

01177

UNAM
POSGRADO



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA
DE MÉXICO

PROGRAMA DE MAESTRÍA Y DOCTORADO EN INGENIERÍA
(INGENIERÍA AMBIENTAL)

ESTUDIO DE LA DEGRADACIÓN DE p-CLOROFENOL
EN AGUA CON REACTIVO DE FENTON EMPLEANDO
UN SISTEMA DE FOTOCATALÍTICO

T E S I S

PARA OPTAR POR EL GRADO DE
MAESTRO EN INGENIERÍA

P R E S E N T A

I. Q. VÍCTOR MANUEL MENÉNDEZ FLORES

TUTOR: DRA. EN ING. MA. DEL CARMEN DURAN
DOMINGUEZ DE BAZUA



MÉXICO, D.F.

2004



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



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.

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

PROGRAMA DE MAESTRÍA Y DOCTORADO EN INGENIERÍA
(INGENIERÍA AMBIENTAL)

**ESTUDIO DE LA DEGRADACIÓN DE p-CLOROFENOL EN
AGUA CON REACTIVO DE FENTON EMPLEANDO UN
SISTEMA FOTOCATALÍTICO**



VÍCTOR MANUEL MENÉNDEZ FLORES

CIUDAD UNIVERSITARIA, MÉXICO D.F. Febrero 2004



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO
PROGRAMA DE MAESTRÍA Y DOCTORADO EN
INGENIERÍA

Oficio: S/N
Ref.: APROBACIÓN DE LA TESIS DE GRADO
Asunto: Programa de Maestría y Doctorado en Ingeniería

DR. WILFRIDO RIVERA GÓMEZ FRANCO
Coordinador del Programa de Maestría y Doctorado en Ingeniería
UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO
P R E S E N T E

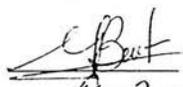
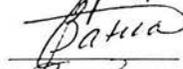
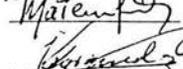
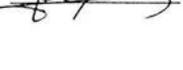
Estimado Dr. Rivera:

Por este conducto nos es grato informarle que, habiendo revisado el ejemplar de la tesis que, para obtener el grado de MAESTRO EN INGENIERÍA en el campo del conocimiento de Ingeniería Ambiental (Agua) presenta el Ing. Quím. VÍCTOR MANUEL MENÉNDEZ FLORES, cuyo título es

ESTUDIO DE LA DEGRADACIÓN DE p-CLOROFENOL EN AGUA CON REACTIVO DE FENTON EMPLEANDO UN SISTEMA FOTOCATALÍTICO

consideramos que cumple con todos los requisitos académicos pertinentes, por lo que damos nuestro voto aprobatorio para que proceda con los trámites académico-administrativos para realizar su examen de grado. Quedamos enterados de que formaremos parte del jurado en la fecha y hora en que se nos cite posteriormente.

Atentamente,
"POR MI RAZA HABLARÁ EL ESPÍRITU"
Ciudad Universitaria, D.F. Marzo 24, 2004.

	FIRMA	FECHA
Presidente: DR. GERMÁN BUITRÓN MÉNDEZ		<u>24/03/04</u>
Primer Vocal: DRA. MARÍA DEL CARMEN DURÁN DOMÍNGUEZ DE BAZÚA		<u>24/Mar/04</u>
Secretario: ROSA MARÍA RAMÍREZ ZAMORA		<u>24/03/04</u>
Primer Suplente: M. en C. MARÍA TERESA LEAL ASCENCIO		<u>26/03/04</u>
Segundo Suplente: DRA. GEORGINA FERNÁNDEZ VILLAGÓMEZ		<u>26/03/04</u>

c.c.p. SACC
c.c.p. Interesado(a)
c.c.p. Tutor(a) principal, comité tutorial

Índice

Índice de figuras	iv
Índice de tablas	v
NOMENCLATURA	vi
RESUMEN	vii
ABSTRACT	viii

CAPÍTULO I 1

PROBLEMÁTICA	1
I.1 Introducción	1
I.2 Justificación	2
I.3 Obtención del p-clorofenol en la industria	2
I.4 Aplicaciones del clorofenol y su destino en el ambiente	2
I.5 Objetivo	3
I.6 Metas	3

CAPÍTULO II 4

FUNDAMENTOS	4
II.1 El método fotocatalítico	4
II.2 Ventajas del método fotocatalítico	5
II.3 Desventajas de los métodos Fenton y fotocatalítico	7
II.4 Oxidación química	7
II.5 Química de Fenton	8
II.6 Alcances del proceso de foto-Fenton	10
II.7 Degradación del p-clorofenol	11

CAPÍTULO III 13

METODOLOGÍA	13
III.1 Materiales y reactivos	14
III.1.1 p-clorofenol	14

III.1.2 Sulfato férrico, $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$	15
III.1.3 Peróxido de hidrógeno, H_2O_2	15
III.2 Procedimiento de fotodegradación.....	15
III.3 Seguimiento de la degradación de p-clorofenol	16
III.3.1 Cromatografía de líquidos de alta resolución	16
III.3.2 Lecturas directas (UV).....	17
III.3.3 Análisis de carbono orgánico total.....	18
III.4 Metodología para determinar la cinética de descomposición del p-clorofenol	18
III.5 Sistema utilizado y descripción	18
III.6 Experimentos preliminares	20
III.7 Desarrollo experimental	21
III.8 Análisis estadístico.....	21
III.8.1 Modelo cuadrático: Matriz de Doehlert.....	22

CAPÍTULO IV..... 28

RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	28
IV.1 Pruebas preliminares para la selección del sistema oxidante.....	28
IV.2 Pruebas preliminares para la determinación del intervalo de las relaciones másicas $\text{Fe}^{+3}/\text{H}_2\text{O}_2$ a utilizar en el diseño experimental.....	29
IV.3 Determinación de las condiciones óptimas de degradación mediante el sistema $\text{Fe}^{+3} / \text{H}_2\text{O}_2/ \text{UV}$	32
IV.4 Mineralización del p-clorofenol medida como remoción de carbono orgánico total	37
IV.5 Verificación del cumplimiento de la norma europea de Fe^{+3}	41
IV.6 Efecto del valor de pH.....	42

CAPÍTULO V..... 43

CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES	43
V.1 Conclusiones	43
V.2 Recomendaciones	43

BIBLIOGRAFÍA

<u>ANEXO 1</u>	47
Toxicidad del clorofenol	47
<u>ANEXO 2</u>	48
Espectro electromagnético.....	48
<u>ANEXO 3</u>	49
Degradación ejemplificada con fotografías	49
<u>ANEXO 4</u>	50
Seguimiento de la degradación con CLAR.....	50
<u>ANEXO 5</u>	56
Espectros de masas y curvas de calibración	56
<u>ANEXO 6</u>	59
La metodología de superficie de respuesta (MSR o RSM, por sus siglas en inglés)	59

Índice de figuras

Figura 2.1 Descloración vía radicales libres (Monaster et al., 2001).....	12
Figura 3.1. Etapas de la metodología experimental para determinar las dosis óptimas.....	13
Figura 3.2. Sistema experimental.....	19
Figura 3.3 Representación gráfica para el plan experimental para una matriz de Doehlert de dos variables.....	23
Figura 4.1 Comparación de diferentes sistemas oxidantes para la degradación del p-clorofenol (500 mg/L) en agua con un pH de 3.....	28
Figura 4.2 Comparación de espectros UV de soluciones de p-clorofenol tratadas con diferentes relaciones de Fe^{3+} y H_2O_2 (concentración inicial de 500 mg/L y pH de 3).....	30
Figura 4.3 Curvas comparativas de la degradación fotocatalítica de p-clorofenol (500mg/L) con diferentes concentraciones de reactivo de Fenton.....	34
Figura 4.4 Líneas de contorno de las concentraciones óptimas con 7 mg Fe^{3+} /L y 7.5 mL H_2O_2 /L.....	36
Figura 4.5 Gráfica 1 de superficie de respuesta con 7 mg Fe^{3+} /L y 7.5 mL H_2O_2 /L.....	36
Figura 4.6 Gráfica 2 de superficie de respuesta con 7 mg Fe^{3+} /L y 7.5 mL H_2O_2 /L.....	36
Figura 4.7 Gráfica 3 de superficie de respuesta con 7 mg Fe^{3+} /L y 7.5 mL H_2O_2 /L.....	36
Figura 4.9 Seguimiento del % de COT residual a lo largo del tiempo (valor inicial = 281mg C/L, con las concentraciones de reactivo de Fenton de 7 mg Fe^{3+} /L y 7.5 mL/L H_2O_2 (2.25 g H_2O_2 /L) (condiciones óptimas encontradas con la matriz de Doehlert).....	38
Figura 4.10 Compuestos intermediarios en la degradación de p-clorofenol (Xiaojing, et al., 1999).....	39
Figura 4.11 Mineralización de p-clorofenol.....	39
Figura 4.12 Efecto de la concentración de agua oxigenada en la degradación de p-clorofenol medido como carbón orgánico total con 2 mg Fe^{3+} /L.....	40
Figura 4.13 Degradación de p-clorofenol con 2 mg Fe^{3+} /L y 11 mL H_2O_2 /L (3.33 g/L).....	41
Figura A-2.1 Espectro electromagnético de la lámpara con intensidad relativa en u.a. con 300 W/m ²	48
Figura A-4.1 Estándar de p-clorofenol.....	50
Figura A-4.2 Cromatograma Experimento 5, concentraciones 10.5 [mg/L] Fe^{3+} y 0.8 [mL/L] H_2O_2 (5 min).....	50
Figura A-4.3 Cromatograma Experimento 5, concentraciones 10.5 [mg/L] Fe^{3+} y 0.8 [mL/L] H_2O_2 (10 min).....	51
Figura A-4.4 Cromatograma Experimento 5, concentraciones 10.5 [mg/L] Fe^{3+} y 0.8 [mL/L] H_2O_2 (15 min).....	51
Figura A-4.5 Cromatograma Experimento 5, concentraciones 10.5 [mg/L] Fe^{3+} y 0.8 [mL/L] H_2O_2 (20 min).....	52
Figura A-4.6 Cromatograma Experimento 5, concentraciones 10.5 [mg/L] Fe^{3+} y 0.8 [mL/L] H_2O_2 (25 min).....	52
Figura A-4.7 Cromatograma Experimento 5, concentraciones 10.5 [mg/L] Fe^{3+} y 0.8 [mL/L] H_2O_2 (30 min).....	53
Figura A-4.8 Cromatograma Experimento 5, concentraciones 10.5 [mg/L] Fe^{3+} y 0.8 [mL/L] H_2O_2 (35 min).....	53

Figura A-4.9 Cromatograma Experimento 5, concentraciones 10.5 [mg/L] Fe^{3+} y 0.8 [mL/L] H_2O_2 (40 min).....	54
Figura A-4.10 Cromatograma Experimento 5, concentraciones 10.5 [mg/L] Fe^{3+} y 0.8 [mL/L] H_2O_2 (45 min).....	54
Figura A-4.11 Cromatograma Experimento 5, concentraciones 10.5 [mg/L] Fe^{3+} y 0.8 [mL/L] H_2O_2 (50 min).....	55
Figura A-5.1 Espectro de masas de la solución tratada con las concentraciones 7 [mg/L] Fe^{3+} y 7.5 [mg/L] H_2O_2	56
Figura A-5.2 Espectro de masas de isopropanol con concentraciones de 7 [mg/L] Fe^{3+} y 7.5 [mg/L] H_2O_2	57
Figura A-5.3 Curva de calibración del cromatógrafo de líquidos para el p-clorofenol.....	57
Figura A-5.4 Curva de calibración del espectrofotómetro en el intervalo de UV 254 nm... 58	58
Figura A-5.5 Curva de calibración de carbono orgánico total	58

Índice de tablas

Tabla 2.1 Energía de oxidación de oxidantes más comunes (Nesheiwat y Swanson, 2000)	9
Tabla 3.1 Datos físico-químicos básicos del p-clorofenol.....	14
Tabla 3.2 Puntos de una matriz de Doehlert en su forma normalizada	23
Tabla 3.3 Matriz del modelo (X) para una matriz Doehlert de dos variables	24
Tabla 3.4 Matriz de dispersión ($(X^T \cdot X)^{-1}$) para una matriz Doehlert de dos variables	25
Tabla 4.1 Concentraciones de Fe^{3+} y H_2O_2 empleadas en los experimentos	33
Tabla 4.2 Puntos de la matriz Doehlert con resultados	35
Tabla 4.3. Vector B de coeficientes (Vector columna)	35
Tabla A-1.1 Toxicidad del clorofenol (Merck, 1989)	47

NOMENCLATURA

B	Vector de coeficientes (vector columna)	
b_i	Coeficientes de la ecuación	
b_j	Coeficientes de la ecuación	
C_A	Concentración molar de la especie A en cualquier tiempo	[mol]
CE	Comunidad Europea	
c^{ij}	Términos que no pertenecen a la diagonal de la matriz de dispersión;	
c^i	Valores de la diagonal de la matriz de dispersión	
CLAR	Cromatografía de líquidos de alta resolución	
$cov(b_i, b_j) =$	Covarianza de los coeficientes b_i y b_j	
DL ₅₀	Dosis letal media	
DQO	Demanda química de oxígeno (COD, por sus siglas en inglés, chemical oxygen demand)	[mg/L]
K	Constante cinética de la velocidad de reacción (primer orden)	[min ⁻¹]
K ₁	Constante cinética de reacción (segundo orden)	[M ⁻¹ s ⁻¹]
K_1	Constante cinética de reacción (segundo orden)	[M ⁻¹ s ⁻¹]
K ₂	Constante cinética de reacción (segundo orden)	[M ⁻¹ s ⁻¹]
k_2	Constante cinética de reacción (segundo orden)	[M ⁻¹ s ⁻¹]
M	Número de ensayos	
P	Número de coeficientes del modelo	
POA	Procesos de oxidación avanzada	
UV	Radiación ultra violeta	
var(B)	Varianza del vector B	
X	Matriz del modelo	
X ^T	Matriz del modelo transpuesta	
(X ^T X) ⁻¹	Matriz de dispersión	
x_0	Vector del modelo en el punto experimental	
Y	Vector de las respuestas	
$y_{i,0}$	Valor de la respuesta para el ensayo i en el punto central	
\bar{y}_0	Promedio de los n valores de la respuestas en el punto central	
$\hat{y}_0 =$	Respuesta en el punto experimental Q	
Letras griegas		
ε	Coefficiente de extinción molar	[M ⁻¹ cm ⁻¹]
λ	Longitud de onda	[Nm]
σ^2	Varianza del error experimental	
σ_{b_i}	Desviación estándar del coeficiente b_i y	
σ	Desviación estándar del error experimental	

RESUMEN

Se estudió la degradación fotocatalítica empleando el reactivo de Fenton ($\text{Fe(III)/H}_2\text{O}_2$, $\text{Fe(II)/H}_2\text{O}_2$) de un compuesto modelo, el paraclorofenol, en agua destilada ultrapurificada (concentración inicial de 500 mg/L). La estrategia de trabajo se basó en las siguientes condiciones de operación: Experimentos de irradiación con una lámpara de aditivos metálicos de 400W, variando la concentración de los reactivos, $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ y H_2O_2 . Se seleccionó el uso de sulfato férrico, después de realizar experimentos preliminares con irradiación UV solamente, con irradiación más agua oxigenada, $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$, con irradiación más agua oxigenada más sulfato ferroso, $\text{Fe(II)/H}_2\text{O}_2/\text{UV}$, con irradiación más agua oxigenada más sulfato férrico, $\text{Fe(III)/H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ y con irradiación y sulfato férrico, Fe(III)/UV . La eficiencia de remoción de p-clorofenol usando cromatografía de líquidos de alta resolución, CLAR, dio como resultado de este experimento preliminar el siguiente orden: $(\text{Fe(III)/H}_2\text{O}_2/\text{UV}) > (\text{Fe(II)/H}_2\text{O}_2/\text{UV}) > (\text{Fe(III)/UV}) > (\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}) > (\text{UV})$. Se determinaron las mejores concentraciones de reactivo de Fenton, variando las concentraciones de agua oxigenada [al 30%] entre 0 y 9.5 mL/L (0 a 2.85 g/L) y de hierro férrico entre 0 y 14 mg/L, para alcanzar la máxima degradación de 500 mg p-clorofenol/L. Éstas fueron, para el agua oxigenada, 7.5 mL/L (2.25 g/L) y para el Fe^{3+} , 7 mg/L, con un lapso de tiempo de reacción entre 0 y 45 minutos, donde el tiempo de transformación del p-clorofenol es de 6 minutos. Para lograr la máxima eficiencia en la degradación de los 500 mg p-clorofenol/L en solución fue necesario que transcurrieran sólo 6 min. Sin embargo, el tiempo necesario para que todos los metabolitos (intermediarios aromáticos) se degradaran fue de 45 min. El modelo a escala de banco probado en el PIQAYQA mostró un funcionamiento adecuado al haber alcanzado su propósito, que puede orientar al desarrollo de un sistema de fácil instalación que pueda ser introducido como pretratamiento en lugares donde la relación "Agua tratada / Costo de la energía y reactivos" lo justifique.

ABSTRACT

The widespread contamination of environment with organic compounds, is already a worrisome reality. Among those compound, the chlorinated hydrocarbons ones clearly stand out. The chlorophenols are widely used in many industrial processes, as synthesis or as raw materials in the manufacturing of pesticides, insecticides, wood preservatives, and so on. They are also formed as by products in the bleaching of pulp with chlorine and the chlorination of drinking water. Because of the great diversity of their origins, they have a great ubiquity and can be found not only in industrial waste waters but also in soils and surface and groundwaters. The photocatalytic degradation of parachlorophenol (0 to 500 mg/L) in distilled ultrapurified water was studied. Research was based in the following operating conditions: Irradiation with a 400W metal additives lamp during 45 min, varying the reagents concentration, $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ (0 to 14 mg/L), and H_2O_2 (0 to 9.5 mL/L) (0 to 2.85 g/L). Fenton photocatalytic reaction showed good p-chlorophenol removal efficiencies (up to 98.6 percent), according to the results obtained using high performance liquid chromatography (HPLC), UV spectrophotometry, and total organic carbon (TOC).

CAPÍTULO I

PROBLEMÁTICA

El problema de la contaminación del agua en México ha obligado a la búsqueda de alternativas de solución económicamente viables (Durán-de-Bazúa, 1994). El tratamiento por medio de la 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 (HO^{\bullet}) en solución a bajas temperaturas, referidos como procesos o tecnologías avanzadas de oxidación, han atraído considerable atención para ser empleados en la transformación de compuestos orgánicos tóxicos en aguas residuales. Ejemplos clásicos de formación de radicales libres hidroxilo en medio homogéneo es la llamada reacción de Fenton (1894) y, en medio heterogéneo, es la fotocatalisis sobre TiO_2 . 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.

I.1 Introducción

Como lo hizo notar Swisher (1987), un gran número de compuestos, tienen una biodegradabilidad relativamente baja. Por ello, se tiene la necesidad de desarrollar tratamientos químicos y, en este caso, fotocatalíticos, que permitan descomponer estos compuestos tóxicos y poco biodegradables (Swisher, 1987). En décadas pasadas, la ozonación y otros de los llamados procesos avanzados de oxidación, han sido propuestos e investigados como tratamientos para estos compuestos persistentes en aguas residuales, debido a que los trenes de tratamiento convencionales no son eficientes para compuestos poco biodegradables (Brambilla *et al.*, 1993; Adams *et al.*, 1994, 1996). Otras investigaciones han encontrado que la biodegradabilidad de estos compuestos persistentes se puede incrementar considerablemente por ozonación o por tratamientos fotocatalíticos (Lin *et al.*, 1999).

I.2 Justificación

La remoción de los compuestos xenobióticos (dioxinas, bifenilos policlorados, plaguicidas, etc.) en agua, es una tarea de gran importancia, para lo cual se han realizado muchas investigaciones (Krueger y Seiber, 1984; Norwood, 1990; Somich *et al.*, 1990; Bouker *et al.*, 1991; Peñuela y Barceló, 1998), pero ninguna ha sido lo suficientemente extensa como para proponerse como opción viable. El empleo de sistemas biológicos ha dejado ver que son métodos altamente específicos y que, en ocasiones, presentan bajas velocidades de degradación, metabolismos incompletos, acumulación de contaminantes en biopelículas, entre otros inconvenientes (Huston y Pignatello, 1999).

I.3 Obtención del p-clorofenol en la industria

La mayoría de los clorofenoles comercialmente relevantes se obtienen por cloración directa del fenol utilizando cloro gaseoso. En el producto técnico hay impurezas de otros isómeros del clorofenol u otros clorofenoles. Los clorofenoles más pesados están principalmente contaminados con policlorofenoxifenoles, clorodibenzoparadioxinas y clorodibenzofuranos. Se producen emisiones y efluentes por su fabricación, almacenamiento, transporte y aplicación.

I.4 Aplicaciones del clorofenol y su destino en el ambiente

Los clorofenoles se han utilizado para preservar madera, pinturas, fibras vegetales, cuero y como desinfectantes. Encuentran, además, aplicación como herbicidas, fungicidas e insecticidas y agentes intermediarios en la fabricación de productos farmacéuticos. El p-clorofenol se usa en la manufactura de otros clorofenoles más complejos así como en la de resinas fenólicas para extraer sulfuros y compuestos de nitrógeno del carbono. La diversidad de los usos de este compuesto en la industria y a su baja biodegradabilidad, son las razones por lo que se escogió este contaminante como compuesto modelo en este tema de estudio.

I.5 Objetivo

El objetivo general de esta investigación es:

Evaluar el efecto simultáneo de las concentraciones del reactivo de Fenton, (agua oxigenada y una sal de hierro), parámetros importantes en la degradación de p-clorofenol disuelto en agua, empleando un reactor fotocatalítico a escala de laboratorio.

I.6 Metas

Las metas que permitirán alcanzar el objetivo propuesto son:

Determinar las concentraciones de los reactivos, agua oxigenada y sal de hierro, a condiciones de operación constantes en un reactor continuo que permitan descomponer la mayor cantidad de p-clorofenol disuelto en agua y, deseablemente, mineralizarlo o transformarlo a CO_2 , a pH igual a 3.

Comprobar con diferentes técnicas analíticas la degradación de p-clorofenol.

CAPÍTULO II

FUNDAMENTOS

Los procesos de oxidación avanzada se han empleado exitosamente en la degradación de compuestos orgánicos presentes en aguas contaminadas (Esplugas *et al.*, 2002).

En los procesos de oxidación avanzada, POA, se generan radicales hidroxilo (OH^{\bullet}) en solución y estos son los responsables de la oxidación y mineralización de los compuestos orgánicos persistentes obteniendo como productos bióxido de carbono y agua.

La fotocatalisis es una tecnología atractiva de remediación ambiental y ha incrementado su importancia para la degradación de contaminantes orgánicos no biodegradables (Legrini *et al.*, 1993).

II.1 El método fotocatalítico

La fotocatalisis es un proceso que se basa en la absorción directa o indirecta de energía radiante (visible o UV) por un fotocatalizador, en este caso Fe^{3+} (normalmente es un semiconductor de banda ancha). La excitación del conductor puede tener lugar de dos formas:

- 1).- Por la excitación directa del semiconductor, de manera que es éste el que absorbe los fotones usados en el proceso.
- 2).- Por excitación inicial de moléculas absorbidas en la superficie del catalizador, las que a su vez son capaces de inyectar cargas (electrones) en el semiconductor.

Hay una serie de procesos químicos que ocurren en una partícula de semiconductor cuando ésta es excitada con luz suficientemente energética. Esta irradiación con luz de longitudes de onda inferiores a 385 nm, crea pares electrón-hueco (produce electrones e^- en la banda de conducción y huecos positivos h^+ en la banda de valencia del semiconductor), cuya vida media está en el intervalo de nanosegundos; en ese lapso deben migrar a la superficie y reaccionar con especies adsorbidas. Los

pares electrón-hueco que no alcanzan a separarse y a reaccionar con especies en la superficie se recombinan y la energía se disipa. Esta recombinación puede tener lugar, tanto en la superficie como en el seno de la partícula. Los huecos en la banda de valencia del semiconductor pueden reaccionar con iones hidroxilos enlazados en la superficie o con moléculas de agua, produciendo radicales hidroxilo en ambos casos. Los huecos pueden reaccionar, también directamente, con las moléculas de contaminantes absorbidos produciendo cationes (radicales) con los que inician reacciones subsiguientes de degradación.

Existen diversos materiales con propiedades idóneas para actuar como catalizadores y llevar a cabo reacciones fotosensibilizadas, como por ejemplo TiO_2 , ZnO , CdS , óxidos de hierro, WO_3 , ZnS , etc. Estos materiales son económicamente asequibles e incluso muchos de ellos participan en procesos químicos en la naturaleza. Además, la mayoría de estos materiales pueden excitarse con luz de no muy alta energía, absorbiendo parte de la radiación del espectro solar que incide sobre la superficie terrestre ($\lambda > 310 \text{ nm}$), lo cual incrementa el interés para un posible aprovechamiento de la luz solar. Los fotocatalizadores más investigados hasta el momento son los óxidos metálicos semiconductores de banda ancha.

La combinación de H_2O_2 y Fe(III) con la radiación UV es el proceso conocido como foto-Fenton, donde, además, las sales de hierro y los rayos UV funcionan como fotocatalizadores y el H_2O_2 como agente oxidante.

II.2 Ventajas del método fotocatalítico

Existen diversas ventajas del método fotocatalítico UV/ H_2O_2 /Fe(III):

- Una de las principales ventajas de la fotocatalisis es su escasa o nula selectividad, que permite que se puedan tratar así los contaminantes no biodegradables que puedan estar presentes en una mezcla compleja de compuestos orgánicos en aguas residuales. Si bien el proceso puede usarse para tratar aguas que contienen un único contaminante, sus ventajas comparativas aumentan cuando es necesario tratar este tipo de mezclas complejas.

- Este proceso representa un método más eficiente, por producir más radicales hidroxilo, en comparación con sistemas como $\text{Fe(II)}/\text{H}_2\text{O}_2$ o $\text{UV}/\text{H}_2\text{O}_2$ (Bauer y Fallmann, 1997).
- La fotocatalisis puede emplearse para tratar mezclas complejas de contaminantes.
- La degradación fotoinducida se considera una opción viable, si se utiliza la luz solar como fuente primaria de energía y le otorga un importante y significativo valor medio-ambiental constituyendo un claro ejemplo de tecnología sostenible y así foto-generar radicales hidroxilo con el Fe(III) por ser una especie fotosensible de hierro, para formar complejos acuosos. Con la excitación luminosa de la especie predominante, $[\text{Fe}(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_5]^{2+}$ (Catastini *et al.*, 2002), se reduce la cantidad de peróxido de hidrógeno y, con esto, se disminuyen los costos y se hace más factible la implementación de estos procesos de degradación avanzada en la industria.
- Este proceso de transferencia de electrones entre los complejos del catalizador Fe(III) , el H_2O_2 y el sustrato orgánico ha sido usado de forma eficiente en el estudio de degradación de compuestos orgánicos poco biodegradables en solución acuosa. En la mayoría de los casos se ha degradado completamente el contaminante observándose así una mineralización completa de la disolución (Esplugas *et al.*, 2002).
- El Fe es abundante y no tóxico, el peróxido de hidrógeno es fácil de manejar con los cuidados requeridos y es un sistema pseudohomogéneo.
- El diseño de reactores para la aplicación tecnológica es bastante sencillo (Bigda, 1995).
- Los tratamientos biológicos son en general más económicos, pero si los contaminantes no son biodegradables, o se degradan lentamente, los procesos fotocatalíticos pueden constituir una alternativa para eliminarlos. Este tratamiento fotocatalítico puede constituirse en un pulimento del agua residual tratada biológicamente para eliminar las cantidades relativamente menores de contaminantes recalcitrantes e incluso de compuestos clorados formados por la adición de cloro proveniente de los tratamientos de desinfección.

II.3 Desventajas de los métodos Fenton y fotocatalítico

- Elevados costos de energía eléctrica empleada en lámparas.
- Los procesos tipo Fenton presentan la desventaja del tratamiento posterior para eliminar el hierro utilizado durante estos procesos. Esta desventaja puede ser evitada si los iones del hierro se encuentran inmovilizados sobre algún soporte, como zeolitas (Pulgarin *et al.*; 1995; Fajerweg y Debellefontaine, 1996; Ríos-Enríquez, 2004) o sobre alguna membrana, como por ejemplo, la Nafion (Centi *et al.*, 2000; Sabih y Kiwi, 2001).
- La utilización de la sal de Fe (II) como reactivo de Fenton produce lodos inorgánicos que pueden causar problemas cuando se dispongan como desecho (Esplugas *et al.*, 2002).
- Otra desventaja es el costo relativamente alto del peróxido de hidrógeno.

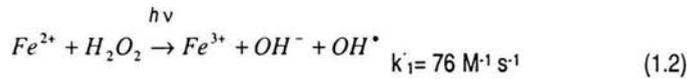
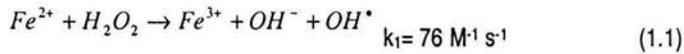
Una vez analizadas las ventajas y desventajas y determinado el mejor proceso a nivel de laboratorio, es importante realizar una evaluación de prefactibilidad considerando los costos asociados a la salud por la presencia de compuestos xenobioticos en las aguas vertidas a cuerpos receptores, ya que este rubro es generalmente el más costoso, para definir la pertinencia del sistema de tratamiento propuesto.

II.4 Oxidación química

La eficiencia 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 en otras sustancias más biodegradables o inocuas. El radical (OH^*) 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 industrial.

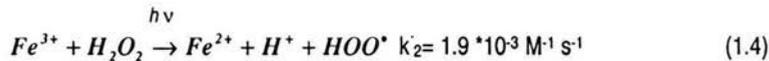
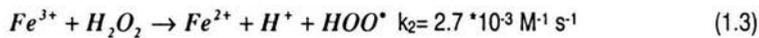
II.5 Química de Fenton

La reacción de Fenton involucra dos componentes que se adicionan al medio contaminado, catalizador y oxidante. El catalizador de hierro puede ser sulfato de Fe^{3+} o Fe^{2+} . El agente oxidante utilizado es peróxido de hidrógeno. 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:

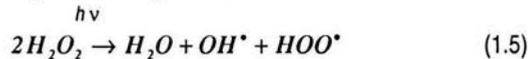


Las constantes k_1 , k'_1 , k_2 y k'_2 tienen unidades de $M^{-1} s^{-1}$ por ser cinéticas de segundo orden (Safarzadeh-Amiri *et al.*, 1996).

Es posible reciclar el hierro llevando un control de pH, separando el floculo de hierro y reacidificando el sedimento o se puede reciclar con luz UV.



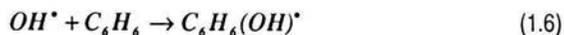
La reacción global corresponde a la siguiente ecuación:



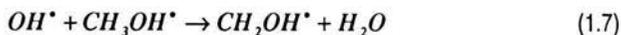
La velocidad de reacción se encuentra limitada por la velocidad de formación de los radicales hidroxilo, la cual está directamente relacionada a la concentración del catalizador de hierro y, aunque en menor grado, al tipo de agua que está siendo tratada (Chamarro *et al.*, 2001).

Existen diversos mecanismos posibles para la generación de radicales; sin embargo, solamente hay dos mecanismos que resultan efectivos en la descomposición de los compuestos orgánicos.

El primero de ellos, corresponde a la reacción del radical hidroxilo con un componente insaturado para formar un radical libre:



El segundo mecanismo considera la sustracción del hidrógeno, formándose agua y un radical orgánico libre:



Los radicales hidroxilo(OH^{\bullet}) e hidropéroxilo (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 reactivos, en segundo lugar de reactividad después del ión fluoruro (Tabla 2.1).

Tabla 2.1 Energía de oxidación de oxidantes más comunes (Nesheiwat y Swanson, 2000)

Especie reactiva	Energía de oxidación relativa ($Cl_2 = 1.0$)
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 intermediarios como: ácidos carboxílicos y di-carboxílicos y, si la oxidación es completa, se forma CO_2 y agua (Nesheiwat y Swanson, 2000). De esta manera, los compuestos tóxicos y no biodegradables pueden oxidarse de tal forma que sean menos tóxicos y más fácilmente biodegradables.

II.6 Alcances del proceso de foto-Fenton

Las tecnologías de oxidación avanzada son especialmente útiles como pretratamiento, antes de un tratamiento biológico para contaminantes resistentes a la biodegradación o como postratamiento para efectuar un pulido de las aguas antes de la descarga a los cuerpos receptores (Scott y Ollis, 1995).

¿Cuál es la explicación de la eficiencia de estas técnicas? Los procesos involucrados poseen una mayor factibilidad termodinámica y una velocidad de oxidación especialmente alta por la participación de radicales, principalmente el radical hidroxilo (OH^\bullet). Esta especie posee propiedades adecuadas para atacar virtualmente a todos los compuestos orgánicos y reaccionar de 10^6 a 10^{12} veces más rápido que oxidantes alternativos como el O_3 (The AOT Handbook, 1996).

El proceso de foto-Fenton ha resultado efectivo para degradar compuestos alifáticos y aromáticos clorados como bifenilos policlorados, nitroaromáticos, colorantes azo, clorobencenos, fenoles, fenoles clorados, octacloro-p-dioxinas y formaldehídos. Son muy pocos los compuestos que no pueden ser atacados por este reactivo, entre ellos la acetona, el ácido acético, el ácido oxálico y las parafinas (Bigda, 1995). Es un buen oxidante de herbicidas y otros contaminantes de suelos tales como hexadecano o dieldrin. Puede descomponer solventes para limpieza en seco y decolorar aguas residuales con distintos tipos de colorantes y otros residuos industriales, reduciendo su DQO (Lin y Lo, 1997). También se ha aplicado exitosamente el reactivo de Fenton en la reducción de DQO de aguas municipales y subterráneas y en el tratamiento de lixiviados. Es útil como pretratamiento de compuestos no biodegradables (Safarzadeh-Amiri *et al.*, 1996).

II.7 Degradación del p-clorofenol

El p-clorofenol libre o disuelto en agua se fotomineraliza al cabo de días cuando queda expuesto a la luz solar. No hay tal degradación cuando el p-clorofenol ha alcanzado horizontes más bajos del nivel del suelo o cuando ha llegado al agua subterránea. Su degradación en el agua depende siempre del pH y de la temperatura. Está sujeto a grandes fluctuaciones (ejemplo: el tiempo de vida media con valores de pH de 5.1 es de 328 h; con pH de 6 es igual a 3120 h, a 30 grados centígrados en ambos casos). Si bien los clorofenoles pueden ser degradados por microorganismos bajo ciertas condiciones, la sustancia puede clasificarse como escasamente biodegradable. El paso inicial de la desaparición del paraclorofenol con el sistema fotocatalítico, es a partir de la formación de radicales hidroxilos foto-generados por la excitación del complejo $[\text{Fe}(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_5]^{2+}$, que resulta ser el más fotoactivo, ya que proviene del hierro III (Catastini *et al.*, 2002). En el transcurso de la degradación se forma quinona y el proceso puede involucrar una mineralización completa.

Chamarro *et al.* (2001) estudiaron diferentes relaciones molares de $\text{H}_2\text{O}_2/4\text{-clorofenol}$ y $\text{Fe}/4\text{-clorofenol}$, pudiendo concluir que la magnitud de la oxidación está determinada por la cantidad de Fe. Asimismo, establecieron una relación molar óptima $\text{Fe}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{pH}$ de $5 \cdot 10^{-3} / 1 \cdot 10^{-2} / 2.65$ para su sistema específico. Encontraron que el agregar alcohol terbutílico, como un atrapador de (OH^\cdot) , influía poco en el proceso, lo que sugiere la participación en la reacción de otros radicales. La formación de fenol, catecol, hidroquinona y trihidroxibenceno sugieren un mecanismo de degradación vía descarboxilación. También pudieron descomponer con el reactivo de Fenton compuestos como ácido fórmico, fenol, 2,4- diclorofenol, 4-clorofenol y nitrobenzeno. El tratamiento oxidativo, según estos autores, promueve apreciablemente la disminución de carga orgánica original, aumentando la biodegradabilidad (Chamarro *et al.*, 2001)

En los POA el radical hidroxilo producido ataca el anillo aromático de p-clorofenol y la reacción se muestra en la Figura 2.1, en donde el mecanismo del radical se distingue por la descloración directa del p-clorofenol (Legrini *et al.*, 1993).

Es en el proceso conocido como "foto-Fenton" en el que se genera la mayor cantidad de iones Cl^- en lugar de compuestos clorados, en comparación con los diferentes procesos de oxidación avanzada, en las que se busca realizar la degradación de clorofenoles (Monaster *et al.*, 2001).

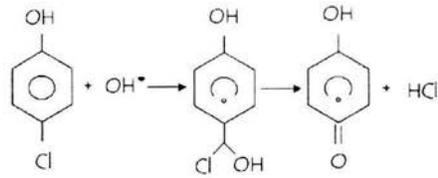


Figura 2.1 Descloración vía radicales libres (Monaster *et al.*, 2001)

CAPÍTULO III

METODOLOGÍA

La determinación de dosis óptimas del reactivo de Fenton se realizó en diferentes etapas (Figura 3.1).

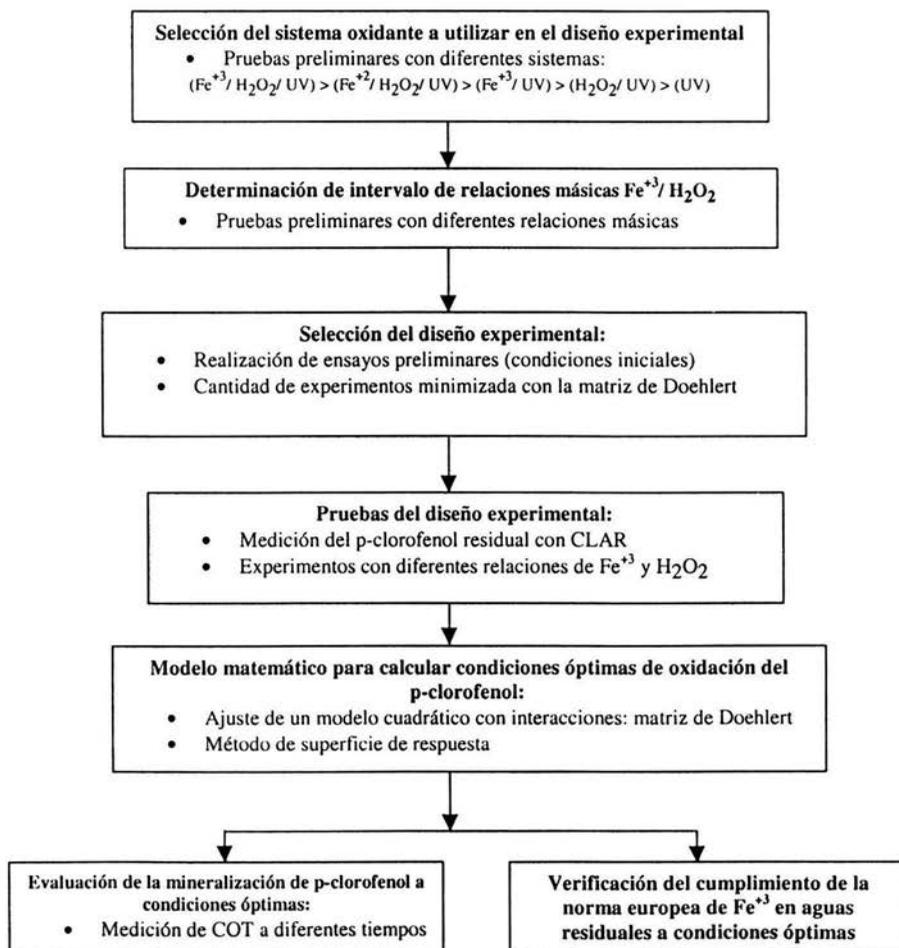


Figura 3.1. Etapas de la metodología experimental para determinar las dosis óptimas

III.1 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 clorofenol disuelto en agua destilada para el seguimiento de la reacción.

III.1.1 p-clorofenol

El p-clorofenol (4-clorofenol, C_6H_5ClO) grado analítico (99% de pureza), se adquirió de Merck. Se empleó agua ultrapura y desionizada para cada disolución. Las indicaciones que aparecen en la etiqueta del recipiente refieren los cuidados que se deben tener al trabajar con el reactivo, debido a que es irritante para la piel, ojos y vías respiratorias por lo que se recomienda manejarlo con precaución (Tabla A-1, Anexo 1). Los datos físico-químicos básicos del p-clorofenol se encuentran en la Tabla 3.1.

Tabla 3.1 Datos físico-químicos básicos del p-clorofenol

Fórmula empírica:	C_6H_5ClO
Masa molecular relativa:	128.5 g
Densidad:	1.978 g/cm ³
Punto de ebullición:	220°C
Punto de fusión:	43°C
Presión de vapor:	23 * 10 ⁻³ Pa
Solubilidad:	En agua: moderada (2.7 g/100 mL a 20°C) soluble en alcohol, éter, acetona, benceno
Factores de conversión:	1 ppm = 11.1 mg/m ³ 1 mg/m ³ = 0.09 ppm

III.1.2 Sulfato férrico, $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$

La forma empleada para los experimentos fue el sulfato férrico heptahidratado, $[\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}]$ sólido de color violáceo, y para los experimentos preliminares se usó sulfato ferroso $[\text{Fe}_2\text{SO}_4]$ de la marca SIGMA con una pureza del 99%. Se mantuvo a temperatura ambiente y fuera de contacto con la humedad del ambiente, ya que es una sustancia higroscópica.

III.1.3 Peróxido de hidrógeno, H_2O_2

El peróxido de hidrógeno que se empleó se encuentra en solución a una concentración del 30% de la marca J.T. Baker, es decir, que por cada 100 mL de solución, 30 mL son de peróxido puro. Se conservó en refrigeración hasta el momento de su utilización. Los cuidados principales para el manejo son evitar el contacto con la piel y ojos, pues produce quemaduras al tejido.

III.2 Procedimiento de fotodegradación

Para cada experimento con el sistema UV/ $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}(\text{III})$ se empleó solución acuosa sintética, preparada con agua desionizada ultrapura con una concentración inicial de 500 mg/L de p-clorofenol en un reactor con volumen de 1 L. Posteriormente se agregó la solución preparada de hierro y se mezcló perfectamente con el p-clorofenol. El valor de pH adecuado es de 3 (Catastini *et al.*, 2002), la solución se controló con la adición de H_2SO_4 sólo cuando fue necesario, antes de comenzar cada experimento y durante el experimento. El momento en el que se prendió la lámpara se consideró el tiempo cero de la reacción o el inicio del experimento, mientras simultáneamente se comenzó a dosificar el H_2O_2 . La solución se irradió por 45 minutos, tomando muestras cada 5 minutos una vez iniciada la reacción.

III.3 Seguimiento de la degradación de p-clorofenol

Se consideró como tiempo final de cada experimento, aquél en el que se hubieran degradado completamente los compuestos aromáticos (no solamente el p-clorofenol, sino sus metabolitos intermediarios). Para hacer el seguimiento de estos compuestos químicos se emplearon tres metodologías: Cromatografía de líquidos de alta resolución, CLAR, espectrometría UV-Vis y análisis de carbono orgánico total. Con CLAR se monitoreó la existencia de p-clorofenol y se cuantificó de forma precisa su concentración. Con la espectrometría se le dio seguimiento a la transformación de los grupos funcionales realizando barridos con distintas longitudes de onda. Y con el carbono orgánico total se cuantificó la conversión de carbono a CO₂.

III.3.1 Cromatografía de líquidos de alta resolución

Las muestras se tomaron en intervalos de 5 minutos e inmediatamente se analizaron, se vertieron en viales de 1.5 mL tipo Eppendorf para centrifugar, los cuales ya contenían isopropanol usado como solución inhibidora para detener la reacción. La relación era de 1.5 mL de muestra por 1% en peso de solución inhibidora, se decidió usar el isopropanol como la solución inhibidora en lugar de la solución inhibidora de fosfatos, debido a que ésta última mostró interferencias en el espectrofotómetro de UV. Una vez centrifugada la muestra se filtró y se midió la absorbancia en el equipo de UV. Posteriormente, se inyectaron 20 microlitros de muestra en un cromatógrafo de líquidos SIL 10 A Shimadzu, Detector UV- Visible SPD- 10A, Bomba LC 10 AD y Auto inyector SIL 10A. Las longitudes de onda de referencia seleccionadas fueron 254 y 276 nm, por ser las longitudes de onda para obtener lecturas de los compuestos orgánicos finales de la degradación y del p-clorofenol respectivamente. El valor de pH de las muestras se ajustó a 7 con adiciones de NaOH 0.1 N. Como fase móvil se usó metanol grado cromatográfico (70%) y agua ultrapurificada (30%) con un flujo de 0.6 mL/min. La fase móvil se filtró con una membrana de acetato de 0.22 micras de diámetro de poro y diámetro de 45 mm marca Millipore y se sometió a sonicación para eliminar las burbujas de aire ocluido que pudiera tener. La muestra antes del análisis se filtró utilizando filtros de membrana de Nylon de 0.2 mm de tamaño de poro, con un sistema de vacío. La columna empleada para la separación fue C₁₈, 100 x 4.6 mm, 5µm Hypersil. Las condiciones de

operación en el CLAR fueron las siguientes: temperatura ambiente y presión de 5791.5 kPa (840 psi). El tiempo de retención del p-clorofenol es de 6 minutos. La curva de calibración se construyó representando el área bajo la curva de los cromatogramas versus la concentración de la solución, inyectando el mismo volumen a diferentes concentraciones. Para ello, se preparó una solución madre (500 mg/L de clorofenol filtrada y destilada) y diferentes diluciones de esta solución en mg/L. Los resultados se expresaron en mg/L de p-clorofenol a partir de datos tomados de la curva de calibración (Ver Anexo 5, Figura A-5.3).

III.3.2 Lecturas directas (UV)

En esta metodología se miden los dobles enlaces de los compuestos presentes en el agua. Consiste en la determinación espectrofotométrica, en el intervalo de UV (254 nm), en un equipo Cintra 5 UV-Visible Spectronic. Esta técnica se basa en la medición directa de absorbancias. La característica de esta técnica es la detección y cuantificación de los dobles enlaces del anillo aromático, en donde se observa un pico debido a los electrones de los enlaces insaturados. Esta técnica aporta información de 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. Los resultados se expresaron en mg/L de p-clorofenol a partir de datos tomados de la curva de calibración (Ver Anexo 5, Figura A-5.4).

La curva de calibración se construyó utilizando soluciones de p-clorofenol de 0.97-500 mg/L. La preparación de la curva de calibración para la técnica de medición directa general es así:

- [1] Se prepara una disolución patrón de clorofenol (500 mg/L)
- [2] Se prepara una disolución intermedia de clorofenol a partir de la disolución patrón
- [3] Se preparan los estándares a partir de la solución intermedia en una serie de matraces aforados que se diluyen a un volumen de 50 mL con agua destilada
- [4] Se mide la absorbancia del contenido de cada uno de los matraces
- [5] Se construyen gráficas o se usa un paquete de cómputo para correlacionar concentración con absorbancia

III.3.3 Análisis de carbono orgánico total

Para evaluar el contenido de carbono orgánico disuelto se utiliza un analizador TOCOR2 Maihak (RFA). Se genera una curva de calibración para el equipo y de esta forma se conoce la cantidad de carbono orgánico total. La temperatura de operación es de 900 °C. Los resultados se expresaron en mg/L de carbono a partir de datos tomados de la curva de calibración (Ver Anexo 5, Figura A-5.5).

III.4 Metodología para determinar la cinética de descomposición del p-clorofenol

En la cinética de descomposición del clorofenol se utiliza, tanto el método integral como el método diferencial aplicado a una cinética de orden n , cuya ecuación es:

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

La ecuación 3.1 expresa la velocidad de descomposición o de consumo de un reactivo hacia productos, en este caso C_A se refiere a la concentración del clorofenol; por consiguiente, se empleará dicha terminología para referirse al clorofenol.

III.5 Sistema utilizado y descripción

El diagrama esquemático del sistema experimental empleado en este estudio, se presenta en la Figura 3.2. Todos los experimentos se llevaron a cabo en un reactor intermitente, con una geometría esférica y un volumen de un litro, hecho de vidrio Pyrex. El arreglo geométrico del reactor obedece al interés de obtener la máxima superficie posible expuesta a la radiación. El sistema consta de 3 bombas peristálticas, 2 parrillas eléctricas, 1 ventilador, una lámpara de aditivos metálicos y un sistema de refrigeración integrado por 1 condensador y 1 intercambiador de calor enchaquetado.

Las ventajas que tiene 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 1 mm (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).

Por la posición horizontal de la lámpara, con emisión hacia el suelo, la operación del sistema es más fácil y segura, ya que la radiación UV es dañina para los tejidos epidérmicos así como para los ojos.

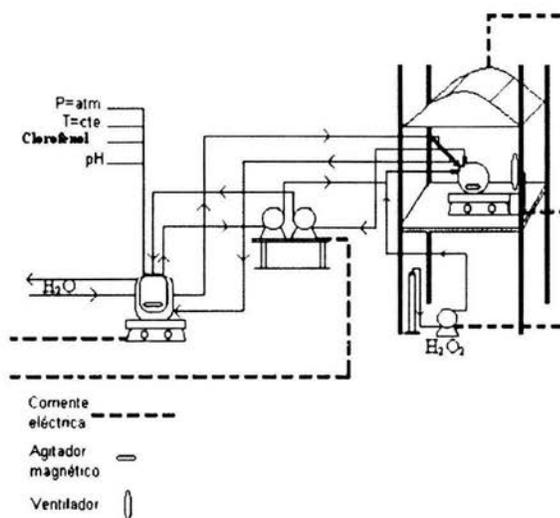


Figura 3.2. Sistema experimental

Se empleó una lámpara de aditivos metálicos de 400W marca Sylvania 400 Metalarc M59R, 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). La caracterización muestra claramente que emite energía en el intervalo de interés, desde el ultravioleta hasta una parte del visible. El reactor se equipó con un sistema de enfriamiento, un intercambiador de calor enchaquetado de 400 mL de volumen por el que fluye agua fría para mantener la temperatura de la

solución controlada, mientras que para la lámpara de UV se empleó un ventilador. Todo el sistema fotocatalítico está acoplado a un sistema de extracción.

III.6 Experimentos preliminares

Para responder a la interrogante respecto a la pertinencia de utilizar Fe(III) en lugar de Fe(II), se programó un experimento preliminar donde se compararon ambas sales de hierro para descomponer p-clorofenol en agua. El diseño del experimento preliminar fue el siguiente:

Este experimento comparativo se dividió en 5 experimentos particulares en los que se midió la concentración residual de p-clorofenol usando cromatografía de líquidos de alta resolución, CLAR.

Se probaron las sales de sulfato ferroso y sulfato férrico de forma individual en presencia de agua oxigenada con irradiación:

- con irradiación más H_2O_2 más sulfato ferroso (**Fe(II)/ H_2O_2 / UV**), con irradiación más H_2O_2 más sulfato férrico (**Fe(III)/ H_2O_2 / UV**),

también se probó la sal de sulfato férrico en ausencia de agua oxigenada, pero con irradiación:

- con irradiación y sulfato férrico (**Fe(III)/ UV**),
asi como la irradiación de p-clorofenol sin sales de hierro como control:
- con irradiación más H_2O_2 (**H_2O_2 / UV**), con irradiación solamente (**UV**).

Las concentraciones iniciales para este sistema, se tomaron a partir de los resultados obtenidos de los barridos realizados con el espectrofotómetro (Figura 4.2). En la parte experimental se modificaron dos variables la concentración de peróxido de hidrógeno y sal de hierro, observándose las respuestas de forma independiente, para valorar la importancia de cada variable. Se utilizó la concentración de 500 mg/L de p-clorofenol por ser la dosis letal media (LD_{50}) informada en la literatura (Merck, 1989).

III.7 Desarrollo experimental

Los experimentos se llevaron a cabo en condiciones atmosféricas en el reactor fotocatalítico de 1 L (Tabla 4.1 del siguiente capítulo).

Cada experimento se realizó por triplicado, todos los resultados experimentales son el promedio de tres determinaciones (y cuando una de éstas mostraba una diferencia significativa con las otras dos, se repetía el experimento hasta que las tres mediciones no tuvieran diferencias significativas). Se empleó un modelo de superficie de respuesta para conocer las condiciones más adecuadas del proceso de degradación. La solución se colocó en el reactor agitado magnéticamente y se irradió con la lámpara de manera continua.

Se registró una temperatura de 27°C y se controló el valor de pH entre 2 y 3 con la adición de H₂SO₄. Se evaluó la concentración del sustrato (clorofenol) en cada muestra, mediante CLAR. Durante el tiempo de experimentación la agitación se mantuvo constante para mantener homogénea la disolución y así promover el contacto entre los reactivos y el catalizador. El mezclado puede favorecer la velocidad del proceso de oxidación y reacción del contaminante con el oxígeno disuelto en el agua.

III.8 Análisis estadístico

La metodología de superficie de respuesta consiste en un grupo de técnicas empleadas para el estudio de la relación entre una o más respuestas y un grupo de variables, a diferencia de la técnica clásica, donde sólo se varía un parámetro manteniendo todos los demás constantes, en la metodología de superficie de respuesta se puede estudiar el efecto de dos o más variables sobre una o más respuestas simultáneamente (Box *et al.*, 1978)

III.8.1 Modelo cuadrático: Matriz de Doehlert

En un proceso químico existen diferentes parámetros que juegan un papel importante, de allí que no sea fácil describir el comportamiento del sistema con un simple modelo lineal. Un modelo polinomial puede, en algunos casos, describir mejor el comportamiento del sistema. Se encuentran disponibles un gran número de diseños experimentales ya adaptados al estudio de este tipo de procesos. De entre todos estos, el de distribución uniforme permite modelar superficies de respuesta y realizar predicciones en la región seleccionada (superficie) y probada experimentalmente. Se conoce con el nombre de matriz de Doehlert (Duménil y col., 1988).

La ecuación 3.2 expresada para dos variables y una respuesta ($k=2$) se empleó para la obtención del valor óptimo. Se presenta a continuación:

$$y = b_0 + b_1 \cdot x_1 + b_2 \cdot x_2 + b_{11} \cdot x_1^2 + b_{22} \cdot x_2^2 + b_{12} \cdot x_1 \cdot x_2 \quad (3.2)$$

El valor de los coeficientes b_i , b_{ii} y b_{ij} de la ecuación (3.2) pueden determinarse realizando los experimentos propuestos en la Tabla 3.2, planteando y resolviendo el sistema de ecuaciones resultante, que puede expresarse, de manera general en forma matricial, de la siguiente manera:

$$Y = X \cdot B \quad (3.3)$$

donde

Y = vector de respuestas

X = matriz del modelo

B = vector de coeficientes (vector columna)

Tabla 3.2 Puntos de una matriz de Doehlert en su forma normalizada

Punto	X_1	X_2
1	0.500	0.866
2	-0.500	0.866
3	-0.500	-0.866
4	0.500	-0.866
5	-1.000	0.000
6	1.000	0.000
0	0.000	0.000

X_1 es Fe^{3+} y X_2 es H_2O_2

La Figura 3.3 presenta esquemáticamente los experimentos programados y las concentraciones estudiadas (de la Tabla 3.2).

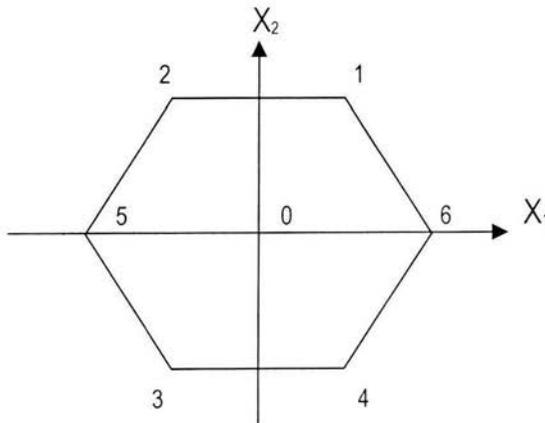


Figura 3.3 Representación gráfica para el plan experimental para una matriz de Doehlert de dos variables

Para el caso de la matriz de Doehlert de dos variables, el plan experimental comprende nueve condiciones experimentales (seis correspondientes a los vértices del hexágono (Figura 3.3) y tres repeticiones en el punto central), que son los ensayos para ser realizados (Tabla 3.2). Las tres repeticiones en el punto central se realizan con el fin de apreciar el error en las mediciones así como la reproducibilidad (error experimental).

Existen diferentes métodos para resolver este tipo de sistema de ecuaciones. El método de mínimos cuadrados empleando matrices se puede encontrar el vector de coeficientes B de la ecuación (3.4):

$$B = (X^T \cdot X)^{-1} \cdot X^T \cdot Y \quad (3.4)$$

B = vector de coeficientes

Y = vector de las respuestas

X = matriz del modelo

X^T = matriz del modelo transpuesta

$(X^T \cdot X)^{-1}$ = matriz de dispersión

La Tabla 3.3 es la matriz de dos variables con los nueve ensayos que se utiliza para después obtener el vector B.

Tabla 3.3 Matriz del modelo (X) para una matriz Doehlert de dos variables

Ensayo	x_0	x_1	x_2	$x_1 \cdot x_2$	x_1^2	x_2^2
1	1	0.500	0.866	0.433	0.250	0.749
2	1	-0.500	0.866	-0.433	0.250	0.749
3	1	-0.500	-0.866	0.433	0.250	0.749
4	1	0.500	-0.866	-0.433	0.250	0.749
5	1	-1.000	0.000	0.000	1.000	0.000
6	1	1.000	0.000	0.000	1.000	0.000
7	1	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
8	1	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
9	1	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000

El método de mínimos cuadrados encuentra el valor del vector B de tal forma que la diferencia entre los valores experimentales y los valores calculados con el modelo son mínimos (Spiegel, 1990). La Tabla 3.4 calcula los coeficientes con la matriz para después obtener el vector de coeficientes.

Tabla 3.4 Matriz de dispersión $((X^T \cdot X)^{-1})$ para una matriz Doehlert de dos variables

Coficiente	b_0	b_1	b_2	b_{11}	b_{22}	b_{12}
B_0	0.333	0.000	0.000	-0.7698	-0.666	0.222
B_1	0.000	-0.250	0.721	1.4434	0.250	-0.917
B_2	0.000	0.144	0.250	0.000	-0.144	-0.144
B_{11}	0.000	0.288	-0.166	1.000	-0.288	0.289
B_{22}	-3.333	0.250	0.817	1.635	1.416	-0.973
B_{12}	-0.333	-0.250	0.337	0.674	0.584	-0.306

La precisión de los valores del vector columna B puede ser calculada como la varianza de este mismo vector de acuerdo a la ecuación:

$$\text{var}(B) = (X^T \cdot X)^{-1} \cdot \sigma^2 \quad (3.5)$$

donde

$\text{var}(B)$ = varianza del vector B

σ^2 = varianza del error experimental; es decir de los coeficientes b

De la ecuación (3.5) la varianza del coeficiente b_j ($\text{var}(b_j)$) puede ser calculada como:

$$\text{var}(b_j) = c^{jj} \cdot \sigma^2 \quad (3.6)$$

donde

c^{jj} = valores de la diagonal de la matriz de dispersión (Tabla 3.4)

σ^2 = Varianza del error experimental

y la desviación estándar del coeficiente b_j por:

$$\sigma_{b_j} = \sqrt{c^{jj}} \cdot \sigma \quad (3.7)$$

σ_{b_i} = desviación estándar del coeficiente b_i

σ = desviación estándar del error experimental

La covarianza se calcula con la ecuación:

$$\text{cov}(b_i, b_j) = c^{ij} \cdot \sigma^2 \quad (3.8)$$

donde

$\text{cov}(b_i, b_j)$ = covarianza de los coeficientes b_i y b_j

c^{ij} = términos que no pertenecen a la diagonal de la matriz de dispersión;

si $c^{ij} = 0$; coeficientes correspondientes son independientes

Aquí cabe mencionar que la precisión de los coeficientes b_i depende de los términos diagonales de la matriz de dispersión (σ^2), los cuales deberán ser lo más pequeños posible, para obtener mayor precisión. La calidad de la información aportada por el modelo depende de la matriz de dispersión $(X^T \cdot X)^{-1}$, la cual no depende de la realización de los experimentos (es decir de los valores de la respuesta obtenida experimental), sino sólo de la forma de cómo se seleccionan los puntos del plan experimental, de aquí la importancia del diseño experimental óptimo.

Para verificar la validez del modelo se pueden realizar ensayos en varios puntos dentro de la región experimental. La varianza del valor de la respuesta calculada por el modelo para cualquier punto experimental (ensayo Q) dentro de la región experimental está dada por:

$$\text{var}(\hat{y}_Q) = x_Q^T (X^T \cdot X)^{-1} \cdot x_Q \cdot \sigma^2 \quad (3.9)$$

donde

x_Q = vector del modelo en el punto experimental Q

$(1, x_{1,Q}, x_{2,Q}, x_{1,Q}x_{2,Q}, x_{1,Q}^2, x_{2,Q}^2)$

- y_Q = respuesta en el punto experimental Q calculada con el modelo (predicción)

Si la varianza del error experimental (σ^2) no se conoce, una estimación de la desviación estándar (s^2) puede calcularse empleando el valor de la respuesta de las repeticiones en el punto central de la región experimental con la ecuación 3.10.

$$s^2 = \frac{\sum_{i=1}^n (y_{i,0} - \bar{y}_0)^2}{(n-1)} \quad (3.10)$$

donde

n = es el número de repeticiones del ensayo en el punto central ($x_1=0, x_2=0$)

$y_{i,0}$ = valor de la respuesta para el ensayo i en el punto central

\bar{y}_0 = promedio de los n valores de la respuestas en el punto central

Si el modelo es válido, una estimación independiente de la varianza de la respuesta se puede calcular como:

$$s_e^2 = \frac{\sum_{i=1}^m (y_{i,\text{exp}} - y_{i,\text{calc}})^2}{(m-p)} \quad (3.11)$$

donde

m = el número de ensayos y

p = número de coeficientes del modelo

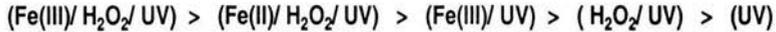
CAPÍTULO IV

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

De los experimentos preliminares con diferentes sistemas oxidantes se consideró entre ellos el adecuado. Se realizaron barridos con distintas concentraciones de hierro y agua oxigenada. Fueron determinadas las condiciones óptimas y se realizaron experimentos corroboratorios.

IV.1 Pruebas preliminares para la selección del sistema oxidante

La Figura 4.1 muestra las concentraciones residuales de paraclorofenol medidas en el CLAR a lo largo del tiempo para cada uno de los experimentos realizados. El resultado del experimento preliminar para corroborar el efecto de los reactivos en estudio dio el siguiente orden con respecto de la eficiencia de desaparición de p-clorofenol:



$$k = 1.2489 \text{ min}^{-1}$$

$$k = 0.3932 \text{ min}^{-1}$$

$$k = 0.1516 \text{ min}^{-1}$$

$$k = 0.0692 \text{ min}^{-1}$$

$$k = 0.0282 \text{ min}^{-1}$$

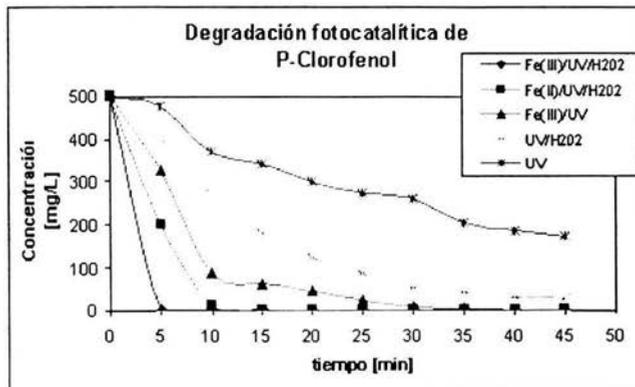
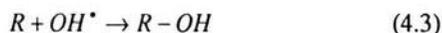
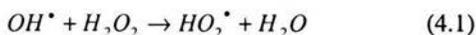


Figura 4.1 Comparación de diferentes sistemas oxidantes para la degradación del p-clorofenol (500 mg/L) en agua con un pH de 3

Es coherente el orden que se obtuvo como resultado de la comparación de los sistemas de oxidación elegidos, con lo reportado en la literatura (Pignatello, 1992). Esto puede ser explicado con base en el valor del coeficiente de extinción molar del H_2O_2 ($\epsilon = 18.6$ para $\lambda = 253.7$ nm). Por otro lado los procesos tipo Fenton al catalizar la descomposición vía térmica del H_2O_2 son fuente de radicales (HO^\bullet) los cuales poseen un gran poder oxidante (Legrini *et al.*, 1993). Sin embargo el Fe^{+3} en estado excitado puede degradar materia orgánica (Montaser *et al.*, 2001). La fotólisis del paraclorofenol en ausencia de H_2O_2 arrojó resultados de una lenta degradación del p-clorofenol. Por otra parte, el aumento de la concentración de H_2O_2 incrementa la tasa de degradación en los primeros minutos, pero después disminuye significativamente la velocidad de degradación. Debe tomarse en cuenta que resulta negativo un exceso en las concentraciones de H_2O_2 , ya que los radicales hidroxilo generados por el agua oxigenada promueven reacciones de oxidación indeseables para el sistema, como las siguientes reacciones:



IV.2 Pruebas preliminares para la determinación del intervalo de las relaciones másicas Fe^{+3}/H_2O_2 a utilizar en el diseño experimental

Se hicieron cuatro barridos experimentales comparativos para conocer el efecto de las relaciones iniciales de hierro trivalente y peróxido de hidrógeno (Figura 4.2), se tomó en cuenta un intervalo de longitudes de onda donde se le pudiera dar seguimiento a los dobles enlaces conjugados ($\lambda = 224$ nm), a los compuestos orgánicos derivados del compuesto modelo ($\lambda = 254$ nm) y al p-clorofenol ($\lambda = 276$ nm). En estos experimentos se utilizaron concentraciones de hierro que van de 2 a 14 mg/L (desde el límite que marca la normatividad europea hasta un exceso) y de agua oxigenada que van de 0.24 a 2.85 g/L. Los espectros de la degradación del p-clorofenol se presentan en orden decreciente del hierro (de izquierda a derecha), las muestras se tomaron cada cinco minutos a lo largo de 35 minutos de tiempo de reacción; para conocer si la relación de concentraciones de Fe^{3+} y H_2O_2 tenían una influencia significativa sobre la degradación de la sustancia modelo (p-clorofenol).

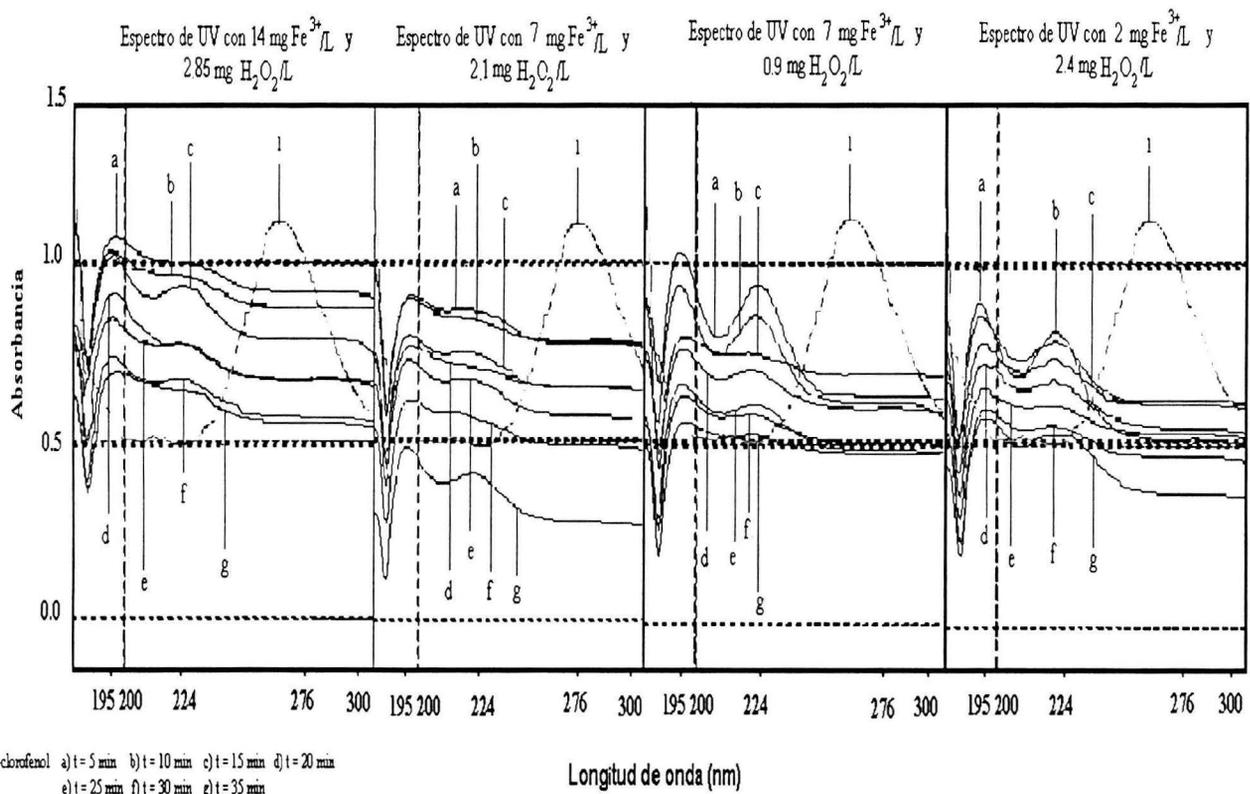


Figura 4.2 Comparación de espectros UV de soluciones de p-clorofenol tratadas con diferentes relaciones de Fe³⁺ y H₂O₂ (concentración inicial de 500 mg/L y pH de 3)

Se observó que los valores máximos de absorbancia en los barridos fueron decreciendo conforme el tiempo de reacción transcurrió; es importante comparar de forma global, que de los cuatro espectros, es en los dos últimos en donde se aprecian mejor los picos de las curvas. Esto probablemente se deba a la influencia de los dos reactivos cuando alguno de ellos se encuentra en concentraciones bajas comparativamente con los demás experimentos.

De izquierda a derecha en la Figura 4.2, en el primer experimento se utilizaron las concentraciones consideradas como las más altas para estos experimentos, 14 mg/L de hierro y 2.85 g/L de peróxido de hidrógeno. El p-clorofenol tiene un valor máximo de absorbancia igual a 1.1 a 270 nm. Se consideró que sí existe una degradación, sin embargo, se busca una relación de H_2O_2 y Fe^{3+} que resulte aún más eficiente. La curva correspondiente al p-clorofenol se presenta sin ningún reactivo.

En el segundo ensayo se empleó una relación de 7 mg Fe^{3+} /L y 2.1 g H_2O_2 /L. Esta relación de reactivos sugirió, que estas concentraciones podrían estar cerca del valor mínimo local para este sistema de degradación. Esta sugerencia se derivó de haber obtenido el mínimo valor de absorbancia comparativamente con los demás espectros (Figura 4.2).

En el tercer conjunto de espectros UV se presentan los resultados obtenidos en el experimento con una relación de 7 mg Fe^{3+} /L y 0.9 g H_2O_2 /L. En estos espectros se observa un comportamiento muy claro de los valores máximos de las absorbancias que decrecen apreciablemente. Se manifiesta, además, de forma particular que el segundo pico con $\lambda = 224$ nm disminuye considerablemente con el paso del tiempo. En la longitud de onda de 224 nm se encuentran los dobles enlaces conjugados y con estos espectros comparativos se puede inferir la degradación o rompimiento del anillo aromático presente al inicio de la reacción.

En el cuarto conjunto de espectros UV, se comparan los resultados del experimento con una relación de 2 mg Fe^{3+} /L y 2.4 g H_2O_2 /L en la degradación de p-clorofenol. Se observa una degradación de acuerdo al valor de absorbancia registrado de 0.75 y su valor mínimo a la misma longitud de onda de 224 fue de 0.5. Es importante considerar que con esta relación de concentraciones la degradación es menor y una razón importante podría deberse a la baja concentración de 2 mg Fe^{3+} /L a pesar de

tener una concentración alta de 2.4 g $\text{H}_2\text{O}_2/\text{L}$, lo que podría sugerir que el hierro tiene una influencia mayor que el H_2O_2 .

La conformación experimental de estos barridos permite concluir que con una concentración en exceso tanto de hierro como de peróxido de hidrógeno se tiene degradación; sin embargo, se demuestra que no por tener un exceso de los reactivos para esta reacción, se obtiene una mayor degradación.

Por otro lado comparando los dos espectros con concentraciones de 7 mg Fe^{3+}/L se puede apreciar que la influencia del peróxido de hidrógeno también es importante, pues cuando se emplea una concentración de 0.9 g $\text{H}_2\text{O}_2/\text{L}$ es mucho menor la degradación que cuando se emplea una concentración mayor con 2.1 g $\text{H}_2\text{O}_2/\text{L}$.

Cuando se observan los resultados del último espectro puede verse que con el reactivo de Fenton se estarían generando más radicales hidroxilo, cuando se incrementa la cantidad de peróxido de hidrógeno aún cuando se utilice poco hierro (2 mg Fe^{3+}/L). Sin embargo, parece que, con estas condiciones, la reacción es más lenta y se obtiene una menor degradación que la obtenida con las condiciones usadas para el segundo espectro.

La cantidad de hierro es importante para que la degradación sea más efectiva tomando en cuenta que el hierro tiene la particularidad de ser un núcleo funcional, lo que significa que puede unir grupos químicos o radicales y formar complejos fácilmente, lo que da lugar a una degradación específica de transferencia de electrones mediante la óxido-reducción del hierro.

IV.3 Determinación de las condiciones óptimas de degradación mediante el sistema $\text{Fe}^{3+}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$

Con el diseño experimental usando la matriz de Doehlert se determinaron las mejores concentraciones de reactivo de Fenton (sal de hierro, agua oxigenada) y el tiempo de reacción para lograr la máxima eficiencia en la degradación de 500 mg/L de p-clorofenol en disolución, medidos con el método de cromatografía de líquidos (CLAR). La Figura 4.3 muestra los resultados que permiten corroborar esto.

En la Tabla 4.1 se presentan las concentraciones de Fe^{3+} / H_2O_2 / UV de cada experimento. Los datos de los nueve experimentos se representaron en la Figura 4.3 con respecto a las muestras tomadas cada 5 minutos del reactor y evaluadas con el CLAR.

Tabla 4.1 Concentraciones de Fe^{3+} y H_2O_2 empleadas en los experimentos

Experimento	Clorofenol [mg/L]	Fe^{3+} [mg/L]	H_2O_2 [mL/L]	k [min^{-1}]
1	500	14.0	7.5	0.0514
2	500	14.0	2.7	0.1031
3	500	7.0	2.7	0.2572
4	500	7.0	7.5	0.8057
5	500	10.5	0.8	0.1664
6	500	10.5	9.5	0.0615
7	500	10.5	5.1	0.1414
8	500	10.5	5.1	0.0841
9	500	10.5	5.1	0.0655

Las curvas de la Figura 4.3 fueron generadas a partir de los datos obtenidos de la degradación del p-clorofenol. Con ellas se obtuvieron las constantes cinéticas (Tabla 4.1). Posteriormente, se generaron las gráficas de superficie de respuesta (Figuras 4.4- 4.7) para conocer el valor mínimo de las concentraciones necesarias de hierro y agua oxigenada en los intervalos estudiados y tener la relación de reactivos más adecuada para la degradación del compuesto modelo.

El experimento 1, por ejemplo, tiene las concentraciones de 14 mg Fe^{3+} /L y 7.5 mL H_2O_2 /L, la constante cinética de degradación, es de 0.0514 min^{-1} (Tabla 4.1). Se consideraron los dos primeros puntos de la reacción para calcular la constante cinética aparente de la reacción.

Se puede apreciar con la inclinación de la pendiente que el tiempo de degradación del p-clorofenol para el experimento 4 resultó ser de 6 minutos, lo que propone una condición adecuada para una

degradación del p-clorofenol en situaciones de peligro o en las que sea de vital importancia su transformación.

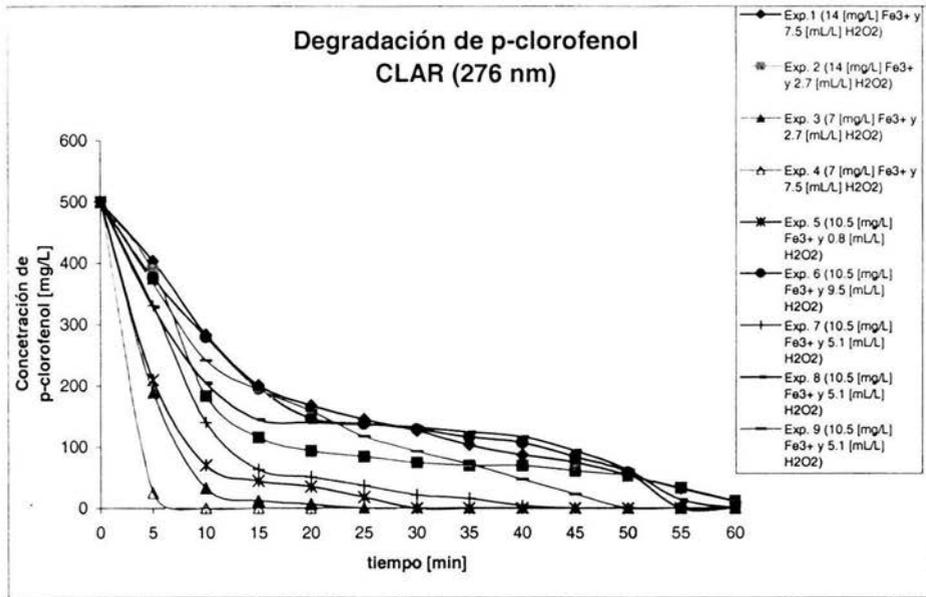


Figura 4.3 Curvas comparativas de la degradación fotocatalítica de p-clorofenol (500mg/L) con diferentes concentraciones de reactivo de Fenton

Un ejemplo del seguimiento experimental con CLAR se presenta en el Anexo 4. En él se muestra cómo al inicio de la reacción persiste el p-clorofenol y, a medida que se da la reacción, el p-clorofenol se transforma hasta descomponerse por completo en un tiempo de 35 minutos; para este caso en particular, sin embargo, aún se presentan metabolitos de más difícil oxidación.

Es hasta los 50 minutos de reacción cuando sólo hay un compuesto presente, visible a través de CLAR. Se infiere que se trata de ácido acético, por los espectros de masas (Figuras A-5.1 y A-5.2) realizados a la última muestra, en el que sólo aparece este último en trazas, así como el isopropanol empleado para detener la reacción para el análisis de las muestras.

La Tabla 4.2 presenta los resultados a los que equivale cada uno de los valores de los vértices del hexágono de la matriz de Doehlert. La configuración está representada por el eje coordinado X_1 y X_2

que corresponde al eje normalizado y, a su vez representan las concentraciones de hierro y peróxido de hidrógeno respectivamente de la Figura 3.3. y corresponden a la respuesta estadística (Y) del porcentaje de degradación.

Los parámetros estadísticos (Tabla 4.3) se obtuvieron con la ayuda del programa Nemrod-W (Mathieu *et al.*, 1999).

Tabla 4.2 Puntos de la matriz Doehlert con resultados

Punto	X ₁	X ₂	Y
1	0.500	0.866	98
2	-0.500	0.866	98
3	-0.500	-0.866	100
4	0.500	-0.866	100
5	-1.000	0.000	98
6	1.000	0.000	98
7	0.000	0.000	99
8	0.000	0.000	99
9	0.000	0.000	99

X₁ es Fe³⁺; X₂ es H₂O₂ y Y es la respuesta de la degradación

El modelo empleado :

$$y = b_0 + b_1 \cdot X_1 + b_2 \cdot X_2 + b_{11} \cdot X_1^2 + b_{22} \cdot X_2^2 + b_{12} \cdot X_1 \cdot X_2$$

Tabla 4.3. Vector B de coeficientes (Vector columna)

Vector de coeficiente	Coefficientes
b ₀	99
b ₁	0
b ₂	-1.15
b ₁₁	0
b ₂₂	-1
b ₁₂	0.333

Las gráficas 4.4 a 4.7 son las representaciones de la superficie de respuesta obtenida con el tratamiento estadístico y ejemplifican la forma de encontrar el óptimo para cada par de valores, empleando las líneas de contorno de los resultados de la degradación con base en las concentraciones empleadas en los experimentos. De las Figuras 4.5 a la 4.7 se presenta la misma gráfica desde distintas perspectivas con el fin de observar de forma más clara la curvatura de la superficie de respuesta demostrando así sus valores mínimos propuestos para esta reacción. La región óptima es 7.5 mL/L (2.25 g/L) de agua oxigenada, y de 7 mg/L para el hierro.

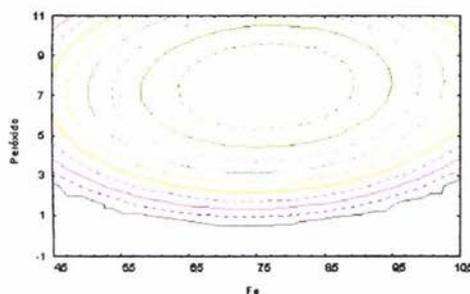


Figura 4.4 Líneas de contorno de las concentraciones óptimas con 7 mg Fe^{3+}/L y 7.5 mL H_2O_2/L

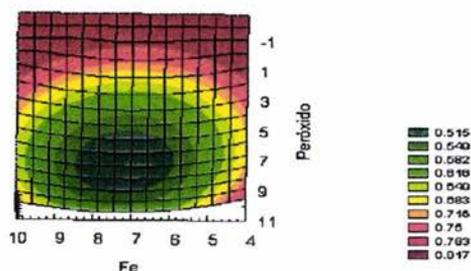


Figura 4.6 Gráfica 2 de superficie de respuesta con 7 mg Fe^{3+}/L y 7.5 mL H_2O_2/L

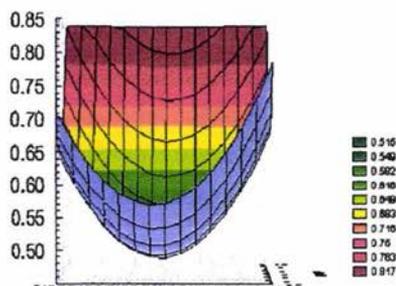


Figura 4.5 Gráfica 1 de superficie de respuesta con 7 mg Fe^{3+}/L y 7.5 mL H_2O_2/L

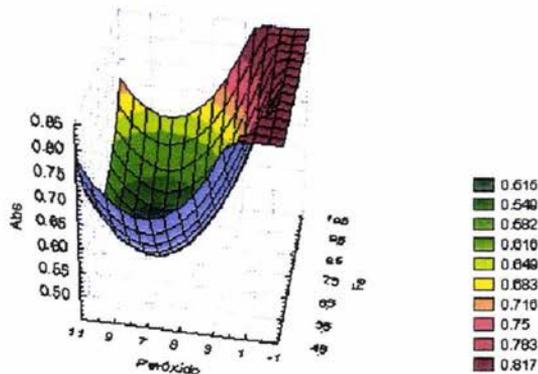


Figura 4.7 Gráfica 3 de superficie de respuesta con 7 mg Fe^{3+}/L y 7.5 mL H_2O_2/L

Una vez encontradas las condiciones óptimas, se hizo un experimento final con ellas y se determinó la eficiencia de oxidación del p-clorofenol en otros compuestos, teóricamente menos dañinos, que fue del 99% (Figura 4.8). En los primeros cinco minutos se transforma el 90% y después de 10 min el p-clorofenol medido por CLAR, se ha transformado completamente. De acuerdo al estudio realizado por cromatografía de gases acoplado a espectrometría de masas en un laboratorio cooperante (USAI), menos del 1% se transformó en ácido acético, sin embargo no se puede asegurar que no haya otros compuestos en cantidades mínimas que el equipo no detecte, el resto se convirtió en CO_2 (Ver Anexo 5 Figura A-5.1).

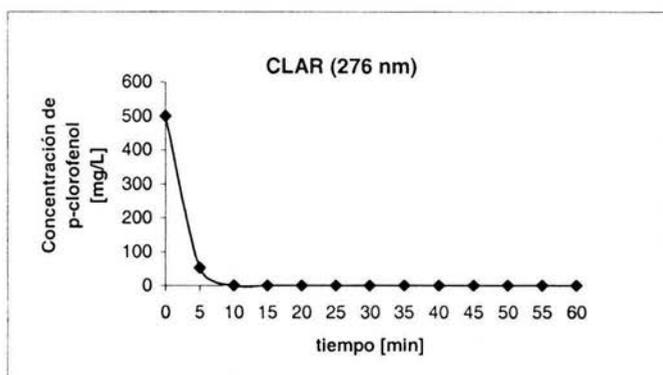


Figura 4.8 Gráfica de corroboración de los valores óptimos 7 mg/L de Fe^{3+} y 7.5 mL/L de H_2O_2 (2.25 g H_2O_2 /L)

IV.4 Mineralización del p-clorofenol medida como remoción de carbono orgánico total

En la Figura 4.9 se presentan los resultados obtenidos con la relación de concentraciones óptimas obtenidas considerando la concentración de sustrato (p-clorofenol), como carbono orgánico total. Puede verse que la cantidad de carbono orgánico presente en la mezcla, disminuye lentamente en comparación con la desaparición del p-clorofenol. La constante cinética del carbono orgánico total fue de $k = 0.0962 \text{ min}^{-1}$ y la del p-clorofenol con las mismas condiciones fue de $k = 0.8057 \text{ min}^{-1}$. El CO_2 es relativamente poco soluble en el agua ($3.1 \cdot 10^{-2} \text{ mol/L}$ a 27°C) y esto ayuda a que se desorba de la mezcla; sin embargo, la reacción para que se conviertan los metabolitos en este último

es lenta y es por eso que se requiere más tiempo (1 hora) para que se tenga un valor cercano a cero de carbono orgánico total. Otra consideración importante es el hecho de que la reacción se lleva a cabo en un sistema cerrado, lo que provoca que se mantenga en equilibrio la concentración de CO_2 disuelto sin que se desplace el equilibrio hacia la fase gaseosa del sistema.

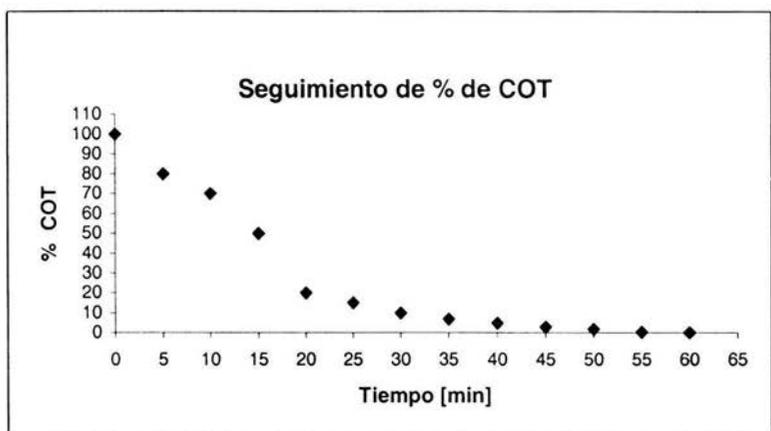


Figura 4.9 Seguimiento del % de COT residual a lo largo del tiempo (valor inicial = 281 mg C/L, con las concentraciones de reactivo de Fenton de 7 mg Fe^{3+} /L y 7.5 mL/L H_2O_2 (2.25 g H_2O_2 /L) (condiciones óptimas encontradas con la matriz de Doehlert)

Los compuestos intermedios formados, de acuerdo con la literatura, son principalmente hidroquinonas (Figura 4.10) (Xiaojing, *et al.*, 1999).

De acuerdo a la secuencia fotográfica de la reacción (Anexo 3), se observa que se torna la solución de un color verde translúcido a un color negro completamente opaco, lo que hace suponer la presencia de las hidroquinonas citadas como intermedios por los autores.

Se enviaron muestras a la Unidad de Servicios Analíticos para la Investigación (USAI) de la Facultad de Química de la UNAM (Figuras A-5.1 y A-5.2), para verificar por cromatografía de gases acoplada a un detector de espectrometría de masas, los compuestos que realmente se encuentran después

de 45 minutos de irradiación y reacción química y así comprobar si se da una mineralización completa (Figura 4.11), como resultado de la degradación.

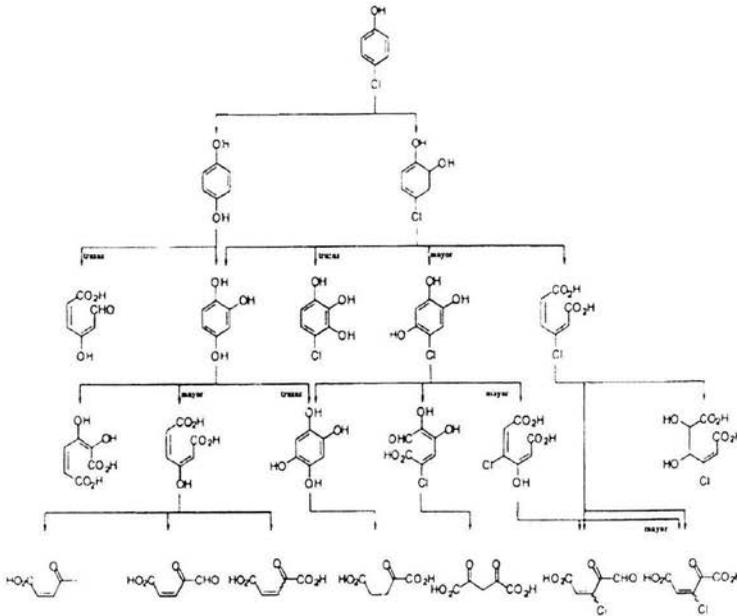


Figura 4.10 Compuestos intermediarios en la degradación de p-clorofenol (Xiaojing, *et al.*, 1999)

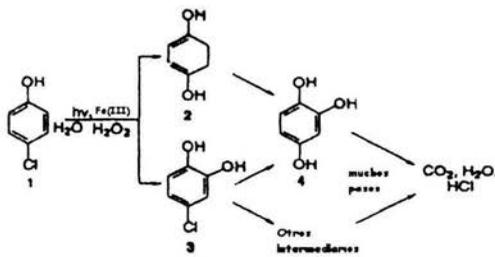


Figura 4.11 Mineralización de p-clorofenol

Como se mencionó al inicio de esta investigación, la Comunidad Europea (CE) plantea una concentración de hierro máxima de 2 mg/L para descargas a cuerpos receptores. En el inciso

anterior se determinó que la concentración óptima de hierro excede ese límite. Por ello, adicionalmente, se realizó un experimento con una concentración de hierro de 2 mg/L para determinar el tiempo necesario de reacción y la concentración óptima de agua oxigenada. Esto se corroboró realizando experimentos con diferentes concentraciones de agua oxigenada hasta encontrar aquella que, en el menor tiempo de reacción, diera la máxima degradación de p-clorofenol. Se usó como parámetro de seguimiento la concentración de carbono orgánico total. Los resultados de este experimento se muestran en la Figura 4.12. Si se desea cumplir con esta normatividad debe adicionarse H_2O_2 hasta una concentración de 11 mL/L (3.33 g/L) para obtener la misma eficiencia de eliminación del p-clorofenol, además de requerir 60 min (Fig. 4.13). La constante cinética que corresponde a 8 mL de H_2O_2 es de $k = 0.0302 \text{ min}^{-1}$; para 10 mL de H_2O_2 es de $k = 0.0347 \text{ min}^{-1}$; y para 11 mL de H_2O_2 es de $k = 0.0469 \text{ min}^{-1}$.

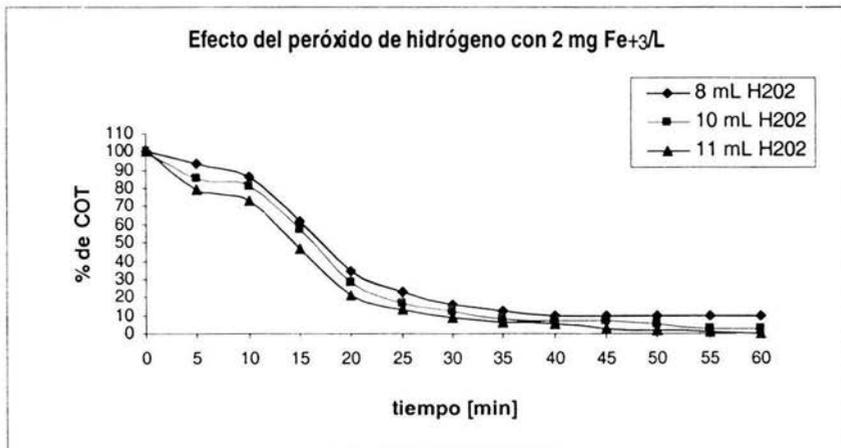


Figura 4.12 Efecto de la concentración de agua oxigenada en la degradación de p-clorofenol medido como carbono orgánico total con 2 mg Fe^{3+}/L

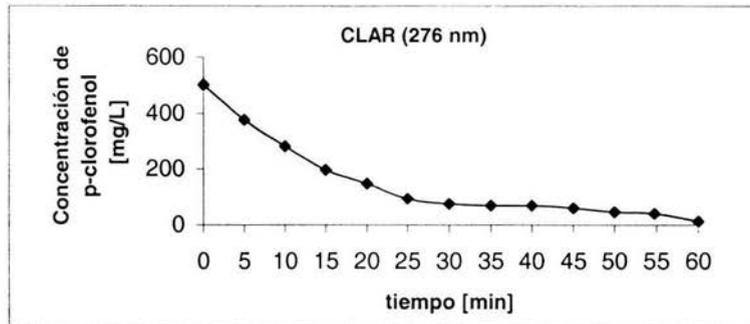


Figura 4.13 Degradación de p-clorofenol con 2 mg Fe^{3+} /L y 11 mL H_2O_2 /L (3.33 g/L)

IV.5 Verificación del cumplimiento de la norma europea de Fe^{3+}

El hierro actúa como catalizador, ya sea en su forma férrica o ferrosa. La tasa de degradación se incrementa conforme aumenta la cantidad de sal de hierro hasta una concentración de 1 mmol/L (56 mg/L). La adición de sal de hierro en más de 0.4 mmol/L de Fe(III) (22.4 mg/L) no afecta la degradación (Catastini *et al.*, 2002). Una adición mayor solamente causa una turbiedad café, la cual genera interferencias en las mediciones de UV. Lo más conveniente es mantener una relación de $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}$ lo más pequeña posible, sin aumentar tampoco exageradamente el H_2O_2 (por su costo), con la intención de evitar una recombinación y una producción de sedimento o lodos de los complejos de Fe.

Finalmente, se realizó un análisis colorimétrico con un equipo Spectroquant NOVA 60 de Merck para conocer la cantidad de Fe residual. Empleando como concentración inicial de hierro la cantidad óptima de 7 mg/L se obtuvo al final del proceso una concentración de 4.1 mg/L de hierro residual. Esto significa que, con el tratamiento de centrifugación que se le dio a la muestra, para no dañar los equipos y detener la reacción, se logró separar una cantidad importante de hierro.

IV.6 Efecto del valor de pH

La reacción "foto-Fenton" está fuertemente afectada por la dependencia del pH. El valor de pH puede promover la generación de radicales (HO^{\bullet}) y, por lo tanto, influye directamente en la eficiencia de oxidación de compuestos orgánicos e inorgánicos. La máxima degradación obtenida es de 99.9% con el sistema UV/ $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe(III)}$ a un pH de 3 y con el sistema UV/ $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe(II)}$ se obtuvo una degradación de 96% con el mismo valor de pH. Para valores de pH superiores a 4 la degradación decrece porque a valores mayores el hierro precipita como hidróxido (Catastini *et al.*, 2002). Los resultados de este estudio muestran que la degradación de p-clorofenol se incrementa de forma importante con este proceso de oxidación avanzada, al obtener una degradación total en un período de 6 minutos (Figura 4.1).

CAPÍTULO V

CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

V.1 Conclusiones

Se determinaron las mejores condiciones en cuanto a las concentraciones de reactivo de Fenton, (sal férrica y agua oxigenada) en los intervalos de concentración de 14 a 2 mg Fe^{3+}/L y de 2.85 a 0 g $\text{H}_2\text{O}_2/\text{L}$ (9.5 a 0 mL/L). La cantidad de agua oxigenada es de 7.5 mL/L (2.25 g/L) y la cantidad de Fe^{3+} es de 7 mg/L considerando un tiempo de reacción total de 45 minutos para lograr la máxima eficiencia en la degradación de 500 [mg/L] de p-clorofenol en disolución (99.9%, medido mediante CLAR).

Esta investigación permitió probar que existe una amplia oportunidad para aprovechar la energía solar y sanear las aguas residuales buscando un ambiente libre de contaminantes empleando esta metodología a baja temperatura y con tiempos razonables de reacción (<60 min), sin embargo se debe considerar que la energía solar disponible es mucho menor a la empleada en esta investigación por lo que el tiempo de reacción deberá ser mayor.

Las técnicas analíticas que sirvieron de herramienta en la comprobación de la degradación del compuesto modelo p-clorofenol (CLAR, COT, UV y CG-EM) permitieron corroborar su degradación.

V.2 Recomendaciones

- Este sistema podría usarse como un post-tratamiento en lugares donde la relación "Agua tratada / Costo de la energía" lo justifique.
- Se podría estudiar la toxicidad de los intermediarios Una forma adecuada y recomendable por su facilidad práctica es mediante el análisis de iones cloruro. Teniendo en cuenta este ión cloruro como parámetro de estudio, convendría emplear en lugar de sulfato férrico un cloruro férrico, para evitar cualquier tipo de interferencia con otras sales.

BIBLIOGRAFÍA

- 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.
- Bauer R., Fallmann H. 1997. ***The photo-Fenton oxidation a cheap and efficient wastewater treatment method.*** *Res. Chem. Intermed.*, 23, 341-54.
- 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].
- Bouker J. B., Felson A. S., Gilding T. J., Jensen J. K. y Seiber J. N. editores. 1991. ***Pesticide Waste Management Technology and Regulation.*** ACS Symposium Series 510. America Chemical Society. Washington D. C., EEUUA.
- Box G. E.; Hunter W. G. y Hunter J. S., 1978. ***Statistic for experimenters:*** An introduction to design, data analysis, and model building. Wiley. Nueva York, EEUUA.
- Brambilla A. M., Calvosa L., Monteverdi A., Polesello S. y Rindone B. 1993. ***Ozone oxidation of polyethoxylated alcohols.*** *Water Res.*, 27, 1313-1322.
- Catastini C. Sarakha M. Mailhot G. y Bolte M. 2002. ***Iron (III) aquacomplexes as effective photocatalysts for the degradation of pesticides in homogeneous aqueous solutions*** *The Science of the Total Environment*, 298, 219-228.
- Centi G., Perathoner S., Torre T. y Verduna M. G. 2000. ***Catalytic Wet Oxidation with H₂O₂ of Carboxylic Acids on Homogeneous and Heterogeneous Fenton Type Catalysts.*** *Catal. Today*, 55, 61-69.
- Chamarro E., Marco A. y Esplugas S., 2001. ***Use of Fenton Reagent to improve organic chemical biodegradability.*** *Wat. Res.*, 35, 1047-1051.
- De-la-Cabada-Islas F. 2000. ***Construcción y arranque de un fotorreactor a escala de laboratorio.*** Tesis profesional (Ingeniería Química). Facultad de Química, UNAM, México D.F. México.
- Duménil G., Mattei, G., Sergent, M., Bertrand, J. C. Laget M. y Phan Tan Luu R. 1998. ***Application of a Doehlert experimental design to the optimization of microbial degradation of crude oil in sea water by continuous culture.*** *Appl. Microbiol Biotechnol.*, 27, 405-409.

- 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.
- Espugas S., Jiménez J., Contreras S., Pascual E. y Rodríguez M. 2002. *Comparison of different advanced oxidation processes for phenol degradation*. *Water Res.*, **36**, 1034-1042.
- Fajerweg K. y Debellefontaine H., 1996. *Wet Oxidation of Phenol by Hydrogen Peroxide Using Heterogeneous Catalysis Fe-ZSM-5: a promising Catalyst*. *Applied Catal. B Environ.*, **10**, 229-235.
- Fenton H. J. H. 1894. *Oxidation of tartaric acid in the presence of iron*. *J. Chem. Soc.*, **65**, 899-910.
- Huston P. L. y Pignatello J. J. 1999. *Degradation of selected pesticide active ingredients and commercial formulations in water by the photo-assisted Fenton reaction*. *Wat. Res.*, **33**, 5, 1238-1246.
- Krueger F. N. y Seiber J. N. editores. 1984. *Treatment and Disposal of Pesticide Wastes*. ACS Symposium Series 259. American Chemical Society. Washington. D. C., EEUUA..
- Legrini O., Oliveros E. y Braun A. M. 1993. *Photochemical processes for water treatment*. *Chem. Rev.*, **93**, 671-698.
- Lin S.H. y Lo C.C. 1997. *Fenton process for treatment of desizing wastewater*. *Wat. Res.*, **31**, 2050-2056.
- 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.
- Mathieu D., Nony N. y Phan-Tan-Luu R. 1999. *Nemrod-W software (versión 9901)*, L. R. A. I. Université d'Aix-Marseille, Francia.
- Monaster Y., Härtel G., Mayer R., Hasender R. 2001 *Photochemical oxidation of p-chlorofenol by UV/H₂O₂ and photo-Fenton process*. *Waste Management*, **21**, 41-47.
- Nesheiwat F. y Swanson A. 2000. *Clean contaminated sites using Fenton's reagent*. *Chem. Eng. Prog.*, 61-66.
- Norwood V. M. 1990. A literature review of waste treatment technologies which may be applicable to wastes generated at fertilizer/agrochemical dealer sites. Bulletin Y-214. NFERC, Tennessee Valley Authority, Muscle Shoals, AL. Tennessee, EEUUA.
- Ollis D. F. y Al-Ekabi, H. Editores. 1993. *Photocatalytic Purification and Treatment of Water and Air*. Elsevier Pub. Co. Amsterdam, Holanda.
- Peñuela G. A. y Barceló D. 1998. *Photodegradation and stability of chlorothalonil in water studied by solid-phase disk extraction, followed by gas chromatographic techniques*. *J. Chromatogr. A*, **823**, 81-90.

Pignatello J. J. 1992. *Dark and photoassisted iron (3+)-catalyzed degradation of chlorophenoxy herbicides by hydrogen peroxide*. *Environ. Sci Technol.*, **26**, 944-951.

Pulgarin C., Peringer P.; Albers P. y Kiwi, J. 1995. *Effect of Fe -ZSM-5 zeolite on photochemical and biochemical degradation of 4-nitrophenol*. *J. Molecular Catal A. Chem.*, **95**, 61-74.

Ríos-Enríquez M. A. 2004. *Descomposición de compuestos modelo con el empleo de la reacción de Fenton*. Tesis doctoral (Ciencias Químicas). Facultad de Química, UNAM, México D.F. México.

Sabih S. y Kiwi J. 2001. *Degradation of 2,4-dichlorophenol by immobilized iron catalysts*. *Wat. Res.* **35**, 8, 1994-2002.

Safarzadeh-Amiri A., Bolton J.R. y Cater S.R. 1996 *The Use of Iron in Advanced Oxidation Process*. *J. Adv. Oxid. Technol.*, **1**, 18-26.

Scott J.P. y Ollis D.F. 1995. *Integration of chemical and biological oxidation process for water treatment: review and recommendations*. *Environ. Progress*, **14**, 88-103.

Somich C. J., Muldoon M.T. y Kearny P.C. 1990. *On-site treatment of pesticide waste and rinsate using ozone and biologically active soil*. *Environ. Sci. Technol.*, **24**, 745-749.

Spiegel M. R., 1990. *Estadística. Serie Schaum*. Mc Graw Hill-Interamericana, México D.F. México.

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

The AOT Handbook. 1996 Calgon Carbon Oxidation Technologies, Ontario, Canada.

Xiaojing L., Jerry W., Cabbage y Jenks W. S. 1999. *Photocatalytic Degradation of 4-Chlorophenol. 2. The 4-Chlorocatechol Pathway*. *J. Org. Chem.*, **64**, 8535-8536.

ANEXO 1

Toxicidad del clorofenol

La Tabla A-1.1 presenta la información de la literatura sobre la toxicidad del clorofenol.

Tabla A-1.1 Toxicidad del clorofenol (Merck, 1989)

Seres humanos:	
	DL ₅₀ 500 mg/kg, oral (estimación)
Mamíferos:	
Ratas	DL ₅₀ 670 mg/kg, oral (2-clorofenol)
	DL ₅₀ 950 mg/kg, percutáneo (2-clorofenol)
	DL ₅₀ 570 mg/kg, oral (3-clorofenol)
	DL ₅₀ 1030 mg/kg, percutáneo (3-clorofenol)
	DL ₅₀ 261 mg/kg, oral (4-clorofenol)
	DL ₅₀ 1390 mg/kg, percutáneo (4-clorofenol)
	DL ₅₀ 580 mg/kg, oral (2,4-diclorofenol)
	DL ₅₀ 1730 mg/kg, percutáneo (2,4-diclorofenol)
	DL ₅₀ 820 mg/kg, oral (2,4,5-triclorofenol)
	DL ₅₀ 2260 mg/kg, percutáneo (2,4,5-triclorofenol)
	DL ₅₀ 1620 mg/kg, oral (2,4,5-triclorofenol, sal sódica)
	DL ₅₀ 820 mg/kg, oral (2,4,6-triclorofenol)
	DL ₅₀ 140 mg/kg, oral (2,3,4,6-tetraclorofenol)
	DL ₅₀ 210 mg/kg, percutáneo (2,3,4,6-tetraclorofenol)
	DL ₅₀ 50 mg/kg, oral (pentaclorofenol)
	DL ₅₀ 100 mg/kg, percutáneo (pentaclorofenol)
	DL ₅₀ 210 mg/kg, oral (pentaclorofenol, sal sódica)
	DL ₅₀ 72 mg/kg, percutáneo (pentaclorofenol, sal sódica)
Organismos acuáticos:	
Orfos	CL ₅₀ 0.60 mg/L, (96h) pentaclorofenol
Truchas arcoiris	CL ₅₀ 0.12-0.26 mg/L (96h) pentaclorofenol
Pulgas de agua	CL ₅₀ 0.33-0.41 mg/L (96h) pentaclorofenol
Bacterias (diversas)	NOEC 12.3 mg/L (30 min) crecimiento
Algas	CE ₅₀ 10-7000 µg/L (96h) crecimiento, pentaclorofenol

ANEXO 2

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 λ 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 ya que debe considerarse la gran energía de activación que tienen las sustancias. El espectro mostrado en la Figura A-2.1 se refiere a la lámpara de trabajo, realizado por el personal cooperante del Centro de Investigación en Energía.

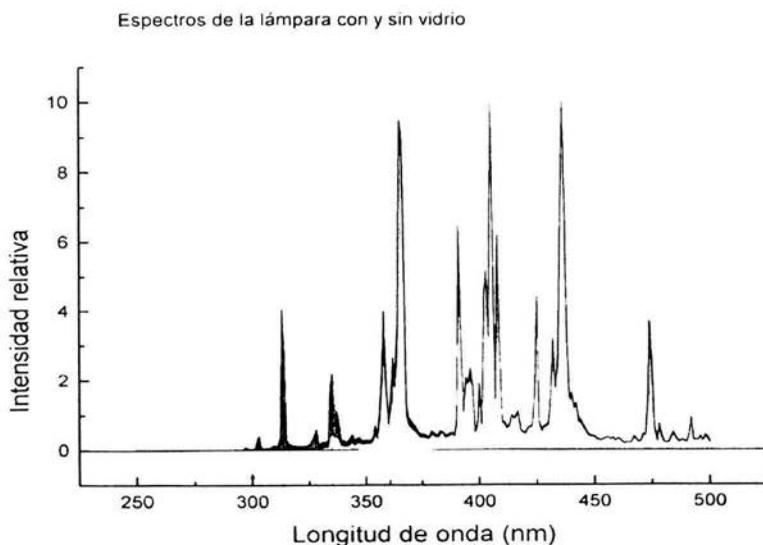


Figura A-2.1 Espectro electromagnético de la lámpara con intensidad relativa en u.a. con 300 W/m^2

ANEXO 3

Degradación ejemplificada con fotografías



Foto 1 (1min)



Foto 2 (2min)



Foto 3 (3min)



Foto 4 (4min)



Foto 5 (5min)



Foto 6 (6min)



Foto 7 (7min)



Foto 8 (8min)



Foto 9 (9min)



Foto 10 (10min)



Foto 11 (11min)



Foto 12 (12min)



Foto 13 (13min)



Foto 14 (14min)



Foto 15 (15min)



Foto 16 (16min)



Foto 17 (17min)



Foto 18 (18min)



Foto 19 (19min)



Foto 20 (20min)

ANEXO 4

Seguimiento de la degradación con CLAR

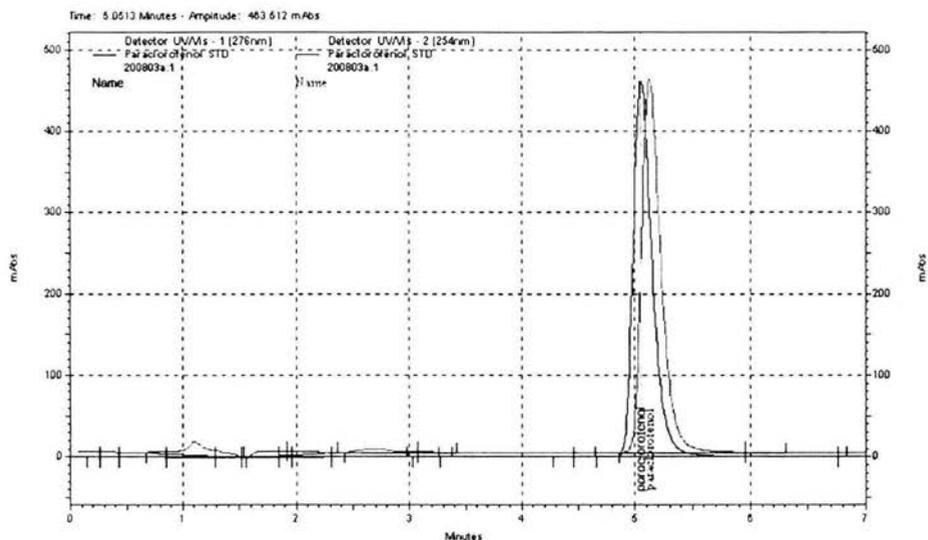
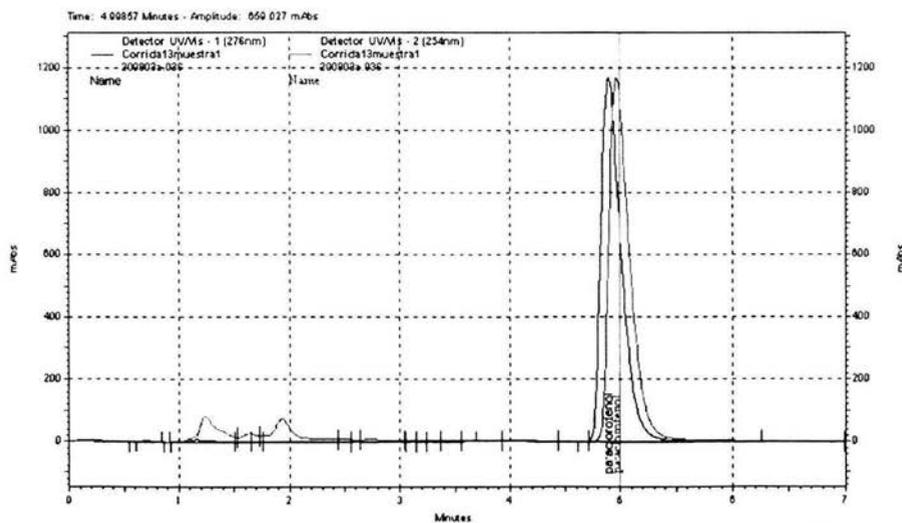


Figura A-4.1 Estándar de p-clorofenol

Figura A-4.2 Cromatograma Experimento 5, concentraciones 10.5 [mg/L] Fe^{3+} y 0.8 [mL/L] H_2O_2 (5 min)

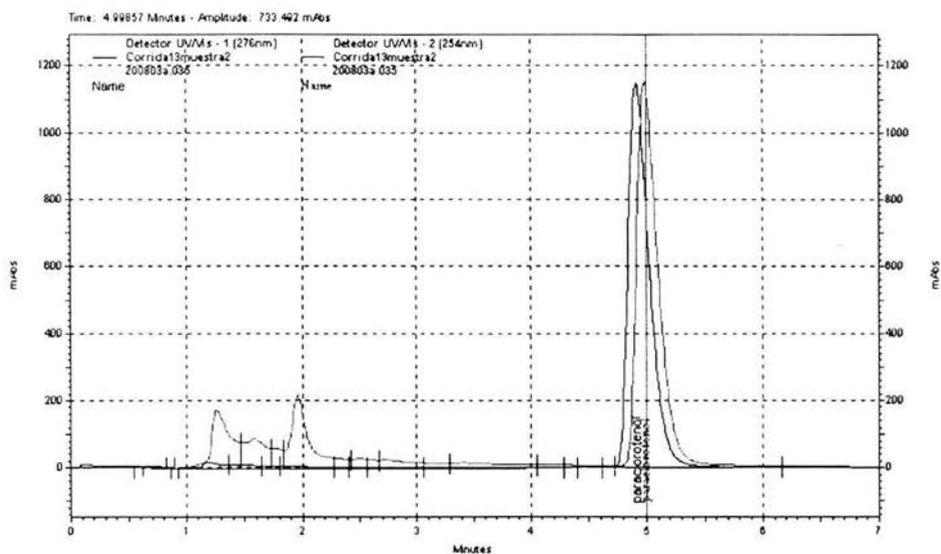


Figura A-4.3 Cromatograma Experimento 5, concentraciones 10.5 [mg/L] Fe^{3+} y 0.8 [mL/L] H_2O_2 (10 min)

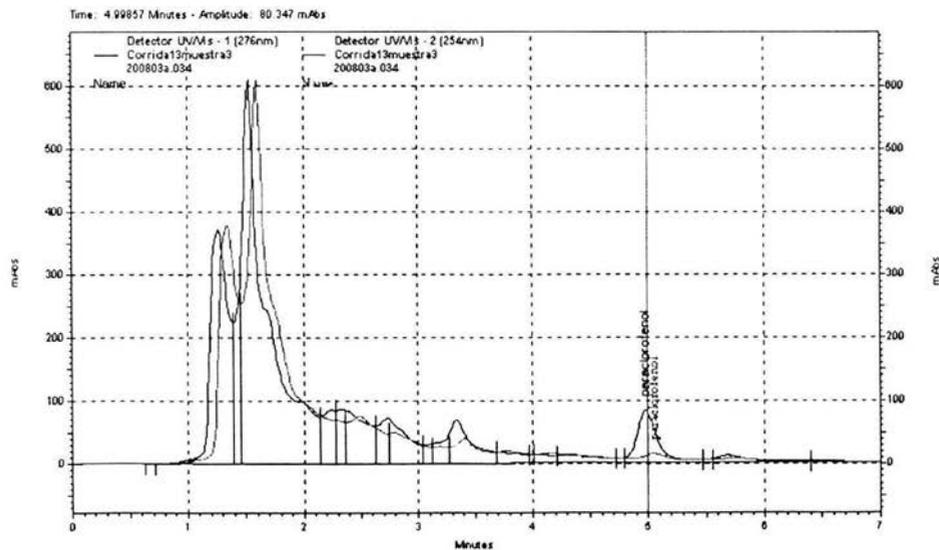


Figura A-4.4 Cromatograma Experimento 5, concentraciones 10.5 [mg/L] Fe^{3+} y 0.8 [mL/L] H_2O_2 (15 min)

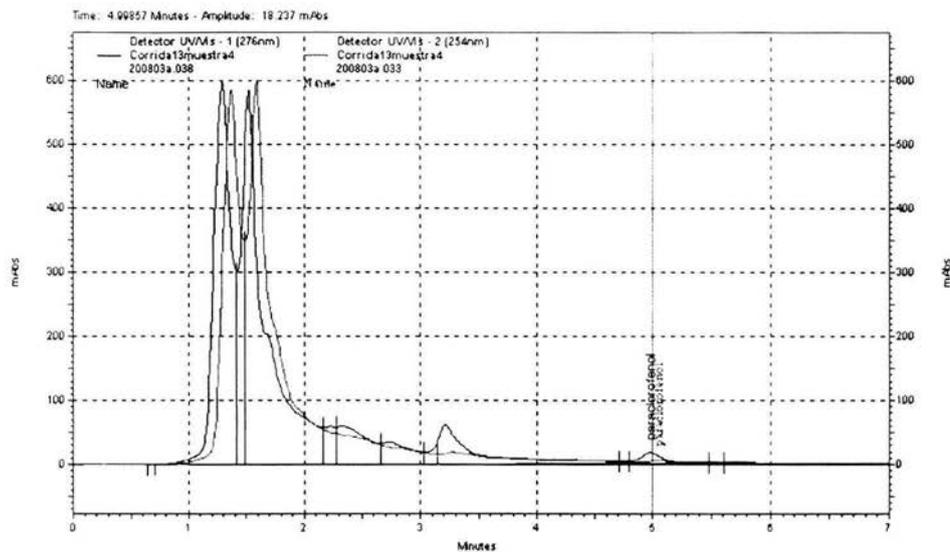


Figura A-4.5 Cromatograma Experimento 5, concentraciones 10.5 [mg/L] Fe^{3+} y 0.8 [mL/L] H_2O_2 (20 min)

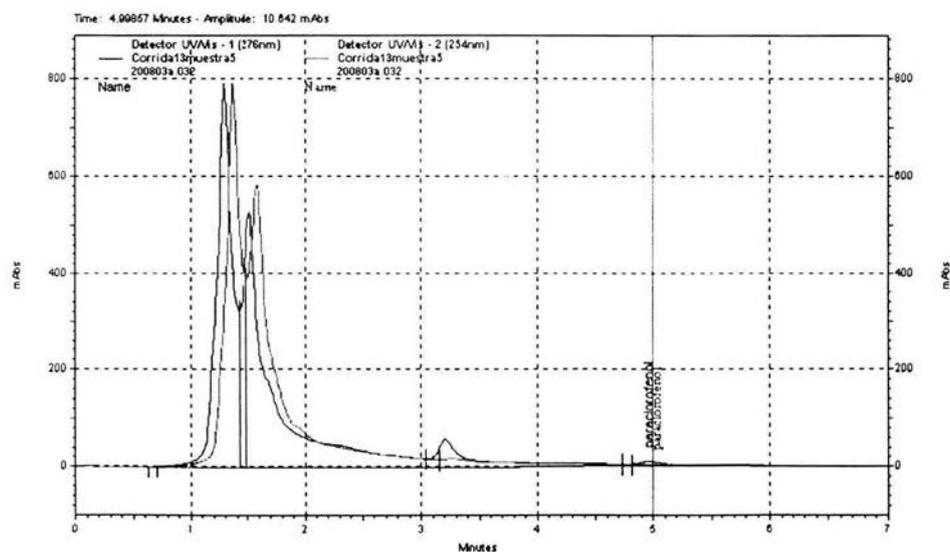


Figura A-4.6 Cromatograma Experimento 5, concentraciones 10.5 [mg/L] Fe^{3+} y 0.8 [mL/L] H_2O_2 (25 min)

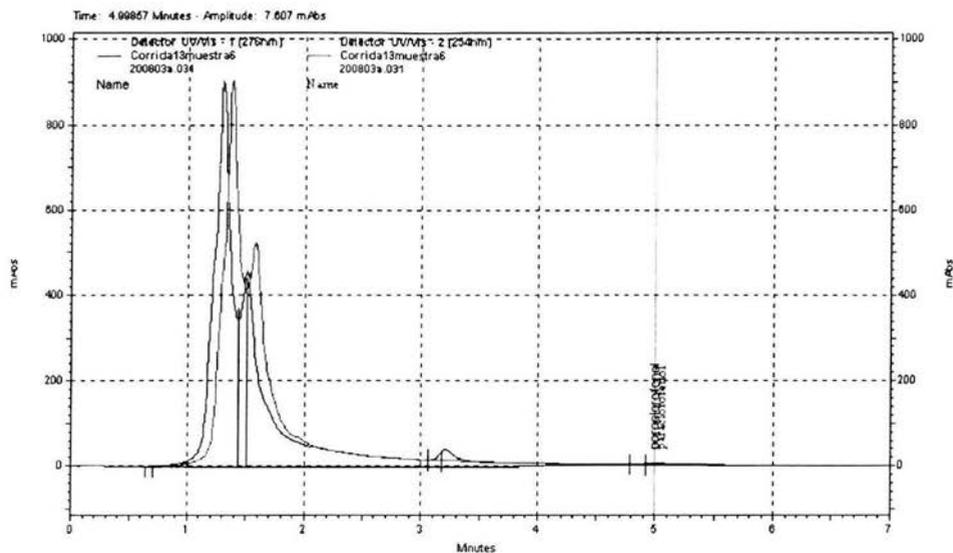


Figura A-4.7 Cromatograma Experimento 5, concentraciones 10.5 [mg/L] Fe^{3+} y 0.8 [mL/L] H_2O_2 (30 min)

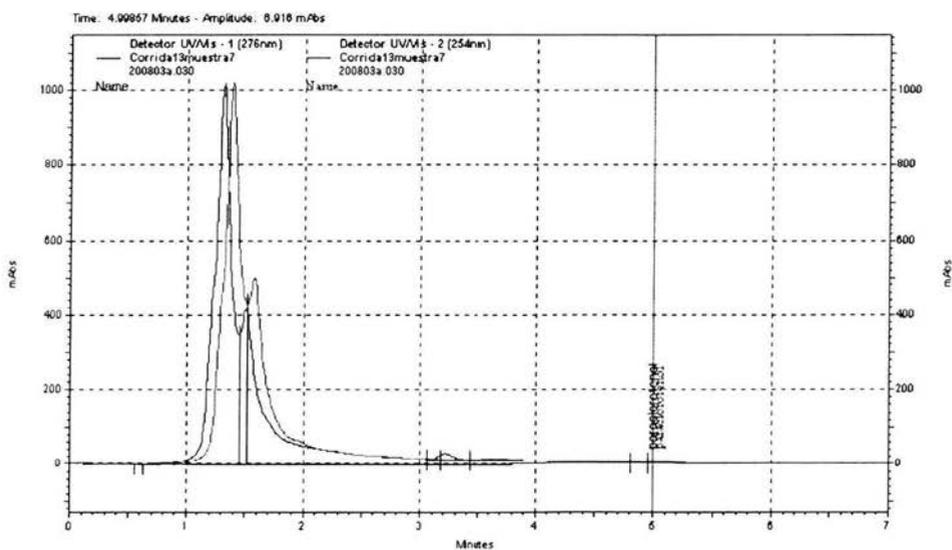


Figura A-4.8 Cromatograma Experimento 5, concentraciones 10.5 [mg/L] Fe^{3+} y 0.8 [mL/L] H_2O_2 (35 min)

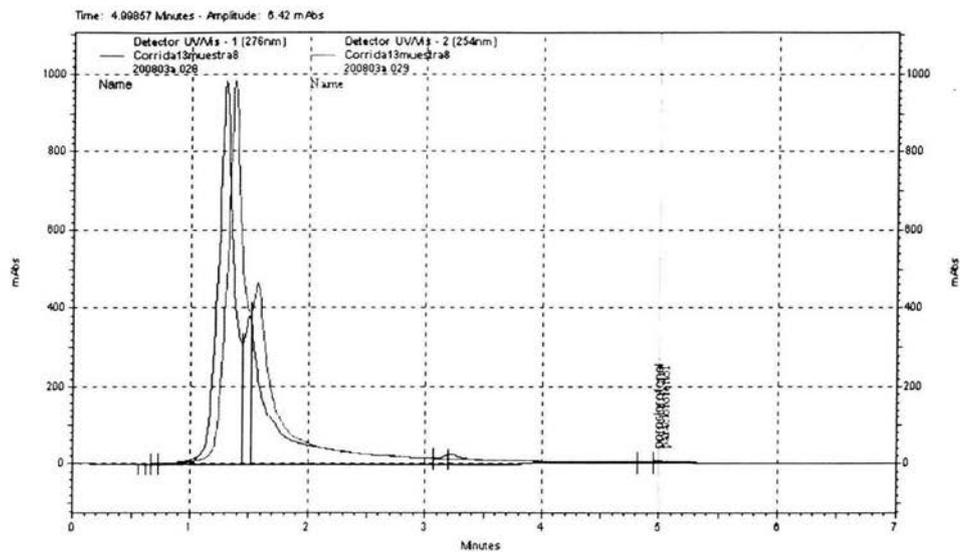


Figura A-4.9 Cromatograma Experimento 5, concentraciones 10.5 [mg/L] Fe^{3+} y 0.8 [mL/L] H_2O_2 (40 min)

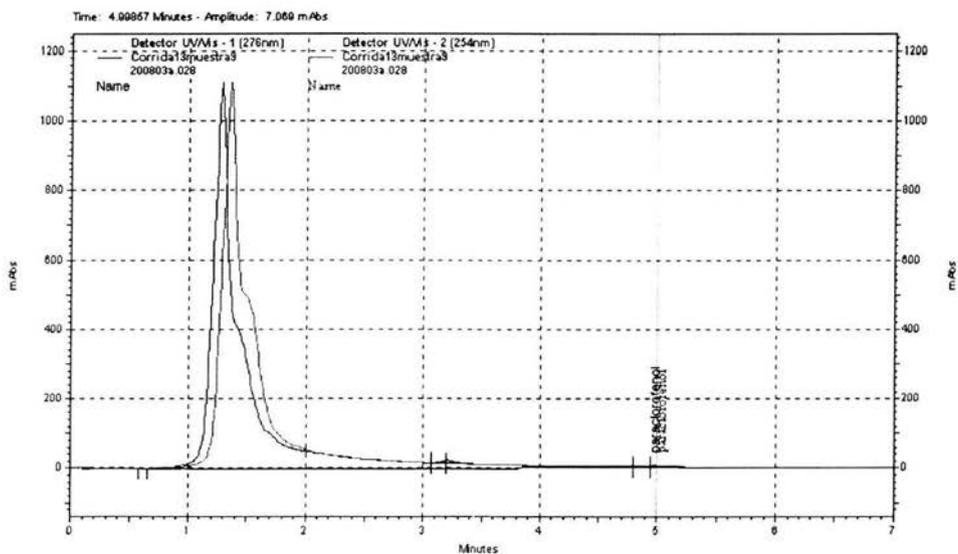


Figura A-4.10 Cromatograma Experimento 5, concentraciones 10.5 [mg/L] Fe^{3+} y 0.8 [mL/L] H_2O_2 (45 min)

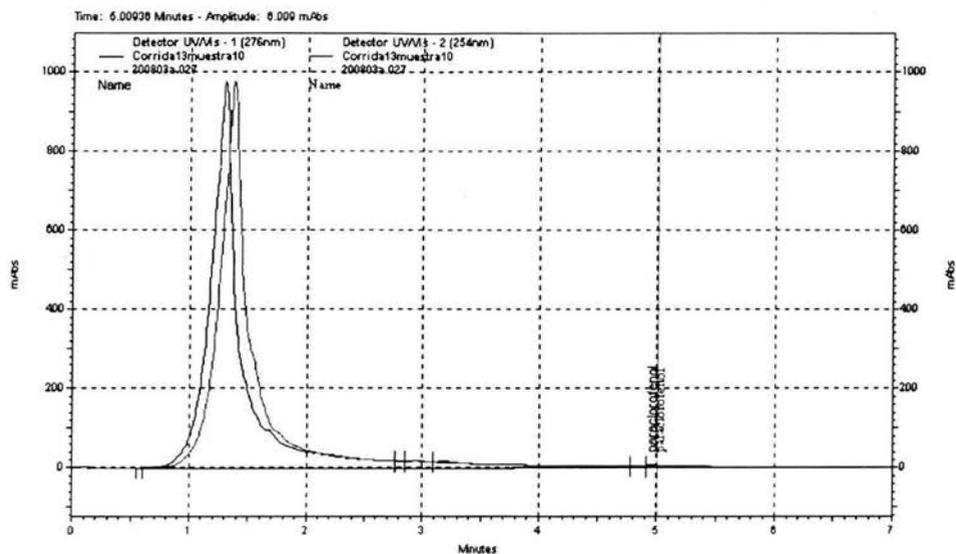


Figura A-4.11 Cromatograma Experimento 5, concentraciones 10.5 [mg/L] Fe^{3+} y 0.8 [mL/L] H_2O_2 (50 min)

Anexo 5

Espectros de masas y curvas de calibración

En las Figuras A-5.1 y A-5.2 se observa que como resultado de la degradación se obtiene ácido acético e isopropanol teniendo en cuenta que el isopropanol se empleó como inhibidor de la reacción.

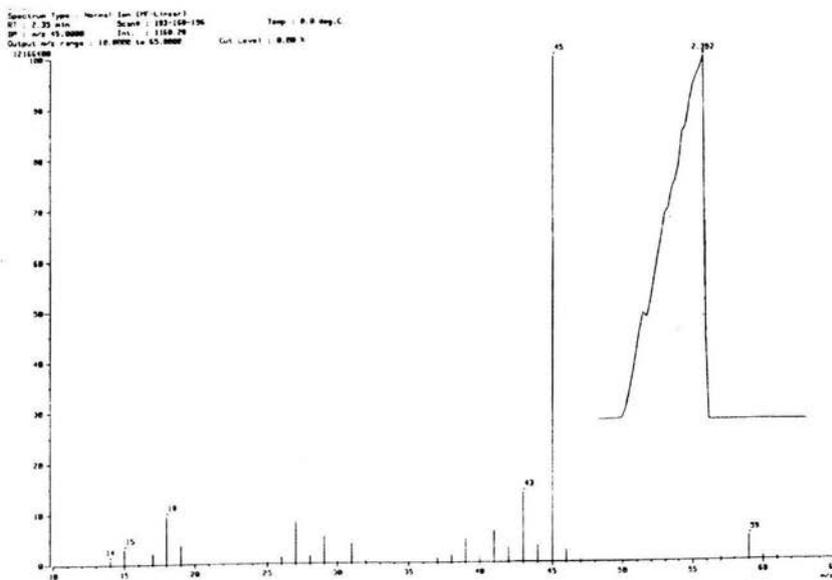


Figura A-5.1 Espectro de masas de la solución tratada con las concentraciones 7 [mg/L] Fe^{3+} y 7.5 [mg/L] H_2O_2

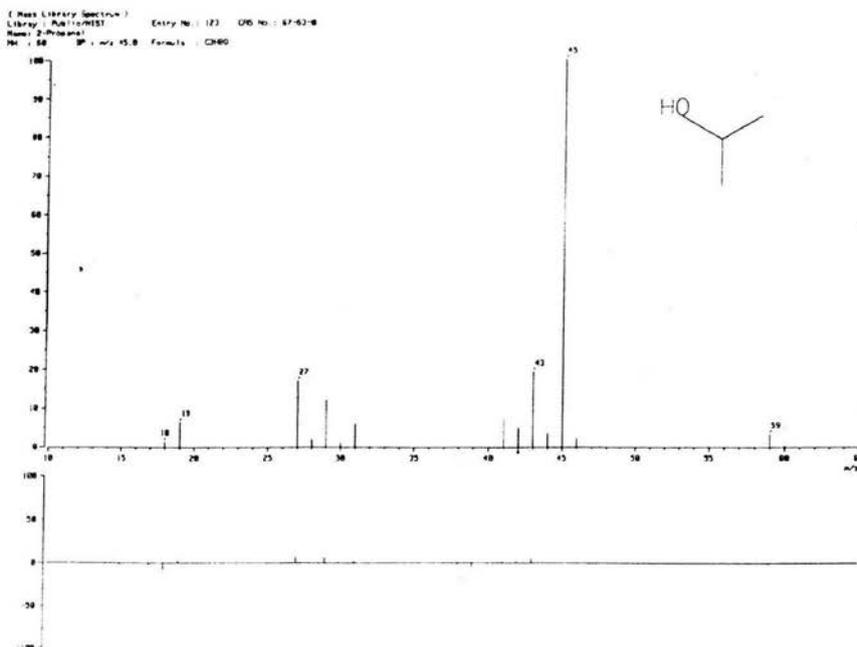


Figura A-5.2 Espectro de masas de isopropanol con concentraciones de 7 [mg/L] Fe^{3+} y 7.5 [mg/L] H_2O_2

Curva de Calibración HPLC

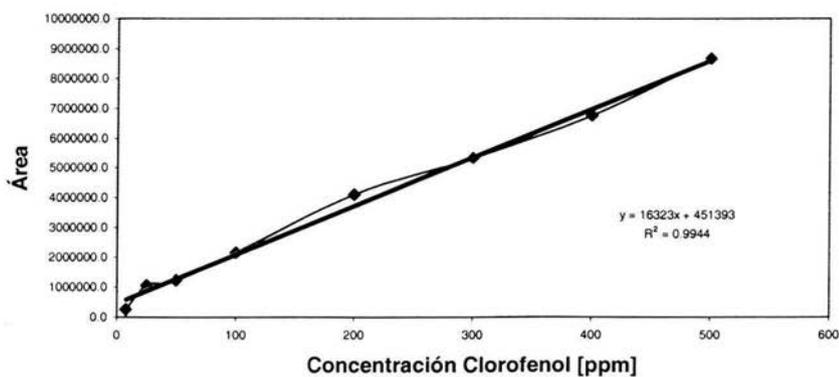


Figura A-5.3 Curva de calibración del cromatógrafo de líquidos para el p-clorofenol

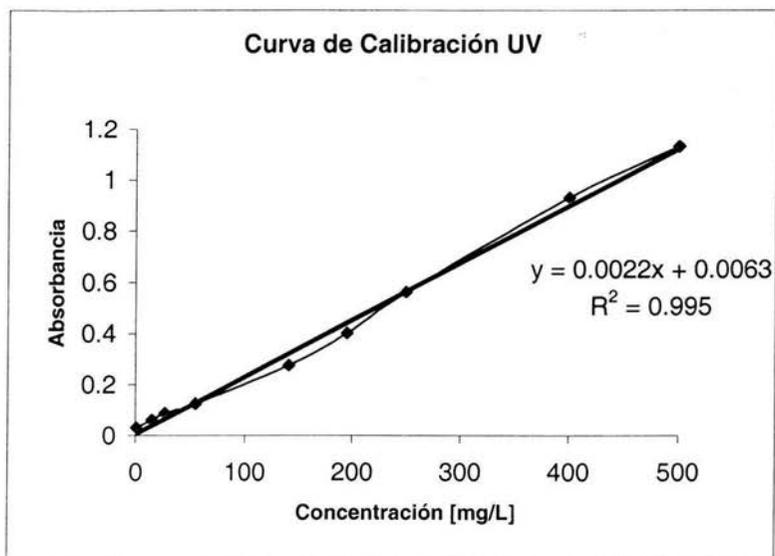


Figura A-5.4 Curva de calibración del espectrofotómetro en el intervalo de UV 254 nm

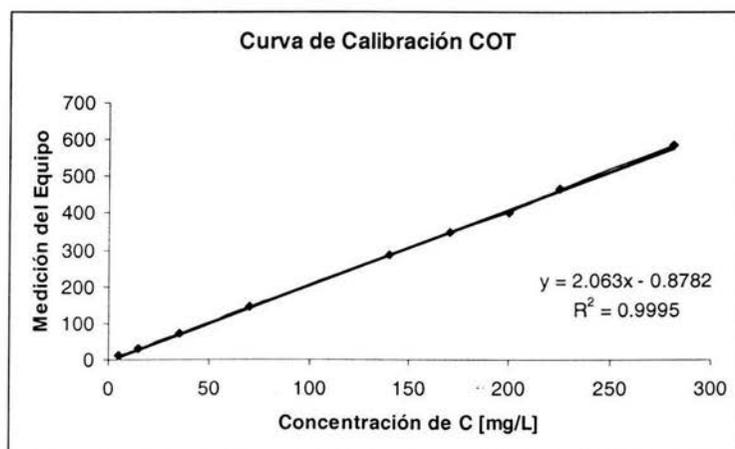


Figura A-5.5 Curva de calibración de carbono orgánico total

ANEXO 6

La metodología de superficie de respuesta (MSR o RSM, por sus siglas en inglés)

Es un conjunto de técnicas matemáticas y estadísticas útiles para modelar y analizar problemas en los cuales la respuesta de interés es influida por varias variables y su objetivo es optimizar esta respuesta. Es posible representar gráficamente la superficie de respuesta, como una superficie sólida en un espacio tridimensional. Para visualizar mejor la forma de una superficie de respuesta a menudo se grafican los contornos y se trazan líneas de respuesta constante en el plano. Cada contorno corresponde a una altura específica de la superficie de respuesta. Tal gráfica es útil para estudiar los niveles, que dan por resultado cambios en la forma o en la altura de la superficie de respuesta.

En la mayoría de los problemas de MSR, la forma de la relación entre la respuesta y las variables independientes se desconoce. Por ello, el primer paso en la MSR consiste en determinar una aproximación apropiada a la relación funcional real y el conjunto de variables independientes. Por lo general, se emplea un polinomio de orden bajo sobre alguna región de las variables independientes. Si la respuesta se describe adecuadamente por una función lineal de las variables independientes, la función de aproximación es un modelo de primer orden.

Debe usarse un polinomio de mayor grado, como un modelo de segundo orden, cuando existe curvatura en el sistema. Casi todos los problemas de MSR utilizan uno o ambos polinomios de aproximación. Por supuesto, es improbable que un modelo polinomial sea una aproximación razonable de la relación funcional real sobre todo el dominio de las variables independientes. Sin embargo, funcionan muy bien en regiones relativamente pequeñas de las variables independientes.

La MSR es una técnica secuencial, cuando se considera un punto sobre la superficie de respuesta alejado del óptimo, el polinomio de primer grado es adecuado porque existe poca curvatura en el sistema. En este caso el objetivo es guiar al experimentador rápida y eficientemente a la cercanía general del punto óptimo.

El análisis de la superficie de respuesta puede interpretarse como el “ascenso a una loma”, donde la cima representa el punto de respuesta máxima. Si el óptimo real es un punto de respuesta mínima, se puede pensar en el “descenso hacia un valle”.

El objetivo eventual de la MSR consiste en determinar las condiciones de operación óptima para un sistema o determinar la región del espacio de los factores en la que se satisfacen las condiciones de operación. La MSR no se usa principalmente para obtener un mayor entendimiento del mecanismo físico del sistema, a pesar de que la MSR puede ser útil para adquirir dicho conocimiento. Más aún, debe observarse que el “óptimo” de la MSR se utiliza en un sentido especial. Los procedimientos de la RSM para “escalar una loma” garantizan la convergencia sólo hacia un óptimo relativo.