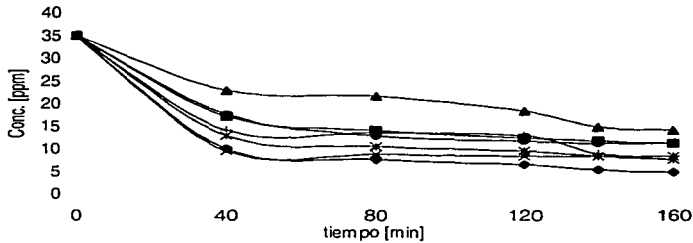
La Figura 4.16 muestra todos los resultados obtenidos mediante ambas técnicas, dejando ver más claro el comportamiento del sistema. La degradación de DBSS que se obtiene de acuerdo a la concentración final que equivale aproximadamente a un 45% de la concentración inicial, se presenta en todos los experimentos.

No fue posible dilucidar porqué un método da valores mayores que el otro. Será motivo de otra investigación el estudio de este comportamiento.

Degradación del DBSS UV @ 224nm



Degradación del DBSS [SAAM @ 652nm]



mmol Fe ²⁺	mL H ₂ O ₂
1	5
2	5
3	5
1.5	7
2.5	7
1.5	3
2.5	3

Figura 4.16 Conjunción de resultados experimentales de la descomposición fotocatalítica de DBSS en presencia del reactivo de Fenton a las diferentes condiciones de operación (concentración del catalizador y dosis de peróxido de hidrógeno) obtenidos mediante la técnica de lecturas directas a 224nm y por el método de azul de metileno a 652nm.

IV.2.2 Resultados de la cinética de descomposición del DBSS

Como se mencionó en la metodología, la cinética se obtuvo a partir de los métodos integral y diferencial aplicado a una cinética de orden n . Para ello, se tomaron los valores inicial y final de la concentración de DBSS usando los datos obtenidos a 224nm.

Los resultados de dichos métodos arrojan que la cinética de degradación de DBSS es de segundo orden, dejando claro que dicha reacción depende de la concentración de ambos reactivos. El resto de las gráficas (Figuras A-8.1 a A-8.11) que muestran que el comportamiento cinético es de segundo orden con respecto al DBSS se presentan en el Anexo 8.

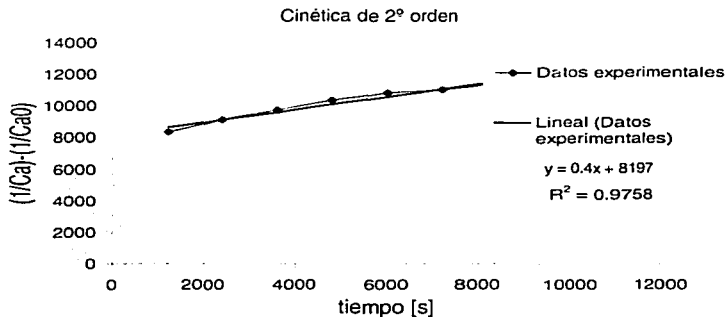


Figura 4.17. Cinética de degradación del DBSS utilizando método integral

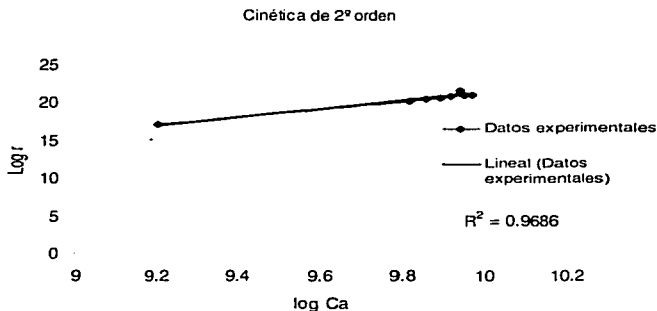


Figura 4.18 Cinética de degradación del DBSS utilizando método diferencial

La Tabla 4.2 presenta los resultados de la evolución cinética.

Tabla 4.2 Resultados de la cinética

Método	Orden	Constante, k [mol/L] ⁻¹ s ⁻¹
Integral	2º	0.4
Diferencial	2º	0.6

No se encontró en la literatura información sobre datos cinéticos para la descomposición del DBSS. Quedan aquí los datos para comparaciones posteriores (cinética de segundo orden y una k de 0.4 (mol/L)⁻¹s⁻¹ usando el método integral y de 0.6 (mol/L)⁻¹s⁻¹ usando el método diferencial).

IV.3 Resultados totales de la descomposición del DBSS

La Tabla 4.1 mencionada anteriormente presenta los resultados totales que se obtuvieron en la fase experimental. En ella se pueden observar los distintos porcentajes de degradación del DBSS para cada una de las técnicas.

Se puede observar que la técnica SAAM muestra que se obtienen mejores resultados que con la técnica UV. Pero como ya se ha mencionado anteriormente, dicha técnica presenta algunos inconvenientes y, por lo tanto, los resultados no son tan confiables como los que arroja la técnica UV.

Con los resultados obtenidos puede enunciarse una ecuación cinética que represente el comportamiento de degradación del DBSS, en función de la concentración de ambos reactivos. Debido a que se trata de una cinética de segundo orden se puede expresar mediante la siguiente ecuación; como ya se dijo:

$$r_t = -\frac{dC_t}{dt} = kC_A^2 C_B^2 \quad (2.2)$$

Y en términos de los componentes se expresa de la siguiente manera:

$$r_{DBSS} = -\frac{dC_{DBSS}}{dt} = kC_{DBSS}^2 \quad (4.1)$$

Introduciendo los resultados la expresión queda de la siguiente manera:

$$r_{DRSS} = -\frac{dC_{DRSS}}{dt} = 0,4 * C_{Fe}^i \cdot C_{H_2O_2}^i \quad (4.2)$$

IV.4 Análisis económico preliminar

El presente sub-capítulo tiene como intención presentar un breve análisis económico preliminar, en el cual se confrontarán ambas técnicas (UV vs. SAAM), para entonces hacer la selección de metodologías que resulte más adecuada, tanto desde el punto de vista económico como del analítico.

En el sub-capítulo anterior quedó claro que, de ambas técnicas la más adecuada era la que utiliza lecturas directas de absorbancia en el intervalo UV (224nm). Esa selección se hizo desde el punto de vista técnico, aunque con respecto a los datos, no pueden observarse diferencias significativas entre los resultados obtenidos. Ahora corresponde ver cuál de las dos técnicas requiere una mayor cantidad de reactivos y, por ende implica un mayor costo de operación.

Para la técnica UV, se utilizaron los siguientes reactivos, sulfato férrico, peróxido de hidrógeno y ácido sulfúrico. De acuerdo al consumo de cada reactivo y al costo unitario, se tiene que el costo por utilizar dicha técnica es el que se presenta en la Tabla 4.3.

Tabla 4.3. Costo de reactivos para la técnica UV

Reactivo	Consumo		Costo unitario [\$]	Costo p/unidad [\$/unidad]	Precio [\$]
	Cantidad	Contenido neto			
Ácido sulfúrico	140 mL	2500 mL	234	0.0936	13.104
Sulfato férrico	8 g	500 g	1988	3.976	31.808
Peróxido de hidrógeno	70 mL	500 mL	435	0.87	60.900
				Total 105.812	
				Total 1.89	

Costo por muestra

*Datos proporcionados por el proveedor

De acuerdo a la Tabla 4.3 se puede observar que el costo de realizar la técnica de lecturas directas es moderado, además de que el número y consumo de reactivos es mínimo.

Como se puede observar en la Tabla 4.4, el costo por utilizar la técnica SAAM se incrementa casi 4 veces con respecto del costo de la técnica UV.

Por lo tanto, esto lleva a reafirmar que el uso de la técnica UV es el más adecuado, tanto desde el punto de vista técnico como desde el punto de vista económico, pues como se analiza en las Tablas 4.3 y 4.4 el costo por el uso de cada una de ellas es diferente.

Si ahora se analiza la técnica SAAM, se vera que requiere una mayor cantidad de reactivos. Por lo tanto, se tiene:

Tabla 4.4. Costo de reactivos para la técnica SAAM

Reactivo	Consumo		Costo unitario [\$]	Costo p/unidad [\$/unidad]	Precio [\$]
	Cantidad	Contenido neto			
Cloroformo	4000 mL	4000 mL	539	0.13475	539
Azul de Metileno	0.1 g	25 g	100	4	0.400
Ácido sulfúrico	140 mL	2500 mL	234	0.0936	13.104
Hidróxido de sodio	10 g	500 g	134	0.268	2.68
Fosfato de sodio dibásico dodecahidratado	50 g	500 g	128	0.256	12.800
Sulfato férrico	8 g	500 g	1988	3.976	31.808
Peróxido de hidrógeno	70 mL	500 mL	435	0.870	60.900
				Total	660.692
				Total	18.85

Costo por muestra

* Datos proporcionados por el proveedor

Además, hay que considerar que el sulfato férrico se puede recuperar en un 95% sin necesidad de un método químico adicional, mientras que en el caso del cloroformo se tiene que dar un tratamiento específico para poder separarlo ya que se encuentra mezclado con hidróxido de sodio y azul de metileno. Además de que su grado de pureza después de la recuperación ya no es la misma que en un principio, lo cual puede llevar a errores en los resultados que se obtengan posteriormente.

CAPÍTULO V

CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

V.1 Conclusiones generales

Las conclusiones a las que se llegó en este trabajo de investigación son las siguientes:

- * Se demostró que es posible obtener buenos resultados de degradación usando el reactivo de Fenton, especialmente en los primeros 20 minutos
- * La medición de la degradación del DBSS muestra cambios importantes, pues de acuerdo con las técnicas de análisis utilizadas se obtienen valores de 54 y 86% (UV y SAAM, respectivamente) lo que indica que deben comprobarse estos resultados con experimentos subsecuentes
- * El trabajo de la fuente de radiación es de gran importancia, ya que de ella depende el grado de descomposición que se presente. El tiempo de exposición es importante pues, al igual que la lámpara es factor determinante para obtener una descomposición significativa del contaminante.
- * La cinética de degradación del agente tensoactivo es de 2º orden
- * De acuerdo al análisis de pre-factibilidad técnico-económica preliminar es mejor utilizar la técnica UV, pues requiere un menor consumo de reactivos y de costos de reactivos.

V.2 Recomendaciones

La reacción de Fenton se presenta como una buena alternativa para el tratamiento de aguas jabonosas y como una buena técnica de depuración. Las limitaciones presentadas no representan un obstáculo para obtener mejores resultados pues se pueden hacer ajustes y, de esta manera, dar más aplicación a dicha técnica con objeto de obtener eficiencias de degradación más altas.

En este trabajo de investigación se estudió la degradación de grupos aromáticos, específicamente el benceno; pero también se puede utilizar para ácidos, alcoholes y aldehídos entre otros.

Los experimentos futuros deben dirigirse al desarrollo y evaluación de otras sustancias que se activen o absorban luz con longitudes de onda mas largas que la UV, con el propósito de ampliar el intervalo útil. Por ejemplo, otro tipo de materiales semiconductores, fotosensibilizadores o en el estudio de descomposición de contaminantes.

Anexo 1

Métodos analíticos específicos

Medición de espectros de dodecilbencensulfonato de sodio, DBSS

La muestra de dodecilbencensulfonato de sodio, donada por el Laboratorio de Control de Calidad de una empresa fabricante de detergentes, fue caracterizada espectrofotométricamente para determinar su estructura. La muestra se maceró con bromuro de potasio para, posteriormente, determinar su espectro infrarrojo. El equipo usado es un espectrofotómetro IR de la marca Nicolet, modelo Impact 400. La metodología seguida fue la siguiente:

Sustancias:

- Sal de bromuro de potasio (grado espectroscópico)
- Muestra de dodecilbencensulfonato de sodio (96% pureza)

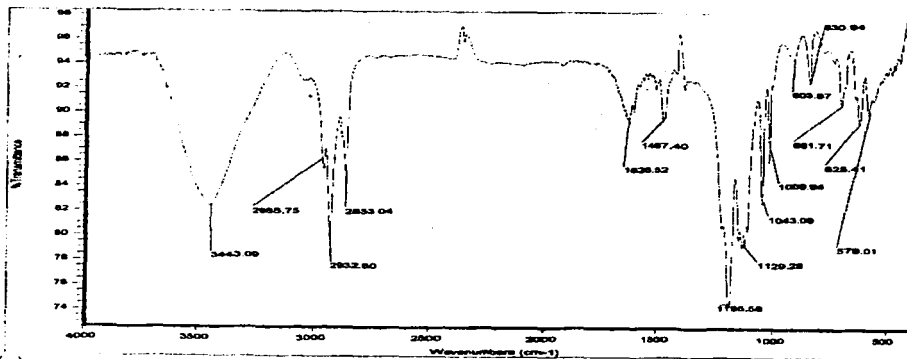
Equipo:

- Espectrofotómetro IR (marca Nicolet, modelo Impact 400)
- Pastilladora manual
- Mortero de ágata
- Espátula
- Estufa (marca Precision Scientific, modelo 16EG)

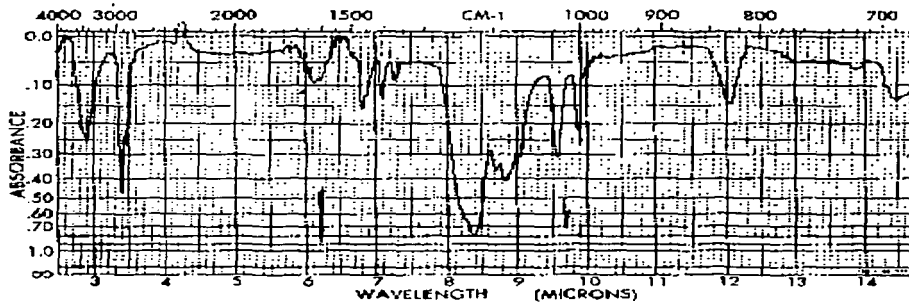
El primer paso fue eliminar la humedad presente en la muestra empleando una estufa de laboratorio. Para esto, la muestra se mantuvo a 100°C durante 24 horas. La muestra seca se maceró con KBr en un mortero de ágata y se elaboró una pastilla empleando una pastilladora manual.

Posteriormente, la pastilla fue introducida al equipo y se obtuvo el espectro de IR. Las condiciones de análisis empleadas fueron: Barrido de 4000 a 400 cm^{-1} y 32 *scans* (esta unidad significa el número de veces que se hace el barrido en el espectro).

Se comparó el espectro obtenido con los que se encuentran en la literatura para el DBSS puro (Fig. A-1).



(a)



(b) Nombre: Nacconol NRSF

Manufactura : Todas

Composición: Dodecilsulfonato de Sodio (no lineal)

Clase: IIB2.8

Figura A-1. Espectro de la muestra de DBSS donada (a) y de la literatura (b) (Rosen y Goldsmith, 1972)

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

Anexo 2

ANÁLISIS DE AGUAS - DETERMINACIÓN DE SUSTANCIAS ACTIVAS AL AZUL DE METILENO (SAAM) EN AGUAS NATURALES, POTABLES, RESIDUALES Y RESIDUALES TRATADAS

Método de prueba (cancela a la NMX-AA-039-1980)

A.2.1 INTRODUCCIÓN

Los tensoactivos entran en las aguas limpias y residuales principalmente por descarga de residuos acuosos del lavado doméstico e industrial de ropa y otras operaciones de limpieza. Un tensoactivo combina en una sola molécula un grupo hidrófobo con uno hidrófilo. Dichas moléculas tienden a congregarse en las interfases entre el medio acuoso y las otras fases del sistema, como aire, líquidos oleosos y partículas, impartiendo por tanto propiedades tales como formación de espuma, emulsificación y suspensión de partículas.

La mayoría de los tensoactivos de las aguas residuales domésticas se combinan con cantidades proporcionales de las partículas adsorbidas. En las aguas, la concentración de tensoactivos suele ser inferior a 0.1 mg/L excepto en las proximidades de una desembocadura u otra fuente de entrada puntual. Un alto contenido de detergentes en agua puede provocar formación de espuma, toxicidad para la vida acuática y crecimiento desmesurado de la flora acuática por el aporte de fosfatos.

El método del azul de metileno puede emplearse para estudios de biodegradabilidad pero no puede diferenciar entre los dos tipos de cadenas de sulfonato de alquilbenceno.

A.2.2 PRINCIPIO DEL MÉTODO

El principio de este método se basa en la formación de un par iónico extraíble en cloroformo de color azul por la reacción del azul de metileno catiónico y un tensoactivo aniónico incluyendo al sulfonato de alquilbenceno lineal, otros sulfonatos y ésteres de sulfonatos. La muestra se acidifica y se mezcla con una disolución de azul de metileno. El par iónico hidrofóbico que se forma se extrae con cloroformo. Los extractos de cloroformo son lavados con una disolución ácida para remover los pares

iónicos menos hidrófobos (con coeficientes de partición bajos) que pueden formarse por sustancias que interfieren potencialmente. El cloroformo retiene los pares iónicos altamente hidrófobos. La intensidad del color azul presente en la fase orgánica se mide espectrofotométricamente a una longitud de onda de 652nm y es proporcional a la cantidad de tensoactivos aniónicos presentes en la muestra.

A.2.3 EQUIPO Y MATERIALES

Sólo se mencionan los equipos y materiales que son de relevancia para el presente método.

- 3.1 Equipo
- 3.1.1 Balanza analítica con precisión de 0.1 mg
- 3.1.2 Espectrofotómetro. Disponible para utilizarse de 190 a 900 nm y equipado con celdas de 1 cm de paso óptico de luz
- 3.2 Materiales

Todo el material volumétrico utilizado en este método debe ser clase A con certificado o en su caso debe estar calibrado.

Acondicionamiento del material de vidrio:

NOTA.- Todo el material de vidrio que es usado para la determinación de SAAM debe estar libre de rayaduras y marcas de corrosión dada la tendencia de las superficies activas de los materiales a adsorber este tipo de sustancias. El material debe ser lavado con "estrán" o tensoactivos que no interfieran en la prueba.

A.2.4 REACTIVOS Y PATRONES

Todos los productos químicos usados en este método deben ser grado reactivo analítico, a menos que se indique otro grado.

Agua: Debe entenderse agua que cumpla con las siguientes características: a) Resistividad, megaohm-cm a 25°C: 0.2 mínimo; b) Conductividad, $\mu\text{S}/\text{cm}$ a 25°C: 5.0 máximo y c) pH: 5.0 a 8.0.

- 4.1 Cloroformo (CHCl_3)
- 4.2 Sulfonato de alquilbenceno lineal (SAL)
- 4.3 Azul de metileno
- 4.4 Ácido sulfúrico concentrado (H_2SO_4)
- 4.5 Fosfato de sodio dihidrogenado monohidratado ($\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$)
- 4.6 Fenoltaleína
- 4.7 Fibra de vidrio. Prelavada con cloroformo
- 4.8 Hidróxido de sodio (NaOH)
- 4.9 Alcohol etílico ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$)

- 4.10 Disolución patrón de sulfonato de alquilbenceno lineal (1.0 mL= 1.0 mg SAL). Pesar la cantidad del material de referencia necesario para proveer el equivalente de 1.00 g de SAL (ver inciso 4.2) en una base activa al 100%. Disolver en agua y aforar a 1 L, mezclar suavemente para prevenir la formación de espuma. Registrar el peso molecular del material de referencia SAL. La disolución patrón puede almacenarse sin deteriorarse a 4°C en la obscuridad durante 12 meses en un frasco bien cerrado.

- 4.11 Disolución intermedia de sulfonato de alquilbenceno lineal (1.0 mL = 0.01 mg SAL). Tomar una alícuota de 10 mL con pipeta volumétrica de la disolución patrón (ver inciso 4.10), libre de espuma y aforar a 1 L con agua, que ha sido previamente ajustada a un pH 2 con ácido sulfúrico (ver inciso 4.4) y mezclar. La disolución estándar puede guardarse sin deteriorarse a 4°C en la obscuridad por lo menos durante 12 meses en un frasco bien cerrado.

- 4.12 Disolución de azul de metileno (30 mg/L). Pesar aproximadamente y con precisión 0.1000 g de clorhidrato de azul de metileno (ver inciso 4.3) y diluir en 100 mL de agua. Transferir 30 mL de esta disolución a un matraz volumétrico de 1 L y añadir 500 mL de agua. Adicionar cuidadosamente 50mL de la disolución de ácido sulfúrico al 14% (ver inciso 4.16) y pesar aproximadamente y con precisión 50.0g de fosfato de sodio dihidrogenado monohidratado (ver inciso 4.5) y añadir. Agitar hasta que todo esté disuelto, aforar hasta la marca con agua y mezclar.

- 4.13 Disolución indicadora de fenoltaleína (5.0 g/L). Pesar aproximadamente y con precisión 0.5 g de fenoltaleína (ver inciso 4.6) y diluir en 50 mL de alcohol etílico (ver inciso 4.9), aforar a 100 mL con agua y mezclar.

- 4.14 Disolución de hidróxido de sodio (10 g/L). Pesar aproximadamente y con precisión 10 g de hidróxido de sodio (ver inciso 4.8) y diluir en agua, aforar a 1 L y mezclar.
- 4.15 Disolución de lavado de fosfatos (2.74 M). Pesar aproximadamente y con precisión 50.0 g de fosfato de sodio dihidrogenado monohidratado (ver inciso 4.5) y diluir en 500 mL de agua en un matraz volumétrico de 1L. Añadir cuidadosamente 50 mL de la disolución de ácido sulfúrico (ver inciso 4.16), diluir hasta la marca con agua y mezclar. La disolución tiene un pH de aproximadamente 1.8.
- 4.16 Disolución de ácido sulfúrico (14% volumen por volumen). Añadir cuidadosamente 140 mL de ácido sulfúrico concentrado (ver inciso 4.4) a 700 mL de agua fría (0 a 5°C), aforar a 1 L con agua y mezclar.
- 4.17 Disolución diluida de ácido sulfúrico (0.7% volumen por volumen). Tomar una alícuota de 50 mL de la disolución de ácido sulfúrico al 14% (ver inciso 4.16), aforar a 1 L con agua y mezclar.

A.2.5 RECOLECCIÓN, PRESERVACIÓN Y ALMACENAMIENTO DE MUESTRAS

- 5.1 Debe tomarse un mínimo de 600 mL de muestra en un envase de polietileno. Pueden utilizarse muestras compuestas o simples.
- 5.2 Debe preservarse la muestra con ácido sulfúrico concentrado hasta obtener un pH igual a 2. Posteriormente mantener a 4°C hasta su análisis.
- 5.3 El tiempo máximo de almacenamiento previo al análisis es de 1 semana.

A.2.6 CALIBRACIÓN

Se debe contar con un registro de verificación de la calibración de los equipos y materiales siguientes:

- 6.1 Material volumétrico
6.2 Balanza analítica.

- 6.3 Espectrofotómetro. Calibrar el equipo con las instrucciones específicas del fabricante
- 6.4 Preparar una serie de estándares en el intervalo de 0.01 – 0.20 mg SAL, por medio de la adición de la disolución intermedia con pipetas volumétricas a una serie de embudos de separación de 500 mL, diluir los estándares a un volumen de 100 mL con agua y preparar un blanco (Tabla A-1).

Tabla A-2.1 Preparación de estándares

ML estándar (1.0 mL = 0.01 mg SAL)	mg SAL (por 100 mL de extracto)
0.00	0.00
1.00	0.01
3.00	0.03
5.00	0.05
7.00	0.07
9.00	0.09
12.0	0.12
15.0	0.15
18.0	0.18
20.0	0.20

Se puede preparar una serie de calibración mínima de cuatro estándares adicionales en el intervalo de 0.01 a 0.20 mg de SAL o algún otro tensoactivo aniónico.

- 6.5 Tratar los estándares como se indica en los incisos 6.1 a 6.13

A.2.7 PROCEDIMIENTO

- 7.1 Seleccionar un volumen de muestra con base en la concentración de SAAM estimado y colocar en embudo de separación de 500 mL.
- 7.2 Añadir 3 gotas de la disolución indicadora de fenoltaleína (ver inciso 4.13) y agregar suficiente disolución de hidróxido de sodio (ver inciso 4.14) para producir un color rosa.

- 7.3 Adicionar disolución diluida de ácido sulfúrico (ver inciso 4.17), en pequeñas cantidades hasta que el color rosa desaparezca completamente.
- 7.4 Adicionar 25 mL de la disolución de azul de metileno (ver inciso 4.12) y mezclar.
- 7.5 Adicionar 10 mL de cloroformo (ver inciso 4.1) y agitar durante 30s con fuerza.
- 7.6 Liberar cuidadosamente la presión.
- 7.7 Permitir la separación de las fases y drenar el cloroformo (ver inciso 4.1) dentro de un segundo embudo de separación de 500 mL. Si una cantidad excesiva de las formas de emulsión se encuentran dentro de una muestra, es evidente que ocurre una pérdida sustancial de SAAM, entonces se recomienda al analista usar las técnicas más conocidas en el intento de romper la emulsión. Algunas de las técnicas conocidas son: (1) la breve aplicación local de calor por medio de vapor de agua caliente aplicado al exterior del embudo de separación en el área de la capa de emulsión y (2) filtrando la emulsión a través de un tapón de fibra de vidrio para remover la materia particulada, etc. Si la emulsión no puede romperse, entonces tomar nota registrando el hecho, hacer otro intento para analizar la muestra usando una menor cantidad de la misma. Liberar la presión del embudo cuidadosamente
- 7.8 Dejar cualquier capa de emulsión en el primer embudo de separación y repetir la extracción, en forma seriada, con dos porciones adicionales de 10 mL de cloroformo (ver inciso 4.1). Liberar la presión del embudo cuidadosamente.
- 7.9 Adicionar 50 mL de la disolución de lavado de fosfatos (ver inciso 4.15) a los extractos combinados de cloroformo en el segundo embudo de separación y agitar vigorosamente por 30 s. Colocar el embudo de separación en posición vertical. Permitir que la muestra se estabilice durante 1 min.
- 7.10 Filtrar la capa de cloroformo a través de un embudo y un tapón de fibra de vidrio a un matraz volumétrico de 100 mL.

- 7.11 Adicionar una alícuota de 20 mL de cloroformo (ver inciso 4.1) al segundo embudo de separación y repetir los pasos de agitación, (ver inciso 7.8). Pasar la capa de cloroformo a través del tapón de fibra de vidrio al matraz volumétrico de 100 mL. Aforar a 100 mL con cloroformo.
- 7.12 Usar una celda de paso óptico de luz de 1cm, a una longitud de onda de 652nm, ajustar el espectrofotómetro a una absorbancia de cero con cloroformo.
- 7.13 Medir la absorbancia de cada uno de los extractos. Ya que existe la tendencia de un desvanecimiento lento del extracto del complejo de azul de metileno, la absorbancia debe medirse dentro de un período de 30min después de su formación. Preparar una curva de calibración graficando las lecturas de absorbancia vs. la concentración de SAAM en mg por 100mL de extracto. Asegurarse de que el material de referencia SAL tiene el mismo peso molecular tal como el que fue usado para producir la curva previa.

A.2.8 CÁLCULOS

- 8.1 Calcular y expresar como SAAM, la concentración aparente de sulfonato de alquilbenzeno lineal como se indica a continuación:

$$SAAM, mg/L = W (1000/S)$$

donde:

W son los mg/100 mL de SAL en la muestra calculada a partir de la ecuación de la recta de la curva de calibración y
S son los mL de alícuota de la muestra.

- 8.2 Incluir en el reporte el patrón utilizado para la cuantificación o el peso molecular (PM) del SAL usado o disolución patrón de referencia utilizada para preparar la curva de calibración
- 8.3 Reportar los resultados en mg/L con la precisión correspondiente.

A.2.9 INTERFERENCIAS

- 9.1 Cualquier compuesto orgánico e inorgánico que pueda formar un complejo con el azul de metileno extraíble con cloroformo producirá interferencias positivas, a menos que el par iónico sea eliminado. Estas interferencias positivas incluyen sulfonatos orgánicos, carboxilatos y fenoles, además de cianuros, tiocianatos y nitratos (ver Tabla A-2).
- 9.2 Cualquier compuesto que compite efectivamente con el azul de metileno para formar un par iónico no extraíble con cloroformo da resultados negativos. Estas interferencias negativas se dan cuando existen aminas en la muestra.
- 9.3 Cuando se utiliza mezcla crómica como disolución limpiadora para el material de vidrio, debe tenerse cuidado de eliminar por completo todo el ácido crómico. Si no se retira todo el ácido, esto puede provocar errores en los resultados.
- 9.4 Nunca se usa un detergente para limpiar el material de vidrio utilizado en el desarrollo de este método, ya que el detergente es difícil de remover de las superficies. Cualquier residuo de detergente puede causar resultados altos.

A.2.10 SEGURIDAD

- 10.1 No ha sido determinada la carcinogenicidad de todos los reactivos con precisión. Por ello cada sustancia química debe tratarse como peligro potencial a la salud. La exposición a estas sustancias debe reducirse al menor nivel posible.
- 10.2 Este método puede no mencionar todas las normas de seguridad asociadas con su uso. El laboratorio es responsable de mantener un ambiente de trabajo seguro y un archivo de las normas de seguridad respecto a la exposición y manejo seguro de las sustancias químicas especificadas en este método. Debe tenerse un archivo de referencia de las hojas de información de seguridad el cual debe estar disponible a todo el personal involucrado en estos análisis.
- 10.3 Los ácidos y bases concentradas empleados en este método pueden causar severas quemaduras e irritaciones en la piel, por lo que debe

utilizarse ropa protectora tal como: Batas, guantes y lentes de seguridad cuando se manejan estos compuestos químicos.

- 10.4 El cloroformo es tóxico y se sospecha que puede ser un carcinogénico, por lo que debe evitarse su ingestión, inhalación o absorción a través de la piel. Utilice una campana de extracción.

TABLA A-2.2 Evaluación de interferencias potenciales en el método de azul de metileno(De-la-Cabada et al., 2000)

Disolución SAL adicionada (1 mg/L)	Concentración mg/L	SAL indicado mg/L
Acido acético	100	1.0
Dietilfosforoditionato de amonio	20	1.1
Acido bencensulfónico	100	1.3
Colesterol	100	1.0
2,4-diclorofenol	100	1.0
Dietanolamina	1 000	1.0
Fenilfosfato disódico	10	1.0
Isopropilamina	14	1.0
Leucina	10	1.0
Clorohidrato de N-1 (naftiletileneamida)	100	0.9
Nonil-fenol ectocilado (9)	100	1.0
Fenol	100	1.0
Acido pícrico	5	4.6
Cloruro de potasio	100	1.0
Cianuro de potasio	100	1.0
Nitrato de potasio	100	1.0
Tiocianato de potasio	2	1.0
Tiocianato de potasio	100	4.1
Proteínas	100	0.9
Dodecil sulfonato de sodio	10	14.6
Dodecen sulfonato de sodio	5	5.0
Naftalen sulfonato de sodio	5	5.1
Estearato de sodio	100	1.0

A.2.11 MANEJO DE RESIDUOS

Es la responsabilidad del laboratorio cumplir con todos los reglamentos federales, estatales y locales referente al manejo de residuos, particularmente las reglas de identificación, almacenamiento y disposición de residuos peligrosos.

- 11.1 Cada laboratorio debe contemplar dentro de su Programa de Control de Calidad el destino final de los residuos generados durante la determinación.
- 11.2 Los desechos ácidos y alcalinos se deben neutralizar para su posterior disposición controlada.
- 11.3 Las muestras líquidas que salgan con altos contenidos de cloroformo se deben envasar en recipientes herméticos y almacenarse temporalmente tomando todas las precauciones necesarias y después enviarlas al confinamiento de residuos peligrosos o a la incineración controlada.
- 11.4 Todas las muestras que cumplan con la norma de descarga a alcantarillado pueden descargarse en el mismo sistema.
- 11.5 El cloroformo debe ser reciclado por destilación.

En el anexo 7 se presenta la forma en que se dispuso de los residuos generados a lo largo de esta investigación.

A.2.12 DATOS EXPERIMENTALES OBTENIDOS EN ESTA INVESTIGACIÓN

Se realizó un análisis estadístico de los experimentos 2a, 2b y 2c con la metodología del azul de metileno para tener una forma de relacionarlos entre sí, y emplear el promedio aritmético de estos tres resultados experimentales, para entonces aplicar correctamente los resultados en la matriz de Döhlert.

TABLA A-2.3 Tabla de varianza para el experimento 2a, b, c con la metodología de SAAM

tiempo [min]	2a	2b	2c	Promedio	Desviación estándar	Coefficiente de variación
0	35.012	35.024	34.964	35	0.03174901	0.090711474
40	9.412	9.4116	9.4118	9.4118	0.0002	0.002124993
80	8.8237	8.8231	8.8236	8.8235	0.00032145	0.003643183
120	8.2358	8.4492	8.0209	8.2353	0.21415043	2.600396316
140	8.2356	8.4493	8.021	8.2353	0.21415015	2.600392913
160	8.2364	8.4489	8.0206	8.2353	0.21415211	2.600416728

Resultados de la técnica SAAM.

TABLA A-2.4 Datos experimentales obtenidos con SAAM

SAAM							
tiempo [min]	EXP.1 Conc.	EXP.2 Conc.	EXP.3 Conc.	EXP.4 Conc.	EXP.5 Conc.	EXP.6 Conc.	EXP.7 Conc.
0	35	35	35	35	35	35	35
40	10	9.4118	12.9412	22.9412	14.1176	17.6471	17.0588
80	7.6471	8.8235	10.5882	21.7647	13.5294	12.9412	14.1176
120	6.4706	8.2353	9.4118	18.2353	12.9412	11.7647	12.3529
140	5.2941	8.2353	8.2353	14.7059	8.8235	11.1765	11.7647
160	4.7059	8.2353	7.6471	14.1176	8.2353	11.1765	11.1765

Anexo 3

DETERMINACIÓN DEL DBSS POR MEDIO DE LA ESPECTROMETRÍA UV

Aplicación del espectro UV al estudio de la degradación del DBSS

A.3.1 INTRODUCCIÓN

Existe un número considerable de métodos disponibles para la determinación de la degradación basados en la observación de la desaparición de la materia orgánica, el consumo de oxígeno o la aparición de algunos productos.

Una determinación cuantitativa precisa de la concentración de estos materiales en soluciones acuosas diluidas se pueden medir de una manera rápida y conveniente mediante la absorción UV a 225nm. Aunque el método no es, en general, adecuado para determinar concentraciones de estos compuestos en aguas de desecho compuestas debido a numerosas interferencias, es mucho mejor en simplicidad, exactitud y sensibilidad para trabajos con soluciones sintéticas con otros métodos utilizados.

Braun et al., (1991) propusieron el uso de la espectrometría UV como un método para el análisis cualitativo de agentes de superficie activa para la caracterización de productos detergentes comerciales. El procedimiento analítico empleado por los autores permite la identificación de la naturaleza del material de superficie activa en un compuesto detergente mediante la comparación del espectro ultravioleta experimental del compuesto con el espectro de varios compuestos de referencia con una estructura química conocida. El dodecilsulfonato fue uno de los agentes de superficie activa para el cual Braun y sus colaboradores midieron su espectro. La Sociedad Americana de Pruebas y Materiales (ASTM, por sus siglas en inglés) adoptó una técnica similar para la caracterización de detergentes comerciales.

Posteriormente, se extendió el uso de la espectrometría UV para la determinación cuantitativa de alquilbencensulfonatos en soluciones acuosas diluidas.

Como se mencionó en el Anexo 2, un tensoactivo combina en una sola molécula un grupo hidrófobo con un hidrófilo. En el caso del DBSS la molécula presenta tres partes características. La primera formada por la cadena alifática de 12 carbonos que puede ser lineal o ramificada, la segunda un anillo aromático y la tercera un grupo sulfonato que puede estar sustituido en cualquier posición del anillo. Las dos primeras forman la parte hidrofóbica, mientras que la última es la parte hidrofílica.

La característica de esta técnica es la detección y cuantificación de los dobles enlaces del anillo aromático a una longitud de onda de 224nm, en donde se observa un pico debido a los electrones de los enlaces insaturados.

Dichas moléculas tienden a congregarse en las interfaces entre el medio acuoso y las otras fases del sistema por lo que a concentraciones bajas (<2 mg/L aproximadamente) se requiere de un agente adicional para evitar que se adhiera en las paredes del material.

Al igual que en la técnica SAAM, este método no puede diferenciar entre los dos tipos de cadenas de sulfato de alquilbenceno. La aportación de esta técnica se debe a la información que proporciona respecto a aquellos enlaces que son más difíciles de romper por los microorganismos y que, por tanto, le confieren a la molécula parte de sus características recalcitrantes.

A.3.2 PRINCIPIO DEL MÉTODO

El principio de este método se basa en la lectura directa de los dobles enlaces presentes en el anillo aromático del agente tensoactivo DBSS.

La intensidad del pico observado a una longitud de onda de 224nm se mide en el espectrofotómetro e indica la cantidad aproximada de anillos aromáticos presentes en la muestra.

Las soluciones acuosas de alquilbencensulfonatos presentan una absorción característica intensa de la radiación UV. En los resultados experimentales, solamente se midió la absorbancia a 224nm, una vez que se corroboró la longitud de onda a la cual el DBSS presenta un máximo, por eso no se presentan gráficas de estas curvas. En estos experimentos las lecturas se llevaron a cabo en un espectrofotómetro UV/Vis., y en una celda de cuarzo con 1 cm en su paso óptico.

En el intervalo de concentraciones que se trabajó (0 a 35 ppm) todas las soluciones acuosas de este compuesto presentaron un buen ajuste a la ley de Beer-Lambert, mostrando una buena relación entre la absorbancia y la concentración a la longitud de onda empleada.

Cuando se tienen concentraciones cercanas a 2ppm o menores, la muestra se mezcla con KH_2PO_4 para disminuir la adherencia que presenta este tipo de compuestos con las otras fases del sistema.

A.3.3 EQUIPO Y MATERIALES

- 3.1 Equipo
- 3.1.1 Balanza analítica con precisión de 0.1 mg
- 3.1.2 Espectrofotómetro. Disponible para utilizarse de 190 a 900nm y equipado con celdas de 1cm de paso óptico de luz
- 2.2 Materiales

Acondicionamiento del material de vidrio:

NOTA.- Todo el material de vidrio que es usado para la determinación de SAAM debe estar libre de rayaduras y marcas de corrosión dada la tendencia de las superficies activas de los materiales a adsorber este tipo de sustancias. El material debe ser lavado con “estrán” o tensoactivos que no interfieran en la prueba.

A.3.4 REACTIVOS Y PATRONES

- 4.1 Agua destilada (H_2O)
- 4.2 Sulfonato de alquilbenceno (SAL)
- 4.3 KH_2PO_4
- 4.4 Disolución patrón de sulfonato de alquilbenceno lineal (1.0mL= 1.0mg SAL). Pesar la cantidad del material de referencia necesario para proveer el equivalente de 1.00 g de SAL (ver inciso 4.2) en una base activa al 100%. Disolver en agua y aforar a 1L, mezclar suavemente para prevenir la formación de espuma. Registrar el peso molecular del material de referencia SAL. La disolución patrón puede almacenarse sin deteriorarse a 4°C en la obscuridad durante 12 meses en un frasco bien cerrado.
- 4.5 Disolución intermedia de sulfonato de alquilbenceno lineal (1.0mL = 0.045mg SAL). Tomar una alícuota de 45mL con pipeta volumétrica de la disolución patrón (ver inciso 4.4) libre de espuma y aforar a 1L con agua, que ha sido previamente ajustada a un pH 2 con ácido sulfúrico (ver inciso 4.4) y mezclar. La disolución estándar puede guardarse sin deteriorarse a 4°C en la obscuridad por lo menos durante 12 meses en un frasco bien cerrado.
- 4.6 Disolución de KH_2PO_4 [$1 \times 10^{-2}M$]

A.3.5 CALIBRACIÓN

- 5.1 Preparar una serie de estándares por medio de la adición de la disolución intermedia con pipetas volumétricas a una serie de embudos de matraces aforados y diluir los estándares a un volumen de 50 mL con agua destilada.
- 5.2 Medir la absorbancia del contenido de cada matraz y graficar ese valor contra su concentración.
- 5.3 Tratar los estándares como se indica en las secciones 6.1 a 6.5

A.3.6 PROCEDIMIENTO

- 6.1 Tomar una alícuota del matraz mediante la succión con una jeringa de 5 o 10mL.
- 6.2 Filtrar la muestra a través de una membrana con $0.2\mu\text{m}$ en el diámetro de sus poros
- 6.3 Colocar la muestra filtrada en una celda de cuarzo de 1cm de paso óptico de luz y medir la absorbancia a una longitud de onda de 224nm, ajustar el espectrofotómetro una absorbancia de cero con agua destilada
- 6.4 Medir la absorbancia de cada uno de los extractos. Preparar una curva de calibración graficando las lecturas de absorbancia vs. la concentración de DBSS en mg por 50mL de extracto.
- 6.5 En el caso de tener muestras muy diluidas [$3 \times 10^{-6}\text{M}$] (equivalente a 1.047ppm de DBSS) o menores seguir los pasos descritos a continuación:

Tomar 10mL de muestra con una pipeta previamente enjuagada con la solución de KH_2PO_4 [$1 \times 10^{-2}\text{M}$]. Introducir la muestra en 10mL de una solución de KH_2PO_4 [$2 \times 10^{-2}\text{M}$] en un recipiente y agitar vigorosamente para que se mezcle perfectamente.

Transferir una porción adecuada de la solución mezclada a una celda de cuarzo que ha sido previamente enjuagada con KH_2PO_4 [$1 \times 10^{-2}\text{M}$] y medir la absorbancia a 225nm contra un blanco de KH_2PO_4 [$1 \times 10^{-2}\text{M}$].

A.3.7 CÁLCULOS

- 7.1 La concentración aparente de DBSS se obtiene directamente de la curva patrón, a partir de la absorbancia leída en el espectrofotómetro.
- 7.2 Reportar los resultados en mg/L con la precisión correspondiente.

A.3.8 INTERFERENCIAS

- 8.1 Nunca usar un detergente para limpiar el material de vidrio utilizado en el desarrollo de este método, ya que el detergente es difícil de remover de las superficies. Cualquier residuo de detergente puede causar resultados altos.

A.3.9 SEGURIDAD

- 9.1 El DBSS presenta una dosis letal (LD_{50} por sus siglas en inglés) en el 50% de la población de ratas igual a 2g/kg por la vía de administración oral, y por vía intravenosa de 105mg/kg (*Hooper, 1949 en MERCK Index, 1949*). El contacto directo con la piel puede causar irritación por lo que la exposición debe reducirse al menor nivel posible.
- 9.2 La luz emitida por la lámpara puede causar quemaduras en la piel y dañar los ojos, por lo que debe utilizarse ropa protectora, tal como bata, guantes y lentes de seguridad cuando se opere el experimento.

A.3.10 DATOS EXPERIMENTALES OBTENIDOS EN ESTA INVESTIGACIÓN

Se realizó un análisis estadístico de los experimentos 2a, 2b y 2c con la metodología de UV para tener una forma de relacionarlos entre sí, y emplear el promedio aritmético de estos tres resultados experimentales, para entonces aplicar correctamente los resultados en la matriz de Döhler.

TABLA A-3.1 Tabla de varianza para el experimento 2a, b, c con la metodología de UV

tiempo [min]	2a	2b	2c	Promedio	Desviación estándar	Coefficiente de variación
0	35.2647	35.02	34.735	35.0000	0.265105382	0.757301863
20	23.564	23.866	23.705	23.7152	0.151110335	0.637282639
40	21.8911	21.8905	21.8908	21.8909	0.0003	0.001370439
60	20.814	20.842	20.8245	20.8242	0.014145082	0.067917582
80	20.816	20.82	20.845	20.8242	0.015716234	0.075460862
100	20.0668	20.059	20.0668	20.0667	0.004503332	0.022444613
120	20.068	20.077	20.048	20.0667	0.014843629	0.073980177
140	19.488	19.485	19.48	19.4848	0.004041452	0.020742059
160	19.025	19.03	18.945	19.0000	0.04769696	0.251036632

Resultados de la técnica UV.

TABLA A-3.2 Datos experimentales obtenidos con UV

UV

tiempo [min]	EXP.1 Conc.	EXP.2 Conc.	EXP.3 Conc.	EXP.4 Conc.	EXP.5 Conc.	EXP.6 Conc.	EXP.7 Conc.
0	35.0000	35.0000	35.0000	35.0000	35.0000	35.0000	35.0000
20	19.0000	23.7152	24.2424	20.8242	20.8242	19.4848	20.8242
40	18.2424	21.8909	21.8909	20.0667	19.4848	19.0000	20.0667
60	17.6606	20.8242	20.8242	19.4848	18.5939	18.5939	19.4848
80	17.1758	20.8242	20.8242	18.5939	17.9394	18.2424	19.0000
100	16.7697	20.0667	20.0667	17.6606	17.6606	17.9394	17.9394
120	16.5879	20.0667	19.0000	17.4061	17.1758	17.4061	17.4061
140	16.2606	19.4848	18.2424	16.7818	16.9636	17.1758	16.9636
160	15.9697	19.0000	17.9394	16.7818	15.9697	16.7697	16.7697

Anexo 4

SOLUCIÓN INHIBIDORA

La solución inhibidora se prepara de la siguiente manera:

1. En un matraz aforado de 1L agregar la siguiente cantidad de los reactivos:
 - * Fosfato de sodio dodecahidratado ($\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$) – 38.05g
 - * Yoduro de potasio (KI) – 16.71g
 - * Sulfito de sodio (Na_2SO_3) – 12.61g
2. Aforar a 1L la solución conteniendo los tres reactivos anteriores en las cantidades indicadas.
3. La concentración de la solución inhibidora es de 0.1M.
4. Traspasar la solución a un recipiente de plástico y guardar en refrigeración a 4°C hasta su utilización.

La función que cumple cada uno de los reactivos presentes en esta solución es la siguiente.

- ❖ La adición del fosfato de sodio causa la precipitación de los iones de hierro al formarse un fosfato de hierro muy poco soluble en agua.
- ❖ El yoduro de potasio origina la reducción del peróxido de hidrógeno, además, el yodo se encuentra en condiciones en las cuales puede reducir radicales peroxilo, así como también hidroperoxilo.
- ❖ Finalmente, el sulfito de sodio reduce al peróxido de hidrógeno, así como también al yodo producido en estas reacciones.

Anexo 5

ESPECTRO ELECTROMAGNÉTICO

El espectro electromagnético es un conjunto de líneas formado por todas las clases de ondas electromagnéticas, consideradas en orden creciente de acuerdo a su longitud de onda. Éste se extiende desde los rayos gamma hasta las ondas radioeléctricas.

La longitud de onda y la frecuencia son características de la radiación electromagnética con las cuales se pueden identificar los niveles de energía que poseen. Esto es de gran importancia cuando se utiliza la luz en sistemas fotocatalíticos debido a la gran energía de activación que tienen algunas sustancias.

El espectro mostrado en la Figura A-5 se refiere a la lámpara de trabajo.

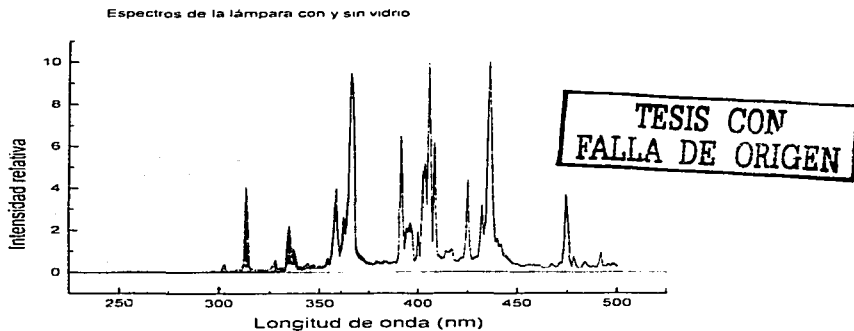


Figura A-5 Espectro electromagnético de la lámpara (De-la-Cabada,2000)

Anexo 6

ACTINOMETRÍA

Ensayo sobre una base solar en el Centro de Investigación en la Universidad de Karlsruhe del Medio Ambiente con el desarrollo de reactores solares
M.A. Rios-Enríquez

Fundamentos técnicos y mecánicos que se utilizaron para este trabajo de procesos de oxidación avanzada ("Advanced Oxidation Procedures" AOP) y en especial de la aceleración fotoquímica con la reacción de Fenton. La Tabla A-6.1 presenta algunas de ellas y su eficiencia

Tabla A-6.1 Fundamentos de los procesos de oxidación avanzada, desarrollo y técnica (Legrini et al., 1993)

Procesos de oxidación avanzada: Año 2001	Eficiencia a)	Zona-Espectral	Desarrollo
H ₂ O ₂ H ₂ O ₂ / hv	n h	--- UV-C	--- Producción
H ₂ O ₂ / Catalizador H ₂ O ₂ / Catalizador / hv	H h	--- UV-A, VIS	Producción Producción a escala piloto
O ₃ O ₃ / pH O ₃ / hv	M m m	--- --- UV-B	Producción Producción Producción a escala piloto
H ₂ O ₂ / O ₃	H	---	Producción a escala piloto
H ₂ O ₂ / O ₃ / hv	h	UV-B	Producción a escala piloto
TiO ₂ / hv	n/m/h	UV-A	Producción a escala piloto
TiO ₂ / Sensibilizador / hv		VIS	Producción a escala piloto
VUV-Fotólisis	n/m ²)	VUV	Fundamentos/ Producción a escala piloto

- a) La estimación de la eficiencia parte de la base del mayor flujo, donde h: alto, m: medio y n: bajo.
- b) Tanto la reacción térmica ($\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+/3+}$) así como la reacción fotoquímica de Fenton corresponden a este grupo de procesos de oxidación avanzada.
- c) La técnica de fotólisis al vacío con luz ultravioleta está especialmente encaminada a la construcción de reactores fotolíticos en miniatura, para su aplicación en la química analítica.

Una gran ventaja de los procesos de oxidación avanzada POA, es que con su ayuda es posible degradar la materia tóxica o dañina, tanto en soluciones como en suspensiones, hasta obtener agua y sustancias inorgánicas como NH_3 , HNO_3 , HCl , H_2SO_4 , H_3PO_4 con enlaces simples, siendo ésta una mineralización completa.

Los POA, en contraste con las técnicas de adsorción (como por ejemplo con carbón activado o silicatos (Sontheimer, 1985)) resultan "realmente" procesos de depuración. También con la incineración se da origen a productos secundarios (ultra) tóxicos que hasta la fecha aun no se pueden evitar en su totalidad (Ballschmiter, 1992) y que, con el empleo de los POA no se observan. En la Tabla A-6.1 hay un cuadro sinóptico sobre los procesos de oxidación avanzada más importantes en el año de 1996.

Hasta hace poco tiempo se consideraba a los POA en forma global, como si el intermediario altamente oxidante, radical-hidroxilo ($\text{OH}\cdot$, $E^0(\text{NHE})=2.59 \text{ V}$; $\text{pH}=0$), fuera el iniciador de la degradación oxidante de la materia orgánica [A-1]. En algunos trabajos de investigación recientes, a los que corresponde este tema, se comprobó, que la efectividad de una oxidación depende además de los radicales libres $\text{OH}\cdot$ -también de metales complejos reactivos (ej. $\text{Fe}^{4+}_{\text{ac}}$). Se emplearon algunos complejos metálicos muy reactivos y se agregaron radicales $\text{OH}\cdot$ - obteniéndose distintas reacciones intermediarias en comparación con la química de los hidroxilos para obtener una mineralización (Köppke y Hagel, 1991).

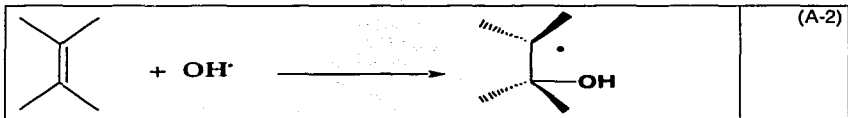
A.6.1 Reacciones de radicales hidroxilo y complejos metálicos reactivos

Los radicales $\text{HO}\cdot$ - reaccionan disueltos en agua con hidrocarburos de acuerdo a tres distintos mecanismos de reacción [A-1]:

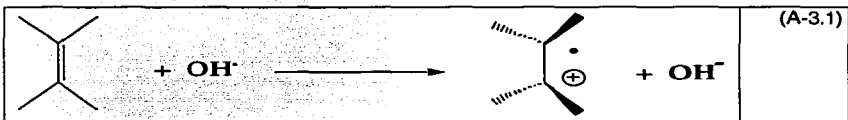
I) Formación de agua



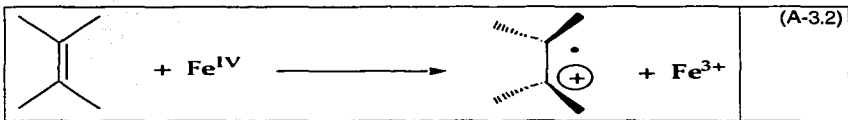
II) Adición electrónica en enlaces π



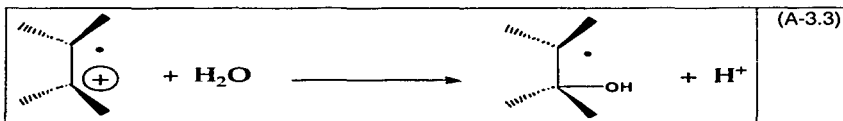
III) Transferencia de electrones



En las siguientes reacciones los metales catiónicos se hidratan (p. ej. $\text{Fe}^{4+}_{\text{aq}}$) exclusivamente después de un mecanismo de transferencia electrónica (Cahill y Taube 1952):



De esto se puede esperar que aparezcan muchos intermediarios cuando el radical hidroxilo haya reaccionado como un reactivo intermediario



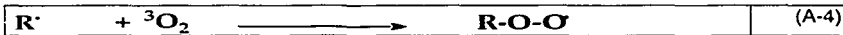
En cambio, si un complejo metálico reactivo es el iniciador del paso de la reacción de oxidación y así puede ser significativamente más entendible para la química, el que no se dé lugar una reacción de adición ni de formación de agua. Las reacciones de transferencia de electrones serán a partir de la disposición del agua y será seguida de la disociación de un protón de la misma.

No es necesario un análisis de la reacción de productos entre una reacción de adición de radicales OH^\cdot con enlaces π - y transferencia de electrones del sustrato al reactivo complejo metálico para diferenciarlos.

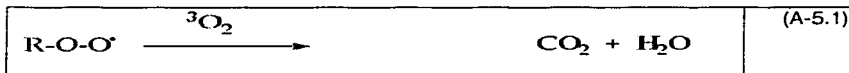
Se deben realizar pruebas en las que si se debe aclarar si se trata de radicales hidroxilo libres, o complejos metálicos reactivos, como iniciadores de la degradación oxidativa en los mecanismos de reacción. Para esto se emplean modelos de enlaces orgánicos apropiados a los que se les da seguimiento.

A.6.2 Radicales peróxido como portadores de cadenas para la oxidación vía radical libre (Frimer 1983; Neta et al., 1990; Sonntag y Schuchmann 1991; Enisov y Metalitsa 1968)

Todos los procesos de oxidación avanzada tienen en común que la reacción de oxidación con el sustrato (orgánico) es a través de radicales hidroxilo o de complejos metálicos y, en su mayoría, se forman radicales de carbono centrales (R^\cdot). Estos radicales (R^\cdot) reaccionan con oxígeno molecular disuelto en agua con una difusión controlada ($k = 5\text{-}50 \times 10^8 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$) bajo la formación de radicales peróxido:

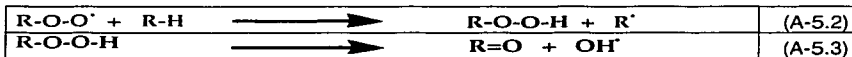


En la última etapa la función de ser los portadores de cadenas con los que se termina la secuencia de la oxidación-térmica es de los radicales (R^\cdot), en donde el oxígeno remanente se utilizará como reactivo y así el sustrato (C,H,O) se transformará en bióxido de carbono (CO_2) y agua:

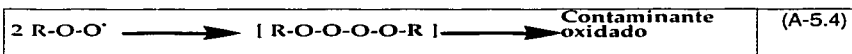


Los radicales peróxido se forman a través de la abstracción de hidrógeno de los hidroperóxidos, p.ej. A-5.2 y su parte térmica descompone los productos oxidados mas avanzados así como a los radicales hidroxilo.

Y los últimos inician a partir de la unión con el hidrógeno y/o con la adición de nuevas reacciones de radicales.

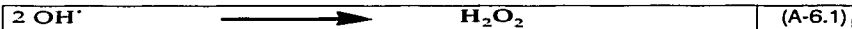


Los radicales peróxido son intermediarios importantes en el ciclo de una reacción vía radicales libres, en donde la materia orgánica se oxida. La eficiencia del proceso de degradación oxidativa depende en gran medida de la optimización de cada uno de los parámetros de los que dependa el experimento, ya que las concentraciones de los radicales peróxido se elevan. La dimerización de dos radicales peróxido en un intermediario tetróxido es posible. Este caso se lleva a cabo de cualquier modo a la oxidación del sustrato orgánico:

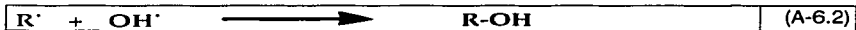


Las reacciones secundarias no deseadas, que pueden disminuir la eficiencia de forma importante, entre otras como la [A-1], son

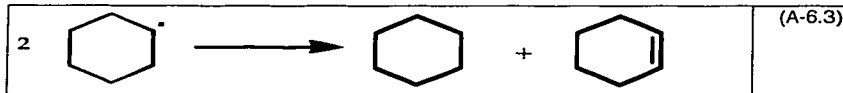
a) la recombinación de radicales OH^\bullet con la formación de peróxido de hidrógeno,



b) la combinación de radicales OH^\bullet con radicales primarios orgánicos (R^\bullet),



c) la desproporción de los radicales primarios orgánicos como p.ej. en el agotamiento del radical ciclohexil:



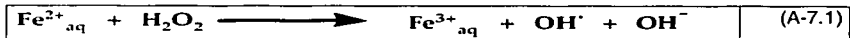
Reacciones del tipo (A-6.3.) son las que se esperarían, si las concentraciones del oxígeno molecular disuelto no fuera suficiente, como para tener (A-1) y (A-3), en donde se forman radicales primarios.

A.6.3 La reacción de Fenton

Uno de los primeros procesos de oxidación avanzada que se empleaba en la química orgánica para la degradación oxidativa de compuestos tóxicos a nivel experimental era la clásica "Reacción de Fenton" (Fenton, 1894). Consiste en un proceso térmico, que no tiene que ver con la reacción fotoquímica de Fenton. A pesar de que la "Reacción de Fenton" se ha usado por más de 100 años, el mecanismo de reacción no se ha podido entender químicamente en su totalidad. La reacción térmica de Fenton se maneja con una matriz de resultados de la "reacción oscura", en la que también se da al mismo tiempo la reacción fotoquímica de Fenton (Walling, 1975). El mecanismo de la reacción térmica de Fenton es indispensable, para poder entender la reacción fotoquímica de Fenton.

A.6.3.1 El mecanismo de la reacción de Fenton

Lo más importante de la clásica interpretación de la "Reacción de Fenton" según Harber y Weiss (Harber y Weiss, 1934) está en (A-7.1), donde el hierro (II) reacciona en solución acuosa con una solución de H_2O_2 bajo la producción de radicales OH^\cdot , iniciando con la oxidación de la materia orgánica:



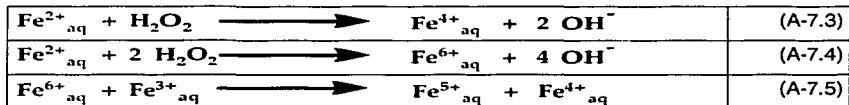
El esquema de la "Reacción de Fenton" como se plantea fue postulada por Barb et al. (1951 a, b). De ahí que la reacción (A-7.1) entre $\text{Fe}^{3+}_{\text{aq}}$ y H_2O_2 siga una cinética de segundo orden:

$-\frac{[\text{Fe}^{2+}]}{dt} = k [\text{Fe}^{2+}] [\text{H}_2\text{O}_2]$	(A-7.2)
--	---------

La constante de la velocidad de reacción k tiene como unidades $[\text{L mol}^{-1} \text{s}^{-1}]$.

A.6.3.2 Complejos de hierro con altos números de oxidación (IV/V) como intermediarios de la "Reacción de Fenton"

Desde el inicio se lograron obtener a partir de distintos grupos de fundamentos en forma independiente pruebas contundentes de que se tenían uno o más metales complejos muy reactivos ($\text{Fe}^{4+}_{\text{ac}}$, $\text{Fe}^{5+}_{\text{ac}}$ o $\text{Fe}^{6+}_{\text{ac}}$) (Wink et al., 1994). Estos fueron medidos con absorción espectroscópica UV/VIS en reactores de flujo pistón. Por otra parte, los experimentos de pulso radial (Rush y Bielski, 1986), así como con los análisis químicos de los productos de las reacciones de degradación oxidativa, mostraron los mismos resultados (Luzzatto et al., 1995). Este trabajo tiene la contribución de presentar las pruebas de producción de las especies de $\text{Fe}^{5+}_{\text{aq}}$ que se pueden corroborar con las reacciones redox como se muestra:

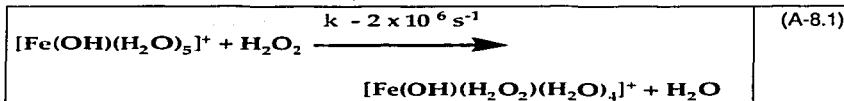


A.6.3.3 Cálculos termodinámicos para la formación de radicales OH⁻ en la "Reacción de Fenton" (Goldstein et al., 1993; Marsarwa et al., 1988)

Los cálculos termodinámicos de la "Reacción de Fenton" mostraron que no es posible una transferencia de electrones entre el hierro (II) y el peróxido de hidrógeno, medida en la ecuación (A-7.1). Esta transferencia de electrones hace que se forme $\text{H}_2\text{O}_2^{\cdot -}$, para después fragmentarse en OH^{\cdot} y OH^- . En forma contraria al postulado de esta reacción, se forma un complejo de hierro(II)- H_2O_2 - meta-estable necesariamente. Esto es a partir de razones claras la formación de un monómero de un complejo de hierro(II). La transferencia de electrones resulta del ión central (Fe^{2+}) y del ligando (H_2O_2) para dar lugar al complejo metálico. Se observa una diferencia en la velocidad de reacción notoria entre H_2O^- y H_2O_2^- según el ligando que se intercambie con el

complejo de hierro(II) ($k \approx 2 \times 10^6 \text{ s}^{-1}$) (Cotton y Wilkinson, 1980) y la oxidación de hierro(II) a hierro(III) ($k = 60\text{-}80 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$), por eso es que con toda seguridad con altas concentraciones de H_2O_2 se favorece por la cinética de reacción de la formación del complejo metálico.

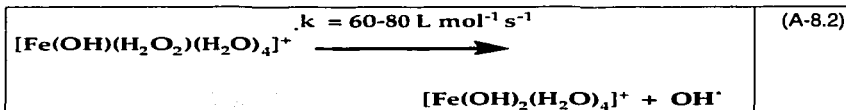
1. Formación (rápida) del complejo



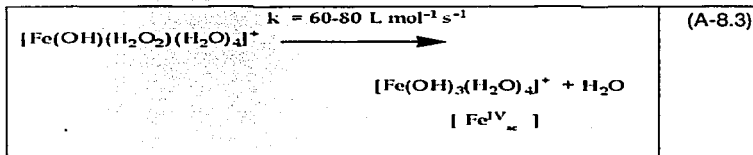
De acuerdo a las formación del complejo puede haber dos caminos posibles para la transferencia de electrones.

2. Transferencia electrónica y formación de los intermediarios del reactivo de Fenton (lento)

a) Formación de un radical OH^\cdot



b) Formación de un complejo de hierro (IV)



Se considera el potencial redox máximo para que se genere la reacción de Fenton con 2.8 V vs. NHE (Heck, 1988/1989), y así es posible, emplear las ecuaciones termodinámicas elementales (Barrow y Herzog, 1983):

$$\Delta G^0 = -n F \Delta E^0 \quad (\text{A-9.1})$$

ΔG^0 : Entalpía libre [J mol⁻¹]

ΔE^0 : Potencial estándar [V (vs. NHE)]

F: Constante de Faraday: 9.6487 x 10⁴ [C mol⁻¹]

n : Número de electrones intercambiados

y

$$\Delta G^0 = -RT \ln K \quad (\text{A-9.2})$$

R: Constante de los gases ideales 8.314 [J K⁻¹ mol⁻¹]

T: Temperatura [K]

K: Constante termodinámica del peso constante

$$K = e^{\frac{n F \Delta E^0}{RT}} \quad (\text{A-9.3})$$

Otra forma de plantear la ecuación anterior, en forma de cociente.

$$K = \frac{k_{\text{irr}}}{k_{\text{rev}}} \quad (\text{A-9.4})$$

En donde k_{irr} representa la constante de la velocidad de reacción para una reacción irreversible y k_{rev} representa a la constante de una reacción reversible.

Tabla A-6.2 Razones termodinámicas para la formación del complejo de hierro(IV) y un radical hidroxilo a partir de hierro(II) y H₂O₂

	Fe ⁴⁺ ac	OH·
ΔE^0 [V]	1.17	0.41
ΔG^0 [J mol ⁻¹]	- 225.780	- 39.600
K [L mol ⁻¹]	2.05 x 10 ³⁹	7.72 x 10 ⁶

A.6.3.4 Dependencia de la temperatura en la reacción de Fenton

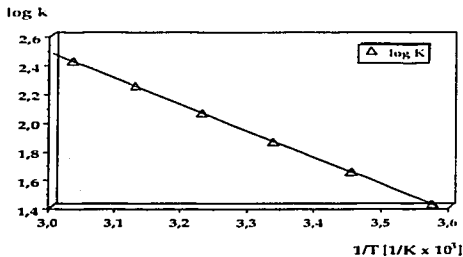


Figura. A-6: Dependencia de k [$L \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$], la constante de velocidad de la reacción de Fenton con la temperatura en enlaces orgánicos (Rigg et al., 1954).

La dependencia de la temperatura en la reacción de Fenton está directamente relacionada con la ecuación cinética de Arrhenius (Feuerstein et al., 1981):

$k(T) = 1.05 \times 10^8 \times \exp(-E/RT)$	(A-10.1)
--	----------

Energía de activación

$E = 35420 \text{ [J mol}^{-1}\text{]}$

Constante universal de los gases

$R = 8,3145 \text{ [J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}\text{]}$

Temperatura absoluta

$T \text{ [K]}$

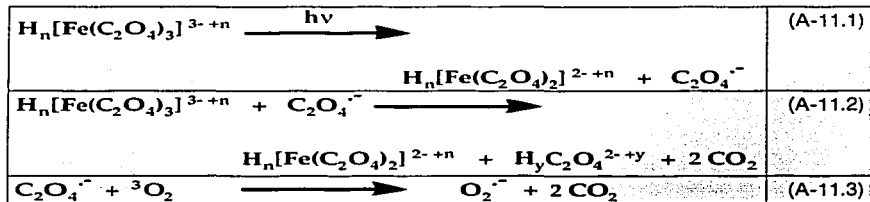
A.6.4 Resultados experimentales

1. Determinación del rendimiento del reactor solar por medio de ferroxalato y actinometría (Braun et al., 1991).

El método del ferroxalato y la actinometría se ha empleado para la determinación de la potencia de los rayos luminosos emitidos por la lámpara y se comparan con los resultados de las mediciones hechas por un fotodiodo y un bolómetro. La meta de estas pruebas radica en la cuantificación del rendimiento de la absorción de fotones en un fotocatalizador.

A.6.4.1 Bases químicas del ferroxalato y la actinometría

La reducción fotoquímica de oxalato de hierro (III) se lleva a cabo en una solución ácida con un pH = 2-4. La solución contiene oxígeno y así es como se comportan las reacciones (A-11.2) y (A-11.3), de forma competitiva entre ellas. Debido a las necesidades de la reacción es que la concentración de oxígeno puede disminuir y entonces se bombea nitrógeno para que, de esta forma, se mantenga la concentración de oxígeno disuelto en agua por más tiempo. Después, el hierro (II) se oxidará en ausencia, de oxígeno disuelto en agua, en una reacción mucho más lenta, para formar hierro (III) ($k \approx 0.001 - 0.1 \text{ [L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}]$) (Cotton y Wilkinson, 1980). El hierro (II) no requiere para esta reacción de oscuridad.



Anexo 7

DISPOSICIÓN DE LOS RESIDUOS DE LA FASE EXPERIMENTAL

La fase experimental como cualquier proceso generó residuos, los cuales se trataron de la siguiente manera. Debido a que la solución jabonosa sintética contenía sustancias sólidas como es el caso del $\text{Fe}_3(\text{SO}_4)_2$ lo que se procedió a realizar fue una separación de ambas fases mediante el uso de un filtro; también se encontraba acidificada por lo que se neutralizó con NaOH:

- Se traspasó la solución a un embudo de vidrio preparado con papel filtro para la separación del sólido;
- A la solución restante se le neutralizó con unas gotas de hidróxido de sodio hasta el punto de vire del indicador (fenoftaleína) para poder desecharlo.
- El sólido filtrado se secó en una estufa y se pesó posteriormente para saber cuál era su masa actual y así poder determinar el porcentaje de recuperación del mismo. Esto permitió poder constatar que se recuperó un 95% de la masa inicial. La pérdida se puede deber a diferentes factores como:
 1. Una pequeña cantidad del $\text{Fe}_3(\text{SO}_4)_2$ se queda adherida a las paredes del reactor, lo cual hace imposible la recuperación del 100% de $\text{Fe}_3(\text{SO}_4)_2$ de cada una de las series experimentales;
 2. Debido a que la solución es agitada magnéticamente, otra pequeña cantidad se queda adherida al agitador y, de la misma manera se hace difícil la recuperación de la masa total inicial de $\text{Fe}_3(\text{SO}_4)_2$.
- Las soluciones de sosa y ácido sulfúrico sobrantes se neutralizaron.

Dentro de la fase experimental se generaron también residuos que contenían cloroformo y azul de metileno en solución. Estos residuos fueron puestos a disposición de la Facultad de Química pues ésta cuenta con un programa de recopilación, estabilización y disposición de residuos. De acuerdo a lo establecido por la norma correspondiente al azul de metileno (NMX-AA-039-SCFI-2001) la recopilación de residuos que contienen cloroformo y su tratamiento indica que éste debe reciclarse mediante una destilación, pues es un componente fácil de separar mediante esta técnica. En el caso de la Facultad de Química se envían al incinerador de Ciba-Geigy en donde son incinerados.

Anexo 8

COMPORTAMIENTO EXPERIMENTAL DE LA CINÉTICA DE REACCIÓN

En este apartado se encuentran las gráficas correspondientes al método integral y diferencial aplicado a los experimentos realizados, para la determinación del orden de reacción con respecto al DBSS.

Método integral

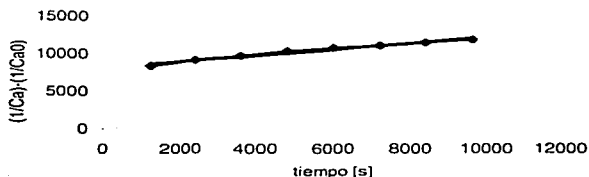


Figura A-8.1 Comportamiento cinético de DBSS para el experimento: $(Fe_2(SO_4)_3 = 1$ mmol/L solución, $H_2O_2 = 5$ mL/L solución y DBSS = 36.5 mg/L solución), por el método integral.

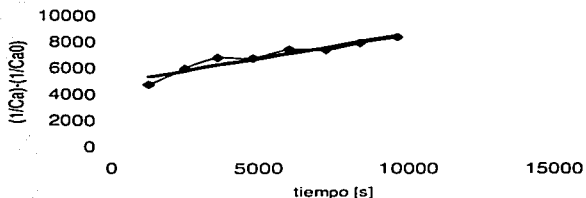


Figura A-8.2 Comportamiento cinético de DBSS para el experimento: $(Fe_2(SO_4)_3 = 2$ mmol/L solución, $H_2O_2 = 5$ mL/L solución y DBSS = 36.5 mg/L solución), por el método integral.

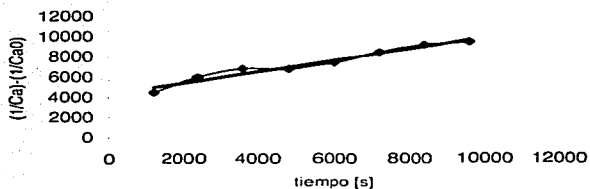


Figura A-8.3 Comportamiento cinético de DBSS para el experimento: $(\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 = 3 \text{ mmol/L}_{\text{solución}}$, $\text{H}_2\text{O}_2 = 5 \text{ mL/L}_{\text{solución}}$ y $\text{DBSS} = 36.5 \text{ mg/L}_{\text{solución}}$, por el método integral.

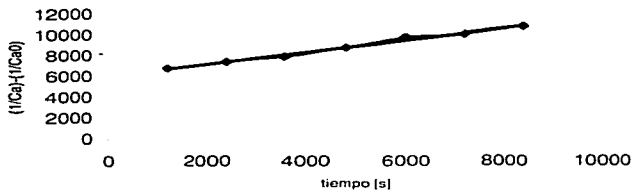


Figura A-8.4 Comportamiento cinético de DBSS para el experimento: $(\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 = 1.5 \text{ mmol/L}_{\text{solución}}$, $\text{H}_2\text{O}_2 = 7 \text{ mL/L}_{\text{solución}}$ y $\text{DBSS} = 36.5 \text{ mg/L}_{\text{solución}}$, por el método integral.

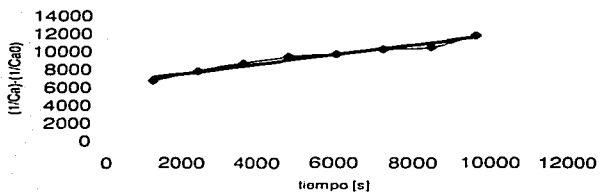


Figura A-8.5 Comportamiento cinético de DBSS para el experimento: $(\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 = 2.5$ mmol/Lsolución, $\text{H}_2\text{O}_2 = 7$ mL/Lsolución y DBSS = 36.5 mg/Lsolución), por el método integral.

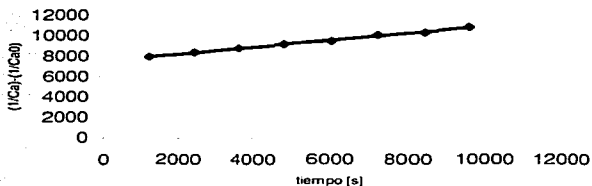


Figura A-8.6 Comportamiento cinético de DBSS para el experimento: $(\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 = 1.5$ mmol/Lsolución, $\text{H}_2\text{O}_2 = 3$ mL/Lsolución y DBSS = 36.5 mg/Lsolución), por el método integral.

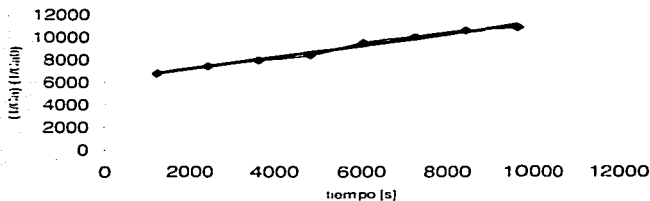


Figura A-8.7 Comportamiento cinético de DBSS para el experimento: $(\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 = 2.5$ mmol/L_{solución}, $\text{H}_2\text{O}_2 = 3$ mL/L_{solución} y DBSS = 36.5 mg/L_{solución}), por el método integral.

Método diferencial

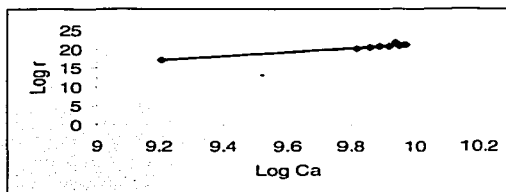


Figura A-8.8 Comportamiento cinético de DBSS para el experimento: $(\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 = 1$ mmol/L_{solución}, $\text{H}_2\text{O}_2 = 5$ mL/L_{solución} y DBSS = 36.5 mg/L_{solución}), por el método diferencial.

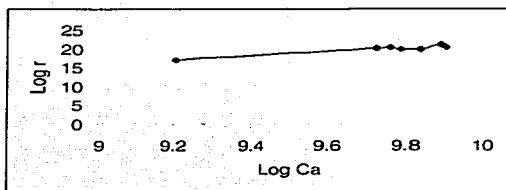


Figura A-8.9 Comportamiento cinético de DBSS para el experimento: ($\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 = 2.5$ mmol/L_{solución}, $\text{H}_2\text{O}_2 = 7$ mL/L_{solución} y DBSS = 36.5 mg/L_{solución}), por el método diferencial.

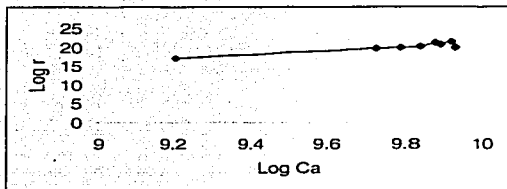


Figura A-8.10 Comportamiento cinético de DBSS para el experimento: ($\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 = 1.5$ mmol/L_{solución}, $\text{H}_2\text{O}_2 = 3$ mL/L_{solución} y DBSS = 36.5 mg/L_{solución}), por el método diferencial.

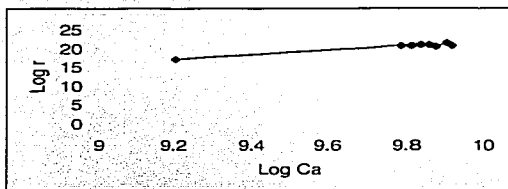


Figura A-8.11 Comportamiento cinético de DBSS para el experimento: ($\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 = 2.5$ mmol/L_{solución}, $\text{H}_2\text{O}_2 = 3$ mL/L_{solución} y DBSS = 36.5 mg/L_{solución}), por el método diferencial.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Adams C. D., Scanlan P. A. y Secrist N. D. 1994. **Oxidation and biodegradability enhancement of 1,4-dioxane using hydrogen peroxide and ozone.** *Environ. Sci. Technol.* **28**, 1812-1818.
- Adams C. D., Spitzer S. S. y Cowan R. M. 1996. **Biodegradation of nonionics surfactants and effects of oxidative pretreatment.** *J. Environ. Eng. ASCE*, **122**, 477-483.
- American Society Of Testing Materials. 1961. **ASTM Standards. Part 10**, Pp. 1045-8. Philadelphia, Pa., EEUUAA.
- Anónimo. 2000. **Redes internacionales** (Internet): <http://psaxp.psa.es>
- Anónimo 2001a. Gobierno español. **Energías Renovables**, Era solar, Mayo /Junio 2001. **Las cifras voltaicas del año 2000**, Ed. 103, Madrid, España.
- Anónimo 2001b Gobierno español. **Energías Renovables**, Era solar, Septiembre / Octubre 2001. **Las cifras de la energía solar térmica en España**, Ed. 104, Madrid, España.
- APHA. 1995. **Anionic Surfactants as MBAS**, 5540 C, American Public Health Association, "Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater", 19a Ed., 5-36 - 5-38. Washington, DC. EEUUA.
- ASTM. 1994. D 2330 **Standard Test Method for Methylene Blue Active Substances**, American Society for Testing and Materials, ASTM Committee on Standards, 122-128 Philadelphia PA, EEUUA.
- Barrow G. M., Herzog G. W. 1983. *Physikalische Chemie; Teil III: Thermodynamische und kinetische Behandlung chemischer Reaktionen.* F. Vieweg & Sohn. RFA. Braunschweig, Wiesbaden, 68-70.
- Bigda R. J. 1995. **Consider Fenton's chemistry for wastewater treatment.** *Chem. Eng. Prog.*, **91**, 62-66. [citado por Nesheiwat F. y Swanson A. 2000]
- Brambilla A. M., Calvosa L., Monteverdi A., Polesello S. y Rindone B. 1993. **Ozone oxidation of polyethoxylated alcohols.** *Water Res.*, **27**, 1313-1322.
- Braun A. M., Maurette, M.-T., Oliveros, E. 1991. **Photochemical Technology.** Wiley & Sons 73-81. Nueva York, Chichester. EEUUA e Inglaterra.
- Cermenati L., Pichat P., Guillard C. y Albini A. 1997. **Probing the TiO₂ photocatalytic mechanisms in water purification by use of quinoline, photo-Fenton. Generated OH[•] radicals and superoxide dismutase.** *J. Phys. Chem. B*, **101**, 2650-2658.
- Cotton F. A., Wilkinson, G. 1980 **Advanced Inorganic Chemistry.** Verlag Chemie. 461-488. Weinheim, RFA.
- Criterios Ecológicos de Calidad del Agua publicados en el Diario Oficial de la Federación el 13 de diciembre de 1989.
- De-la-Cabada-Islas F. 2000. **Construcción y arranque de un fotoreactor a escala de laboratorio.** Tesis profesional (Ingeniería Química). Facultad de Química, UNAM, México D.F. México.

- De-la-Cabada F., Durán-de-Bazúa M.C., Estrada-Gasca C., Geissler G. y Ríos-Enríquez M.A. 2000. **Estudio comparativo para las reacciones de oxidación con TiO_2 y el reactivo de Fenton en la degradación de dodecylbencensulfonato de sodio.** *Tecnol. Ciencia Ed.* **15**(1), 23-31.
- Durán-de-Bazúa C. 1994. **Tratamiento biológico de aguas residuales de la industria de proceso.** 5a. Ed. Pub. UNAM, Facultad de Química, PIQAYQA. México D.F. México.
- Enisov E. T., Metalitsa, D. I. 1968. *Russian Chemical Reviews*, **37**, 656-665.
- Espinosa-Aquino B. 2001. **Diseño, construcción y arranque de un sistema aerotérmico solar/gas para el tratamiento térmico de materiales biológicos [Mango (*Mangifera indica* L.)].** Tesis de Maestría en Ciencias Ambientales. Instituto de Ciencias. BUAP, Puebla, Puebla, México.
- Fenton H. J. H. 1894. **Oxidation of tartaric acid in the presence of iron.** *J. Chem. Soc.*, **65**, 899-910.
- Feuerstein W., Gilbert E., Eberle, S. H. 1981. *Vom Wasser*, **56**, 35-54.
- Frimer A. A. 1983. **Peroxides** Patai S., Wiley y Sons, Nueva York., EEUUA.
- Gessner G. H. 1993. **Diccionario de química y de productos químicos.** Ediciones Omega, Barcelona, España.
- Goldstein S., Czapski G. y Meyerstein D. 1993. **Free Radicals.** *Biol. Med.*, **15**, 435-445.
- Goswami D. Y., Trivedi D. M., Block S. S. 1995. **Photocatalytic disinfection of indoors.** *Solar Engineering-ASME-1995*, **1**, 421-427.
- Harber F. y Weiss J. J. 1934. **The catalytic decomposition of hydrogen peroxide by iron salts.** *Proc. Roy. Soc.(London)*, **A147**, 332-351.
- Heck L. 1988-1989. *Komplexreaktionen II, Vorlesung WS Universität des Saarlandes.* Saarland. RFA.
- Herrera-Melián J.A., Doña-Rodríguez J.M, Viera Suárez A., Tello Rendón E., Valdés-Campo C. y Pérez-Peña J. 1999. **Photocatalytic disinfection of urban waste water.** *Chemosphere* **41**(3), 323-327.
- Hidaka H. y Zhao J. 1992. **Photodegradation of surfactants. 8. Comparison of photocatalytic processes between anionic sodium dodecylbenzenesulfonate and cationic benzyldecyltrimethylammonium chloride on the TiO_2 surface.** *J. Phys. Chem.* **96**, 2226-2230.
- Hooper 1949 *J. Am. Pharm. Assoc. Sci. Ed.*, **38**: 428(1949-MERCK Index, edición 11)
- Legrini O., Oliveros E. y Braun A. M. 1993. **Photochemical processes for water treatment.** *Chem. Rev.*, **93**, 671-698.
- Levenspiel O. 1998. **Ingeniería de las reacciones químicas.** México, 2ª. ed., Ed. Reverté. 638. Madrid, España.

- Lin S. H., Lin C. M. y Leu H. G. 1999. **Operating characteristics and kinetic studies of surfactant wastewater treatment by Fenton oxidation.** *Wat. Res.*, **33**, 7, 1735-1741.
- Matyanov I. N. y Savinov E. N. 1997. **Mineralization of organic compounds in photochemical and photocatalytic systems comparative analysis for the example of methylbiologen photooxidation.** *Catalysis Today*, **39**, 197-205.
- Medley D. R. y Stover E. L. 1983. **Effects of ozone on the biodegradability of biorefractory pollutants.** *J. Water Pollut. Control Fed.*, **55**, 489-494.
- Nakis N., Ben-Davis D. y Scheinder-Rotel M. 1985a. **Ozonation of nonionic surfactants in aqueous solutions.** *Water Sci. Technol.*, **17**, 1069-1080.
- Nakis N., Ben-Davis D. y Scheinder-Rotel M. 1985b. **Nonionic surfactant interaction with ozone.** *Tenside Surfactant Det.*, **24**, 200-205.
- Nakis N., y Scheinder-Rotel M. 1980. **Ozone induced biodegradation of nonionic surfactant.** *Water Res.*, **14**, 1225-1232.
- Nesheiwat F. y Swanson A. 2000. **Clean contaminated sites using Fenton's reagent.** *Chem. Eng. Prog.*, 61-66.
- Ollis D. F. y Al-Ekabi, H. Editores. 1993. **Photocatalytic Purification and Treatment of Water and Air.** Elsevier Pub. Co. Amsterdam, Holanda.
- Pelizzeti E., Minero C., Maurino V., Sclafani A., Hidaka H. y Serpone N. 1989. **Photocatalytic degradation of nonylphenol ethoxylated surfactants.** *Environ. Sci. Technol.*, **23**, 1380-1385.
- Ríos-Enríquez M.A., De-la-Cabada F. y Durán-de-Bazúa, C. y Braun A., Bossmann A. y Oliveros E. 2001. **Estudio fotocatalítico comparativo del uso de titanía y reactivo de Fenton en fase homogénea y en fase heterogénea usando soportes naturales (zeolitas) en la degradación de compuestos aromáticos y/o clorados.** Informe de avance del proyecto UNAM-Universidad de Karlsruhe *FOTO-01-01*. Publicación PIQAyQA-FQ-UNAM. México D.F. México.
- Rosen M. J. y Goldsmith H. A. 1972. **Systematic Analysis of surface-active agents.** 2ª. ed. Wiley-Interscience, **12**, 554.
- Schiavello M. 1985. **Photoelectrochemistry, Photocatalysis, and Photoreactors.** D. Reidel Publishing Company. 218-236. Dordrecht, Holanda.
- Smith J. M. 1986. **Ingeniería de la cinética química.** Ed. CECSA. 774. México, D.F. México.
- Sontheimer H 1985. **Adsorptionsverfahren zur Wasserreinigung;** DVGW-Forschungsstelle am Engler-Bunte-Institut der Universität Karlsruhe. Karlsruhe, RFA.
- Sonntag C. v. Schuchmann H.-P. 1991. *Angew. Chem.*, **103**, 1255-79.
- Spacek W. y Bauer G. R. 1995. **Heterogeneous and homogeneous wastewater treatment. Comparison between photodegradation with TiO₂ and the photo-fenton reaction.** *Chemosphere*, **30**, 3, 477-484.

Summers D.B. 1975. **Manual de química**. Grupo Editorial Iberoamérica. Boston, Massachussets, EEUUA.

Suzuki J., Hukushima K. y Suzuki S. 1978. **Effect of ozone treatment upon biodegradability of water-soluble polymers**. Environ. Sci. Technol., **12**, 1180-1183.

Swisher R. D. 1987. **Surfactant Biodegradation**. Marcel Dekker, segunda edición. Nueva York, EEUUA.

Vargas-Hernández M.A. 1993. **Procesos catalíticos para la degradación de compuestos xenobióticos en aguas residuales**. Tesis profesional (Ingeniería Química). Facultad de Química, UNAM, México D.F. México.

Velasco-Rueda E.H. 1970. **Estudio sobre el diseño de reactores fotoquímicos**. Tesis profesional (Ingeniería Química). Facultad de Química, UNAM, México D.F. México.

NORMAS

- NOM-001-ECOL-1996 Que establece los límites máximos permisibles de contaminantes en las descargas de aguas residuales en aguas y bienes nacionales.
- NOM-008-SCFI-1993 Sistema general de unidades de medida, publicada en el Diario Oficial de la Federación el 14 de octubre de 1993.
- NOM-AA-008-SCFI-2001 Análisis de aguas - Determinación de sustancias activas al azul de metileno (SAAM) en aguas naturales, potables, residuales y residuales tratadas.
- NMX-AA-003-1980 Aguas residuales - Muestreo. Declaratoria de vigencia publicada en el Diario Oficial de la Federación el 25 de marzo de 1980.
- NMX-AA-014-1980 Cuerpos receptores - Muestreo. Declaratoria de vigencia publicada en el Diario Oficial de la Federación el 5 de septiembre de 1980.
- NMX-AA-089/1-1986 Protección al ambiente - Calidad del agua - Vocabulario - Parte 1. Declaratoria de vigencia publicada en el Diario Oficial de la Federación el 15 de julio de 1986.

- NMX-AA-115-SCFI-2001 **Análisis de agua - Criterios generales para el control de la calidad de resultados analíticos. Declaratoria de vigencia publicada en el Diario Oficial de la Federación el 17 de abril de 2001.**
- NMX-AA-116-SCFI-2001 **Análisis de agua - Guía de solicitud para la presentación de métodos alternos. Declaratoria de vigencia publicada en el Diario Oficial de la Federación el 17 de abril de 2001.**
- NMX-AA-039-SCFI-2001 **Análisis de aguas - determinación de sustancias activas al azul de metileno (SAAM). en aguas naturales, potables, residuales y residuales tratadas. Declaratoria de vigencia publicada en el Diario Oficial de la Federación el 17 de abril de 2001.**