

00586



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA
DE MEXICO

PROGRAMA DE POSGRADO EN INGENIERIA

DESCOMPOSICION DE COMPUESTOS MODELO CON
EL EMPLEO DE LA REACCION DE FENTON

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL GRADO DE:
DOCTOR EN INGENIERIA (INGENIERIA QUIMICA)

P R E S E N T A :
CAND. DR. MIGUEL ANGEL RIOS ENRIQUEZ

TUTORES EN MEXICO:

DRA.-ING. CARMEN DURAN DE BAZUA

DR. GUNTHER GEISSLER

DR. CLAUDIO ESTRADA GASCA

TUTORES EN LA RFA:

DRA.-ING. CARMEN DURAN DE BAZUA

PROF. DR. ANDRE M. BRAUN

PD. DR. STEFAN H. BOSSMANN

MEXICO, D. F.

m. 345328





Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

COMITÉ TUTORAL:

Dra.-Ing. María del Carmen Durán Domínguez de Bazúa Facultad de Química UNAM

Dr. Claudio Estrada Gasca CIE UNAM

Dr. Gunther Geissler Benemérita Universidad Autónoma de Puebla

JURADO ASIGNADO:

Presidente: Dra. María Teresa Orta Ledesma (II)

Primer Vocal: Dr. Claudio Estrada Gasca (CIE)

Segundo Vocal: Dra. Esther Oliveros (U Karlsruhe)

Tercer Vocal: Dr. Adalberto Loyola Robles (II)

Secretario: Dr. Alfonso Durán Moreno (FQ)

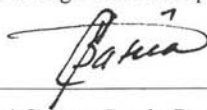
Primer Suplente: Dr. Juan Genescá Llongueras (FQ)

Segundo Suplente: Dr. Stefan Bossmann (U Karlsruhe)

El trabajo de tesis se desarrollo en los laboratorios del Programa de Ingeniería Química Ambiental y Química Ambiental de la Facultad de Química de la UNAM; así como de Lehrstuhl für Umweltmesstechnik y del Forschungszentrum Umwelt de la Universidad de Karlsruhe RFA.

Sustentante: Miguel A. Ríos E.

Miguel Ángel Ríos Enríquez



Tutor principal: _____

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

BIOL. FRANCISCO J. INCERA UGALDE.
Jefe de la Unidad de Administración del Posgrado.
Presente.

Me es grato informarle que el alumno RIOS ENRIQUEZ MIGUEL ANGEL presentará próximamente su examen para obtener el grado de Doctor en Ciencias Químicas (Ingeniería Química) (Clave 582), con el proyecto "DESTRUCCION DE COMPUESTOS CLORADOS CON EL EMPLEO DE LA REACCION DE FENTON", ante el siguiente jurado:

Presidente: Dra. María Teresa Orta Ledesma (II)
Primer Vocal: Dr. Claudio Estrada Gasca (CIE)
Segundo Vocal: Dra. Esther Oliveros (U Karlsruhe)
Tercer Vocal: Dr. Adalberto Noyola Robles (II)
Secretario: Dr. Alfonso Durán Moreno (FQ)
Primer Suplente: Dr. Juan Genescá Llongueras (FQ)
Segundo Suplente: Dr. Stefan H. Bossmann (U Karlsruhe)

Recibí 15 de sept 2002
Recibí 18 de sept 2003
17/09/03

Sin otro particular de momento, aprovecho la ocasión para enviarle un cordial saludo.

Atentamente
"POR MI RAZA HABLARA EL ESPIRITU"
Ciudad Universitaria, D. F., 9 de septiembre de 2003.

El Coordinador

DR. WILFRIDO RIVERA GOMEZ FRANCO

C.c.p. Integrantes del Jurado.
C.c.p. Departamento de Control Escolar de la Facultad de Química.
C.c.p. Interesado.
*ggm.

Recibí
Yoland Rivero S.
18/09/03

Sede: División de Estudios de Posgrado, Facultad de Ingeniería. Primer Piso.
Cd. Universitaria, México, D.F. C.P. 04510. Tel./Fax: 5550-9383

Agradecimientos

A la Universidad Nacional Autónoma de México por la oportunidad brindada para realizar todos mis estudios profesionales y por apoyo institucional para el desarrollo de este trabajo.

Al Programa de Ingeniería Química Ambiental y Química Ambiental de la Facultad de Química (PIQAYQA) de la UNAM, por la infraestructura y suministros prestados durante la fase experimental de esta investigación.

Además, se agradece al Lehrstuhl für Umweltmesstechnik del Instituto Engler-Bunte y al Forschungszentrum Umwelt (FZU), ambos de la Universidad de Karlsruhe en la RFA, por apoyo en infraestructura durante el trabajo.

Quiero agradecer al CONACyT por el apoyo económico otorgado en forma de beca durante el trabajo en México. Asimismo, a la DAAD por beca otorgada durante mi estancia en Karlsruhe, RFA.

De manera muy especial quiero agradecer a la Dra. Ma. Carmen Durán Domínguez de Bazúa por toda la ayuda brindada a lo largo de la realización de este trabajo en ambas etapas: en México y en Alemania.

Por toda la ayuda durante el trabajo experimental, así como durante la redacción de este trabajo, quiero agradecer a mi comité tutorial, formado por: Dra. Ma. Carmen Durán Domínguez de Bazúa, Dr. Claudio Estrada Gasca y el Dr. Gunther Geissler.

Muy cordialmente quiero agradecer por el apoyo académico en la fase experimental y la redacción de este trabajo al Prof. Dr. André M. Braun, así como a la Dr. Esther Oliveros y al Dr. Stefan H. Bossmann.

A Lic. Sci. Patrick Pionou por el ayuda en la parte analítica en el trabajo experimental.

A todos mis compañeros del PIQAYQA de la FQ, en especial a la Mtra. Marisela Bernal, del Lehrstuhl für Umweltmesstechnik, especialmente a Juan López; y del FZU muy en especial a Patrick Pionou.

Índice

	Pag.
Resumen	
Abstract	
Capítulo 1 Introducción	3
1.1 Objetivos	8
1.2 Hipótesis	9
1.3 Metas	10
Capítulo 2 Fundamentos teóricos	11
2.1 Procesos avanzados de oxidación	11
2.1.1 Radicales hidroxilo: Producción y reactividad	13
2.1.1.1 Producción de radicales hidroxilo	13
2.1.1.2 Reactividad de los radicales hidroxilo	15
2.1.1.3 Reacciones de propagación de radicales	16
2.1.1.4 Reacciones de terminación de radicales	17
2.2 Reacción de Fenton	18
2.2.2 Reacción térmica de Fenton	21
2.2.2.1 Mecanismo de la reacción de Fenton (interpretación clásica)	21
2.2.2.2 Complejos de Fe(IV) como intermediarios de la reacción de Fenton	22
2.2.2.3 Reacción foto acelerada de Fenton	24
2.3 Zeolitas	27
2.4 Luz solar	28
2.5 Radiometría y Actinometría	32
2.5.1 Radiometría	32
2.5.2 Actinometría química	32
2.5.2.1 Actinometría química con luz monocromática	34
2.5.2.2 Actinometría química con luz policromática	36
2.5.2.3 Actinometría de ferrioxalato	39
2.6 Diseño experimental	41
2.6.1 Modelo lineal	43
2.6.2 Modelo cuadrático	44
2.6.3 Matriz de Doehlert	45
2.6.4 Cálculo de los coeficientes del modelo y errores	46
Capítulo 3 Desarrollo experimental y métodos analíticos	52

3.1. Compuestos modelo	52
3.1.1 2,4-xilidina	52
3.1.2 2,4-diclorofenol	53
3.1.3 Sulfolán o sulfolano	54
3.2 Descripción del sistema experimental	54
3.2.1 Reactor de inmersión	54
3.2.2 Reactor anular de flujo ascendente	55
3.2.3. Descripción del reactor solar	57
3.3 Técnicas analíticas	59
3.3.1 Análisis espectrofotométrico de luz visible y UV	59
3.3.2 Cromatografía de líquidos	60
3.3.3 Cromatografía de gases	61
3.3.4 Carbono orgánico disuelto (COD)	61
3.3.5 Cromatografía de iones	62
3.4 Desarrollo experimental	62
3.4.1 Síntesis del catalizador	62
3.4.2 Estabilidad del catalizador	63
3.4.3 Oxidación de compuestos modelo	64
3.4.4 Actinometría química (ferrioxalato)	64
Capítulo 4. Resultados: Estabilidad del catalizador	67
4.1 Adsorción-desorción de hierro(III) del catalizador zeolita Y/Fe(III)	67
4.1.1 Suspensiones con catalizadores sin calcinar	67
4.1.2 Suspensiones de catalizador calcinado	72
4.2. Desorción fotoacelerada de hierro(III) del catalizador Cat-ZY/Fe(III)2.12%	72
4.3 Prueba del catalizador Cat-ZY/Fe(III)2.12%: Oxidación de isopropanol y 2,4-xilidina	79
4.3.1 Oxidación de isopropanol	79
4.3.2 Oxidación de 2,4-xilidina	81
Capítulo 5 Resultados: Oxidación de 2,4-xilidina y 2,4 diclorofenol (prueba del catalizador)	84
5.1 Caracterización de la lámpara de arco de mercurio (reactor anular): Actinometría de ferrioxalato	84
5.2 Oxidación de 2,4-xilidina	87
5.3 Oxidación de 2,4-diclorofenol en fase homogénea	90
5.3.1 Balance de cloro durante la oxidación de 2,4-DCF en fase homogénea	91
5.3.2 Efecto de la concentración de Fe(III) y H ₂ O ₂ en la oxidación de	98
5.4 Oxidación de 2,4-diclorofenol en fase heterogénea	105

5.4.1 Balance de cloro durante la oxidación de 2,4-DCF en fase heterogénea	106
5.4.2 Comparación de la oxidación de 2,4-DCF y de CF en fase homogénea vs heterogénea	108
5.4.3 Efecto de la concentración de Cat-ZY/Fe(III)2.12% y H ₂ O ₂ en la oxidación de 2,4-DCF	111
Capítulo 6 Resultados: Oxidación de compuestos modelo con el empleo de energía solar (Solar Foto-Fenton)	118
6.1 Caracterización del sistema (reactor solar)	118
6.1.1 Calibración de los sensores (actinometría)	118
6.1.2 Comparación de los reactores A y B	122
6.1.3 Comparación de los reactores A y C	123
6.2 Prueba del sistema	124
6.2.1 Prueba de los reactores A y B (oxidación de 2,4-dimetilanilina en fase homogénea)	124
6.3 Prueba del catalizador (Cat-ZY/Fe(III)2.12%) empleando luz solar	126
6.3.1 Oxidación de 2,4-dimetilanilina: efecto de la concentración de catalizador y H ₂ O ₂	126
6.3.2 Ensayos de referencia: oxidación de 2,4-xilidina en el reactor B	128
6.3.3 Efectividad del catalizador: oxidación de 2,4-xilidina, ensayos testigo	130
6.4 Oxidación de 2,4-diclorofenol empleando luz solar en fase homogénea y heterogénea	131
6.5 Oxidación de sulfolán empleando luz solar en fase homogénea	137
Capítulo 7 Conclusiones	145
Capítulo 8 Bibliografía	150
Apéndice I. Glosario de términos	160
Apéndice II. Mecanismo de reacción	164
Apéndice III. Espectros de masas de algunos compuestos formados durante la fotooxidación del 2,4-DCF empleando el reactivo de Fenton	165
Apéndice IV Artículo: "Optimization of the heterogeneous Fenton-oxidation of the model pollutant 2,4-xylidine using the optimal experimental design methodology"	170

Resumen

El empleo del reactivo de Fenton (una mezcla de iones Fe(II/III) y H_2O_2 en solución acuosa) se presenta como una de las opciones más promisorias para el tratamiento de aguas contaminadas con sustancias tóxicas o no biodegradables. La velocidad de oxidación de la materia orgánica, cuando se emplea el reactivo de Fenton, puede acelerarse significativamente si el sistema se expone a radiación UV/visible, haciendo posible el empleo de energía solar en estos procesos. Sin embargo, el empleo de este método presenta el inconveniente de la eliminación posterior del hierro de las aguas tratadas. Para evitar este problema, se preparó un catalizador de hierro(III) soportado sobre zeolita Y. Empleando la técnica de *diseño experimental óptimo*, se estudió, en un reactor de laboratorio, el efecto de la concentración inicial de hierro(III), de catalizador y de H_2O_2 sobre el porcentaje de oxidación, en función del tiempo de irradiación, de compuestos modelo. Se logró una disminución en la concentración inicial de 2,4-dimetilanilina (xilidina) (500 mgC/L, 600 mL) de hasta un 75%, después de 210 min de irradiación empleando el catalizador y una lámpara de arco de mercurio de media presión como fuente de luz. Durante la oxidación de 2,4-diclorofenol (DCF), se alcanzó la eliminación completa del compuesto inicial (500 mgC/L, 600 mL) después de 50 min y 70 min de irradiación, en fase homogénea y empleando el catalizador, respectivamente. En los ensayos de oxidación de DCF, se observó que la eliminación de cloro empleando el catalizador puede ser más eficiente en comparación con los procesos de oxidación realizados en fase homogénea. La oxidación de diferentes compuesto modelo, empleando procesos de oxidación tipo Fenton, se llevó a cabo en un sistema experimental piloto (reactor solar). El reactor solar se caracterizó con actinometría química, utilizando ferrioxalato como actinómetro. Durante la prueba del reactor solar, se logró una disminución de la concentración inicial de xilidina (500 mgC/L, 3000 mL) de 96% después de 210 min de irradiación solar, contrastando con la disminución de alrededor del 24%, cuando el ensayo se utilizó con una concentración equivalente de Fe(III) , en forma de catalizador, y la misma concentración de H_2O_2 . La oxidación de DCF en el reactor solar mostró un comportamiento similar al mostrado en el sistema de laboratorio, tanto en fase homogénea, como empleando el catalizador, lográndose la oxidación total de DCF (500 mgC/L, 3000 mL) después de 120 min de irradiación solar. Empleando el catalizador, la formación de iones cloruro fue más completa en la oxidación de DCF con respecto a la oxidación de DCF en fase homogénea. Por último, se estudió la oxidación de sulfolán (500 mgC/L, 3000 mL) en fase homogénea en el reactor solar. Durante este estudio se encontró un máximo de oxidación de sulfolán (~78.5%) dentro de la región experimental seleccionada.

Abstract

The Fenton reaction is considered as one of the most promising oxidation processes for the treatment of waste waters containing toxic or non-biodegradable organic compounds. The Fenton's reagent is an aqueous mixture of hydrogen peroxide and iron(II) salt. The degradation rates of organic compounds may be significantly enhanced under UV/VIS irradiation, and, in this case, iron(III) salts may be used instead of iron(II). Therefore, the Fenton reaction may be carried out under solar irradiation. However, in most cases, the application of this type of process requires the recovery of the iron after the treatment. This drawback can be overcome using a heterogeneous Fenton-type catalyst. Therefore, an iron(III)-exchanged zeolite Y catalyst was prepared and tested during this work. The effects of ferric ions, catalyst and hydrogen peroxide concentrations on the oxidative degradation of model compounds was investigated using a bench reactor and a pilot system (solar reactor), employing the experimental design methodology. In the first part of this work, it was shown that, in a laboratory reactor using a medium pressure Hg lamp as light source, the complete removal of 2,4-dichlorophenol (DCF) (500 mgC/L, 600 mL) could be achieved in both homogeneous (Fe(III)/H₂O₂/hv) and heterogeneous (Fe(III)-zeolite/H₂O₂/hv) reaction systems, albeit somewhat slower in the later case (70 min instead of 50 min in the homogeneous system). During the oxidative degradation of DCF, more chloride anions were generated in the heterogeneous system than in the homogeneous system. Under the same conditions as for DCF, the degradation of 2,4-dimethylaniline (xylydine) (500 mgC/L, 600 mL) was significantly slower: 75% of xylydine was oxidized after 210 min of irradiation in the heterogeneous reaction system. In the second part of this work, the oxidative degradation of several model compounds was performed in the solar reactor. The solar reactor was characterized using the ferrioxalate actinometry. During the test of the solar reactor, around 96% of xylydine (500 mgC/L, 3000 mL) was degraded after 210 min of solar irradiation, in the homogeneous system (Fe(III)/H₂O₂/sunlight), in contrast to the degradation of about 24% in a heterogeneous system (Fe(III)-zeolite/H₂O₂/sunlight), using equal molar amounts of iron(III) and hydrogen peroxide in both experiments. The complete degradation of DCF (500 mgC/L, 3000 mL) was achieved in both homogeneous and heterogeneous systems, after 120 min of solar irradiation. The behaviour of the degradation rate of DCF was very similar in both bench and solar reactors: increasing the concentrations of hydrogen peroxide, Fe(III), and catalyst enhanced the degradation rate of DCF. The generation of the chloride anion is more complete in the heterogeneous reaction system during the DCF Fenton oxidation. Finally, the oxidative degradation of sulfolane (500 mgC/L, 3000 mL) was performed in an homogeneous system, in the solar reactor. During these experiments, a maximum of sulfolane degradation was observed (~78.5%) in the selected experimental region.

Capítulo 1 Introducción

La contaminación ambiental ocasionada por hidrocarburos clorados (HCCI), como los plaguicidas, bifenilos policlorados, dibenzodioxinas policloradas o dibenzofuranos policlorados, es un grave problema por causa del gran potencial tóxico de estas sustancias. De acuerdo con un estudio realizado por Teutsch y Grathwohl (1997), de la Universidad de Tübingen en Alemania, 11 de los 15 contaminantes tóxicos más comunes en aguas subterráneas son hidrocarburos clorados.

La eliminación de estos hidrocarburos clorados (HCCI, bibenzodioxinas policloradas, bifenilos policlorados, plaguicidas, etc.) es una tarea de gran importancia, para lo cual se han realizado muchas investigaciones (Krueger y Seiber, 1984; Somich y col., 1990; Norwood, 1990; Bouker y col., 1991; Peñuela y Barceló, 1998; Chiron y col., 2000), pero pocas o ninguna han sido lo suficientemente extensas como para proponerse como opciones viables de solución. Los tratamientos biológicos son los más baratos, pero limitados a sustancias biodegradables y no tóxicas que, en ocasiones, presentan bajas velocidades de degradación, metabolismos incompletos, acumulación de contaminantes en biopelículas, entre otros inconvenientes (Huston y Pignatello, 1999).

Por otra parte, se ha observado que los contaminantes no susceptibles de biodegradarse, se caracterizan también por su alta estabilidad química y por su gran dificultad para ser mineralizados completamente (Fedorak y Hrudey, 1984; Barreiro y Pratt, 1992; Reemtsma y Jekel, 1997).

Con la oxidación química se busca la transformación de este tipo de contaminantes a compuestos menos peligrosos o biodegradables, pudiendo así, entrar a las cadenas tróficas

o, en casos extremos, la mineralización de los contaminantes hasta dióxido de carbono, agua y compuestos inorgánicos.

Por todo lo anterior, es necesario adoptar métodos más efectivos que los sistemas convencionales de tratamiento de aguas, como los biológicos; por ejemplo, tecnologías consistentes en técnicas de separación de fases: Procesos de adsorción, técnicas de desorción (Sontheimer, 1985) o métodos para descomponer el contaminante: Oxidación química o procesos de oxidación fotoquímica.

Los métodos basados en la descomposición química (oxidación, mineralización completa), cuando son desarrollados adecuadamente, podrían aportar una solución completa al problema de la contaminación, a diferencia de aquellos donde se realiza una separación de fase, pero sin descomponerlos, con el consecuente problema de la disposición final de la mezcla resultante.

Los llamados “*Procesos Avanzados de Oxidación (PAO)*” ofrecen una alternativa para el tratamiento de aguas altamente contaminadas con sustancias tóxicas o no biodegradables (Legrini y col., 1993; Ollis y Al-Ekabi, 1993; Andreozzi y col., 1999). Entre todos estos procesos (tecnologías), la “*Reacción de Fenton*” realizada con una mezcla de peróxido de hidrógeno y una sal de hierro(II) en solución acuosa (Fenton, 1894; Fenton y Jackson, 1899), se presenta como de los más promisorios y, en especial, la llamada reacción *foto acelerada de Fenton* (Pignatello, 1992), ya que la *Reacción de Fenton* puede aumentar su eficiencia, si el sistema se irradia, incluso cuando se emplea el sol como fuente de luz (Fallmann y col., 1999).

Así por ejemplo, estudios comparativos muestran que la reacción fotoacelerada de Fenton y la catálisis heterogénea sobre TiO_2 empleadas en la descomposición de quinolina, arrojaron resultados semejantes en velocidades de la desaparición del reactivo inicial (k_{aparente}) $3.00 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$ y $3.15 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$, respectivamente (Cermenati y col., 1997) que, en contraste con los resultados reportados de la descomposición de fenol y 4-nitroanilina, donde la reacción fotoacelerada de Fenton mostró mayores velocidades de reacción en la

desaparición del producto inicial, así como en disminución del contenido de carbono orgánico total (COT), con respecto a la catálisis heterogénea sobre TiO_2 (Spacek y col., 1995). Estudios comparativos en la actividad de diferentes sistemas fotocatalíticos en fase homogénea (una mezcla de H_2O_2 y ferroxalato de potasio o Fe(III)), así como en fase heterogénea (TiO_2 con adición de H_2O_2), aplicados a la mineralización de "metilviologen", un herbicida, muestran que la fotocatalisis en fase homogénea, a un valor de pH de 3 exhibe una actividad mucho mayor (actividad medida en función del rendimiento cuántico y de la cinética de desprendimiento de CO_2) con respecto a la fotocatalisis en fase heterogénea (Matyanov y Savinov, 1997). En una revisión de las investigaciones realizadas en la Plataforma Solar de Almería, Malato y col. (2002) observaron que la oxidación, empleando luz solar, de diferentes compuestos modelos es más eficiente cuando se emplean la reacción foto acelerada de Fenton comparativamente con la catálisis sobre TiO_2 .

Se han realizado diversos estudios sobre la oxidación de clorofenoles en solución acuosa empleando algunos de los llamados PAO. En 1987, Barbeni y col., reportaron sus resultados sobre la degradación de clorofenoles (CFs) empleando la reacción térmica de Fenton (también referida como reacción en *fase oscura*). Estos estudios mostraron que la velocidad de oxidación de los CFs depende no sólo del número de átomos de cloro en el anillo aromático, sino también de la posición de los átomos de cloro en la molécula del fenol. Así, cuando el Cl se encuentra en posiciones *orto* o *para* se inhibe, de alguna manera, la oxidación. El tiempo necesario para disminuir la concentración inicial de 3-clorofenol (3-CF) en un factor de 2 ($t/2$) fue dos veces menor que el $t/2$ para el 2-CF y el 4-CF. La velocidad de formación de iones cloro (Cl^-) fue comparativamente menor que la velocidad de desaparición de los CFs, lo cual sugiere que la formación de compuestos alifáticos clorados ocurre después de la ruptura del anillo aromático. Para el caso de la oxidación de 3,4-DCF ($C_0 = 3 \times 10^{-4}$ M) se necesitaron sólo arriba de 25 min de reacción para la desaparición completa; mientras que para la formación estequiométrica de Cl^- (6×10^{-4} M) fueron necesarios, aproximadamente, 250 min de reacción. Por último, se encontró que la velocidad de oxidación de los CFs estudiados depende fuertemente de la concentración inicial de Fe(II) . Además, los autores notaron que si se adiciona al inicio sólo Fe(III) no se observa oxidación; mientras que una mezcla equimolar de Fe(II)/Fe(III) acelera la oxidación, disminuyendo el $t/2$ del 4-CF de 50 a 20 min. Basados en estos resultados

sugieren que el Fe(III) es de gran importancia en los procesos de oxidación empleando el reactivo de Fenton.

En 1996, Tang y Huang estudiaron el efecto del número de átomos de cloro de los clorofenoles en la velocidad de oxidación empleando el reactivo de Fenton ($C_0=5 \times 10^{-4}$ M). Durante estos estudios se aportan evidencias de que la velocidad de oxidación de los CFs depende del número de átomos de Cl substituyentes en el anillo aromático; encontrándose, además, que la oxidación de los 3 CFs estudiados (2-CF, 2,4-DCF y 2,4,6-TCF) procede de acuerdo a una cinética de pseudo primer orden. La velocidad de formación de Cl^- , también, procede de acuerdo con una cinética de pseudo primer orden; sin embargo, no encontraron ninguna correlación entre el número de átomos de cloro y la velocidad de formación de Cl^- , lo cual se explica debido a la formación de compuestos alifáticos clorados como compuestos intermediarios. Los resultados presentados por Tang y Huang son coherentes con los presentados por Barbeni y col., en 1987. Kuo y col. (1998), por su parte, publicaron resultados sobre la oxidación del 2,4-DCF y el 2,4,6-TCF empleando la reacciones térmica y foto acelerada de Fenton. Empleando las mismas concentraciones iniciales de CFs ($C_0=1.7 \times 10^{-4}$ M), Fe(II) y peróxido de hidrógeno, la oxidación de los CFs fue más eficiente en un factor de 3, a 10 min de reacción cuando la solución fue irradiada; por otra parte cuando se aumentó la cantidad inicial de hierro(II), disminuyó la formación de compuestos intermediarios clorados y, cuando la concentración inicial de CFs se incrementó, la constante de velocidad de reacción aumentó. Pandiyan y col., en 2001, estudiaron la oxidación de los mismos CFs (2-CF, 2,4-DCF y 2,4,6-TCF; $C_0=10^{-3}$ M), empleando la fotocatalisis sobre TiO_2 , obteniendo resultados muy semejantes, es decir, la desaparición de los CFs puede describirse con una cinética de pseudo-primer orden y que la velocidad de oxidación depende del número de átomos de cloro en los CFs. Las constantes de velocidad de oxidación (k_{oxid}) reportadas por Pandiyan y col. (2001) son: 3.52×10^{-2} , 3.87×10^{-3} y $3.34 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$, para 2-CF, 2,4-DCF y 2,4,6-TCF, respectivamente; mientras que las reportadas por Tang y Huang (1999) fueron 1.67, 0.995 y 0.15 min^{-1} , respectivamente. De la comparación de estas constantes, es claro que la oxidación de CFs se dió más rápidamente cuando se empleó el reactivo de Fenton; sin embargo, cabe señalar que la concentración inicial de CFs empleada durante los ensayos de fotocatalisis sobre TiO_2 fue del doble con respecto a los ensayos empleando el reactivo de Fenton.

Pocos estudios se han reportado empleando dimetil anilinas (xilidinas) como compuesto modelo. Oliveros y col. (1997a, b) publicaron sus resultados sobre la degradación de un agua residual sintética, mezcla de xilidinas, y el efecto de la concentración inicial de hierro(II) y peróxido de hidrógeno en el tratamiento de aguas residuales industriales (5000 mgC L^{-1}) con una alta concentración de xilidinas empleando un sistema piloto a gran escala (500 L) y la reacción foto acelerada de Fenton. El efecto de la concentración de hierro sobre la disminución del contenido de carbono orgánico total fue mayor en comparación con el efecto del peróxido de hidrógeno dentro de la región experimental seleccionada. Durante estos experimentos se logró una mineralización de alrededor del 60% en 2 horas de irradiación. Bossmann y col. (1998) identificaron intermediarios durante la oxidación de la 2,4-xilidina, los cuales aportaron evidencia sobre la participación de iones de hierro(IV) en la reacción térmica y foto acelerada de Fenton. Por otro lado, Göb y col. (1999), utilizando los resultados obtenidos en el laboratorio, aplicando la metodología de diseño experimental, ajustaron un modelo de superficie de respuesta, el cual describe el sistema de reacción de oxidación de la 2,4-xilidina, empleando la reacción foto acelerada de Fenton y la temperatura, la concentración inicial de hierro(II) y peróxido de hidrógeno como variables independientes. Este modelo matemático obtenido con la ayuda de la metodología de redes neuronales fue capaz de predecir resultado dentro de la matriz experimental. Todos los estudios antes citados comprueban la viabilidad del tratamiento de aguas contaminadas con compuestos tóxicos empleando procesos tipo Fenton.

Sin embargo, los procesos térmicos o foto acelerado de Fenton presentan la desventaja del tratamiento posterior para eliminar el hierro residual durante estos procesos. Esta desventaja puede evitarse si los iones de hierro se encuentran inmovilizados sobre algún soporte como zeolitas o sobre alguna membrana, como por ejemplo, la conocida como "Nafion", comercializada en Francia.

Pulgarin y col. (1995) logran degradar, fotoquímicamente, la totalidad de 4-nitrofenol ($C_0 = 3.6 \times 10^{-3} \text{ M}$), en fase heterogénea, empleando zeolita Fe-ZSM-5 en aproximadamente 8 h y a 35°C ; para la mineralización completa se necesitaron más de 12 horas de irradiación. Fajerweg y Debellefontaine (1996) realizaron estudios de degradación de fenol ($C_0 =$

7×10^{-2} M) empleando peróxido de hidrógeno como medio oxidante y zeolita Fe-ZSM-5 como catalizador a una temperatura de 90°C , reportando el 100% de oxidación de fenol a 60 min de reacción y una disminución de hasta el 90% en el contenido de carbono orgánico total en 360 min de reacción. En 2000, Centi y col., publicaron resultados sobre la degradación de ácidos carboxílicos ($\text{COT}_0 = 30 \text{ mg L}^{-1}$), compuestos difíciles de degradar e intermediarios en la degradación de compuestos más complejos; durante sus experimentos utilizaron zeolita Fe-ZSM-5 y peróxido de hidrógeno a 25 y 70°C . El empleo de zeolita Fe-ZSM-5 presentó la desventaja de una mayor descomposición de H_2O_2 a oxígeno y agua, en comparación con los experimentos cuando la oxidación se realizó en fase homogénea. Inmovilizando iones de hierro(III) sobre una membrana comercial (*Nafion*) Sabhi y Kiwi (2001) oxidaron 2,4-diclorofenol ($\text{C}_0 = 72 \text{ mg L}^{-1}$) en presencia de H_2O_2 y luz visible. La mineralización completa se alcanzó después de 200 min de irradiación.

Los resultados encontrados en la literatura muestran el potencial de aplicación de la reacción de Fenton en el tratamiento de aguas contaminadas con compuestos tóxicos o simplemente difíciles de degradar. Una de las desventajas más importantes durante su empleo se intenta superar empleando catalizadores en fase homogénea. Empero, la gran ventaja del empleo de este tipo de procesos de oxidación es la posibilidad de emplear energía solar para lograr mejores resultados (Fallmann y col., 1997; Malato y col., 2002), ya que en este sentido, México tiene una localización geográfica privilegiada.

1.1 Objetivos

En México, el agua es uno de los recursos cuyo consumo se ha ido incrementado con respecto de una posibilidad restringida de suministro, ya que, además de que se atenta de muy diversas formas contra la pureza de los ríos y depósitos subterráneos que van deteriorando la calidad de estos recursos hídricos no hay muchos sistemas de tratamiento y depuración. Asimismo, ya no se puede confiar a los fenómenos de naturales de autopurificación la restitución de las condiciones mínimas de calidad del recurso. En este

sentido, el objetivo general de este trabajo es estudiar la degradación oxidativa de diferentes compuestos que sirvan de modelo de contaminantes de difícil degradación biológica o, en todo caso, tóxicos, en solución acuosa con concentraciones relativamente altas empleando uno de los llamados procesos de oxidación avanzada, a saber: la reacción de Fenton, en algunas de sus variantes.

En el contexto de este objetivo general, los objetivos específicos de esta investigación son:

- Preparación de un catalizador de hierro soportado sobre zeolita Y.
- Prueba del catalizador en la oxidación de compuestos modelo en sistemas bajo condiciones controladas: ensayos en laboratorio.
- Estudio del efecto de la concentración de catalizador y peróxido de hidrógeno en la oxidación de compuestos modelo: estudios comparativos en fase homogénea vs. fase heterogénea.
- Aplicación de la reacción fotoacelerada de Fenton empleando un sistema piloto y el sol como fuente de luz.

1.2 Hipótesis

La reacción de Fenton es una opción viable para la eliminación de compuestos tóxicos presentes en agua en forma disuelta. El problema de la eliminación de hierro presente en las aguas tratadas empleando procesos tipo Fenton puede solucionarse fijando el hierro sobre un soporte adecuado. Las zeolitas por su capacidad de intercambio de iones pueden ser el soporte adecuado para catalizadores de hierro. La aplicación de la reacción fotoacelerada de Fenton para tratamiento de aguas altamente contaminadas con compuestos tóxicos, empleando luz solar como fuente luminosa es técnicamente viable.

1.3 Metas

Las metas de esta investigación son:

- Preparación y estudio de estabilidad y efectividad de un catalizador de hierro soportado sobre zeolita Y, empleándolo en la oxidación de compuestos modelo (orgánicos), los cuales no pueden eliminarse fácilmente o afectan negativamente los sistemas tradicionales de tratamiento de aguas (como los biológicos).
- Estudio del efecto de la concentración inicial de hierro y de peróxido de hidrógeno, sobre el porcentaje de oxidación del compuesto inicial o la disminución del contenido del carbón orgánico total, empleando un diseño experimental óptimo basado en la matriz de Doehlert. Ajuste de un modelo capaz de describir el comportamiento de las respuestas seleccionadas, en función de las variables fijadas.
- Aplicación de la energía solar en la degradación de compuestos modelos disueltos en agua; caracterización del sistema experimental piloto (reactor solar tubular con colectores de luz de espejos parabólicos) por medio de actinometría química; prueba y estudio del sistema empleando un diseño experimental óptimo.

Capítulo 2 Fundamentos teóricos

En este capítulo se dará una descripción más detallada de la reacción térmica y foto acelerada de Fenton en el contexto de los procesos de oxidación avanzada y de los sistemas de reacción para producir de radicales hidroxilo; además de una breve explicación de las zeolitas, luz solar, radiometría y del diseño de experimentos empleado en este trabajo.

2.1 Procesos avanzados de oxidación

Los procesos o tecnologías avanzados de oxidación, (PAO, TAO) (referidos en inglés como "Advanced Oxidation Processes, AOP", o "Advanced Oxidation Technologies, AOT") se pueden llevar a cabo a temperaturas y presiones cercanas a las ambientales (Legrini y col., 1993; Andreozzi y col., 1999), utilizan muy diversos sistemas de reacción, pero la mayoría de ellos se distinguen por la misma característica química: La producción de radicales hidroxilo (HO^\bullet), los cuales poseen una reactividad muy alta y una baja selectividad, por lo que pueden atacar una gran variedad de moléculas orgánicas con constantes de velocidad de reacción normalmente entre 10^6 y $10^9 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ (Farhataziz y Ross, 1977; Hoigné y Bader, 1983).

La versatilidad de los PAO puede mejorarse por la gran variedad de posibilidades de producir radicales HO^\bullet (Legrini y col., 1993; Andreozzi y col., 1999) permitiendo así una mayor aplicación en problemas muy específicos de tratamiento de aguas residuales y en la solución de problemas de contaminación o para integrarlos a un tren secuencial con los tratamientos biológicos (Marco y col., 1997).

Sin embargo, para la aplicación de los PAO debe considerarse que algunos de estos procesos requieren de sustancias relativamente costosas como el H_2O_2 u O_3 y, de allí que resulte obvio que su aplicación debe ser reemplazada, siempre que sea posible, por tratamientos menos costosos, como los biológicos. Es por ello que sólo se recomienda su aplicación en aguas residuales con demandas químicas de oxígeno (DQO) relativamente bajas, menores de 5 g/L; ya que si se tienen altas cargas orgánicas se requiere de una gran cantidad de reactivos de alto costo. Residuos con un gran contenido de DQO pueden tratarse más eficazmente, dependiendo de la cantidad total de agua, por medio de oxidación húmeda (wet oxidation) o incineración (Mishra y col., 1995), que suelen ser muy costosos. La Tabla 2.1 lista los principales PAO y el tipo de fuente de luz que se necesita para su empleo.

Tabla 2.1 Principales procesos avanzados de oxidación (Legrini y col, 1993)

Tipo de proceso	Región del espectro ^{a)}
H_2O_2	---
H_2O_2 / hv	UV-C
^{b)} $H_2O_2 / Catalizador$	---
$H_2O_2 / catalizador / hv$	UV-A, visible
O_3	---
O_3 / hv	UV-B
H_2O_2 / O_3	---
$H_2O_2 / O_3 / hv$	UV-B
TiO_2 / hv	UV-A, visible
Fotólisis con UV-V	UV-V

a) UV se refiere a la luz ultravioleta y se divide en: UV-A con longitudes de onda entre 315 nm y 400 nm; UV-B de 280 a 315 nm; UV-C (200 a 280 nm) y a longitudes de onda menores de 190 nm (UV-V, ultravioleta al vacío). Luz visible con longitudes de onda entre 400 nm y 780 nm

b) Los procesos tipo Fenton pertenecen a este grupo

2.1.1 Radicales hidroxilo: Producción y reactividad

2.1.1.1 Producción de radicales hidroxilo

Una de las ventajas de los llamados Procesos Avanzados de Oxidación, como ya se ha mencionado antes, se encuentra en que durante su aplicación es posible que sustancias tóxicas disueltas o dispersas en agua puedan convertirse en bióxido de carbono, agua y compuestos químicamente más sencillos (NH_3 , HNO_3 , HCl , etc.).

Los radicales libres HO^\bullet poseen un potencial de oxidación más alto ($E^\circ = 2.80 \text{ V}$) frente a otros reactivos oxidantes comúnmente empleados como son el oxígeno molecular ($E^\circ = 2.42 \text{ V}$) o el permanganato ($E^\circ = 1.68 \text{ V}$) (Legrini y col., 1993). Los radicales hidroxilo pueden ser producidos, en el contexto de los llamados PAO, por diferentes vías (Legrini y col., 1993; Muszkat, 1998). La Tabla 2.2 presenta algunas de las reacciones de producción de radicales HO^\bullet .

Empleando ozono solamente, ozono con peróxido de hidrógeno o peróxido de hidrógeno en combinación con algún catalizador, pueden producirse térmicamente los radicales HO^\bullet (Tabla 2.2); así, a valores altos de pH, el ozono en soluciones acuosas puede descomponerse y producir oxígeno molecular y radicales HO^\bullet (reacciones 2.1a y 2.1b) (Stahlen y Hoigné, 1982 y 1985). Mediante la combinación de ozono y peróxido de hidrógeno, también pueden producirse radicales hidroxilo (reacción 2.1c; Watts y col., 1997). La reacción de descomposición de ozono para producir radicales hidroxilo en presencia de peróxido de hidrógeno depende del valor de pH (Stahlen y Hoigné, 1982). Empleando diferentes metales disueltos en agua (como por ejemplo: Hierro, cobre, cobalto, manganeso o hierro), puede catalizarse la producción de radicales hidroxilo a partir de peróxido de hidrógeno, un ejemplo es la reacción de Fenton (Kadiiska y col., 1989; Stutten, 1989; Sawyer y col., 1996).

Si los procesos arriba mencionados (empleando ozono, peróxido de hidrógeno o peróxido de hidrógeno con ozono) se combinan con luz, la producción de radicales hidroxilo puede ser más eficiente (Ruppert y col., 1994; Wolfrum y col., 1994). El peróxido de hidrógeno absorbe luz en la región ultravioleta (UV, $\lambda \leq 200$ nm) y forma dos radicales hidroxilo (ver reacción 2.2 en la Tabla 2.2) (Nicole y col., 1990).

Tabla 2.2 Reacciones de producción de radicales hidroxilo

$O_3 + hv \longrightarrow O(^1D)$	(2.1a)
$O(^1D) + H_2O \longrightarrow 2 HO^\bullet$	(2.1b)
$O_3 + H_2O_2 \longrightarrow O_2 + HO^\bullet + HO_2^\bullet$	(2.1c)
$Fe^{2+} + H_2O_2 \longrightarrow Fe^{3+} + OH^- + HO^\bullet$	l)
$H_2O_2 + hv \longrightarrow 2 HO^\bullet$	(2.2)
$TiO_2 + hv \longrightarrow TiO_2 (e^- + h^+)$	(2.3a)
$TiO_2 (h^+) + H_2O_{ad} \longrightarrow TiO_2 + HO_{ad}^\bullet + H^+$	(2.3b)
$TiO_2 (h^+) + OH^-_{ad} \longrightarrow TiO_2 + HO_{ad}^\bullet$	(2.3c)

(¹D); oxígeno molecular en estado "singulete" (Legrini y col., 1993)

l) Se numera en la sección 2.2.2

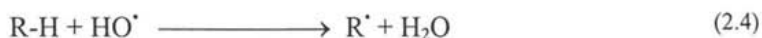
Cuando se irradian partículas de dióxido de titanio (TiO_2) con luz en longitudes de onda por debajo de los 380 nm ($E^0 = 3.2$ eV), un electrón se promueve de la banda de conducción a la banda de valencia generando así, una deficiencia de electrones (*hueco*, h^+) sobre la superficie de las partículas del TiO_2 (reacción 2.3a). Esta deficiencia de electrones hace posible la reacción con el agua u OH^- para producir radicales hidroxilo (adsorbidos sobre la superficie del TiO_2), según la reacciones 2.3b y 2.3c (Bahnemann, 1999).

Otra manera de producir radicales hidroxilo son los llamados procesos tipo Fenton, los cuales se verán con mayor detalle en la sección 2.2 de este trabajo.

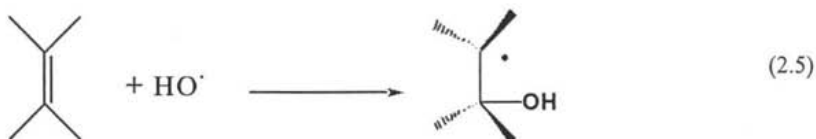
2.1.1.2 Reactividad de los radicales hidroxilo

Los radicales hidroxilo pueden reaccionar con hidrocarburos disueltos en agua siguiendo tres mecanismos de reacción diferentes (reacciones 2.4 a 2.6) (Legrini y col., 1993; Muszkat, 1998):

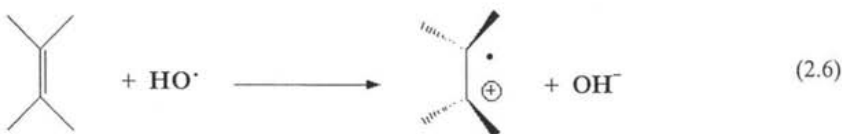
I) Sustracción de hidrógeno de un enlace C-H en un compuesto orgánico produce una molécula de agua y un radical orgánico R' (reacción 2.4)



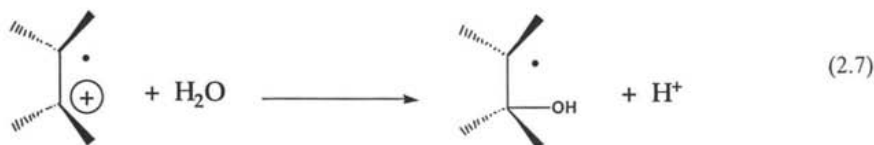
II) Adición a dobles enlaces (π)



III) En una reacción de transferencia de electrones el radical HO^\bullet actúa como aceptor de electrones y el compuesto orgánico como donador de los mismos produciéndose así un ion OH^- y un radical catión (reacción 2.6):



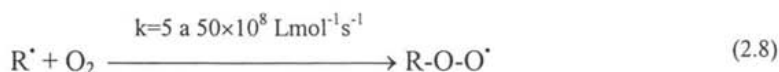
El radical catión reacciona con una molécula de agua según la reacción 2.7:



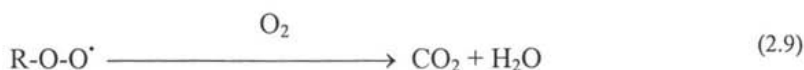
De ahí que un análisis de los productos de la reacción no sea suficiente para diferenciar entre los productos generados por reacciones de adición de radicales HO^{\cdot} a enlaces π (reacción 2.5) y los generados por reacciones de transferencia de electrones (reacciones 2.6 + 2.7).

2.1.1.3 Reacciones de propagación de radicales

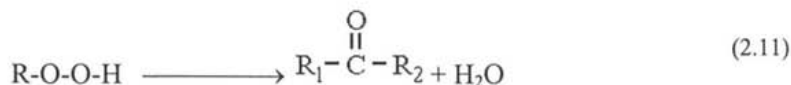
Como ya se ha mencionado, la mayoría de los llamados procesos avanzados de oxidación tienen en común que, por reacciones del sustrato orgánico a oxidar con radicales libres HO^{\cdot} , se forman radicales libres orgánicos (R^{\cdot}). Estos radicales orgánicos formados reaccionan con el oxígeno molecular disuelto en el agua produciendo radicales peróxido (reacción 2.8):



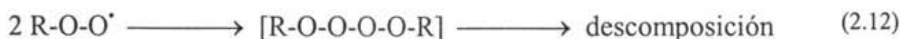
Por último, los radicales peróxido (R-O-O^{\cdot}) sirven como portadores de radicales libres para la continuación de las reacciones consecutivas de oxidación (reacciones en cadena), con el consumo respectivo de oxígeno, durante las cuales, el sustrato orgánico (C, H, O) puede convertirse a dióxido de carbono y agua (reacción 2.9):



Los radicales peroxilo forman, por medio de reacciones de sustracción de hidrógeno (por ejemplo, la reacción 2.10), hidroperóxidos, los cuales pueden a su vez descomponerse térmicamente a otros productos como cetonas y agua (reacción 2.11):



La “*dimerización*” de dos radicales para formar un tetróxido es posible y su descomposición (desaparición) conduce a la oxidación de sustratos orgánicos (reacción 2.12):



Como se pudo notar, los radicales peroxilo juegan un papel preponderante en los ciclos de reacciones de radicales libres, en los cuales el oxígeno disuelto se consume continuamente y la materia orgánica se oxida. La eficiencia de los procesos de oxidación depende en gran medida de la optimización de parámetros experimentales, los cuales elevan la concentración de radicales peroxilo.

2.1.1.4 Reacciones de terminación de radicales

Se presentan a continuación las reacciones de terminación de radicales libres, que pueden disminuir considerablemente la eficiencia de los *Procesos Avanzados de Oxidación* (Legrini y col., 1993):

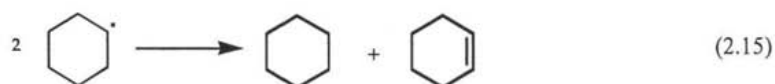
- a) Recombinación de radicales HO[•] y producción de peróxido de hidrógeno



b) Combinación de radicales HO^{\bullet} con radicales orgánicos primarios (R^{\bullet})



c) Protonación-desprotonación (desproporción) de radicales orgánicos primarios, como por ejemplo la terminación del radical ciclohexano:



Las reacciones del tipo (2.15) se pueden dar cuando la concentración de oxígeno molecular disuelto no es lo suficientemente grande para que se lleve a cabo la reacción 2.8 donde se inicia la formación de radicales orgánicos primarios.

2.2 Reacción de Fenton

A pesar de que el reactivo de Fenton (Fenton, 1894; Fenton y Jackson, 1899), una mezcla de peróxido de hidrógeno y una sal de hierro(II) en solución acuosa, se conoce desde hace más de un siglo, el mecanismo para la reacción de Fenton está todavía en controvertida discusión (Bossman y col. 1998).

Como se verá posteriormente, los complejos de hierro son fundamentales en la explicación del mecanismo de la reacción de Fenton.

2.2.1 Complejos de hierro

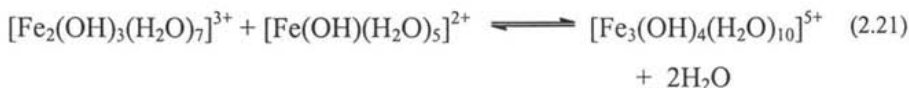
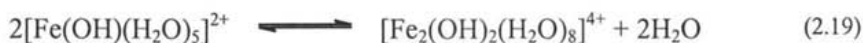
El hierro es el segundo metal y el cuarto elemento de mayor abundancia en la corteza terrestre con cerca de un 4.7% del total de elementos (Gutmman y Hengge 1982). El hierro se encuentra de manera natural en forma de iones de hierro(II) y hierro(III), no solamente en aguas subterráneas y lagos, sino también, en aerosoles, neblinas y gotas de lluvia en la atmósfera (Faust y Zepp, 1993; Faust, 1994). En soluciones acuosas de sales de hierro(II), con valores de pH bajos, en las cuales no se encuentran presentes otros agentes que formen complejos, el hierro(II) se encuentra en forma de un ion hexahidratado: $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ (Fe(II)) (Cotton y Wilkinson, 1985). El oxígeno molecular disuelto en estas soluciones puede oxidar los iones de Fe(II) a iones de Fe(III) de acuerdo con la reacción (2.16) (Worch, 1997):



En soluciones ácidas con valor de pH alrededor de 0, los iones de hierro(III) se encuentran presentes mayoritariamente como $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$. Sin embargo, a valores del pH por arriba de cero, se forman diferentes especies de hierro(III) en solución según las reacciones (2.17) y (2.18) (Walling y Kato, 1971; Safarzadeh-Amiri y col., 1996). La Figura 2.1 muestra como varía la proporción de las diferentes especies de hierro(III) en soluciones acuosas ácidas en función del valor del pH.



A valores de pH entre 3 y 7 las especies formadas se transforman de acuerdo a las reacciones siguientes (2.19 a 2.21) (Walling y Kato, 1971):



Las diferentes especies de hierro(III) pueden, mediante absorción de luz, reducirse a hierro(II); siendo $[\text{Fe}(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_4]^+$ ($\text{Fe}(\text{III})(\text{OH})_2^+$), la especie que presenta el mayor rendimiento cuántico (reacción 2.22) ($\Phi_{313 \text{ nm}} = 0.14$; Faust y Hoigné 1990).

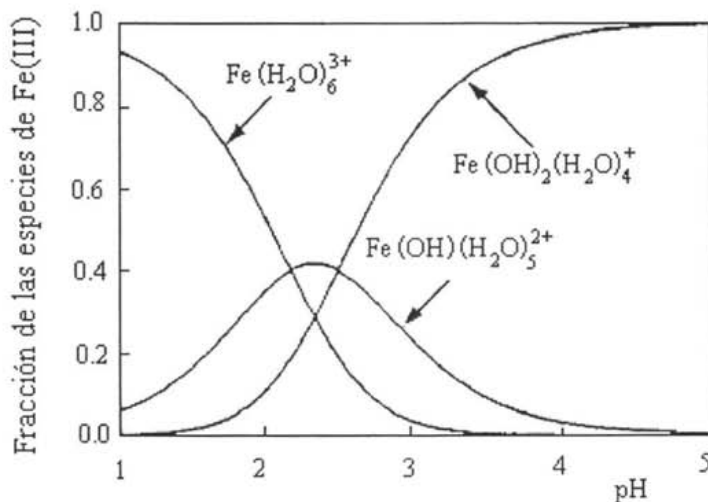
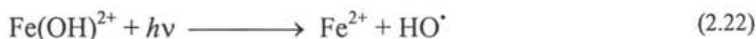


Fig. 2.1. Diagrama de especies de hierro(III) en solución acuosa en función del valor del pH (Gallard y col., 1999)

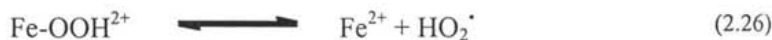
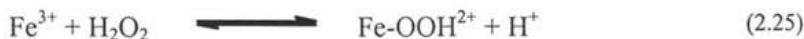
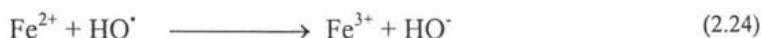
2.2.2 Reacción térmica de Fenton

2.2.2.1 Mecanismo de la reacción de Fenton (interpretación clásica)

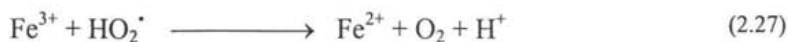
De acuerdo con la interpretación clásica de Haber y Weiss (1934), la oxidación de hierro(II) a hierro (III) cuando reacciona con peróxido de hidrógeno en solución acuosa produce radicales hidroxilo (reacción 2.23):



En 1951, Barb y col. (1951a, b) propusieron un modelo cinético de segundo orden para la reacción (2.23) en tanto que, más de dos décadas después, Walling (1975) presentó más evidencias de la participación de radicales hidroxilo en la oxidación de algunos compuestos orgánicos con el reactivo de Fenton. Según Walling y Goosen (1973), los radicales hidroxilo pueden oxidar Fe(II) a Fe(III) (reacción 2.24); el hierro (III) puede, a su vez, formar un complejo con el peróxido de hidrógeno (reacción 2.25), la formación de este complejo depende del valor del pH del medio. Este complejo puede descomponerse para formar un radical peróxido y regenerar Fe(II) según la reacción 2.26; sin embargo, la reacción 2.26 es mucho más lenta que la reacción 2.23 (Walling, 1975).

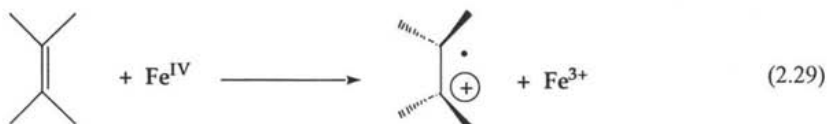


Los radicales peróxido pueden reducir tanto iones Fe(III) térmicamente (reacción 2.27), como oxidar iones Fe(II) (reacción 2.28) (Walling, 1975; Walling y Goosen 1973).



2.2.2.2 Complejos de Fe(IV) como intermediarios de la reacción de Fenton

Diferentes grupos de investigación independientes entre sí han mostrado evidencias de la existencia de alguno o varios complejos metálicos de hierro con valencias altas (Fe(IV), Fe(V) o Fe(VI)_{ac}) (Wink y col., 1994) como intermediarios en la reacción de Fenton. Estos complejos han sido detectados por medio de espectroscopía de absorción UV/Vis y mediciones de radiometría de pulso (Rush y Bielski, 1986); así como por medio de la determinación de los productos de reacción durante la degradación de los substratos modelo (Luzzatto y col, 1995). Los complejos metálicos de Fe(IV) pueden reaccionar por un mecanismo de transferencia de electrones (reacción 2.29; Cahill y Taube, 1952):

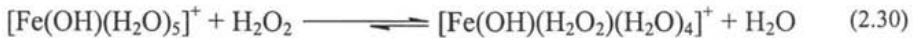


En casos particulares, si un proceso de reacciones de oxidación es iniciado por un complejo metálico como el Fe(IV), los productos de reacción que resultan de la transferencia electrónica son distintos de los que se obtienen con radicales hidroxilo (como, por ejemplo, el caso de la xilidina) ya que ni la adición a enlaces π ni la sustracción de hidrógeno es posible a través de mecanismos de transferencia de electrones (Bossman y col. 1998).

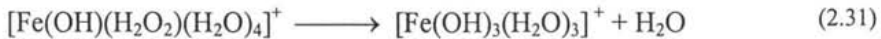
Recientemente, Bossmann y col. (1998) aportaron evidencias que sugieren la participación de un complejo de hierro(IV), en vez de radicales hidroxilo, como posible intermediario en

la reacción térmica de Fenton durante la degradación de 2,4-xilidina. El mecanismo propuesto por Bossmann y col. (1998), para las reacciones térmica y foto-asistida de Fenton consiste de tres pasos numerados enseguida:

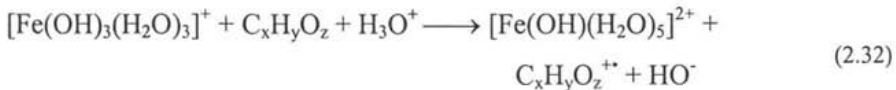
1) En soluciones acuosas, con valores de pH de 2.4 a 4.5, que contienen hierro(II), la especie química predominante es $[\text{Fe}(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_5]^+$ (referido como $\text{Fe}^{2+}_{\text{ac}}$). La adición de H_2O_2 a estas soluciones produce el intercambio de H_2O por H_2O_2 en el complejo hidratado de hierro(II), lo cual se lleva a cabo según la reacción (2.30):



2) Después de la formación del complejo hidratado de hierro(II) y peróxido de hidrógeno, tiene lugar una reacción de transferencia de electrones (reacción 2.31). El complejo intermediario formado mayoritariamente sería un complejo de hierro(IV) denotado como $[\text{Fe}(\text{OH})_3(\text{H}_2\text{O})_3]^+$:



El complejo intermediario de Fe(IV) puede participar en reacciones de transferencia de electrones con moléculas orgánicas disueltas según la reacción (2.32) (Lei y col., 1998):



El complejo $[\text{Fe}(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_5]^{2+}$ será abreviado como $\text{Fe}^{3+}_{\text{ac}}$.

3) La regeneración de hierro(II) (reducción térmica del $\text{Fe}^{3+}_{\text{ac}}$ por H_2O_2) en la reacción de Fenton puede describirse por medio de tres pasos consecutivos:

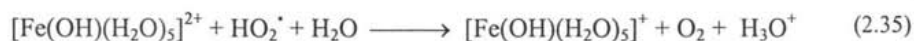
3a) El primero es la formación de un complejo hidratado de hierro(III) y peróxido de hidrógeno ($[\text{Fe}(\text{OH})(\text{HO}_2)(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$) (reacción 2.33; esta reacción es idéntica a la reacción 2.25; sin embargo ha sido re-escrita para una mayor claridad), el cual entra posteriormente en equilibrio con el $\text{Fe}^{2+}_{\text{ac}}$ y HO_2^\cdot (reacción 2.34) (Walling y Goosen, 1973):



3b) Una vez formado el complejo de $\text{Fe}^{3+}_{\text{ac}}$ y H_2O_2 , ocurre una reacción de transferencia de electrones durante la cual el Fe(III) se reduce a Fe(II) y el peróxido de hidrógeno se oxida a HO_2^\cdot , según la reacción (2.34):



3c) Por último, se produce una reacción irreversible de transferencia de electrones en capas externas, que es controlada por difusión, entre un segundo complejo de $\text{Fe}^{3+}_{\text{ac}}$ y el radical hidropéroxido (HO_2^\cdot), regenerando, así, un segundo ion $\text{Fe}^{2+}_{\text{ac}}$ (Walling y Goosen, 1973) (reacción 2.35):

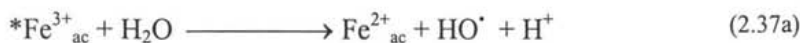
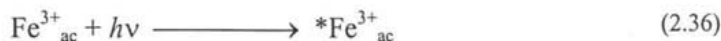


2.2.2.3 Reacción foto-acelerada de Fenton

La reacción térmica de Fenton, descrita en los párrafos anteriores, puede acelerarse si el sistema se irradia con luz (UV/Vis), ya que el hierro(III) puede reducirse fotoquímicamente y se conoce como *Fenton fotoacelerada* (Pignatello, 1992).

a) Oxidación de H₂O y H₂O₂ por hierro(III) en estado electrónico excitado

La reacción de Fenton, y la correspondiente formación de radicales hidroxilo o complejos de hierro(IV), es un proceso térmico que depende de la cantidad de hierro(II) presente en el sistema, es decir, de la regeneración de hierro(II) (reacciones 2.34 y 2.35). La reacción 2.34 podría ser acelerada si las reacciones 2.36, 2.37 y 2.37a se llevan a cabo (*Fe³⁺_{ac} representa al complejo en estado electrónico excitado *[Fe(OH)(H₂O)₅]²⁺):



Cabe hacer notar que H₂O₂ y H₂O en las reacciones 2.37 y 2.37a son, en realidad, ligandos del hierro(III) hidratado, es decir, forman parte del complejo [Fe(OH)(H₂O)₅]²⁺.

b) Reducción fotoquímica de hierro(III) en estado electrónico excitado por materia orgánica disuelta

La efectividad de la reacción de Fenton depende en gran medida de la regeneración cuantitativa de hierro(II) en el sistema. Además de la posibilidad de la reducción de Fe³⁺_{ac} por H₂O₂ o de la reducción fotoquímica de hierro(III) con oxidación del agua (reacción 2.37), las moléculas orgánicas disueltas (que puede actuar como ligando (L) en complejos de hierro como ácidos carboxílicos, aldehídos o alcoholes) pueden ser oxidadas por complejos de hierro(III) en estado electrónico excitado vía mecanismos de transferencia de electrones (reacción 2.38) (Sima y Makánová 1997); acelerando la reacción térmica de Fenton al reducir más iones de hierro(II):



Los complejos hidratados de Fe(III) absorben energía en la región UV/visible. Por lo tanto, el empleo de procesos tipo Fenton foto-acelerados para la degradación de compuestos orgánicos disueltos en agua utilizando de luz solar es posible (Krutzler y col., 1999; Alfano y col., 2000).

Cabe señalar que la formación de complejos de hierro en soluciones acuosas, depende del valor del pH (Nedoloujko Kiwi, 1997; Tachiev y col., 2000), por lo que las reacciones térmica y foto-acelerada de Fenton, dependen también del valor de pH. Además, a valores bajos de pH la formación de complejos Fe(III)-H₂O₂ es poco eficiente y a valores altos de pH los complejos de hierro precipitan en forma de hidróxidos (Kim y Vogelpohl, 1998). La reacción de Fenton presenta sus mayores eficiencias a valores de pH alrededor de 3 (Pignatello, 1992).

A pesar de que los procesos de oxidación empleando reacciones tipo Fenton se presentan como una de las opciones más viables para ser empleadas en el tratamiento de aguas contaminadas con compuestos no biodegradables, presentan el inconveniente de que en sistemas homogéneos se precisan cantidades de entre 20 y 80 mg/L de iones hierro y, por ejemplo, las normas de la Unión Europea sólo permiten descargas de aguas con una concentración máxima de iones hierro de 2 mg/L (Sabhi y Kiwi, 2001).

En México, no se tiene un límite similar pero sería conveniente cumplir con el de la Unión Europea. Por lo anterior, cuando se emplean estos procesos, es necesario un tratamiento posterior para la eliminación de hierro. Este problema se puede disminuir o, en el mejor de los casos evitar, si la reacción se lleva a cabo en fase heterogénea, es decir, fijando el hierro a un soporte, como por ejemplo las zeolitas (Pulgarin y col., 1995; Fajerweg y Debellefontaine, 1996).

2.3 Zeolitas

La palabra zeolita proviene de las palabras griega *zeo*: hervir, y *lithos*: roca; "piedra que hierve". Debido a que las zeolitas forman espuma al calentarse, el Barón A. F. Cronstedt (1756), un mineralogista sueco, las llamó de esta manera: Las zeolitas son silicatos aluminicos de metales alcalinotérreos hidratados en forma de agregados cristalinos de color claro. Están formados por unidades estructurales de SiO_4^- y AlO_4^- , las cuales están unidas entre sí por medio de átomos de oxígeno (Bosch y Schifter, 1997) y tienen estructuras tridimensionales que presenta huecos (*grandes cavidades*; referidos en inglés como *supercages*), los cuales están interconectados por canales. Dependiendo de las características estructurales y de las propiedades fisicoquímicas, las zeolitas pueden clasificarse en varios grupos (Breck, 1974). Un grupo de particular interés son las *faujasitas* cuya composición química puede ser representada de manera general como $(\text{M}_{2/n})\text{O} \cdot (\text{Al}_2\text{O}_3)(4.5\text{SiO}_2) \cdot 7\text{H}_2\text{O}$; donde M es un catión de valencia n . Dentro de este grupo de zeolitas, se ha definido el parámetro R como la razón o relación entre el número de átomos de silicio (Si) y el número de átomos de aluminio (Al). Si el valor de R varía de 1 a 1.5 se trata de una zeolita X, pero si oscila entre 1.5 y 3 entonces se trata de una zeolita Y.

La *gran cavidad* en la zeolita Y tiene un diámetro de aproximadamente 12.5×10^{-10} m y para tener acceso a ella, se tienen las llamadas *cavidades sodolíticas* (en inglés *sodalit*) de 6.65×10^{-10} m de diámetro por las caras hexagonales (Bosch y Schifter, 1997). La Figura 2.2 muestra un dibujo de la estructura tridimensional de una *faujasita* (zeolita Y).

La presencia de aluminio en las zeolitas origina una deficiencia de carga eléctrica local (referida en la literatura como *sitio*), de allí su capacidad para alojar e intercambiar iones. En las *faujasitas* estos *sitios* pueden ser de varios tipos (I, II, III) y pueden estar ocupados por cationes como Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , etc. La Figura 2.3 muestra un dibujo de la localización de los sitios dentro de la estructura cristalina de una zeolita Y.

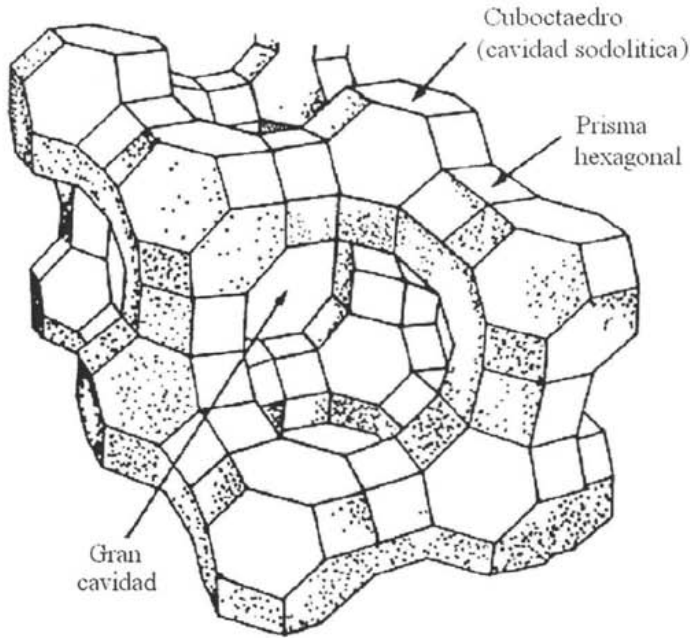


Fig. 2.2. Estructura cristalina de una zeolita *faujasita* (zeolita Y) (Bosch y Schifter, 1997)

El sodio, que ocupa normalmente los *sitios* en la zeolita Y, puede ser desplazado por otro catión. Este intercambio iónico depende de diferentes factores como la temperatura, el tamaño y carga del catión, la concentración a la que se encuentra, el valor del pH (Kühl, 1999; Dorfner, 1991).

2.4 Luz solar

La mayor parte de la energía de que disponemos en este planeta, exceptuando, quizás, la energía nuclear de fisión, proviene del Sol. El Sol proporciona alrededor del 99.9% de la energía usada en la superficie de la Tierra para todos los procesos naturales como la fotosíntesis y producción de biomasa, viento, hidromecánica, etc. (Vidal, 1989). Esta energía puede convertirse, también mediante procesos *no naturales* (o diferentes a la fotosíntesis, eólica, etc.), en otros tipos de energía como la térmica, química o eléctrica.

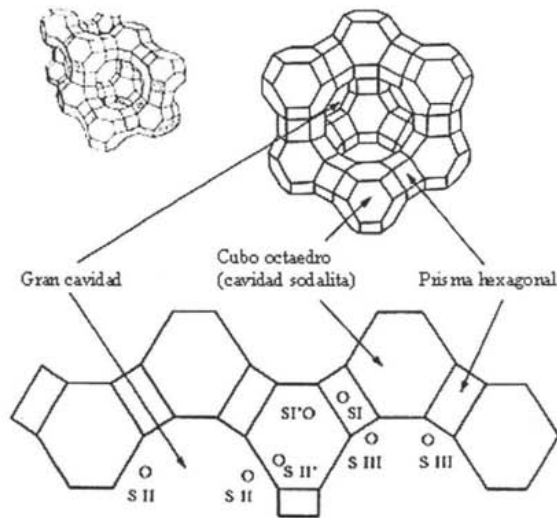


Fig. 2.3. Localización de los sitios I, II y III en la red de una zeolita *faujasita* Y (Bosch y Schifter, 1997)

El creciente interés por el empleo de energía solar está dirigido, sin embargo, principalmente a las formas térmica y eléctrica. Así, pues, el empleo de radiación solar para el impulso de plantas generadoras de electricidad, generación de calor es una realidad, ya que la tecnología y la infraestructura para ello se encuentran ya disponibles (Becker y col. 1995). El empleo de luz solar para el tratamiento de aguas, residuos tóxicos y síntesis de compuestos químicos es un concepto relativamente nuevo que puede presentar algunas ventajas sobre sistemas convencionales (Becker y Funken, 1989a, b).

Si el Sol se considera como un cuerpo negro, su espectro de emisión se puede aproximar al espectro de emisión de un cuerpo negro ideal cuya superficie se encuentra a una temperatura de 6000 K (Lijequist, 1974). En la Figura 2.4 se muestra el espectro de emisión de un cuerpo negro ideal en comparación de la radiación recibida fuera de la atmósfera terrestre y sobre la superficie de la Tierra.

La cantidad de energía en forma de radiación electromagnética que llega del Sol al límite superior de la atmósfera, cuando la Tierra está situada a su distancia media del Sol, es de alrededor de $1,370 \text{ W m}^{-2}$ (*constante solar*) y está constituida aproximadamente de la manera siguiente: 7% de rayos ultravioleta ($\lambda < 380 \text{ nm}$), 47% de radiación visible ($380 \text{ nm} < \lambda < 780 \text{ nm}$) y 46% de rayos infrarrojos ($\lambda > 780 \text{ nm}$). Debido a la dispersión y la absorción por aerosoles, ozono, agua y otras moléculas presentes en la atmósfera terrestre, la radiación que llega a la superficie se ve disminuida hasta alrededor de 1000 W m^{-2} en condiciones ideales (a nivel del mar y cielo despejado); esta radiación se distribuye en función de la longitud de onda de la siguiente manera: 4% de ultravioleta, 46% de visible y 50% de infrarroja.

La Figura 2.4 es válida para el caso cuando los rayos solares llegan de forma perpendicular a la superficie terrestre a nivel del mar y en condiciones ideales. Según la ley de Lambert y Beer la intensidad de los rayos solares será proporcional al camino recorrido a través de la atmósfera; de allí que el espectro solar esté frecuentemente referido a una masa relativa de aire que los rayos solares recorren (*masa de aire*; referido en inglés como *Air Mass*). La *masa de aire* (*MA*) se define como el inverso del seno del ángulo que forman los rayos solares y la superficie terrestre (γ_s), es decir: $MA = 1/\text{sen } \gamma_s$; así, la Figura 2.4 estaría referida a una *MA* igual a 1. Para efectos prácticos de cálculo se toma como referencia el espectro solar con una *MA* de 1.5; es decir cuando los rayos solares inciden sobre la superficie de la Tierra con una inclinación de aproximadamente 41.81° .

México, por su localización geográfica y sus condiciones climatológicas, se ve particularmente favorecido en la cantidad de radiación solar que recibe. En la Figura 2.5 se muestra un mapa de insolación para la República Mexicana. Cada una de las líneas corresponde a los lugares que reciben la misma cantidad de radiación. Como puede apreciarse, los estados del noroeste son los que reciben anualmente mayor cantidad de Sol. Por otro lado, cabe señalar que la ciudad de México se encuentra entre las cinco ciudades del mundo que mayor cantidad de radiación solar reciben en promedio (Alonso y Rodríguez, 1985). En la Ciudad Universitaria de la UNAM, al sur de la Ciudad de México, el promedio de radiación anual por día es de alrededor de 5.2 kW h/m^2 (Tonda, 1993).

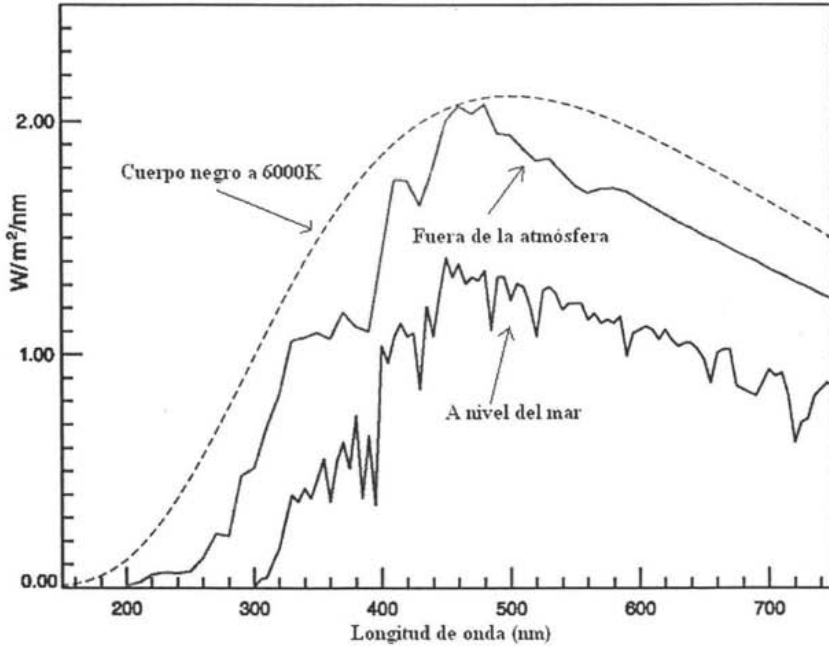


Fig. 2.4. Espectro de emisión de un cuerpo negro ideal a una temperatura de 6000 K y distribución de la radiación solar a nivel del mar y fuera de la atmósfera terrestre

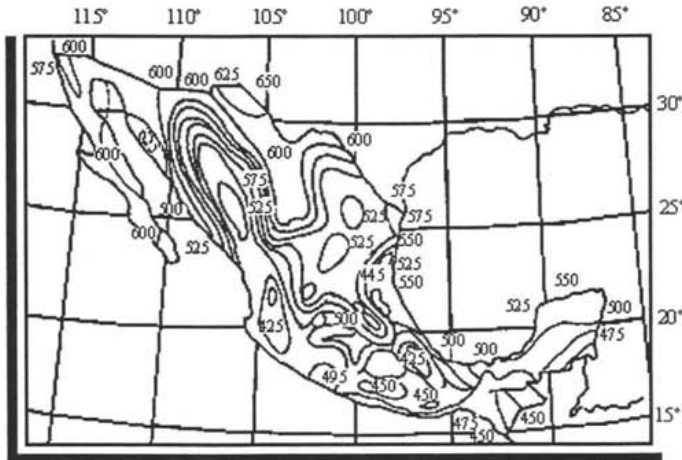


Fig. 2.5. Radiación solar promedio anual por día en México en calorías diarias por cm^2 (Alonso y Rodríguez, 1985)

2.5 Radiometría y actinometría

2.5.1 Radiometría

La radiometría es la rama de la física que se encarga de la detección y medición de la energía electromagnética radiante de todas las longitudes de onda. La energía luminosa puede ser absorbida por algunos materiales que transforman esta energía que, en la mayoría de los casos, se traduce en aumento de la temperatura o en una diferencia de potencial. Con base en estos fenómenos se construyen dispositivos que responden directamente a los estímulos de radiación luminosa y presentan un cambio (temperatura o diferencia de potencial) que puede medirse; a este cambio se le llama *respuesta* y a estos dispositivos *detectores*. Con ayuda de estos detectores se puede medir la cantidad de radiación. Los dispositivos que transforman la energía absorbida en energía térmica, la cual se puede medir mediante cambios en la temperatura o diferencia de potencial se les conoce como *bolómetros*. Un bolómetro está compuesto de una lámina de color negro, la cual al absorber la radiación aumenta su temperatura y con ello su resistencia eléctrica, viéndose disminuida la corriente eléctrica, esta disminución de la corriente eléctrica se mide como respuesta. La respuesta relativa en función de la longitud de onda para un bolómetro con ventana de cuarzo se presenta en la Figura 2.6a. Un fotodiodo de silicio es una celda fotovoltaica construida de un material semiconductor de silicio. Por medio de la absorción de luz, electrones de la capa de valencia del semiconductor son promovidos a la capa de conducción produciendo una corriente; esta corriente es proporcional a la radiación recibida. La respuesta de un fotodiodo de silicio se presenta en función de la longitud de onda en la Figura 2.6b.

2.5.2 Actinometría química

La actinometría es un método que permite determinar el flujo de fotones incidentes en un sistema. Las mediciones actinométricas pueden ser absolutas si la cantidad de fotones

incidentes se calcula de las mediciones radiométricas de irradiancia recibida por el sistema (Braun y col., 1991).

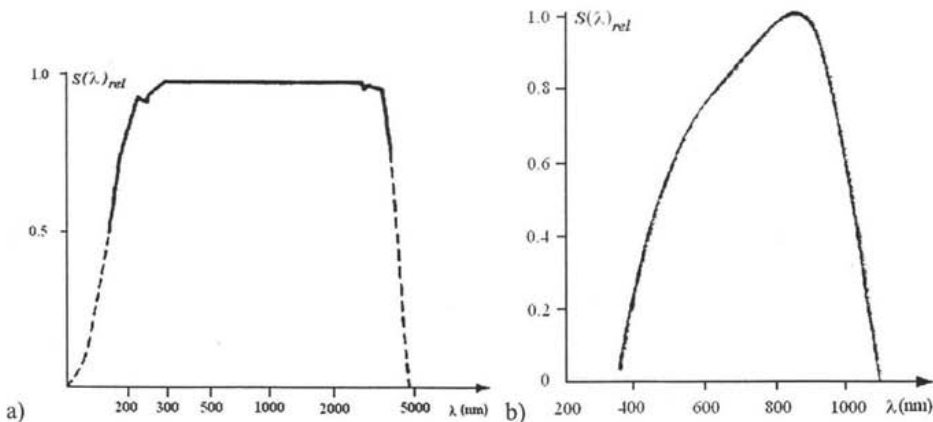


Fig. 2.6. Respuesta relativa en función de la longitud de onda a) para un bolómetro con ventana de cuarzo; y b) para un fotodiodo de silicio (Braun y col., 1991)

La actinometría química es uno de los métodos más comúnmente empleado por ser un método relativamente económico y, sobre todo, por la gran ventaja de poder medir la radiación incidente dentro del mismo sistema donde se llevan a cabo los experimentos (reactor), independientemente de la geometría de detectores de radiación, que son de suma importancia en estas determinaciones (Brandt y col., 1996). Sin embargo, la actinometría química se basa en el comportamiento de una sustancia de referencia (*actinómetro químico*: Ac), de la cual se debe conocer el rendimiento cuántico (Φ_{Ac}). Pero pese a que, en teoría, cualquier sustancia que al ser irradiada experimente una transformación fotoquímica y de la que se conozca el rendimiento cuántico, podría ser utilizada como actinómetro, pocas sustancias presentan las características adecuadas para ello.

A pesar de que el principal campo de aplicación de la actinometría química es la determinación de radiación monocromática, es posible, con ayuda de este método, determinar la cantidad de fotones incidentes en un sistema de una fuente luminosa que emite luz policromática (Schindelin, 1998).

2.5.2.1 Actinometría química con luz monocromática

El conocimiento del rendimiento cuántico es de trascendental importancia en la fotoquímica. El rendimiento cuántico $\Phi_{Ac,\lambda}$ de una reacción fotoquímica, a una longitud de onda determinada, está definido como la velocidad de transformación de las moléculas de actinómetro $dn_{Ac,\lambda}/dt$ dividido entre el flujo fotónico absorbido por el actinómetro ($P_{Abs,\lambda}$) (ecuación 2.39) (Braun y col., 1991).

$$\Phi_{Ac,\lambda} = \frac{(dn_{Ac,\lambda} / dt)}{P_{Abs,\lambda}} \quad (2.39)$$

donde: $(dn_{Ac,\lambda}/dt)$ = velocidad de transformación del actinómetro en $[\text{mol L}^{-1} \text{s}^{-1}]$ y
 $P_{Abs,\lambda}$ = flujo fotónico absorbido por el actinómetro $[\text{einstein L}^{-1} \text{s}^{-1}]$;
 un 1 [einstein] es un 1 mol de fotones

En la actinometría química se requiere medir experimentalmente la velocidad de transformación de las moléculas de actinómetro ($dn_{Ac,\lambda}/dt$). El flujo fotónico absorbido a una longitud de onda definida (λ) ($P_{Abs,\lambda}$) se calcula, entonces, utilizando $(dn_{Ac,\lambda}/dt)$ y el rendimiento cuántico de la reacción fotoquímica del actinómetro a la misma longitud de onda según la ecuación (2.40):

$$P_{Abs,\lambda} = \frac{(dn_{Ac,\lambda} / dt)}{\Phi_{Ac,\lambda}} \quad (2.40)$$

Si la reacción fotoquímica del actinómetro es simple del tipo $Ac \rightarrow B$, y si el actinómetro es la única sustancia que absorbe radiación a la longitud de onda con la cual se irradia, se

puede aplicar la ley de Lambert y Beer, y el flujo fotónico incidente ($P_{0,\lambda}$) en el sistema puede ser calculado con la ecuación (2.41):

$$P_{abs,\lambda} = P_{0,\lambda} (1 - 10^{-A_{Ac,\lambda}}) \quad (2.41)$$

donde: $P_{0,\lambda}$ = flujo fotónico incidente a una longitud de onda determinada en el sistema en [einstein L⁻¹ s⁻¹],

$P_{abs,\lambda}$ = flujo fotónico absorbido por el actinómetro a la misma longitud de onda [einstein L⁻¹ s⁻¹] y

$A_{Ac,\lambda}$ = es la absorbancia del actinómetro a la misma longitud de onda;

donde la absorbancia está definida como:

$$A = \varepsilon_{Ac,\lambda} \cdot c_{Ac} \cdot l \quad (2.41a)$$

donde: $\varepsilon_{Ac,\lambda}$ = coeficiente de absorción molar en [L mol⁻¹ cm⁻¹],

l = camino de la absorción en [cm] y

c_{Ac} = concentración del actinómetro [mol L⁻¹]

Durante todo el periodo de irradiación $A_{Ac,\lambda} > 2$, se puede considerar que la luz incidente es absorbida totalmente por el actinómetro y el flujo fotónico incidente ($P_{0,\lambda}$) es igual al flujo fotónico absorbido ($P_{abs,\lambda} = 0.99 P_{0,\lambda}$).

Partiendo de las ecuaciones (2.40) y (2.41) se puede calcular el flujo fotónico incidente en el sistema, a una longitud de onda determinada, en el sistema según la ecuación (2.42):

$$P_{0,\lambda} = \frac{(dn_{Ac,\lambda} / dt)}{\Phi_{Ac,\lambda} \cdot (1 - 10^{-A_{Ac,\lambda}})} \quad (2.42)$$

Cabe hacer mención que la ecuación 2.42 es válida sólo si $A_{Ac,\lambda}$ es constante durante el tiempo de irradiación; si cambia no más de 10% se usa el valor promedio $A_{Ac,\lambda}$. Pero si $A_{Ac,\lambda}$ varía más de 10%, se tiene que hacer la integración de la ecuación 2.42 sobre el tiempo.

La velocidad de transformación de moléculas del actinómetro ($dn_{Ac,\lambda}/dt$) (expresada en mol $L^{-1} s^{-1}$) puede medirse experimentalmente.

2.5.2.2 Actinometría química con luz policromática

Para una solución irradiada con una fuente de luz policromática de espectro de emisión continuo, como por ejemplo para actinometría de ferrioxalato y luz solar, la velocidad de transformación de moléculas de actinómetro, ($dn_{Ac,\lambda}/dt$), puede ser expresada según la ecuación (2.43):

$$(dn_{Ac} / dt) = \int_{\lambda_{\min}}^{\lambda_{\max}} P_{0,\lambda} \cdot \Phi_{Ac,\lambda} \cdot (1 - 10^{-A_{Ac,\lambda}}) \cdot d\lambda \quad (2.43)$$

Para sistemas donde la luz tiene que pasar a través de las paredes de un reactor, la transmisión del material de construcción de éste (T_λ) tendrá que ser tomada en cuenta dentro del mismo intervalo de longitudes de onda (λ_{\min} y λ_{\max}); así, la ecuación (2.43) se transforma en:

$$(dn_{Ac} / dt) = \int_{\lambda_{\min}}^{\lambda_{\max}} P_{0,\lambda} \cdot \Phi_{Ac,\lambda} \cdot (1 - 10^{-A_{Ac,\lambda}}) \cdot T_\lambda \cdot d\lambda \quad (2.44)$$

El flujo fotónico incidente ($P_{\theta,\lambda}$) puede calcularse para toda longitud de onda empleando el espectro de emisión de la fuente de luz (S_{λ} ; distribución de la potencia de radiación de la fuente luminosa en función de λ). Cuando se emplea el Sol como fuente de luz, la distribución de la potencia de radiación solar suele estar expresada por unidad de área ($S_{s,\lambda}$; irradiancia solar en W m^{-2}) en un intervalo de longitud de onda de un nanómetro (nm). Así, el flujo fotónico incidente $P_{A,\lambda}$ para el caso específico, donde el área irradiada (A) es conocida, puede ser calculado de la siguiente manera:

$$P_{A,\lambda} = \frac{A \cdot S_{s,\lambda}}{E_{f,\lambda}} \quad (2.45)$$

donde: $P_{A,\lambda}$ = flujo fotónico incidente [cantidad de fotones s^{-1}]

$S_{s,\lambda}$ = irradiancia solar en función de λ [W m^{-2}]

$E_{f,\lambda}$ = energía de un fotón de una longitud de onda determinada [J]

A = área irradiada [m^2]

La energía de un fotón para cada longitud de onda se puede calcular empleando la ecuación de Planck (ecuación 2.46):

$$E_{f,\lambda} = h \cdot \nu = \frac{h \cdot c}{\lambda} \quad (2.46)$$

donde: $h = 6.62 \times 10^{-34}$ Js, es la constante de Planck

ν = frecuencia de onda y

$c = 3 \times 10^8$ ms^{-1} , es la velocidad de la luz

Si la luz tiene que pasar a través de una pared, la transmitancia en función de la longitud de onda de la pared (T_{λ}) se toma en consideración y, para obtener unidades coherentes, será

necesario dividir por el número de Avogadro y el volumen de la solución irradiada para obtener el flujo fotónico incidente, $P_{0,\lambda}$, expresado en [einsteins · L⁻¹s⁻¹], que puede ser calculado con la ecuación 2.47:

$$P_{0,\lambda} = \frac{P_{A,\lambda} \cdot T_{\lambda}}{V \cdot N_{Av}} \quad (2.47)$$

donde: $N_{Av} = 6.023 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$, es el número de Avogadro y
 $V =$ volumen de la solución irradiada en [L]

Partiendo de la ecuación 2.44 y tomando en cuenta las ecuaciones 2.46 a 2.47, la velocidad de transformación de moléculas de actinómetro se podrá calcular de la siguiente manera:

$$\left(\frac{dn_{Ac}}{dt} \right) = \frac{A}{V \cdot N_{Av} \cdot h \cdot c} \int_{\lambda_{\min}}^{\lambda_{\max}} \lambda \cdot S_{s,\lambda} \cdot \Phi_{Ac,\lambda} \cdot (1 - 10^{-A_{Ac,\lambda}}) \cdot T_{\lambda} \cdot d\lambda \quad (2.48)$$

La potencia radiante incidente total en un sistema de área conocida ($S_{s,total}$) puede ser calculada, en el caso de irradiación solar, integrando la distribución espectral de la irradiancia del Sol ($S_{s,\lambda}$) (ecuación 2.48). Debido a que la irradiancia recibida en el sistema puede variar, ya que depende de las condiciones climatológicas, se empleará el espectro solar con una masa de aire de 1.5 para los cálculos y se denota con el superíndice “ref”.

$$S_{s,total}^{ref} = A \cdot \int_{\lambda_{\min}}^{\lambda_{\max}} S_{s,\lambda}^{ref} \cdot d\lambda \quad (2.49)$$

donde $S_{s,total}^{ref} =$ potencia radiante total incidente en [W]

$S_{s,\lambda}^{ref} =$ irradiancia solar en función de λ [W m²]

$A = \text{área irradiada [m}^2\text{]}$

Las ecuaciones anteriores (2.48 y 2.49) pueden resolverse numéricamente con la ayuda, por ejemplo, de la regla del trapecio.

Así pues, la potencia radiante incidente total en el sistema ($S_{s,total}$) puede ser determinada experimentalmente empleando un sistema de referencia de la siguiente manera:

$$S_{s,total} = S_{s,total}^{ref} \cdot \frac{(dn_{Ac}/dt)_{exp}}{(dn_{Ac}/dt)_{ref}} \quad (2.50)$$

donde: $S_{s,total}$ = potencia radiante incidente total en un sistema de área conocida en [W]

$S_{s,total}^{ref}$ = potencia radiante total incidente del sistema de referencia en [W]

$(dn_{Ac}/dt)_{exp}$ = velocidad de transformación de moléculas de actinómetro determinada experimentalmente en [mol L⁻¹ s⁻¹]

$(dn_{Ac,\lambda}/dt)_{ref}$ = velocidad de transformación de moléculas de actinómetro en el sistema de referencia, calculada con la ecuación 2.48 en [mol· L⁻¹ s⁻¹]

2.5.2.3 Actinometría de ferrioxalato

La actinometría química empleando ferrioxalato como actinómetro es una de las más prácticas para ser aplicada en la región del ultravioleta y su uso puede extenderse a la región del visible hasta los 500 nm. Los valores del rendimiento cuántico de este actinómetro a diferentes longitudes de onda se presentan en la Tabla 2.3.

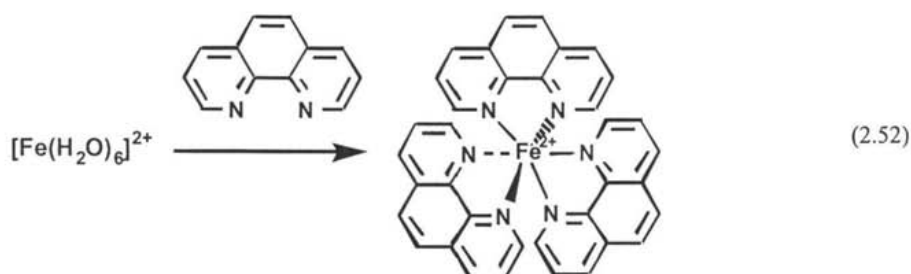
La transformación fotoquímica del ferrioxalato consiste de la reducción de hierro(III) (Fe^{3+}_{ac}) a hierro(II) (Fe^{2+}_{ac}) y la oxidación del oxalato a dióxido de carbono en solución acuosa según la reacción global 2.51:



La cantidad de hierro(II) formado fotoquímicamente durante el período de irradiación puede determinarse espectrofotométricamente midiendo la absorbancia a 510 nm del complejo formado por el ion de Fe(II) y la 1,10-fenantrolina (reacción 2.52). Los iones de hierro(II) y la 1,10-fenantrolina forman un complejo muy estable; mientras que los iones de hierro(III) forman un complejo muy débil con la 1,10-fenantrolina que no absorbe a los 510 nm. Este método analítico es muy sensible, ya que el coeficiente de absorción molar (ϵ) del complejo Fe(II)-1,10-fenantrolina a 510 nm es $11,100 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ (Braun y col., 1991). La velocidad de transformación de moléculas de actinómetro $(dn_{\text{Ac}}/dt)_{\text{exp}}$ durante el proceso se puede obtener como la pendiente de la recta que ajusta los datos de la variación de concentración de iones $\text{Fe}^{2+}_{\text{ac}}$ en función del tiempo de irradiación.

Tabla 2.3. Rendimiento cuántico del ferrioxalato a diferentes longitudes de onda (Braun y col., 1991)

λ (nm)	Φ_{Ac}	λ (nm)	Φ_{Ac}
254	1.25	406.7	1.19
297-302	1.24	416	1.12
313	1.24	436	1.11
334	1.23	436	1.01
328	1.25	457.9	0.84
361-366	1.21	468	0.92
365-366	1.21	480	0.94
365-366	1.20	509	0.86
392	1.13	541	0.15
405	1.14	577	0.013



2.6 Diseño experimental

Los parámetros ligados a las condiciones experimentales son decisivos para la optimización de procesos. La elección de las variables a ser optimizadas es importante. Muchos de los parámetros más importantes para el tratamiento de aguas con métodos fotoquímicos se pueden fijar arbitrariamente dependiendo de las características del equipo usado (material, capacidad y geometría del reactor, fuentes de luz, etc.) o de factores económicos (Braun y Oliveros, 1997).

La modelación se refiere al desarrollo de expresiones matemáticas que describen en algún sentido el comportamiento de una variable de interés. Se considera que esta variable, llamada variable dependiente o *respuesta*, puede ser aproximada a partir de una relación funcional (modelo de ajuste o ajustado), en el cual aparecen variables, todas o algunas, que proveen información sobre el comportamiento de la misma; estas variables se incorporan al modelo como variables "predictorias" o que predicen o *variables independientes*.

La metodología de *diseño experimental óptimo* se basa en métodos multivariados (Box y col., 1978), es decir, métodos donde los niveles de las variables independientes, como por ejemplo las condiciones experimentales, son modificados simultáneamente en cada uno de los ensayos. Esta metodología provee de los medios para la construcción de un modelo, estadísticamente significativo, de algún fenómeno (*respuesta*), realizando un conjunto

mínimo de ensayos adecuadamente distribuidos en la región experimental: Matriz experimental. El diseño experimental óptimo es especialmente útil en los casos donde el efecto de una variable dada, sobre la respuesta, depende de los niveles de variación de alguna de las demás variables y viceversa (efectos de interacción). Se tiene disponibilidad de un gran número de diseños experimentales, por ejemplo los de distribución uniforme como la matriz de Doehlert (1970) y aplicado por Duménil y col. (1998), adaptados para varios tipos de problemas. En este tipo de diseño, se normalizan las variables independientes (u_i , variable en su forma natural) normalmente como variables reducidas y centradas (x_i); ya que éstas usualmente están expresadas en diferentes unidades o tienen diferentes intervalos de variación. Sus efectos podrán ser comparados solamente si éstas están normalizadas (x_i , variable normalizada) (Khuri y Cornell, 1987).

Las variables naturales u_i pueden ser normalizadas de la siguiente manera (ecuación 2.53):

$$x_i = \frac{(u_i - u_{i,0})}{\Delta u_i} \quad (2.53)$$

donde x_i = variable normalizada,

u_i = variable natural (por ejemplo concentración de H_2O_2),

$u_{i,0} = (u_{i,max} + u_{i,min})/2$ es el valor de la variable natural en el centro de la región experimental y

$\Delta u_i = ((u_{i,max} - u_{i,min})/2)$ es el tamaño del paso.

La respuesta experimental de interés (variable dependiente, $y = f(x_i)$) normalmente está representado por una serie de expresiones matemáticas empíricas (modelo), ya que los mecanismos involucrados en un proceso son normalmente complejos o no están del todo entendidos. La determinación de los coeficientes por mínimos cuadrados de los coeficientes del modelo, se hace a partir de los valores de las respuestas y de cada uno de los ensayos de la matriz experimental seleccionada (Scheffler, 1997; Atkinson, 1992). El modelo

resultante no sólo permite realizar gráficos de líneas de contorno (de líneas o curvas de respuesta de valor constante), sino también, realizar predicciones dentro de la región experimental de interés (*Metodología de superficie de respuesta*, Khuri y Cornell, 1987).

Por lo general, estudiar el efecto de varias variables independientes simultáneamente sobre una (o más) respuesta(s) es más eficiente que si se estudia el efecto de una sola variable manteniendo todas las demás constantes. Con la ayuda de la *metodología de superficie de respuesta* es posible observar, no sólo el efecto por separado de las variables, sino también las interacciones entre dos o más de ellas simultáneamente sobre la(s) respuesta (Khuri y Cornell, 1987).

2.6.1 Modelo lineal

El diseño factorial a dos niveles es un método muy útil para medir el efecto de una o más variables sobre una o más respuesta. Este tipo de diseño experimental requiere, al menos, de 2^k ensayos, donde k es el número de variables consideradas. Así, por ejemplo, para un plan factorial de dos variables a dos niveles se precisa realizar 4 experimentos que, cuando las variables están normalizadas, corresponden a los cuatro vértices de un cuadrado, si estos se representan en un sistema coordenado; mientras que para tres variables a dos niveles, correspondería a los ocho vértices de un cubo.

Para cada una de las variables se fijan los niveles de variación, es decir, los valores u mínimo y u máximo. Para variables ya normalizadas serían: Nivel -1 para el valor mínimo y $+1$ para el valor máximo. Con un diseño factorial a dos niveles sólo se podrán obtener los coeficientes de las variables con exponentes de primer orden. La ecuación (2.54) presenta el modelo lineal polinomial con interacciones para el caso de dos variables:

$$y = b_0 + b_1 \cdot x_1 + b_2 \cdot x_2 + b_{12} \cdot x_1 \cdot x_2 \quad (2.54)$$

donde b_0, \dots, b_{12} son los coeficientes del modelo y
 $y =$ la respuesta (por ejemplo el % de conversión)

Cuando se emplea un diseño experimental factorial a dos niveles el valor de y da información de tipo cuantitativo, donde b_i es el efecto principal de la variable x_i y b_{12} el efecto de interacción entre las dos variables. Una manera sencilla de verificar la validez de este modelo es realizar el ensayo en el centro de la región experimental, para el caso de dos variables $x_1 = x_2 = 0$, el valor de la respuesta y_0 debe ser igual (dentro del error experimental) al valor del coeficiente b_0 .

2.6.2 Modelo cuadrático

En un proceso químico existen diferentes parámetros, que pueden interactuar entre ellos y que juegan un papel importante, de allí que no sea fácil describir el comportamiento de este tipo de sistemas con un simple modelo lineal. Un modelo polinomial cuadrático puede describir mejor el comportamiento de este tipo de sistemas. El modelo cuadrático completo para k variables (x_1, \dots, x_k) se presenta, en forma general, en la ecuación (2.55). El plan experimental deberá comprender m ensayos, donde m deberá ser mayor o igual al número de coeficientes del modelo p ($m \geq p$).

$$y = b_0 + \sum_{i=1}^k b_i \cdot x_i + \sum_{i=1}^{k-1} \sum_{j=i+1}^k b_{ij} \cdot x_i \cdot x_j + \sum_{i=1}^k b_{ii} \cdot x_i^2 \quad (2.55)$$

donde $b =$ coeficientes de la ecuación y
 $x =$ variables normalizadas

La ecuación (2.55) expresada para dos variables ($k = 2$) se presenta a continuación:

$$y = b_0 + b_1 \cdot x_1 + b_2 \cdot x_2 + b_{11} \cdot x_1^2 + b_{22} \cdot x_2^2 + b_{12} \cdot x_1 \cdot x_2 \quad (2.56)$$

El sistema, de m ecuaciones, resultante de los ensayos se puede expresar de la manera siguiente (desde $l=1$ hasta m):

$$y_l = b_0 x_0 + b_1 \cdot x_{1,l} + b_2 \cdot x_{2,l} + b_{11} \cdot x_{1,l}^2 + b_{22} x_{2,l}^2 + b_{12} x_{1,l} x_{2,l} \quad (2.57)$$

donde y_l es valor de la respuesta para el ensayo l ,

$x_{i,l}$ es el valor de la variable normalizada i en el ensayo l y

$$x_0 = 1$$

El sistema anterior se puede expresar de manera matricial según la ecuación 2.58

$$Y = X \cdot B \quad (2.58)$$

donde Y = Matriz o vector de respuestas (vector columna con la respuesta medida para cada uno de los m ensayos)

X = Matriz del modelo con p columnas y m renglones (por ejemplo, Tabla 2.4) y

B = Matriz o vector de coeficientes a calcular: b_0, b_1, \dots, b_{12} (vector columna)

2.6.3 Matriz de Doehlert

Existen diferentes diseños experimentales para poder encontrar el valor de los coeficientes b de la ecuación (2.56) a partir de los resultados de los ensayos realizados. El plan experimental propuesto empleando una matriz de Doehlert para dos variables en su forma normalizada se presenta en la Tabla 2.4.

Como se puede observar en la Tabla 2.4 para el caso de la matriz de Doehlert de dos variables, el plan experimental comprende siete ensayos para ser realizados; los cuales si se representan en un sistema coordenado (x_1, x_2) forman un hexágono regular, cuyo centro se encuentra en el origen del sistema coordenado (Figura 2.7). En general, se realizan un mínimo de tres repeticiones del ensayo en el punto central (ensayo 0, Tabla 2.2) con el fin de apreciar el error en las mediciones (error experimental), así como la reproducibilidad de los resultados. Con este plan experimental (Tabla 2.4) es posible verificar, también, la validez de un modelo lineal utilizando los puntos 3, 4, 5, 6 en el caso especial de dos variables. La matriz del modelo (X) se presenta en la Tabla 2.5, para el caso de una matriz de Doehlert de dos variables con tres repeticiones en el centro de la región experimental.

Tabla 2.4 Ensayos para una matriz de Doehlert para dos variables en su forma normalizada

Punto	x_1	x_2
1	1.000	0.000
2	-1.000	0.000
3	0.500	0.866
4	-0.500	-0.866
5	0.500	-0.866
6	-0.500	0.866
0	0.000	0.000

2.6.4 Cálculo de los coeficientes del modelo y errores

El método más comúnmente empleado para resolver este sistema de ecuaciones ($Y = X \cdot B$) es el de mínimos cuadrados empleando matrices (Spiegel, 1990). Con este método se puede encontrar el vector de coeficientes B de la manera siguiente:

$$B = (X^T \cdot X)^{-1} \cdot X^T \cdot Y \quad (2.59)$$

donde $Y =$ vector de respuestas

B = vector de coeficientes del modelo

X = matriz del modelo

X^T = matriz transpuesta del modelo

$(X^T \cdot X)^{-1}$ = matriz de dispersión (Tabla 2.6)

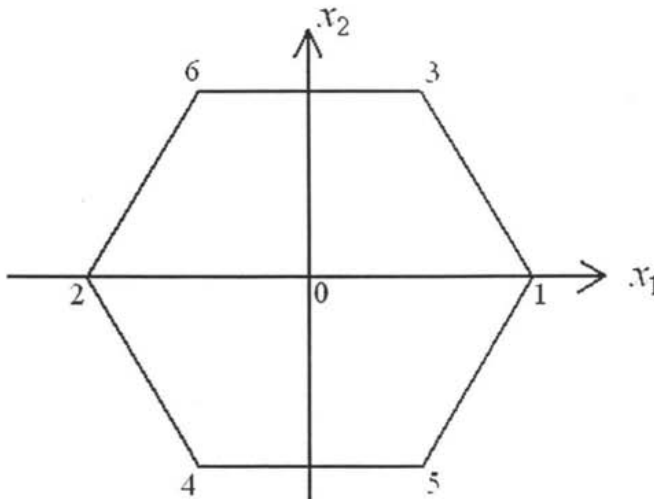


Fig. 2.7. Representación gráfica del plan experimental (matriz de Doehlert) para dos variables

Tabla 2.5 Matriz del modelo (X) para una matriz de Doehlert de dos variables

Ensayo	x_0	x_1	x_2	$x_1 \cdot x_2$	x_1^2	x_2^2
1	1	1.000	0.000	0.000	1.000	0.000
2	1	-1.000	0.000	0.000	1.000	0.000
3	1	0.500	0.866	0.433	0.25	0.749
4	1	-0.500	-0.866	0.433	0.25	0.749
5	1	0.500	-0.866	-0.433	0.25	0.749
6	1	-0.500	0.866	-0.433	0.25	0.749
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 sean mínimos (Spiegel, 1990).

Tabla 2.6 Matriz de dispersión $((X^T \cdot X)^{-1})$ para una matriz de Doehlert de dos variables

Coefficiente (b_j)	b_0	b_1	b_2	b_{11}	b_{22}	b_{12}
b_0	1.000	0.000	0.000	-1.000	-1.000	0.000
b_1	0.000	0.333	0.000	0.000	0.000	0.000
b_2	0.000	0.000	0.333	0.000	0.000	0.000
b_{11}	-1.000	0.000	0.000	1.500	0.833	0.000
b_{22}	-1.000	0.000	0.000	0.000	1.500	0.000
b_{12}	0	0.000	0.000	0.000	0.000	1.333

La precisión de los valores del vector columna B puede calcularse como la varianza de este mismo vector de acuerdo con la ecuación:

$$\text{var}(B) = (X^T \cdot X)^{-1} \cdot \sigma^2 \tag{2.60}$$

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

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

De la ecuación (2.60) la varianza del coeficiente b_j ($\text{var}(b_j)$) puede calcularse como:

$$\text{var}(b_j) = c^{jj} \cdot \sigma^2 \tag{2.61}$$

donde c^{ij} = valores de la diagonal de la matriz de dispersión (Tabla 2.6) y

σ^2 = varianza del error experimental

y la desviación estándar del coeficiente b_j por:

$$\sigma_{b_j} = \sqrt{c^{jj}} \cdot \sigma \quad (2.62)$$

σ_{b_j} = desviación estándar del coeficiente b_j y

σ = desviación estándar del error experimental

La covarianza se calcula con la ecuación:

$$\text{cov}(b_i, b_j) = c^{ij} \cdot \sigma^2 \quad (2.63)$$

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_j depende de los términos diagonales de la matriz de dispersión (c^{jj}), 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:

$$\text{var}(\hat{y}_Q) = x_Q^T (X^T \cdot X)^{-1} \cdot x_Q \cdot \sigma^2 \quad (2.64)$$

donde x_Q = vector del modelo en el punto experimental Q

$$(1, x_{1,Q}, x_{2,Q}, x_{1,Q} \cdot x_{2,Q}, x_{1,Q}^2, x_{2,Q}^2) \text{ y}$$

X_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 ser calculada empleando el valor de la respuesta de las repeticiones en el punto central de la región experimental con la ecuación 2.62.

$$s^2 = \frac{\sum_{i=1}^n (y_{i,0} - \bar{y}_0)^2}{(n-1)} \quad (2.65)$$

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:

$$s_e^2 = \frac{\sum_{i=1}^m (y_{i,\text{exp}} - y_{i,\text{calc}})^2}{(m - p)} \quad (2.65a)$$

donde m = el número de ensayos y

p = número de coeficientes del modelo

Capítulo 3 Desarrollo experimental y métodos analíticos

Importantes para el trabajo experimental son las técnicas analíticas para el seguimiento y evaluación de los procesos de oxidación; en el Capítulo 3 se describe la metodología analítica seguida, los reactores empleados y los procedimientos experimentales montados.

3.1. Compuestos modelo

La selección de sustancias modelo para el ensayo y prueba de sistemas piloto es de suma importancia. En este trabajo se eligieron tres sustancias, empleadas en diferentes industrias, que ya se encuentran presentes en el ambiente en forma de contaminantes y que son poco biodegradables o potencialmente tóxicas.

3.1.1 2,4-xilidina

Las xilidinas o dimetilnilinas (aminas aromáticas), sustancias tóxicas cancerígenas, son productos intermediarios importantes para la síntesis de compuestos para la industria farmacéutica, agroquímica y de pigmentos. Este tipo de compuestos son difíciles de eliminar de aguas residuales industriales por métodos convencionales, como los biológicos o adsorción sobre carbón activado (Oliveros y col., 1997a, b). La 2,4-dimetilnilina (2,4-xilidina) y llega a encontrarse en aguas residuales de este tipo de industrias en concentraciones de 2000 a 4000 partes por millón de carbono (COT, Göb, 2001). La Figura 3.1 muestra su fórmula molecular.

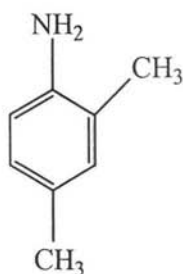


Fig. 3.1. Fórmula de la 2,4-dimitilanilina (2,4-xilidina)

3.1.2 2,4-diclorofenol

Los clorofenoles son compuestos ampliamente utilizados en la producción de plaguicidas, herbicidas y conservadores de madera (Yee y Wood, 1997). El 2,4-diclorofenol (2,4-DCF) fue el clorofenol más producido en los años noventa del Siglo XX (Fig. 3.2) y puede encontrarse presente en el ambiente en aserraderos, en desechos de la incineración de madera y sitios donde se venden y almacenan plaguicidas (World Health Organization, 1989). El 2,4-diclorofenol puede causar la muerte por insuficiencia respiratoria, daños en el sistema óseo y piel de animales (Kintz y col., 1992) y confiere mal olor y sabor a agua y alimentos (Buikema y col., 1979).

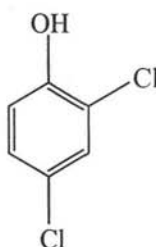


Fig. 3.2 Fórmula del 2,4-diclorofenol

3.1.3 Sulfolán o sulfolano

El 1,1-dioxotetrahidrotiofeno (sulfolán, Fig. 3.3) se emplea durante el proceso de “*endulzamiento*” (de eliminación de compuestos ácidos) del gas natural y para la extracción de compuestos aromáticos de mezclas de hidrocarburos. A pesar de la baja toxicidad del sulfolán (Greene y col., 2000), representa un problema ambiental debido a su alta solubilidad en agua y gran movilidad en aguas subterráneas ya que es un compuesto difícil de biodegradar (Greene y col., 1998).



Fig. 3.3. Fórmula del 1,1-dioxotetrahidrotiofeno (sulfolán)

3.2 Descripción del sistema experimental

3.2.1 Reactor de inmersión

Los ensayos de estabilidad y prueba del catalizador se realizaron en un fotorreactor de inmersión de laboratorio con un volumen útil de 1000 mL (Figura 3.4). La chaqueta cilíndrica de inmersión de pared doble está construida de vidrio Pyrex; entre las paredes (concéntricas) de éste puede fluir agua para enfriamiento. En la parte inferior, el reactor cuenta con una placa de material poroso, a través de la cual el gas (aire o nitrógeno) se burbujea en la solución. El reactor completo está inmerso dentro de un baño de agua de temperatura controlada.

La fuente de luz, que es una lámpara de arco de mercurio de media presión (Heraeus TQ 150), de 150 W de potencia nominal, se encuentra dentro de la chaqueta.

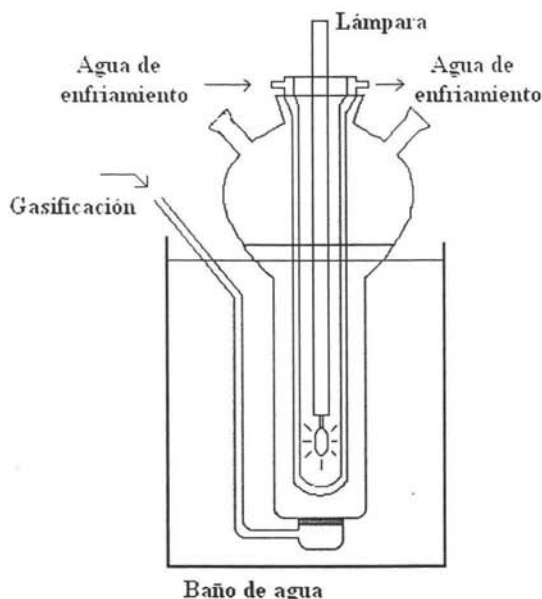


Fig. 3.4. Diagrama del reactor de inmersión

3.2.2 Reactor anular de flujo ascendente

La Figura 3.5 muestra un diagrama del reactor de laboratorio donde se llevaron a cabo los experimentos de degradación de las sustancias modelo. El reactor anular de flujo ascendente está construido de vidrio Pyrex; la solución fluye por el anillo formado por los tubos concéntricos y la lámpara de arco de mercurio de media presión (TQ 150 de la firma Heraeus; 150 W) se encuentra en el centro del tubo interior del reactor. Este sistema cuenta, además, con un recipiente (volumen útil de 1000 mL), inmerso en un baño de agua, donde se alimenta la solución. Dentro de este recipiente se miden la temperatura y el valor del pH. Se toman las muestras de este mismo recipiente y se dosifica el peróxido de hidrógeno. A la salida del reactor, la solución fluye a través de un enfriador antes de llegar al recipiente de alimentación. La solución fluye impulsada por una bomba peristáltica. Se puede añadir cualquier gas al sistema antes de la entrada al reactor.

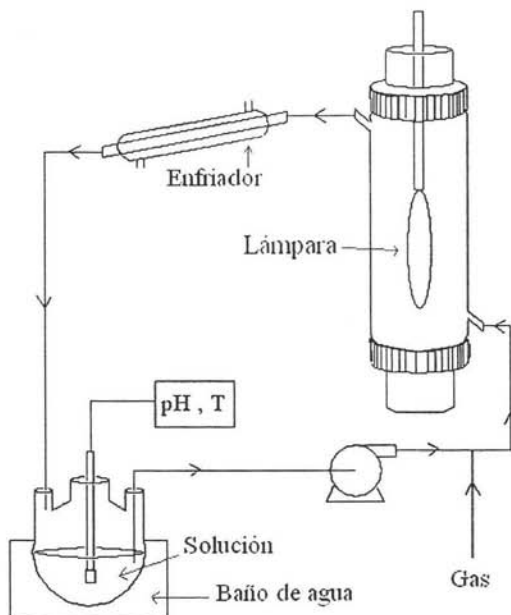


Fig. 3.5. Reactor anular de laboratorio empleado

La Figura 3.6 muestra el espectro de emisión (distribución relativa de la potencia de radiación) de una lámpara de arco de mercurio de media presión

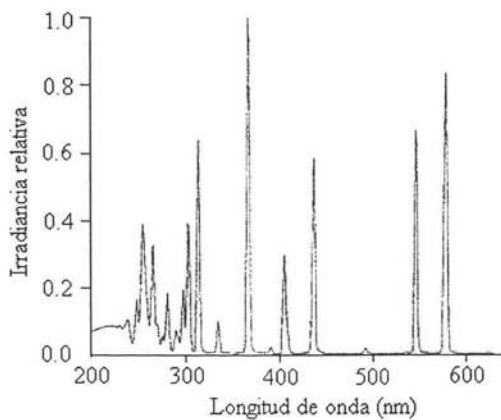


Fig. 3.6. Espectro de emisión relativo de una lámpara de arco de mercurio de media presión

3.2.3. Descripción del reactor solar

El sistema experimental piloto estaba ubicado en el Centro de Investigación del Ambiente (FZU, por sus siglas en alemán) de la Universidad de Karlsruhe (en Alemania). Consiste de tres reactores tubulares (A, B y C) con colectores de luz de espejos parabólicos de foco lineal (referidos en inglés como: *Parabolic trough concentrators*) montados sobre un panel (Fig. 3.7). El panel puede moverse sobre dos ejes; el movimiento sobre uno de los ejes es para poder orientarse al movimiento del sol durante el día. Este movimiento se realiza con ayuda de un motor eléctrico que es controlado con una computadora; el movimiento sobre el segundo eje es para orientarse dependiendo de la época del año. Los tubos cilíndricos de vidrio Pyrex tienen un diámetro interno de 18 mm, un espesor de 3.5 mm, diámetro exterior 25 mm y una longitud de 70 cm ($V_R = 180$ mL); los tubos están fijos en el foco de la parábola; los espejos de acero inoxidable pulido tienen un área de 0.245m^2 (70×35 cm) y un área proyectada de 0.225m^2 . El tiempo de residencia hidráulico (t_R) se puede calcular como: $t_R = V_R \cdot t / V_T$ (Malato *et al.*, 1997); donde V_T es el volumen de la solución a tratar (3000 mL), V_R es el volumen del tubo del reactor (180 mL) y t es tiempo de reacción (120 min). El t_R en este caso es de 8.8 min.

Cada uno de los tres reactores (A, B y C) cuenta con un recipiente de polietileno de volumen aproximado de 5 L donde se alimenta la solución. Dentro de estos recipientes la solución se puede gasificar continuamente y la temperatura de la solución puede medirse por medio de un sensor conectado a la computadora. La temperatura de la solución se controla dentro de los recipientes por medio de un serpentín por donde fluye agua. La solución se pone en circulación con ayuda una bomba centrífuga. En la parte inferior de cada recipiente se encuentran válvulas donde se pueden conectar jeringas para tomar muestras (Fig. 3.8). Las mangueras y las conexiones están hechas de teflón recubiertas con material oscuro para evitar interferencias de luz durante los ensayos. Sobre el panel están montados dos sensores de intensidad luminosa (un fotodiodo de silicio y un bolómetro), conectados en línea con la computadora, la cual registra los datos cada minuto.

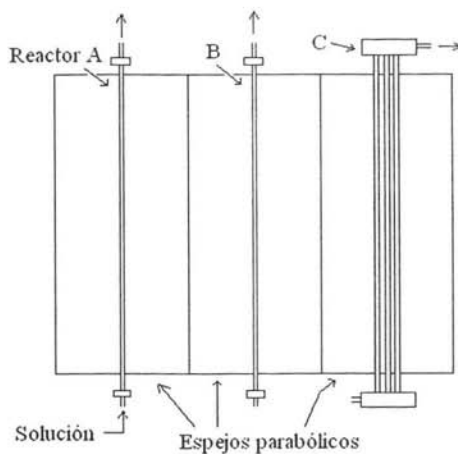


Fig. 3.7. Esquema del panel donde se encuentran montados los reactores tubulares de colectores parabólicos de foco lineal

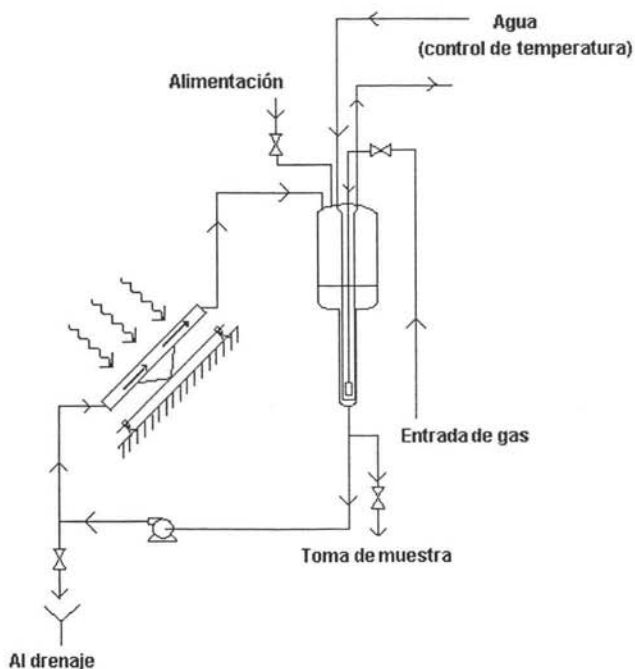


Fig. 3.8. Diagrama del sistema piloto (reactor solar) empleado para la degradación de sustancias modelo

Los colectores de luz (espejos parabólicos), para todos los reactores son idénticos, en principio. Los reactores A y B cuentan con un tubo de vidrio situado en el eje focal de la parábola, mientras que el reactor C cuenta con 3 tubos, de los cuales sólo uno está localizado en el eje la parábola. Se muestra un detalle de la construcción de los reactores (corte transversal) en la Figura 3.9.

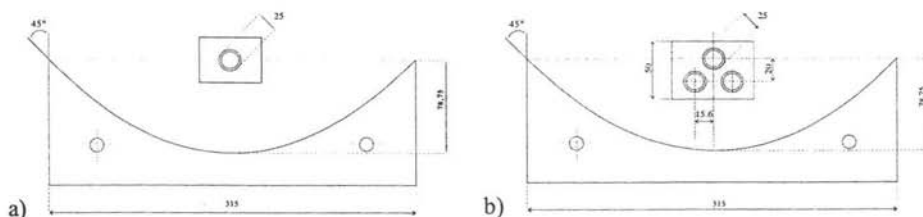


Fig. 3.9 Corte transversal del panel donde están montados los reactores a) Reactores A y B; b) Reactor C (medidas en mm)

3.3 Técnicas analíticas

3.3.1 Análisis espectrofotométrico de luz visible y UV

Se realizó la determinación de la concentración de hierro(II), así como los espectros de absorción para las soluciones de ferrioxalato durante los experimentos de actinometría (ver Capítulo 2) y el espectro de transmisión del tubo vidrio de Pyrex de los reactores solar y de laboratorio (capítulos 5 y 6) con la ayuda de un espectrofotómetro de haz doble Varian Carry 500(UV-Vis-NIR), siguiendo las instrucciones del fabricante.

La curva de calibración para la concentración de Fe(II) se construyó realizando mediciones de la absorción de soluciones del complejo de hierro(II)-1,10-fenantrolina de diferentes concentraciones (entre 3×10^{-7} y 10^{-3} molar) a una longitud de onda de 510 nm utilizando celdas de cuarzo de un centímetro de ancho. El coeficiente de regresión lineal (R^2) de la recta que ajusta los resultados de absorción contra concentración de hierro(II) fue de

0.9998. La concentración de hierro(III) se determinó mediante la medición de la absorbancia de soluciones con diferentes concentraciones (entre 3×10^{-7} y 10^{-3} molar) del complejo formado por los iones Fe(III) y tiocianato ($\text{Fe}(\text{SCN})_2^+$) ($R^2=0.9987$). Este complejo presenta máximos de absorbancia a longitudes de onda de 478 nm y 468 nm, respectivamente.

3.3.2 Cromatografía de líquidos

El análisis de cromatografía de líquidos de alta resolución (CLAR o HPLC, por sus siglas en inglés, *High Performance Liquid Chromatograph*) para la determinación de la concentración de la 2,4-xilidina y 2,4-diclorofenol se realizó con la ayuda de un cromatógrafo de líquidos HP Series 1100 de Hewlett Packard. Este equipo cuenta con un detector de arreglo de diodos (DAD, por sus siglas en inglés, *Diode Array Detector*) y una columna de separación LiChrospher-100 RP 18 (longitud = 125 mm; diámetro interno = 4 mm y tamaño de grano = 5 mm).

Para la determinación de la 2,4-xilidina se empleó como eluyente una solución de trietilamina 0.1 M y acetonitrilo (70 / 30 en volumen). Se ajustó a 7 el valor del pH de la solución con adiciones de ácido fosfórico. El flujo fue de 1.0 mL/min. La longitud de onda de medición fue de 286 nm y la longitud de onda de referencia de 450 nm. Para la determinación de la concentración de 2,4-diclorofenol, se utilizó como fase móvil una solución de metanol y agua (70 / 30 en volumen, respectivamente), con un flujo de 1.0 mL/min; la longitud de onda de medición fue de 286 nm y la de referencia de 450 nm.

Las curvas de calibración se construyeron al graficar el valor del área bajo la curva de los cromatogramas contra la concentración de la solución, inyectando el mismo volumen de solución con diferentes concentraciones. Para ello, se preparó una solución madre (500 ppmC de 2,4-xilidina filtrada y destilada) y diferentes diluciones de esta solución. De forma similar se realizó la curva de calibración para el 2,4-diclorofenol.

3.3.3 Cromatografía de gases

Se empleó un cromatógrafo de gases Hewlett Packard HP GC System HP 6890 que cuenta con un detector de ionización de flama, una columna HP5 de 30m de longitud y diámetro interno de 0.32 mm para la determinación de la concentración de sulfolán y una columna HP INNOWAX (30 m de longitud y 0.32 mm) para la determinación de la concentración de isopropanol. El análisis de los productos de degradación se hizo empleando un cromatógrafo de gases GC HP 6890 con un detector HP 5973 (*Mass Selective Detector*) y una columna HP 5. Durante los análisis se utilizó helio como gas transportador (fase móvil) con un flujo de 1.5 mL/min y una mezcla de aire e hidrógeno como combustible para el detector de ionización de flama.

La calibración de este equipo se realizó al graficar la medida del área bajo curva de los cromatogramas contra la concentración de la solución de sulfolán, inyectando siempre el mismo volumen de solución. Para ello, se preparó una solución madre de 500 ppmC de sulfolán y de 1800 ppmC de isopropanol y diferentes diluciones de la solución madre.

3.3.4 Carbono orgánico disuelto (COD)

La determinación del contenido de carbón orgánico disuelto se realizó en un analizador elemental Elementar High TOC II. La temperatura del horno fue de 1100°C. La muestra antes del análisis fue filtrada utilizando filtros de membrana de Nylon de 0.2 μm de tamaño de poro y diluida 10 veces con agua destilada.

La curva de calibración se construyó utilizando soluciones de hidrotalato de potasio con concentraciones entre 2 ppmC y 100 ppmC.

3.3.5 Cromatografía de iones

La determinación de la concentración de los iones cloruro se realizó con la ayuda de un cromatógrafo de iones DX500 que cuenta con un detector electroquímico con una celda de conductividad ED 40 y una columna de separación Ion Pac CS12, todo de la firma Dionex. Se empleó una solución de carbonato-bicarbonato de sodio (3.4 mM y 1 mM, respectivamente), como eluyente, con un flujo de 1.2 mL/min. El volumen de muestra inyectado fue de 10 μ L.

Para la elaboración de la curva de calibración se emplearon soluciones de cloruro de sodio (NaCl) con diferentes concentraciones (entre 1 y 100ppm de iones cloruro).

3.4 Desarrollo experimental

3.4.1 Síntesis del catalizador

La preparación del catalizador se realizó por el método de intercambio iónico en la zeolita Y (Linde Na 52: $\text{Na}_{54.2}(\text{Al}_{54.2}\text{Si}_{137.8}\text{O}_{384}) \cdot x\text{H}_2\text{O}$), donde los iones sodio son reemplazados por iones de hierro.

El catalizador de zeolita Y/hierro(III) (*Cat-Z_Y/Fe(III)*) se preparó suspendiendo 9.0 g de zeolita Y en 1.8 L de agua desionizada. A esta suspensión se le agregaron cantidades de $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, ajustando el valor del pH a 3, mediante adiciones de H_2SO_4 concentrado. La suspensión resultante se dejó agitar durante 16 horas a temperatura ambiente utilizando un agitador magnético. Después de agitar, la suspensión se filtró al vacío empleando filtros de membrana de Nylon (Roth, diámetro de poro de 0.45 μ m). La torta resultante se lavó dos veces con 600 mL de agua desionizada y secada empleando una corriente de aire a temperatura ambiente. Una vez seca la torta se dejó durante una hora a una temperatura de 105°C, con lo cual se obtuvo un material de color amarillo claro. Repitiendo el

procedimiento anterior se pudo obtener material con diferentes porcentajes en peso de hierro(III): entre 0.45 y 3.82 %.

El catalizador empleado para la degradación de las sustancias modelo (capítulos 5 y 6) tiene una concentración de Fe(III) de 0.00038 ± 0.00001 mol por gramo de catalizador, que representa el 2.12% en peso del catalizador (Le Thanh y col., 2000; Shahin, 2002).

Una vez seco el catalizador de hierro(III)/zeolita Y con 2.12% en peso de Fe(III) (*Cat-Z_Y/Fe(III)_{2.12%}*) se dejó por 16 horas en un horno a 600°C. Durante este periodo el color del catalizador cambió de amarillo claro a amarillo cobrizo. El cambio de color del catalizador muy probablemente se debe a la formación de óxidos e hidróxidos de hierro debido al contacto con el aire, pues este color es característico de estos óxidos e hidróxidos.

3.4.2 Estabilidad del catalizador

Para los ensayos de la estabilidad del catalizador se preparó una suspensión de catalizador (calcinado y sin calcinar) en agua desionizada. El valor del pH de la suspensión se llevó a 3 mediante adiciones de ácido sulfúrico. Esta suspensión, dentro de un vaso de precipitados, se colocó en un baño de ultrasonido durante 15 minutos para obtener una suspensión homogénea. Pasados los 15 minutos, la suspensión se vertió en el reactor de inmersión (ver Fig. 3.4). El ensayo inició ($t=0$ min) cuando la lámpara ya encendida se introdujo en la chaqueta del reactor y (cuando fue el caso), al agregar el isopropanol (2285 μ L; que equivale a 1800 ppmC). Las muestras se tomaron directamente del reactor empleando una jeringa y se filtraron para separar el catalizador de la parte líquida, empleando filtros de membrana de Nylon (Roth) con tamaño de poro de 0.2 μ m antes de ser analizadas.

Se llamará “filtrado” en este trabajo a la solución obtenida después de filtrar la suspensión de catalizador (con isopropanol o xilidina, etc., dependiendo del ensayo) empleando filtros de membrana de Nylon.

3.4.3 Oxidación de compuestos modelo

Para los ensayos de oxidación de 2,4-xilidina y sulfolán se prepararon soluciones madre de 5000 ppmC en agua desionizada; de estas soluciones, se tomaron 60 y 300 mL para los ensayos en el reactor anular y para los ensayos en el reactor solar, respectivamente y se diluyeron 10 veces. La solución resultante tiene una concentración aproximada de 500 ppmC. Para los ensayos de 2,4-diclorofenol se preparó una solución de 500 ppmC. El valor de pH de todas las soluciones se llevó a 3 mediante adiciones de ácido sulfúrico. A estas soluciones se les agregó el catalizador y se dejaron durante 15 minutos en baño de ultrasonido para obtener suspensiones homogéneas. Acto seguido, cada suspensión se vertió en el recipiente (ver secciones 3.2.2 y 3.2.3) y se puso en circulación bajo burbujeo de aire durante 5 minutos. Se agregó entonces el peróxido de hidrógeno y se dejó circular la suspensión durante 2 minutos más, antes de ser expuesta a la radiación. El inicio del ensayo se marcó al introducirse la lámpara ya encendida en el tubo interior del reactor anular o al exponerse el reactor solar a los rayos del sol. Se tomaron muestras de 1 mL con ayuda de una jeringa. Las muestras se diluyeron con 2.5 mL de *reactivo inhibitorio* (ver párrafo siguiente) y se filtraron con filtros de membrana de Nylon (Roth) de 0.22 μm de diámetro de poro antes de ser analizadas.

El *reactivo inhibitorio* (Göb, 2001) es una solución con una concentración de 0.1 mol/L de los siguientes compuestos: $\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$, KI y Na_2SO_3 (38.012, 16.601 y 12.604 g/L, respectivamente). La adición de fosfato de sodio causa la precipitación de los iones de hierro al formar un fosfato de hierro muy poco soluble; el yoduro de potasio origina la reducción de peróxido de hidrógeno. Además, el yodo puede reducir radicales peróxido así como peróxido. Finalmente, el sulfito de sodio reduce el peróxido de hidrógeno.

3.4.4 Actinometría química (ferrioxalato)

Para los experimentos de actinometría (ver sección 2.5), se preparó una solución de ácido oxálico 0.75 M y Fe(III) 0.15 M (283.66 g de $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ y 110.24 g de $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$

en 3 L de agua destilada). Esta solución se preparó en un cuarto oscuro para evitar la reducción fotoquímica del hierro(III) a hierro(II) antes de iniciar los ensayos. Una vez preparada la solución, se vertió en el tanque del reactor solar (Fig. 3.8) y se puso en recirculación bajo burbujeo de nitrógeno durante 10 minutos antes de ser expuesta a la radiación del sol. Del tanque de recirculación se tomaron muestras de 2 mL con una jeringa, cada dos minutos, durante 20 minutos. La muestra tomada se vertió inmediatamente en viales; de estos, se tomó una alícuota de 250 μ L con una micro-pipeta para llevarla a un frasco color ámbar recubierto con aluminio (para evitar que más iones de hierro(III) se reduzcan a hierro(II) debido a la luz ambiental) y, enseguida, agitarla vigorosamente. Los recipientes de color ámbar contenían 24.75 mL de *solución de formación de complejos* (ver párrafo siguiente). Después de 30 minutos, se realizaron las mediciones en el espectrofotómetro. Cabe hacer mención que mientras duró el experimento, en la solución se burbujeó nitrógeno para evitar la oxidación de Fe(II) (formado durante la reacción fotoquímica) a Fe(III). La *solución de formación de complejos* (ácido acético 0.5 M, acetato de sodio 0.5 M y fenantrolina 0.01 M) se preparó con 28.6 mL de CH₃COOH, 68.38 g de CH₃COONa.3H₂O y 1.98 g de 1,10 fenantrolina en 1000 mL de agua destilada.

La Figura 3.10 muestra el espectro solar con una masa de aire igual a 1.5 (ver sección 2.4) (Wenham y col., 1994) y la Figura 3.11 el espectro de transmisión del material de construcción (vidrio Pyrex) de los reactores tubulares (Fig. 3.7). Los datos con los que se construyeron estos espectros se emplearán para los cálculos de radiación solar absorbida en los reactores (sección 6.1).

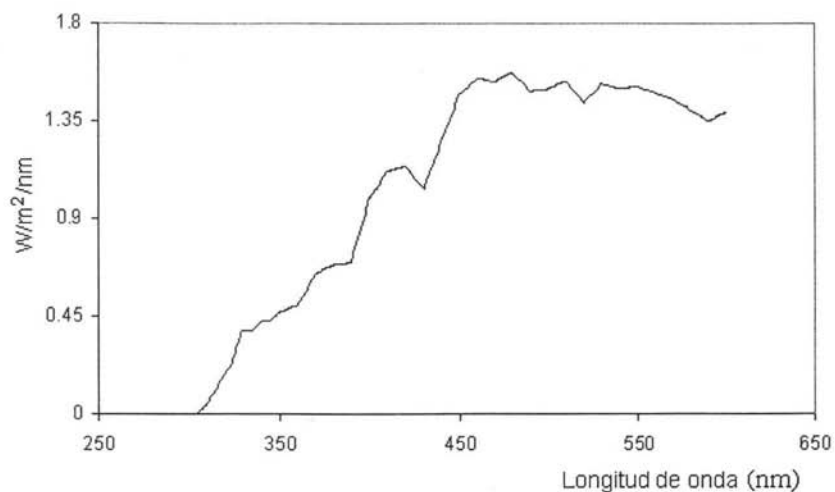


Fig. 3.10. Espectro solar con una masa de aire igual a 1.5. La intensidad expresada en $W/m^2/nm$ y la longitud de onda en nm (Wenham y col., 1994)

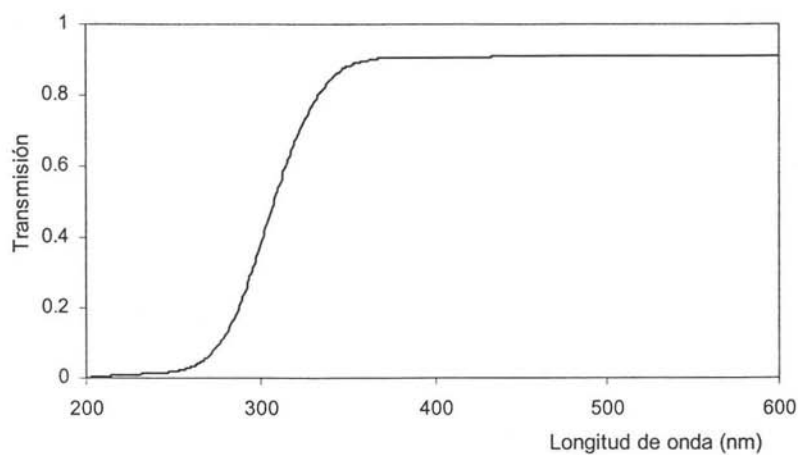


Fig. 3.11. Espectro de transmisión del tubo de cristal de Pyrex de los reactores tubulares

Capítulo 4. Resultados: Estabilidad del catalizador

Durante la suspensión del catalizador en medio acuoso, el hierro(III) adsorbido sobre la zeolita Y puede ser desorbido y pasar a la solución. Para determinar la cantidad de hierro desorbido del catalizador (preparado mediante intercambio iónico), se realizaron ensayos bajo diferentes condiciones. Para estos estudios de estabilidad del *Cat-Z_Y/Fe(III)* se empleó isopropanol como compuesto modelo debido a que esta sustancia no absorbe luz en el intervalo del visible y no interfiere con las determinaciones espectrofotométricas de la concentración de hierro(II/III) en solución (ver Capítulo 3). El valor de pH en todos los ensayos fue de 3, ya que los ensayos posteriores de oxidación de compuestos modelo se llevaron a cabo en suspensiones con el mismo valor de pH, debido a que el valor óptimo para la reacción de Fenton es de alrededor de 3 (Pignatello, 1992).

4.1 Adsorción-desorción de hierro(III) del catalizador zeolita Y/Fe(III)

4.1.1 Suspensiones con catalizadores sin calcinar

Para determinar la cantidad de hierro desorbido en función de la cantidad de hierro presente en el catalizador se prepararon diferentes suspensiones en solución ácida con la misma cantidad de catalizador. Para ello, se adicionaron 2.4 g de catalizador con diferentes contenidos de hierro(III) (de 0.45 a 3.82% en peso de Fe(III)) a 600 mL de agua desionizada (4 g/L de catalizador); se ajustó a 3 el valor del pH de la suspensión. La mezcla preparada, en vaso un de precipitados, se introdujo en un baño de ultrasonido durante 15 minutos, para suspender el catalizador. Pasados los 15 minutos, la suspensión se retiró del baño de ultrasonido y, enseguida, se agitó con ayuda de un agitador magnético. A partir de

este momento ($t=0$ min), se tomaron muestras del vaso de precipitados durante 210 minutos para determinar la concentración de iones Fe(III) en solución.

Durante la suspensión del catalizador en el baño de ultrasonido parte del hierro(III) adsorbido sobre la zeolita se desorbe y pasa a la fase líquida. La desorción (debido al baño de ultrasonido) de hierro(III) ($[Fe(III)]_{t=0 \text{ min}}$) representa aproximadamente el 4% del hierro total, al inicio, en el catalizador (catalizador seco). La Figura 4.1 muestra la variación de la concentración de iones de hierro(III) en solución para las diferentes suspensiones, con una concentración de 4 g/L del catalizador de zeolita Y/Fe(III) con diferentes contenidos de hierro(III) ($Cat-ZY/Fe(III)_{x\%}$). Pese a que en esta figura se observa que la concentración de hierro en solución disminuye con el tiempo y tiende a un valor constante, la diferencia en la concentración de Fe(III) entre las diferentes suspensiones es del orden del error experimental. De allí, se puede considerar que la desorción de hierro de la zeolita no depende del contenido de hierro sobre la zeolita.

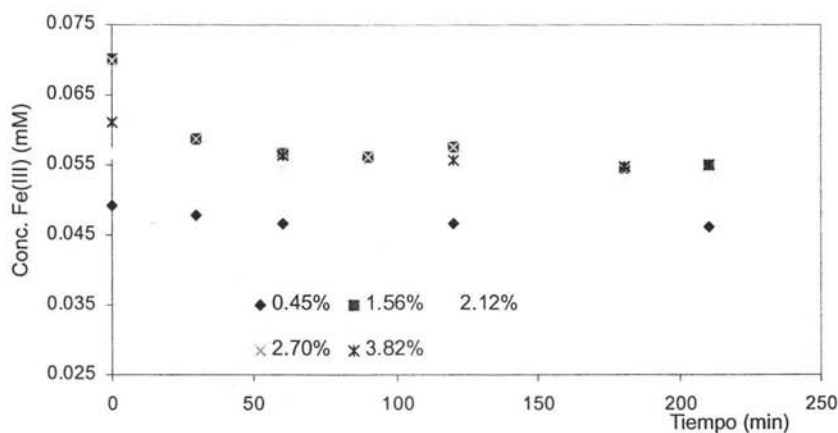


Fig. 4.1. Variación de la concentración de iones de hierro(III) en la fase líquida en suspensiones de catalizador de zeolita Y/Fe(III) con diferentes contenidos de hierro(III) en función del tiempo de agitación ($pH = 3$)

A la suspensión, con una concentración de 4 g/L de catalizador de zeolita Y/Fe(III) con un contenido de 2.12% en peso de hierro(III) ($Cat-ZY/Fe(III)_{2.12\%}$) (Fig. 4.1), pasados los 210

minutos de agitación, se le agregó una cantidad adicional de iones de Fe(III) (0.13 mmol/L) en forma de $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$. La suspensión resultante se dejó agitar durante 210 minutos después de la adición del $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$, y se determinó la concentración de hierro(III) en la fase líquida de la suspensión en función del tiempo de agitación. Los resultados, antes y después de la adición extra de iones de Fe(II), se muestran en forma de gráfico en la Figura 4.2. Cabe mencionar que el tiempo $t= 210$ min de la suspensión sin adición, corresponde a $t=0$ para la suspensión con adición.

La desorción de hierro(III) ($[\text{Fe(III)}]_{t=0 \text{ min}} = 0.056 \text{ mM}$) para la suspensión antes de la adición de $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ representa sólo el 3.7% del hierro(III) contenido inicialmente como hierro(III) en el *Cat-Zr/Fe(III)_{2.12%}* (Fig. 4.1 y Fig. 4.2). De la adición de $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ representa aproximadamente el 9%, respectivamente.

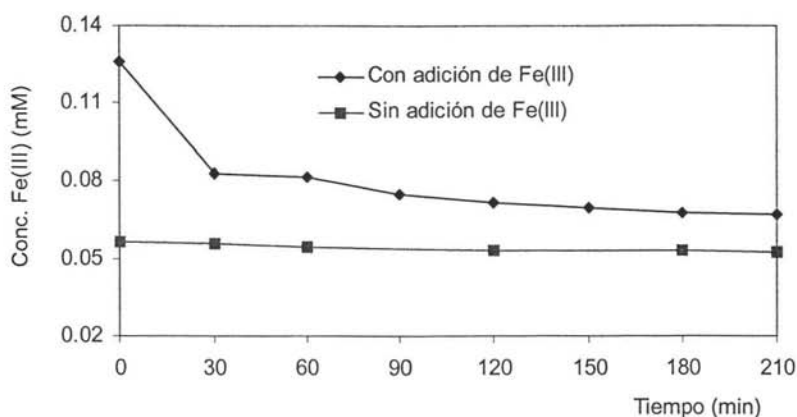


Fig. 4.2 Variación de la concentración de iones Fe(III) en la fase líquida para suspensiones de *Cat-Zr/F.e(III)_{2.12%}* en agua (pH=3), con y sin adición extra de iones de Fe(III), en función del tiempo de agitación

Como puede observarse en la Figura 4.2, después de la adición de iones Fe(III), la concentración de Fe(III) aumenta hasta aproximadamente 0.13 mM en la fase líquida de la suspensión y disminuye a lo largo del tiempo de agitación, llegando a 0.067 mM a los 210 minutos de agitación. La disminución de iones Fe(III) en solución se debe a la adsorción de

estos en la zeolita. Se observa también en la Figura 4.2 que, durante los primeros 30 min de agitación, los iones Fe(III) adicionados son adsorbidos rápidamente. La concentración de Fe(III) después de los 30 minutos disminuye lentamente a una velocidad de aproximadamente $0.009 \text{ mM min}^{-1}$. Para la suspensión sin adición de $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ la concentración de Fe(III) permanece prácticamente sin cambio.

En las Figuras 4.1 y 4.2 se observa que la concentración de hierro en la fase líquida de la suspensión del *Cat-Z γ Fe(III)*_{2.12%} (pH= 3) sin adición de $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ tiende, en un tiempo corto, a un valor constante; es decir, a un equilibrio dinámico adsorción-desorción de hierro(III) en la zeolita.

De la Figura 4.1 se puede decir, además, que la cantidad de hierro(III) desorbido de la zeolita no depende de la cantidad de hierro inicialmente adsorbido sobre ésta. Si se variara la cantidad de catalizador en la suspensión ¿Aumentaría la cantidad de hierro(III) en solución con el aumento de la concentración de catalizador en la misma? La Figura 4.3 muestra la variación de la concentración de hierro(III) sobre la zeolita y en solución para suspensiones con distintas concentraciones de *Cat-Z γ Fe(III)*_{2.12%}, después de 15 minutos en el baño de ultrasonido y 210 minutos de agitación. Las curvas en la gráfica representan las concentraciones de hierro(III) en el equilibrio adsorción-desorción en la zeolita con un contenido inicial de 2.12% en peso de hierro(III) en función de la cantidad de catalizador en la suspensión.

Las concentraciones en el equilibrio presentadas en la figura anterior pueden graficarse de manera distinta; así, la Figura 4.4 muestra la cantidad total de hierro(III) en solución en función de la cantidad total de hierro(III) sobre la zeolita Y a los 210 minutos de agitación y 15 minutos en el baño de ultrasonido. Cabe señalar que se emplearon 600 mL de suspensión a temperatura ambiente.

La cantidad de hierro(III) desorbido en una suspensión de *Cat-Z γ Fe(III)*_{2.12%}, a temperatura ambiente, tiende a un valor constante cuando la concentración de catalizador aumenta en la suspensión (Figuras 4.3 y 4.4). Este valor es de aproximadamente 0.38 mmol L^{-1} .

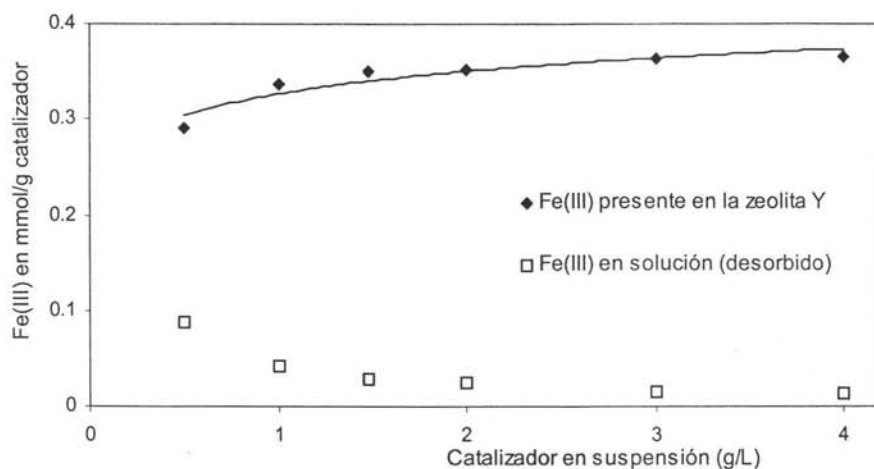


Fig. 4.3. Balance de hierro(III) en diferentes suspensiones de $Cat-Z_{\gamma}/Fe(III)_{2,12\%}$ en función de la concentración de catalizador en la suspensión, 15 minutos en el baño de ultrasonido y 210 de agitación (pH=3, temperatura ambiente)

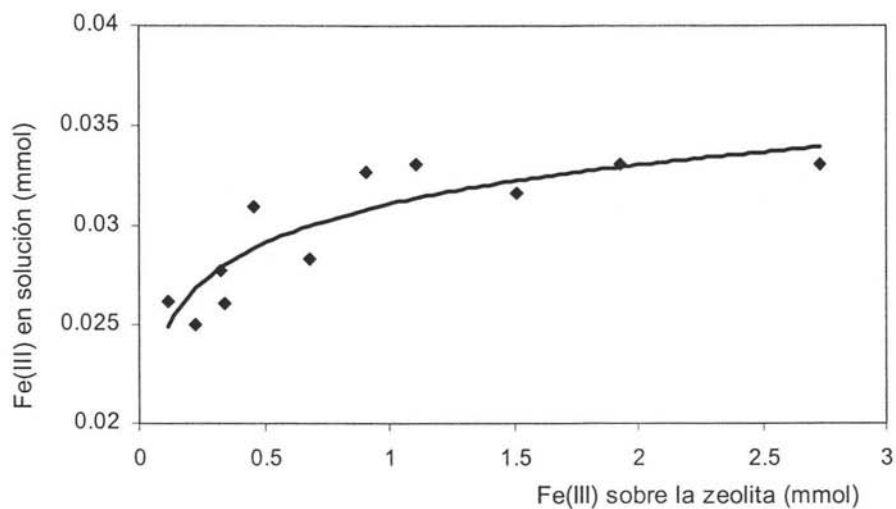


Fig. 4.4. Cantidades de hierro en equilibrio (solución-zeólita Y) para suspensiones con diferentes cantidades de $Cat-Z_{\gamma}/Fe(III)_{2,12\%}$, con valor del pH=3 y temperatura ambiente

4.1.2 Suspensiones de catalizador calcinado

Durante el empleo del catalizador para la oxidación de materia orgánica, parte de esta materia puede ser adsorbida sobre la zeolita. Una manera de tratar de regenerar el catalizador es calcinando la materia adsorbida. Por este motivo, el catalizador se calcinó.

El $Cat-Z\gamma/Fe(III)_{2.12\%}$ presenta un comportamiento distinto después de calcinarse, cuando se suspende en agua en presencia de isopropanol (1800 partes por millón de carbono; ppmC) y ausencia de oxígeno (la suspensión se gasificó con nitrógeno durante todo el ensayo), a temperatura ambiente (Figura 4.5). La desorción de hierro (III) en la suspensión del catalizador no calcinado alcanza un estado de equilibrio mientras que, para una suspensión con el catalizador calcinado, la desorción de iones de hierro(III) y hierro(II) continúa hasta los 210 minutos (Fig. 4.5).

Debido a que la calcinación del catalizador ($Cat-Z\gamma/Fe(III)_{2.12\%}$) a 600°C se realizó en presencia de oxígeno, es posible la formación de óxidos de hierro, (Fe_2O_3) o de magnetita (Fe_3O_4), y la destrucción de la estructura cristalina de la zeolita. La desorción de hierro(II) y hierro(III) de este catalizador calcinado puede atribuirse a los óxidos formados durante la calcinación.

Como no puede excluirse la reducción de hierro(III) (disuelto en la fase líquida) por el isopropanol y luz de día, en ausencia de oxígeno molecular disuelto (ver reacción 4.2 en la sección 4.2), es por ello posible que se haya detectado hierro(II) en las suspensiones de catalizador no calcinado expuestas a la luz.

4.2. Desorción fotoacelerada de hierro(III) del catalizador $Cat-Z\gamma/Fe(III)_{2.12\%}$

Se puede controlar la cantidad de hierro(III) en la zeolita y en la fase líquida de la suspensión de hierro(III) (reacciones 4.1 a 4.4), por medio de la irradiación (en el reactor de

inmersión descrito en el capítulo 3) de una suspensión de catalizador $Cat-Z\gamma/Fe(III)_{2.12\%}$ con concentración de 4 g/L, en presencia de isopropanol y bajo burbujeo de nitrógeno.

La concentración de iones $Fe(II)$ en solución aumenta con el tiempo de irradiación, mientras que la concentración de iones de hierro(III) en solución permanece constante debido al equilibrio adsorción-desorción, como se puede observar en la Figura 4.6.

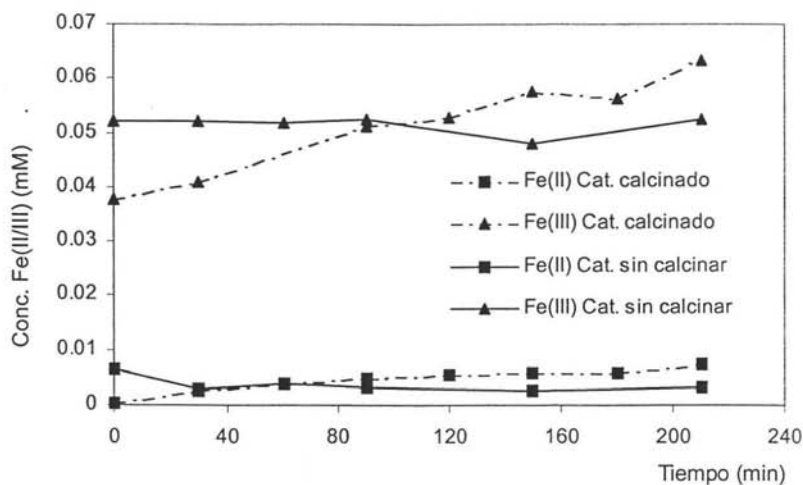


Fig. 4.5. Variación de la concentración de hierro(II) (■) y hierro(III) (▲) en función del tiempo de agitación (pH=3, temperatura ambiente), en la fase líquida de suspensiones de $Cat-Z\gamma/Fe(III)_{2.12\%}$ (4 g/L) calcinado (línea punteada) y sin calcinar (línea continua), en presencia de isopropanol (1800 ppmC) y gasificadas con nitrógeno

El hierro(III) en estado electrónico excitado, debido a la irradiación, reacción (4.1), reacciona con el isopropanol por medio de una reacción de transferencia de electrones, con lo cual el hierro se reduce a hierro(II) y el isopropanol pierde un hidrógeno (reacción 4.2) (Shiga, 1965; Shahin, 2002). Los radicales 2-hidroxi-isopropil formados en la reacción (4.2) pueden reducir el hierro(III) de acuerdo a la reacción (4.3); por último, también es posible la oxidación de iones de hierro(II) por estos radicales libres (reacción 4.4):

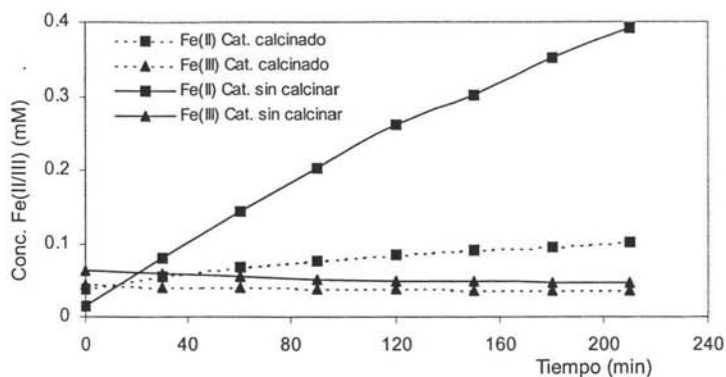
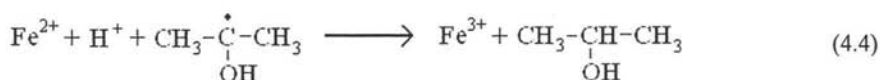
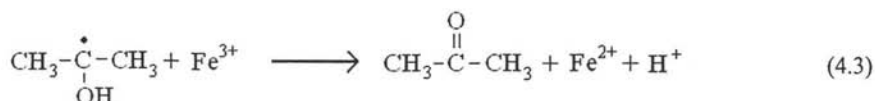
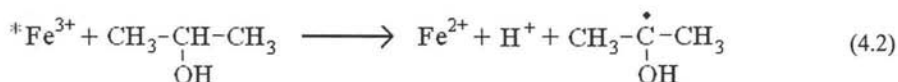
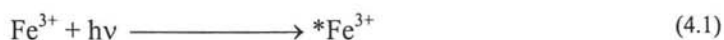


Fig. 4.6. Variación de la concentración de hierro(II/III) en la fase líquida (pH=3) de una suspensión con un contenido de $Cat-Zr/Fe(III)_{2.12\%}$ de 4 g/L en función del tiempo de irradiación en presencia de isopropanol (1800 ppmC) bajo burbujeo de nitrógeno



En un mecanismo de reacción propuesto por Shahin (2002), los radicales 2-hidroxi-isopropil, formados según la reacción (4.2), pueden reaccionar con oxígeno molecular disuelto y formar un radical peróxido; estos radicales pueden, a su vez, sustraer un hidrógeno del carbono central de la molécula de isopropanol y formar otro radical 2-hidroxi-isopropil y una molécula de peróxido. El peróxido así formado puede

descomponerse para formar un radical hidroxilo y un radical 2-hidroxi-isopropil. Este radical (2-hidroxi-isopropil) puede, a su vez, sustraer un átomo de hidrógeno de una molécula de isopropanol para formar una molécula de 2,2-propanodiol y un radical 2-hidroxi-isopropil adicional. El 2,2-propanodiol puede descomponerse en una molécula de agua y una de acetona. Por último, mediante una reacción de desproporción entre radicales 2-hidroxi-isopropil se forman una molécula de isopropanol y una de acetona. El conjunto de reacciones que describen este mecanismo se presenta en el Apéndice II.

La cantidad de hierro(II) formada por reducción fotoquímica de hierro(III) en solución en la suspensión de *Cat-Z γ /Fe(III)_{2.12%}* calcinado es menor que en la suspensión del catalizador sin calcinar; ya que la concentración de iones Fe(III) libres en solución depende de la velocidad de disociación de los óxidos de hierro (formados durante la calcinación del catalizador en presencia de oxígeno) antes y durante la irradiación de la suspensión (Shahin, 2002).

Cuando las suspensiones de catalizador calcinado y sin calcinar se ponen en contacto con oxígeno, mediante burbujeo de aire al sistema, los iones de hierro(II) disueltos, en la fase líquida de la suspensión, pueden ser oxidados a hierro(III) (ver sección 2.2.2). Los iones de hierro(III) reoxidados entran en equilibrio adsorción-desorción de la zeolita, manteniendo así la concentración constante en la fase líquida de la suspensión. La concentración de hierro(II) permanece, también, constante en la fase líquida; ya que la reducción fotoquímica de hierro(III) y la oxidación de hierro(II) alcanzan un estado cuasi estacionario. La variación de la concentración de iones de hierro(II/III) en función del tiempo de irradiación con adición de aire y nitrógeno se muestra en la Figura 4.7.

El estado cuasi estacionario de la reducción fotoquímica de los iones de Fe(III) y la oxidación térmica de iones de Fe(II), por medio del oxígeno en solución, se observa de una manera más clara en la Figura 4.8.

Se filtraron suspensiones, con una concentración de 4 g/L de *Cat-Z γ /Fe(III)_{2.12%}*. La fase líquida (*filtrado*) se irradió en presencia de isopropanol (1800 ppmC), bajo burbujeo de aire

y nitrógeno, respectivamente. En la Figura 4.8, se muestra la variación de la concentración (normalizada) de iones de hierro(II/III) en función del tiempo de irradiación. En el *filtrado* bajo burbujeo de nitrógeno cerca del 45% de los iones de hierro(III) en la solución se reducen fotoquímicamente después de 120 minutos de radiación, en tanto que, en el *filtrado* bajo burbujeo de aire, sólo se redujo cerca del 30% del Fe(III).

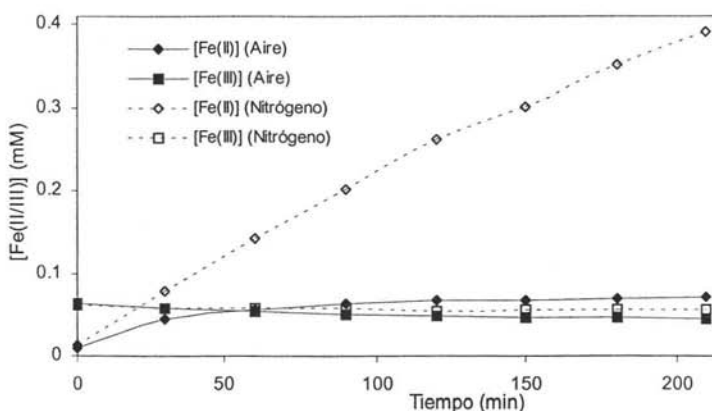


Fig. 4.7. Variación de la concentración en solución de los iones de hierro(II/III) en función del tiempo de irradiación, en presencia de isopropanol (1800 ppmC) a temperatura ambiente, en suspensiones de $Cat-Z\gamma/Fe(III)_{2.12\%}$ (4 g/L) sin calcinar: bajo burbujeo de aire y de nitrógeno

En una suspensión de $Cat-Z\gamma/Fe(III)_{2.12\%}$ irradiada, los iones de hierro(II) formados por la reducción fotoquímica de hierro(III) no se adsorben preferentemente sobre la zeolita. Esto se puede observar en la Figura 4.9 donde, pasados 90 minutos de irradiación, bajo burbujeo de nitrógeno, la concentración de hierro(II) en la fase líquida de la suspensión permanece constante durante más de 100 minutos después de apagar la lámpara. En la suspensión irradiada durante los 210 minutos, bajo las mismas condiciones, la concentración de hierro(II) en la fase líquida continua aumentando después de 210 minutos.

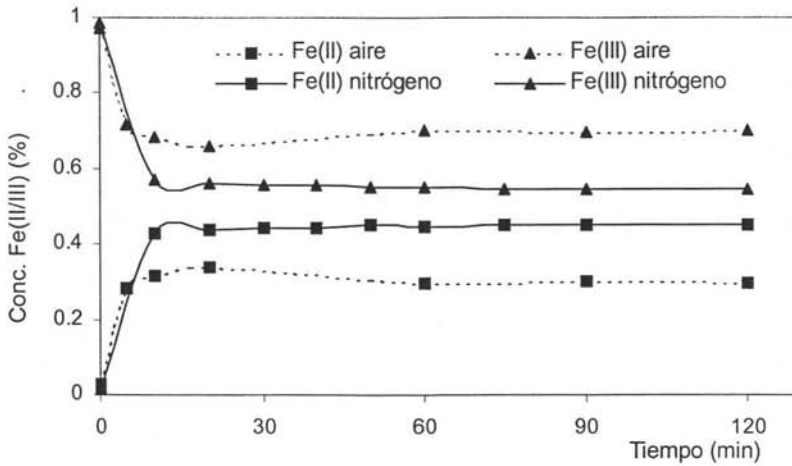


Fig. 4.8. Variación en la concentración normalizada de hierro(II)(■) y hierro(III)(▲) en el filtrado de una suspensión de *Cat-Z γ /Fe(III)_{2.12%}* sin calcinar en presencia de isopropanol (1800 ppmC) bajo burbujeo de aire (línea punteada) y de nitrógeno (línea continua) en función del tiempo de irradiación (pH=3, temperatura ambiente)

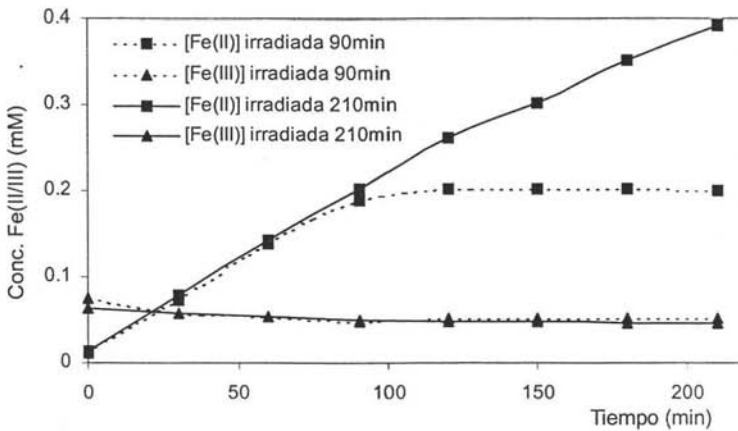


Fig. 4.9. Variación de la concentración de iones de hierro(II)(■) y hierro(III)(▲) en la fase líquida (pH=3) de una suspensión de *Cat-Z γ /Fe(III)_{2.12%}* sin calcinar en presencia de isopropanol (1800 ppmC) burbujeadada con nitrógeno. La línea punteada corresponde a una suspensión irradiada durante 90 min (de 0 a 90) y la línea continua corresponde a una suspensión irradiada durante los 210 min

En resumen, la concentración de hierro(III) en suspensiones de catalizador en agua está controlada por el equilibrio cuasi estacionario adsorción-desorción desde la zeolita al seno de la solución (Fig. 4.1 y 4.2); por otro lado la concentración de hierro(III) en la solución depende de la velocidad de reducción de iones hierro(II) que, a su vez, dependen de la cantidad de radiación incidente en el sistema (Fig. 4.9), de la concentración de H₂O₂ (Oliveros y col. 1997a y b; Göb, 2001) y de la presencia de oxígeno en el sistema (Fig. 4.8). En una modificación al esquema, realizada por Shahin (2002), la Figura 4.10 presenta de manera esquemática las observaciones anteriores que describen de manera resumida el comportamiento del catalizador (*Cat-Zγ/Fe(III)*_{2.12%}).

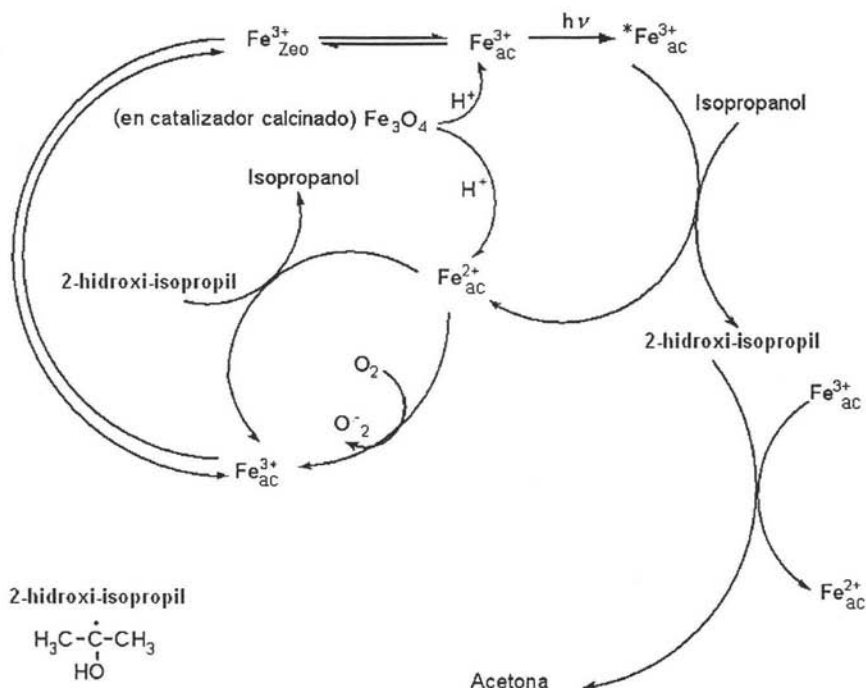


Fig. 4.10 Esquema de reacción en una suspensión de un catalizador de zeolita/Fe(III) (sin calcinar) irradiado en presencia de isopropanol con un valor de pH de 3 y a temperatura ambiente

4.3 Prueba del catalizador *Cat-Z_v/Fe(III)_{2.12%}*: Oxidación de isopropanol y 2,4-xilidina

4.3.1 Oxidación de isopropanol

La oxidación de isopropanol disuelto en agua desionizada, con una concentración de 1800 ppmC, se realizó en el reactor de inmersión (sección 3.2.1) empleando peróxido de hidrógeno (81.5 mM) y 4.0g de catalizador por litro de solución, que equivalen a 0.76 mM de iones hierro en el sistema (suspensión). Se ajustó el valor del pH de la suspensión a 3 y se controló la temperatura (25°C). La Figura 4.11 muestra la disminución de la concentración ($-\ln(C/C_0)$) de isopropanol en función del tiempo de irradiación para diferentes sistemas de reacción.

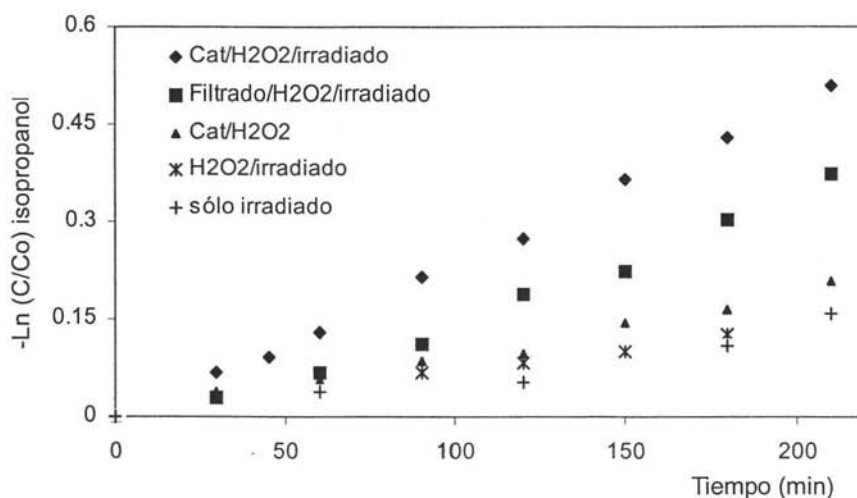


Fig. 4.11. Variación de la concentración de isopropanol ($-\ln(C/C_0)$; $C_0=1800$ ppmC) en diferentes sistemas de reacción: (◆) con adición de catalizador, H_2O_2 /luz; (■) *filtrado* con adición de H_2O_2 /luz; (▲) con adición de catalizador y H_2O_2 ; (✕) con adición de H_2O_2 /luz en ausencia de catalizador, y (+) solamente irradiado. Todos los sistemas bajo burbujeo de aire, pH=3 y temperatura ambiente

En todos los sistemas, la velocidad de disminución en la concentración de isopropanol exhibe una cinética de pseudo-primer orden. Los coeficientes de regresión (R^2), de las líneas que ajustan los valores de $-\ln(C/C_0)$ en función del tiempo de irradiación, fueron desde 0.9864 hasta 0.9982, siendo el sistema irradiado en presencia de catalizador con adición de peróxido de hidrógeno el que presentó la mayor velocidad de disminución de la concentración de isopropanol (0.25 min^{-1}). En contraste, la constante de la velocidad de oxidación en el sistema empleando el *filtrado* fue de 0.18 min^{-1} . El sistema con adición de H_2O_2 , en ausencia de catalizador y en ausencia de luz, presenta una velocidad de disminución de la concentración de isopropanol equiparable (0.07 min^{-1} , en ambos casos) a la velocidad en el sistema que sólo se irradió bajo burbujeo de aire en la solución sin adición de peróxido de hidrógeno y catalizador (Figura 4.11). Esto se debe, muy probablemente, a que la fotólisis de H_2O_2 ($\text{H}_2\text{O}_2 + h\nu \rightarrow 2\text{HO}^\bullet$; $\epsilon_{254 \text{ nm}} = 18 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$, ver sección 2.1) precisa de luz con longitudes de onda en la región del ultravioleta, donde la lámpara de arco de mercurio de media presión empleada emite alrededor del 12% del total. La transmitancia de las paredes de vidrio Pyrex del reactor es de aproximadamente 0.1 en dicha región, con lo cual la formación de radicales HO^\bullet es poco probable. Por otra parte, la formación de radicales HO^\bullet vía reacción térmica de Fenton (Walling, 1975) en el sistema (catalizador y peróxido de hidrógeno) bajo burbujeo de aire en ausencia de luz es también poco probable, ya que, los iones Fe(II) en solución en medio ácido se oxidan a iones Fe(III) por el oxígeno molecular disuelto en el agua (ver sección 2.2) y, en ausencia de luz, ni los iones Fe(III) pueden reducirse a iones Fe(II) ni el isopropanol oxidarse por iones de hierro(III) (ver sección 4.2). En este sistema, la velocidad de disminución de la concentración de isopropanol fue de 0.09 min^{-1} . Comparativamente, la velocidad de oxidación de isopropanol observada en todos los sistemas es mayor que la reportada por Chen y col. (1999) para la oxidación de diferentes alcoholes empleando fotocatalisis heterogénea sobre TiO_2 , que van desde 0.0083 a 0.013 min^{-1} . La velocidad de degradación para los alcoholes empleados en el estudio antes mencionado, al igual que para el isopropanol, pueden describirse por una cinética de pseudo primer orden. Sin embargo, cabe mencionar que las concentraciones empleadas ($C_0 = 400 \text{ mgL}^{-1}$) por Chen y col., son significativamente menores que las empleadas en este trabajo. Con bases en estos

resultados, es posible esperar que el catalizador de hierro(III) soportado sobre la zeolita Y sea eficiente durante la degradación de materia orgánica.

4.3.2 Oxidación de 2,4-xilidina

Los ensayos de oxidación del compuesto modelo 2,4-xilidina se llevaron a cabo en el reactor anular (sección 3.2.2) empleando una suspensión con una concentración inicial de 2,4-xilidina de 500 ppmC, 2 g/L de catalizador, 114 mM de H_2O_2 (pH=3) y el *filtrado* de esta suspensión bajo burbujeo de aire del sistema. Los resultados de la disminución de la concentración de la 2,4-xilidina durante los ensayos (normalizada: C/C_0) se muestran en la Figura 4.12.

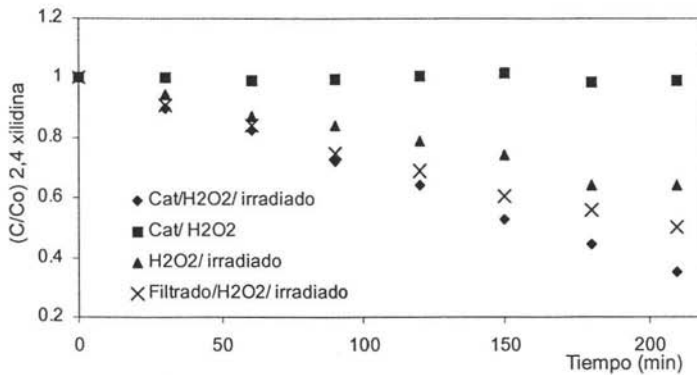


Fig. 4.12. Disminución de la concentración de 2,4-xilidina (C/C_0 ; $C_0=500$ ppmC) en función del tiempo para cuatro sistemas: (◆) con adición de catalizador, H_2O_2 e irradiado; (■) con adición de catalizador, H_2O_2 y sin ser irradiado; (▲) con adición de H_2O_2 , en ausencia de catalizador e irradiado, y (×) *filtrado* con adición de H_2O_2 e irradiado [$Cat-Zr/Fe(III)_{2.12\%}$]₀ = 2 g/L; [H_2O_2]₀ = 114 mM, pH = 3 y bajo burbujeo de aire

En la Figura 4.12 se observa claramente que durante el ensayo con el sistema sin irradiar (reacción térmica), la concentración de 2,4-xilidina en la fase líquida de la suspensión no experimentó cambio; mientras que la reacción en presencia de catalizador, H_2O_2 e irradiación mostró ser la más rápida. En los ensayos restantes, la velocidad de oxidación de

2,4-xilidina exhibió una cinética de pseudo-orden cero, los coeficientes de regresión lineal varían entre 0.999 y 0.993. La constante de velocidad de oxidación de xilidina para el sistema irradiado en presencia de catalizador y adición de peróxido de hidrógeno es de 0.31 min^{-1} y, para el sistema irradiado, el *filtrado* de la suspensión, es de 0.24 min^{-1} ; mientras que el sistema irradiado en ausencia de catalizador adicionando H_2O_2 es de sólo 0.17 min^{-1} . La diferencia entre la constante de velocidad de oxidación entre los ensayos *Cat/H₂O₂/luz* y *filtrado/H₂O₂/luz* es de aproximadamente 22% (0.07 min^{-1}).

La oxidación foto acelerada de xilidina adicionando la misma cantidad de hierro(III) al sistema se llevó a cabo: a) con la adición de hierro(III) en forma de catalizador, y b) con la adición de hierro(III) en forma de iones en solución. La concentración total de hierro(III) en ambos sistemas fue de 0.76 mM , al inicio del ensayo. Los resultados se muestran en la Figura 4.13.

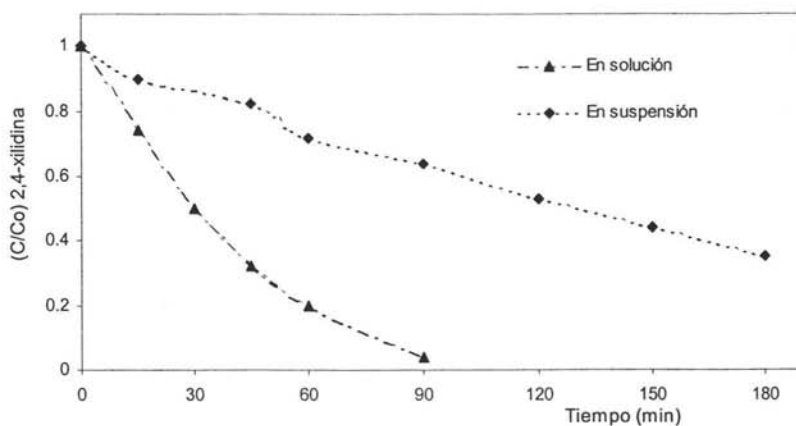


Fig 4.13. Variación de la concentración de 2,4-xilidina (C/C_0 ; $C_0= 500 \text{ ppmC}$) en función del tiempo de irradiación para: (▲) un sistema con el total del hierro en solución (III) ($[\text{Fe(III)}]_0= 0.76 \text{ mM}$) y; (■) un sistema con catalizador *Cat-Zr/Fe(III)*_{2.12%} en suspensión (2 g/L). $[\text{H}_2\text{O}_2]_0= 114 \text{ mM}$ y $\text{pH}= 3$ en ambos sistemas

Como se puede observar en la Figura 4.13, en los primeros 45 minutos de irradiación del sistema en solución, la concentración de xilidina muestra decaimiento lineal en función del

tiempo de irradiación, es decir, la velocidad de oxidación de xilidina muestra una cinética de pseudo-orden cero ($k = -0.0152 \text{ min}^{-1}$; $R^2 = 0.993$). Pasados 45 minutos, la velocidad de oxidación de xilidina disminuye y deja de mostrar una cinética de pseudo-orden cero. Göb (2001) observó, durante la oxidación diferentes sistemas de reacción, que la velocidad de disminución de la concentración de 2,4-xilidina ($C_0 = 500 \text{ mgC L}^{-1}$) exhibe una cinética de pseudo-orden cero ($k = 0.01 \text{ min}^{-1}$) mediante fotólisis empleando luz en la región UV-vis; y cuando empleó el reactivo de Fenton (con y sin irradiar), el decaimiento de la concentración podría describirse mediante dos diferentes órdenes de reacción: En los primeros minutos, la concentración de xilidina disminuye rápidamente, dando como resultado la formación de intermediarios de reacción, los cuales entran en competencia en las reacciones de oxidación resultando en un cambio en la velocidad de oxidación del compuesto inicial.

Así, en este caso de estudio y con base en las observaciones hechas por Göb (2001), este comportamiento puede deberse a que la concentración de xilidina en los primeros minutos es, todavía, lo suficientemente alta, mientras que después de los 45 minutos es comparable a los productos intermediarios de oxidación haciendo el sistema de reacción muy complejo Nadtochenko y Kiwi (1998). Y debido a que durante todo el ensayo de irradiación del sistema en suspensión, la concentración de xilidina es lo suficientemente alta, la constante de velocidad de oxidación muestra una cinética de pseudo-orden cero en los 210 minutos que duró el ensayo. En el sistema en solución (homogéneo), la xilidina se transformó totalmente en menos de 100 minutos de irradiación mientras que, para el sistema en suspensión para el mismo tiempo de irradiación, sólo se había transformado alrededor del 37% de la xilidina inicial. Esto se debe, por una parte, a reflexión de la luz por las partículas de catalizador en la suspensión disminuyendo así la velocidad de transformación de hierro(II/III) y, por otra parte, a la baja adsorción de la xilidina sobre la superficie del catalizador (2%).

Capítulo 5. Resultados: Oxidación de 2,4-xilidina y 2,4 diclorofenol (prueba del catalizador)

Uno de los objetivos de este trabajo es el estudio de la degradación de compuestos modelo empleando la reacción fotoacelerada de Fenton y el efecto de dos parámetros importantes, la concentración del catalizador preparado y del peróxido de hidrógeno, sobre variables de interés como la velocidad de oxidación del compuesto modelo. Todos los ensayos presentados en este capítulo se llevaron a cabo en el reactor anular de flujo ascendente descrito en el Capítulo 3.

5.1 Caracterización de la lámpara de arco de mercurio (reactor anular): Actinometría de ferrioxalato

La caracterización de la lámpara del reactor químico se realizó empleando la técnica de actinometría química de ferrioxalato como actinómetro. Los datos de distribución relativa de potencia de radiación ($Se_{\lambda, \%}$) de la lámpara empleada, así como del rendimiento cuántico del ferrioxalato (Braun y col. 1991) y de transmitancia del vidrio de Pyrex del reactor se presentan en la Tabla 5.1. La velocidad de formación de iones de hierro(II) ($(\frac{dn_{Fe^{2+}}}{dt})_{exp}$) se calculó como la pendiente de la recta que ajusta los datos de variación de la concentración de iones Fe^{2+}_{ac} en función del tiempo de irradiación (Figura 5.1). Se irradiaron 600 mL de solución de ferrioxalato (ver sección 3.4.4).

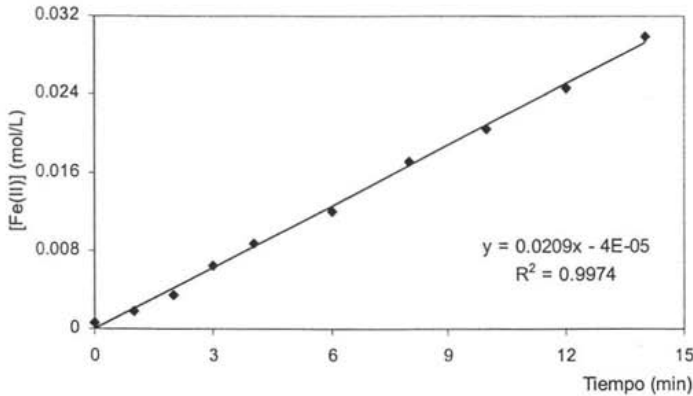


Fig. 5.1. Variación en la concentración de iones Fe(II) en función del tiempo de irradiación

Empleando las ecuaciones (5.1) y (5.2), el resultado experimental de $\left(\frac{dn_{Fe^{2+}}}{dt}\right)_{exp}$ (0.0209M de Fe^{2+} por minuto o 0.00209 moles \cdot s $^{-1}$) y los datos de la Tabla 5.1 se calculó la potencia de radiación de la lámpara. Los resultados de los cálculos se muestran en la Tabla 5.2.

Tabla 5.1 Distribución relativa de la potencia de radiación ($Se_{\lambda, \%}$) de la lámpara de arco de mercurio de media presión (Heraeus TQ 150), rendimiento cuántico de la formación fotoquímica de Fe(II) (ferrioxalato como actinómetro) y transmitancia del tubo de vidrio Pyrex (reactor) en función de la longitud de onda

λ (nm)	Se_{λ} (%)	$E_{f\lambda}^*$ ($J \times 10^{18}$)	$\Phi_{Ac, \lambda}$	$T_{Pyrex, \lambda}$
253.7	4.4	7.834	1.25	0.021
265.3	3.5	7.492	1.21	0.044
280.4	1.3	7.089	1.21	0.122
296.7	3.2	6.700	1.21	0.328
302.1	3.4	6.580	1.24	0.404
313.1	7.1	6.348	1.21	0.579
366.3	10.9	5.426	1.21	0.902
407.8	5.4	4.874	1.19	0.907
435.8	12.5	4.561	1.11	0.907
546.1	20.1	3.639	0.15	0.909
577	28.3	3.445	0.013	0.909

* Calculado con la ecuación de Planck. Ver ecuación 2.46 de la sección 2.5

$$RP_{abs,\lambda} = \frac{N_{Av} \cdot V \cdot \left(\frac{dn_{Fe^{2+}}}{dt} \right)_{exp} \cdot Se_{\lambda}}{\sum_{\lambda} \left(\frac{Se_{\lambda}}{E_{f,\lambda}} \Phi_{Ac,\lambda} \cdot (1 - 10^{-A_{Ac,\lambda}}) \cdot T_{Pyrex,\lambda} \right)} \quad (5.1)$$

Tabla 5.2 Resultado de los cálculos de actinometría para la potencia de radiación de la lámpara

λ (nm)	Se_{λ} (%)	RP_{λ} (W)	Potencia de radiación incidente ($P_{inc,\lambda}$)(W)
253.7	4.4	10.37	0.27
265.3	3.5	7.89	0.42
280.4	1.3	2.77	0.41
296.7	3.2	6.45	2.56
302.1	3.4	6.73	3.37
313.1	7.1	13.56	9.50
366.3	10.9	17.79	19.42
407.8	5.4	7.92	8.55
435.8	12.5	17.15	17.28
546.1	20.1	22.00	3.00
577.0	28.3	29.33	0.35
	Σ 100.0	Σ 141.97 (W)	Σ 65.14 (W)

$$RP_{inc,\lambda} = \frac{N_{Av} \cdot V \cdot \left(\frac{dn_{Fe^{2+}}}{dt} \right)_{exp} \cdot Se_{\lambda} \cdot T_{Pyrex,\lambda}}{\sum_{\lambda} \left(\frac{Se_{\lambda}}{E_{f,\lambda}} \Phi_{Ac,\lambda} \cdot (1 - 10^{-A_{Ac,\lambda}}) \cdot T_{Pyrex,\lambda} \right)} \quad (5.2)$$

donde: $RP_{abs,\lambda}$ = potencia de radiación de la lámpara en función de la longitud de onda expresada en [W]

Se_{λ} = distribución relativa de la potencia de radiación de la lámpara en función de la longitud de onda expresada en [%]

$$\left(\frac{dn_{Fe^{2+}}}{dt}\right)_{exp} = \text{velocidad de variación de moléculas de Fe(II), en el sistema, expresada en [mol s}^{-1}\text{]}$$

$$N_{Av} = 6.023 \times 10^{23}; \text{ número de Avogadro}$$

$$V = \text{Volumen de la solución irradiada en [L]}$$

$$RP_{inc,\lambda} = \text{Potencia de radiación incidente en el sistema en función de la longitud de onda expresada en [W]}$$

La potencia de radiación de la lámpara de acuerdo con los cálculos realizados es de 141.97 W y la radiación incidente en el sistema (una vez atravesada la pared de vidrio Pyrex) de 65.1 W.

5.2 Oxidación de 2,4-xilidina

Como ya se mencionó en la sección (4.3.2) de este trabajo, la constante de velocidad de oxidación (k_{xil}) de 2,4-xilidina exhibe una cinética de pseudo orden cero cuando se irradia en presencia del *Cat-Zr/Fe(III)*_{2.12%} y peróxido de hidrógeno. La k_{xil} para los nueve ensayos se calculó como la pendiente de la recta que ajusta los datos de $(C/C_0)_{xil}$ ($C_0 = 500$ ppmC) en función del tiempo de irradiación; los coeficientes de regresión oscilaron entre 0.999 y 0.989. En Tabla 5.3 se presentan los puntos experimentales para los ensayos de degradación de 2,4-xilidina; las variables están expresadas en forma normalizada (X_i) y en su forma natural (u_i ; U_i). Cabe mencionar que la concentración de hierro(III) (U_1 ; [Fe(III)]) en la Tabla 5.3 corresponde al total de hierro(III) suministrado en forma de catalizador.

Los coeficientes del modelo cuadrático de ajuste (ecuación 5.3) se calcularon empleando el programa *Nemrod-W* (Mathieu y col., 1999). El coeficiente de regresión del modelo (R^2) es de 0.960 y la desviación estándar de la respuesta (k_{xil}) 0.850, suponiendo que el modelo es válido:

$$k_{xil} = 31 + 3.17 \cdot X_1 + 2.60 \cdot X_2 + X_1^2 + 0.67 \cdot X_2^2 + 0.58 \cdot X_1 X_2 \quad (5.3)$$

Tabla 5.3 Puntos experimentales para la oxidación de 2,4-xilidina según una matriz de Doehlert

Ensayo No.	X_1	X_2	u_1^* Cat.	u_2^* H ₂ O ₂	U_1 [Fe(III)]	U_2 [H ₂ O ₂]	k_{xil}^{**} ($\times 10^4$)
			(g)	(mL)	(mM)	(M)	(1/min)
1	1.0	0.000	1.8	7.0	0.114	0.114	35
2	-1.0	0.000	0.6	7.0	0.038	0.114	29
3	0.5	0.866	1.5	9.0	0.095	0.147	36
4	-0.5	-0.866	0.9	5.0	0.057	0.081	28
5	0.5	-0.866	1.5	5.0	0.095	0.081	31
6	-0.5	0.866	0.9	9.0	0.057	0.147	32
7	0.0	0.000	1.2	7.0	0.076	0.114	32
8	0.0	0.000	1.2	7.0	0.076	0.114	31
9	0.0	0.000	1.2	7.0	0.076	0.114	30

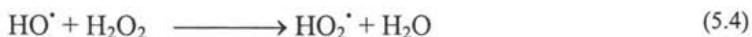
* Cantidades agregadas en 600 mL de solución

** k_{xil} es la constante de velocidad de oxidación de 2,4-xilidina; calculada después de 210 minutos de reacción

En la Figura 5.2 se presenta la superficie de respuesta, así como las líneas de respuesta constante obtenidas empleando la ecuación 5.3. La constante de velocidad de oxidación de 2,4-xilidina aumenta con el incremento de las concentraciones iniciales de $Zr/Fe(III)_{2.12\%}$ y peróxido de hidrógeno. Debido al equilibrio adsorción-desorción de los iones Fe(III) (Figura 4.3, capítulo 4) y al estado cuasi-estacionario de oxidación de iones Fe(II) y reducción de Fe(III), la concentración de los iones Fe(II) y Fe(III) en solución se mantiene prácticamente constante (Fig. 4.8; capítulo 4), con lo cual se podría suponer que la constante de velocidad de oxidación de 2,4-xilidina en solución vía procesos tipo Fenton es constante; sin embargo, la constante de velocidad de oxidación aumenta (Figura 5.2) con el aumento en la concentración de catalizador. Esto hace suponer, por una parte, que la oxidación en la fase heterogénea es también posible; por otra parte, la constante de velocidad de oxidación aumenta no sólo con el aumento en la concentración de catalizador, sino también con el aumento de la concentración inicial de peróxido de hidrógeno (Figura 5.2), debido a que los iones Fe(III) pueden reaccionar con el peróxido de hidrógeno (reacciones 2.26 y 2.27, Capítulo 2) para formar radicales hidropéroxilo (HO₂[•]). Estos radicales pueden reducir térmicamente a los iones Fe(III) en solución (reacción 2.28,

Capítulo 2); asimismo, mediante la absorción de luz, los complejos hidratados de hierro(III) pueden, mediante reacción de transferencia de electrones (reacción 2.28, Capítulo 2), formar radicales peróxido. Estos radicales pueden, a su vez, reducir más hierro(III) a hierro (II), acelerando así la reacción térmica de Fenton al haber más iones de hierro(II) disponibles para reaccionar con el peróxido de hidrógeno en solución (Bossmann y col., 1998).

Como se puede notar en la Figura 5.2 (a y b), la dependencia de la k_{xil} con la concentración inicial de catalizador (X_1) es mayor a la dependencia en la concentración de H_2O_2 . Esto puede deberse a la formación, a altas concentraciones de H_2O_2 , de radicales hidroperoxilo a partir de radicales HO^\bullet y H_2O_2 (reacción 5.1). Los radicales HO_2^\bullet suelen presentar velocidades de reacción con compuestos orgánicos menores en comparación con los radicales HO^\bullet (Pignatello y col., 1999).



A pesar de que las líneas de respuesta constante (Fig. 5.2 a) tienden a ser rectas con el aumento de las concentraciones de catalizador y peróxido de hidrógeno, con lo que se podría esperar que la constante de velocidad de oxidación de xilidina presente una dependencia lineal del aumento de las concentraciones de catalizador y H_2O_2 ; sin embargo, el coeficiente de regresión lineal cuando se emplea un modelo lineal a dos niveles (ensayos 3 a 9 Tabla 5.3; $Y = b_0 + b_1 X_1 + b_2 X_2$) es de 0.910 contra 0.960 cuando se ajusta un modelo cuadrático (ecuación 5.3) y la desviación estándar de la respuesta estimada con el modelo cuadrático pasa de 0.850 a 0.896 con el modelo lineal. Sin embargo, cabe mencionar que un modelo lineal podría ser adecuado para concentraciones mayores de Fe(III) y H_2O_2 , pues, para valores de X_1 entre 0 y 1 y X_2 0 a 0.86, como ya se mencionó, la curvatura de las líneas decrece. Durante la realización de los ensayos no se encontró ningún máximo en la constante de velocidad de oxidación de xilidina.

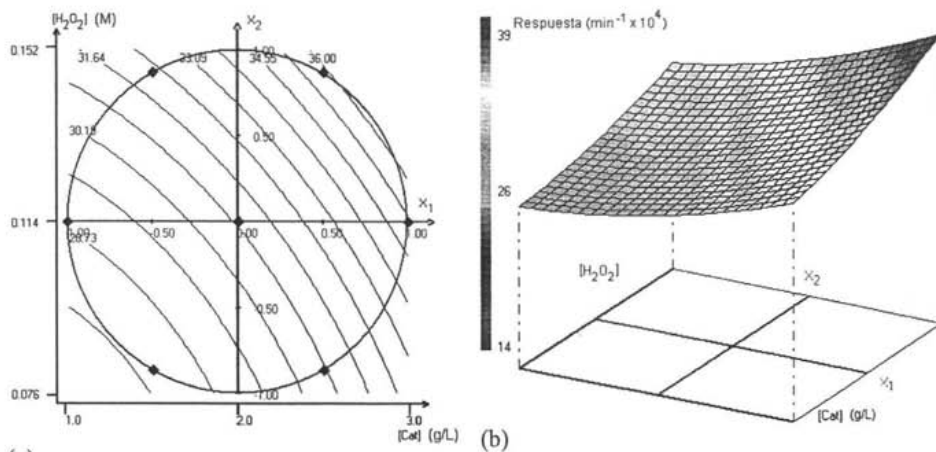


Fig. 5.2. Variación de la constante de velocidad de oxidación de 2,4-xilidina ($C_0 = 500$ ppmC) en función de la concentración de catalizador (X_1) y peróxido de hidrógeno (X_2); pH= 3 y $T = 25^\circ\text{C}$; (a) líneas de respuesta constante y (b) superficie de respuesta

5.3 Oxidación de 2,4-diclorofenol en fase homogénea

Ya se han presentado en la literatura estudios de la oxidación de 2,4-diclorofenol (2,4-DCF) en presencia de TiO_2 y luz (Ku y Hsieh, 1992; Minero y col., 1995; Jardim y col., 1997) y empleando procesos tipo Fenton (Barbeni y col., 1987; Kuo y col., 1998; Lu, 2000). En la Tabla 5.4 se presentan los puntos experimentales para la degradación de 2,4-diclorofenol en fase homogénea combinando luz y reactivo de Fenton en vez de titanía. El volumen de la solución irradiada fue de 600 mL, la concentración de 2,4-DCF (C_0) fue de 500 ppmC (6.94 mM o 1130 mg/L de 2,4 DCF), la temperatura de 25°C y el valor de pH inicial de 3.0 ± 0.1 . En las columnas u_i se presentan las cantidades agregadas de sulfato de hierro(III) y peróxido de hidrógeno a los 600 mL de solución.

5.3.1 Balance de cloro durante la oxidación de 2,4-DCF en fase homogénea

Si se considera que el Esquema 5.1 describe las reacciones que se dan predominantemente durante la irradiación de 2,4-diclorofenol (eliminación de cloro o *descloración*) en presencia de Fe(III) y peróxido de hidrógeno, el aumento en la concentración de iones cloruro se puede calcular como: $[Cl]_{est.} = (1 - [2,4-DCF]_{exp})/2$; donde las concentraciones están normalizadas. Basado en la suposición anterior, la Figura 5.3 muestra el balance parcial de cloro en función del tiempo de irradiación durante la oxidación de 2,4-DCF. Las líneas continuas representan la variación de la concentración de 2,4-DCF (), de iones cloruro ($[Cl]_{exp}$;), así como la suma de éstas ($[2,4-DCF]_{exp} + [Cl]_{exp} = [Cl]_{suma}$; (x)) durante uno de los ensayos del centro del plan experimental (ensayos 7 a 9 Tabla 5.4). Las líneas punteadas representan la estimación de la concentración de iones cloruro ($[Cl]_{est.}$ (···)) y la suma estimada (ж); por último, la línea continua (-) la variación del contenido de carbón orgánico total (COT).

Tabla 5.4 Plan experimental para la fotoxidación de 2,4-diclorofenol (matriz de Doehlert)

Ensayo	X_1	X_2	u_1 Fe(III) (g/L)	u_2 H ₂ O ₂ (mL/L)	U_1 [Fe(III)] (mM)	U_2 [H ₂ O ₂] (M)
1	1.0	0.000	0.0607	5.83	0.24	0.057
2	-1.0	0.000	0.0200	5.83	0.08	0.057
3	0.5	0.866	0.0505	8.33	0.20	0.081
4	-0.5	-0.866	0.0302	3.33	0.12	0.032
5	0.5	-0.866	0.0505	3.33	0.20	0.032
6	-0.5	0.866	0.0302	8.33	0.12	0.081
7	0.0	0.000	0.0403	5.83	0.16	0.057
8	0.0	0.000	0.0403	5.83	0.16	0.057
9	0.0	0.000	0.0403	5.83	0.16	0.057

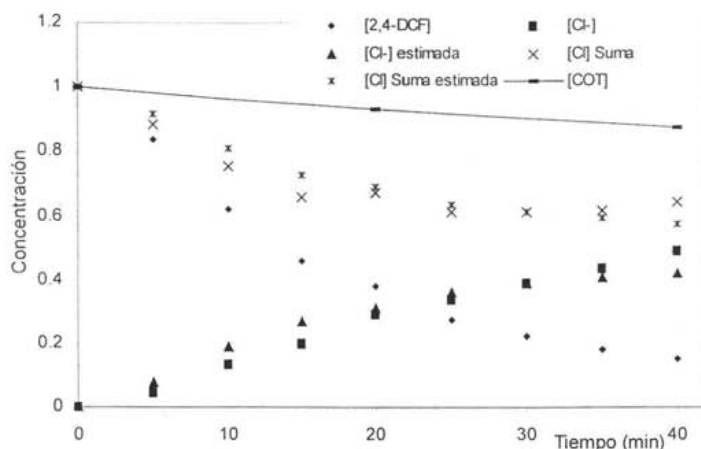


Fig. 5.3. Balance de cloro durante la oxidación de 2,4-DCF ($C_0 = 500$ ppmC) en función del tiempo de irradiación ($[\text{Fe(III)}] = 0.16$ mM; $[\text{H}_2\text{O}_2] = 0.057$ M)

Tabla 5.5 Constantes de velocidad de oxidación de 2,4-DCF para diferentes sistemas de reacción ($k \times 10^3 \text{ min}^{-1}$)

Ref.	Fenton	Foto-Fenton	UV	O ₃ /UV	UV/TiO ₂	UV/H ₂ O ₂
1)			2.58 (1)		3.87 (1)	
2)		6.7-20.4 (0.17)				
3)					32.8 (1.5)	
4)	38 (0.3)	88 (0.3)	24 (0.3)	65 (0.3)		44 (0.3)
5)					1.4-1.6(2)	
6)	6.6 (0.61)	6.7 (0.61)				

1) Pandiyan y col. (2001); 2) Kuo y col. (1998); 3) Jardim y col. (1997) y 4) Benítez y col. (1999); 5) Ku y Hsieh (1992); 6) Lu (2000). En paréntesis se muestra la concentración inicial de 2,4-DCF en mM

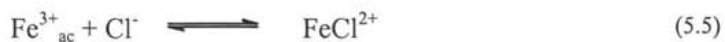
De acuerdo con estudios previos, se sabe que la oxidación de 2,4-DCF sigue una cinética de pseudo primer orden bajo diferentes condiciones experimentales (Jardim y col., 1997; Kuo y col., 1998; Benítez y col., 1999; Pandiyan y col., 2001). Como se puede observar en la Fig. 5.3, la disminución en la concentración de DCF durante los ensayos se ajusta a una cinética de pseudo primer orden; es decir, $d[2,4\text{-DCF}]/dt = -k \cdot t$, donde $[2,4\text{-DCF}]$ es la

concentración normalizada de 2,4-DCF en función del tiempo de irradiación (t en min) y k es la constante de velocidad de reacción (min^{-1}); con $k = 49 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ ($R^2 = 0.9947$), que del mismo orden de magnitud que resultados publicados por diferentes autores (Tabla 5.5).

De la comparación de la constante de oxidación de 2,4-DCF obtenida durante estos ensayos y las reportadas por Benítez y col. (1999), se observa que estos lograron una mayor velocidad de desaparición del producto inicial, ya que ellos emplearon una solución con una concentración de 0.17 mM lo cual favorece la velocidad de degradación del 2,4-DCF, pues como puede observar en la Esquema 5.2 la oxidación de 2,4-DCF puede formar una gran cantidad de productos de degradación, lo cuales poseen diferentes grados de *susceptibilidad* a ser oxidados (Li y col. 1999), que entran en competencia con el 2,4-DCF. Y, como lo hicieron notar Pelizzetti y Minero (1999) y Puma y Yue (1999), este efecto en la disminución en la velocidad de oxidación del producto inicial es menos significativa cuando se emplean concentraciones más pequeñas.

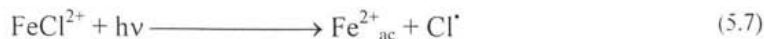
Se observa en la Fig. 5.3 que, a los 30 minutos de irradiación la curva $[\text{Cl}]_{\text{suma}}$ cruza la curva $[\text{Cl}]_{\text{suma-estimada}}$, es decir, la concentración de iones cloruros es mayor que la cantidad de cloruro formado teóricamente si la *descloración* sólo se llevara a cabo según el esquema 5.1; en otras palabras la *descloración* de productos de degradación se inicia antes de la oxidación total de compuesto inicial, lo cual es coherente con la disminución del contenido del carbón orgánico total: A los 20 minutos de irradiación ha disminuido cerca del 7% y a los 40 minutos alrededor del 12% (Fig. 5.3).

Sin embargo, la concentración de iones cloruro determinada experimentalmente durante los primeros 25 minutos es menor que la concentración estimada (Figura 5.3). Esta diferencia puede hallar explicación en que los iones cloruro en solución acuosa, con valores de pH alrededor de 3, pueden formar complejos con iones hierro(III) de acuerdo con las reacciones 5.5 y 5.6 ($[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_5]^{3+} = \text{Fe}_{\text{ac}}^{3+}$) (Boukhalifa y Crumbliss, 2001):

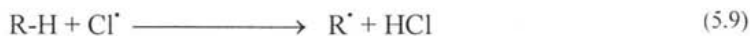




Estos complejos pueden absorber luz y formar radicales Cl^\cdot de acuerdo a las reacciones 5.7 y 5.8 (Nadtochenko y Kiwi, 1998a, b):

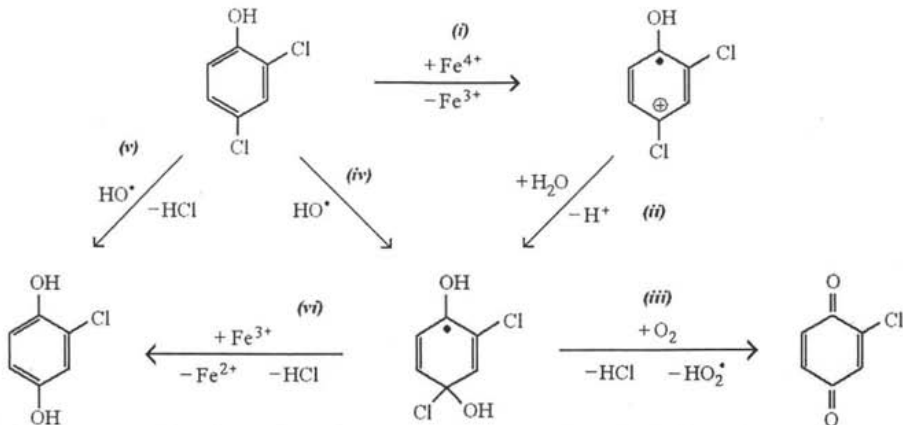


Los radicales cloruro no sólo pueden tomar parte en reacciones de propagación (en cadena) de radicales libres (reacción 5.9), sino también, en reacciones de terminación (reacciones 5.10 y 5.11), disminuyendo así la concentración de iones cloruro en solución.



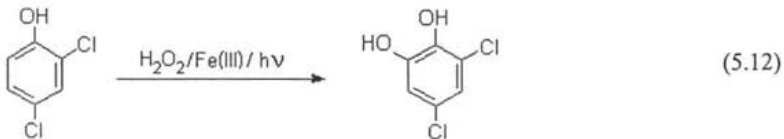
El Esquema 5.1 de reacción muestra el mecanismo de reacción hipotético para la formación de 2-cloro-hidroquinona y 2-cloro-benzoquinona identificados durante la oxidación de 2,4-DCF (mediante cromatografía de gases con detector selectivo de masas CG-EM; los espectros de masas se muestran en el Apéndice III): (i) reacción de clorofenoles, el ion ferril vía transferencia de electrones ($\text{Fe}^{4+}_{\text{ac}}$) seguida de la adición de agua y eliminación de HCl (ii) para la formación de 2-cloro-benzoquinona (iii) (Cahill y Taube, 1952); y (iv) reacción de adición de radical hidroxilo para la formación de un radical ciclohexandienil (Augusti y col., 1998), seguida de una reacción de transferencia de electrones con un ion

férrico (Fe^{3+}) y la eliminación de cloro (*v*) (Barbeni y col. 1987) y, por último, una reacción de sustitución de Cl por un radical hidroxilo (*vi*) (Li y col., 1999a, b). De este esquema de reacción es claro que los productos de reacción, a partir de 2,4-DCF, por hidroxilación (sustitución) y de transferencia de electrones con iones de hierro(III/IV) no pueden diferenciarse.



Esquema 5.1 Mecanismo hipotético para la formación de 2-cloro-hidroquinona y 2-cloro-benzoquinona a partir de 2,4-DCF empleando la reacción de Fenton fotoacelerada

Además de la detección de las sustancias antes mencionadas, se detectaron (por CG-EM) algunos productos de reacciones de adición, como el 4,6-diclorocatecol durante la oxidación de 2,4-DCF, lo que no hace posible descartar las reacciones de hidroxilación de adición al anillo aromático (por ejemplo la reacción 5.12):



Con base en los compuestos identificados durante la oxidación de 2,4-DCF empleando la reacción de Fenton fotoacelerada y a los resultados publicados por otros investigadores se

como por ejemplo, la dimerización de radicales orgánicos (o las posibles reacciones con los radicales cloro). Las reacciones (a) a (c) fueron propuestas por Cahill y Taube (1952); la reacción (c) por Augusti y col. (1998); la (d) por Barbeni y col. (1987); (h), (i) y (j) por Bandara y col. (2001) y las reacciones (e), (f), (k), (l), (m), (n), (o), (p) y (q) por Li y col. (1999a, b).

Una manera indirecta para probar que la oxidación de 2,4-diclorofenol bajo las mismas condiciones de reacción, se da *vía* eliminación de un átomo de cloro, como reacción principal, durante la oxidación de paraclorofenol (CF), la velocidad de formación de iones cloruro deberá ser igual a la velocidad de desaparición del compuesto inicial (CF) y las curvas de variación de la concentración de CF y iones cloruro (Cl⁻) (normalizadas) en función del tiempo de irradiación se deberán cruzar cuando [CF] = [Cl⁻] = 0.50. Se realizó un ensayo de oxidación de CF bajo las mismas condiciones ($C_0 = 500 \text{ ppmC}$, $T = 25^\circ\text{C}$, $\text{pH}_{t=0} = 3$, $[\text{Fe(III)}] = 0.16 \text{ mM}$ y $[\text{H}_2\text{O}_2] = 0.057 \text{ M}$). Los resultados de este ensayo se resumen en la Figura 5.4. La concentración normalizada de iones cloruro, [Cl⁻], se calculó a partir de la concentración inicial del paraclorofenol como: $[\text{Cl}^-] = [\text{Cl}^-]_{(\text{en ppm})} / ([\text{CF}]_{0,(\text{en ppmC})} \times (35.5/72))$.

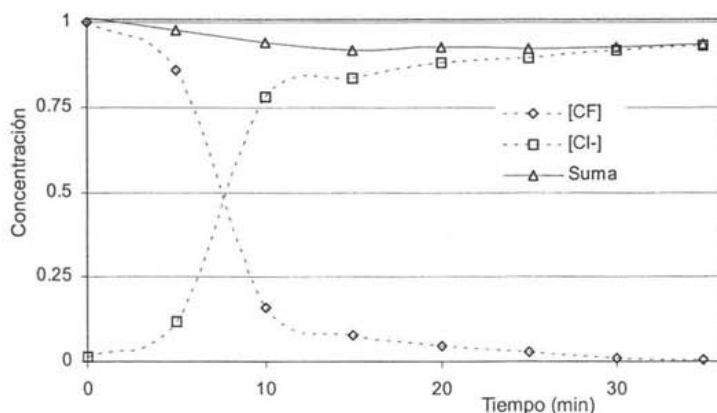


Fig. 5.4. Variación de la concentración de CF y de los iones cloruro formados durante la fotooxidación de CF ($C_0 = 500 \text{ ppmC}$; $T = 25^\circ\text{C}$ y $\text{pH}_{t=0} = 3.0$)

Como se puede observar en la Figura 5.4, las curvas se cortan aproximadamente en $[CF]=0.50$; no obstante, la suma $[CF] + [Cl^-]$ es menor a uno y disminuye con el tiempo de irradiación, así, a los 35 minutos de irradiación ($[CF] = 0.005$) la suma es de aproximadamente 0.932, es decir, existe una diferencia aproximadamente del 7%. Pese a que el balance de cloro no suma uno, estos resultados contrastan con los publicados por Li y col. (1999a, b), quienes reportan que durante la fotooxidación de CF en presencia de TiO_2 sólo un tercio del producto inicial fue convertido a hidroquinona, es decir sólo aproximadamente el 30% del cloro podía ser liberado y el resto quedaba en compuestos hidroxilados; como por ejemplo el 4-clorocatecol. Los resultados hacen suponer que la reacción principal en la fotólisis de CF y 2,4-DCF en presencia de $Fe(III)$ y H_2O_2 es la *descloración* y que la diferencia entre la concentración determinada experimentalmente y la teórica (si sólo se llevara a cabo la *descloración*) se debe a la formación de complejos $Fe(III)-Cl^-$ y sus subsecuentes reacciones (reacciones 5.8, 5.9, 5.11 y 5.12), sin descartar, de ninguna manera, la hidroxilación de CF. Por otra parte, la disminución en la constante de velocidad de oxidación de CF es coherente con lo reportado por Kiwi y col. (2000), que observaron que la constante de velocidad de oxidación de compuestos orgánicos, empleando procesos tipo Fenton, se ve disminuida en presencia de iones cloruro en concentraciones del orden de 10 mM.

5.3.2 Efecto de la concentración de $Fe(III)$ y H_2O_2 en la oxidación de 2,4-DCF

Durante los ensayos se tomaron como respuesta: a) El porcentaje de oxidación del compuesto inicial ($100 \times C/C_0$); la constante de velocidad de oxidación (k_{DCF}) de 2,4-DCF; la formación de iones cloruro (Cl^-) a los 40 min de irradiación y la disminución porcentual ($100 \times (1 - COT/COT_0)$) del contenido del carbón orgánico total (COT) a los 120 min. Los resultados de la fotooxidación del 2,4-diclorofenol en fase homogénea se resumen en la Tabla 5.6.

La constante de velocidad de oxidación de 2,4-DCF exhibió una cinética de pseudo primer orden en los nueve ensayos del plan experimental (Figura 5.5), y se logró oxidar hasta un 96% del 2,4-DCF después de 40 minutos de irradiación (ensayo 1, Tabla 5.5).

La constante de velocidad de oxidación del compuesto inicial se calculó como la pendiente de la recta que ajusta los datos de la variación de la concentración expresada como $-\ln(C/C_0)$, en función del tiempo de irradiación (Figura 5.5 a y b); los coeficientes de regresión de las rectas oscilaron entre 0.9871 y 0.9989.

Los resultados de los cálculos de la constante de velocidad de oxidación durante los primeros 40 min de reacción, el porcentaje de oxidación y de mineralización (TOC) y porcentaje de iones cloruro se presentan en la Tabla 5.6.

Tabla 5.6 Resultado de la oxidación de 2,4-diclorofenol en fase homogénea

Ensayo	X ₁	X ₂	Y ₁ (%)	Y ₂ (1/min)	Y ₃ (%)	Y ₄ (%)
1	1.0	0.000	96.0	0.082	55.9	67.3
2	-1.0	0.0000	57.2	0.022	21.6	34.3
3	0.5	0.866	95.2	0.076	56.8	59.1
4	-0.5	-0.866	73.8	0.036	20.0	34.6
5	0.5	-0.866	87.0	0.052	30.9	52.7
6	-0.5	0.866	78.9	0.040	36.7	39.1
7	0.0	0.000	87.0	0.052	44.1	49.1
8	0.0	0.000	84.1	0.048	42.1	49.4
9	0.0	0.000	83.1	0.045	39.3	48.8

Y₁ es el porcentaje de oxidación de 2,4-DCF después de 40 min de reacción

Y₂ es la constante de velocidad de oxidación de 2,4-DCF (k_{DCF}) calculada durante los primeros 40 min de irradiación

Y₃ es el porcentaje de disminución del contenido de carbón orgánico total a los 120 min de reacción

Y₄ el porcentaje de formación de iones cloruro (Cl⁻) después de 40 min de reacción

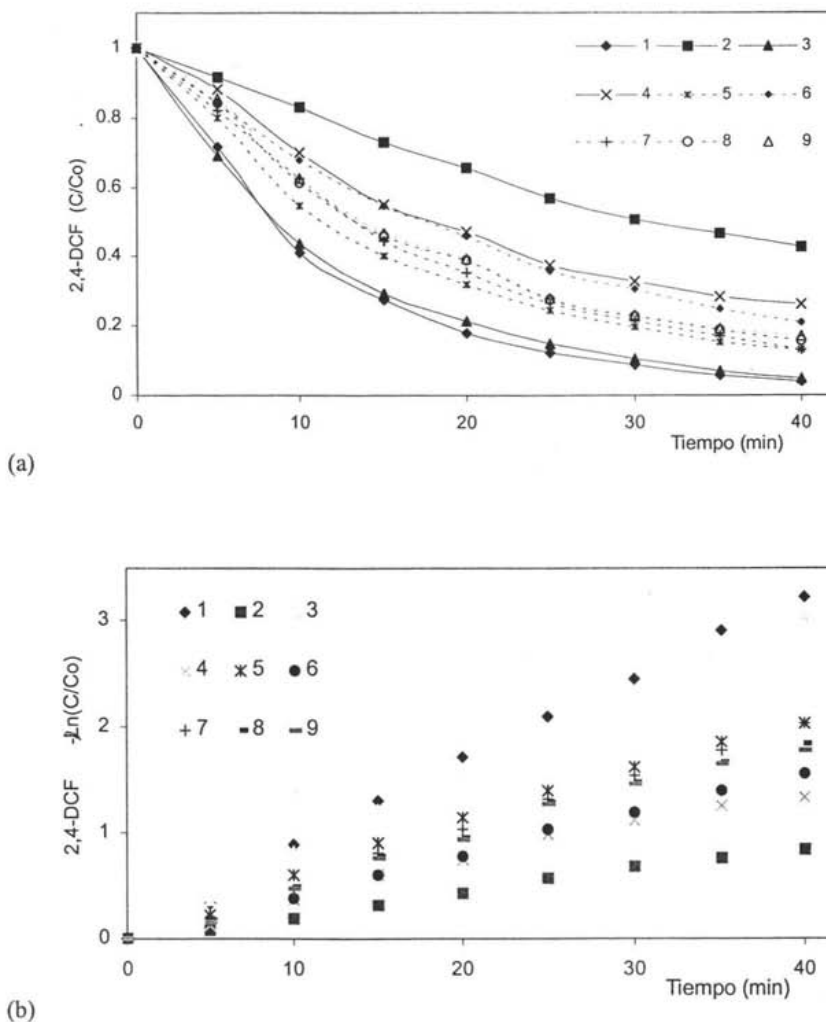


Fig 5.5. Concentración de 2,4-DCF ($C_0 = 500$ ppmC; $T = 25^\circ\text{C}$ y $\text{pH}_{t=0 \text{ min}} = 3.0$) en función del tiempo de irradiación para los nueve ensayos del plan experimental (Tabla 5.4): (a) concentración normalizada de 2,4-DCF vs tiempo de irradiación; (b) $-\ln$ de la concentración normalizada de 2,4-DCF vs tiempo de irradiación

Los coeficientes (b_i) del modelo cuadrático (ecuación 5.13) se obtuvieron empleando el programa Nemrod-*W*. El coeficiente de regresión del modelo (R^2) es de 0.980 y la desviación estándar de la respuesta calculado con este modelo es de 2.75.

$$Y_{\% \text{-oxi-DCF}} = 84.8 + 17.87 \cdot X_1 + 3.84 \cdot X_2 - 8.14 \cdot X_1^2 + 1.37 \cdot X_2^2 + 1.8 \cdot X_1 \cdot X_2 \quad (5.13)$$

La dependencia del porcentaje de oxidación de 2,4-DCF de la concentración inicial de Fe(III) es mayor comparada con la dependencia de la concentración de H₂O₂, debido a que el peróxido de hidrógeno se encuentra en exceso con respecto a la concentración de Fe(III). No obstante, la concentración de H₂O₂, como se verá más adelante en este capítulo, es de mayor importancia para la disminución del contenido en el carbón orgánico total.

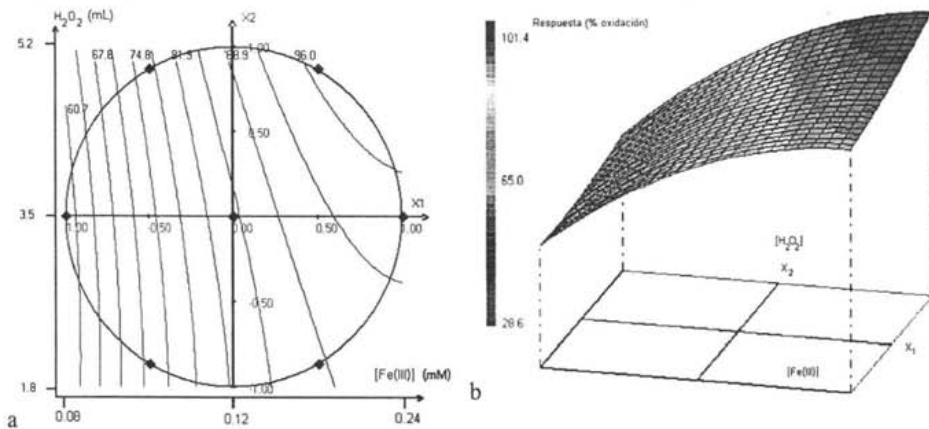


Fig 5.6. Porcentaje de oxidación de 2,4-DCF a 40 min de irradiación en función de las variables normalizadas X_1 y X_2 (concentración de hierro(III) y peróxido de hidrógeno respectivamente): a) líneas de contorno; b) superficie de respuesta ($C_0 = 500 \text{ ppmC}$; $T = 25^\circ\text{C}$ y $\text{pH}_{\text{tr}} = 3.0$)

La ecuación 5.14 representa el modelo de ajuste para la constante de velocidad de oxidación de 2,4-DCF (Y_2), el coeficiente de regresión y la desviación estándar de la respuesta estimada por el modelo son de 0.985 y 0.0037, respectivamente:

$$Y_2 = 0.048 + 0.029 \cdot X_1 + 0.008 \cdot X_2 + 0.004 \cdot X_1^2 + 0.002 \cdot X_2^2 + 0.011 \cdot X_1 X_2 \quad (5.14)$$

Los gráficos de la Figura 5.7 se construyeron empleando la ecuación 5.14. En esta figura se distingue que la concentración inicial de hierro(III) tiene una mayor influencia en la constante de velocidad de oxidación del 2,4-DCF, en comparación con el porcentaje de oxidación (Fig. 5.6).

Las líneas de respuesta constante en la Figura 5.7 tienden, al igual que para la constante de velocidad de oxidación de xilidina (Fig. 5.2), a ser rectas con el aumento en las variables X_i , contrastando con la Fig. 5.6 donde la curvatura de las líneas disminuye con el aumento de las variables X_i . Además, con el incremento ambas variables independientes, el efecto de la concentración de peróxido de hidrógeno es de mayor importancia, como se ve en la pendiente de las líneas en el primer cuadrante del sistema coordinada (X_1, X_2).

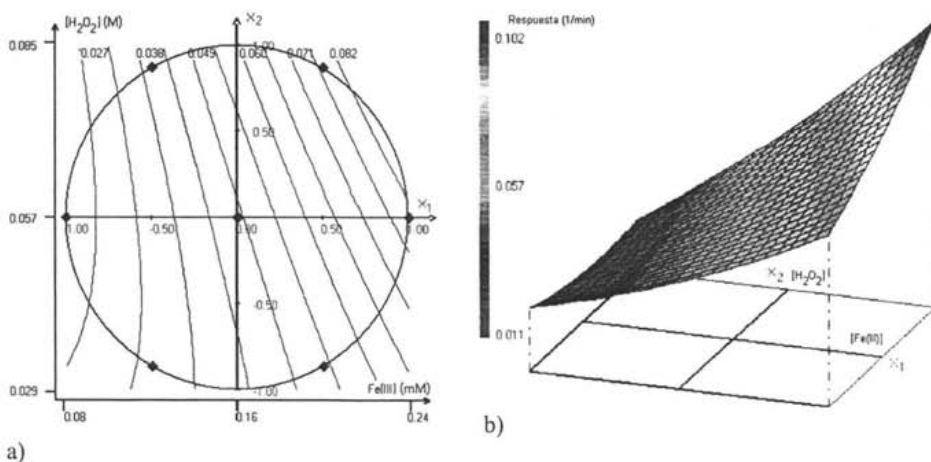


Fig. 5.7. Constante de velocidad de oxidación de 2,4-DCF (k_{DCF}) en función de las concentraciones de Fe(III) y H_2O_2 (X_1 y X_2 respectivamente; $C_0 = 500$ ppmC; $T = 25^\circ C$ y $pH_{T=0} = 3.0$); (a) líneas de respuesta constante; (b) superficie de respuesta

El modelo de ajuste para el porcentaje de disminución del contenido de carbón orgánico total durante los ensayos de oxidación de 2,4-DCF medido después de 120 min de irradiación se representa con la ecuación 5.15. Este modelo presenta un coeficiente de regresión del modelo de 0.990 y una desviación estándar estimada por el modelo de 2.11:

$$Y_{\%COT} = 41.83 + 16.59 \cdot X_1 + 12.30 \cdot X_2 - 3.05 \cdot X_1^2 - 6.63 \cdot X_2^2 + 5.30 \cdot X_1 X_2 \quad (5.15)$$

A tiempos relativamente cortos, el H_2O_2 se encuentra en exceso con respecto a $Fe(II/III)$ y su efecto en la oxidación del compuesto inicial es poca importancia relativa. Sin embargo, debido a que los iones $Fe(II/III)$ aceleran la descomposición del H_2O_2 (Pignatello, 1992), conforme avanza el tiempo de irradiación la concentración de peróxido de hidrógeno decrece y comienza a tener un influencia de mayor importancia en parámetros como el COT, que exhiben velocidades de decrecimiento menores comparadas con la constante de velocidad de oxidación del compuesto inicial. Esto se nota claramente en los coeficientes de la ecuación ajustada y en las líneas de respuesta constante ($Y_{\%COT}$) que tienen una curvatura mayor en comparación con las anteriores ($Y_{\%oxi-DCF}$ y Y_2).

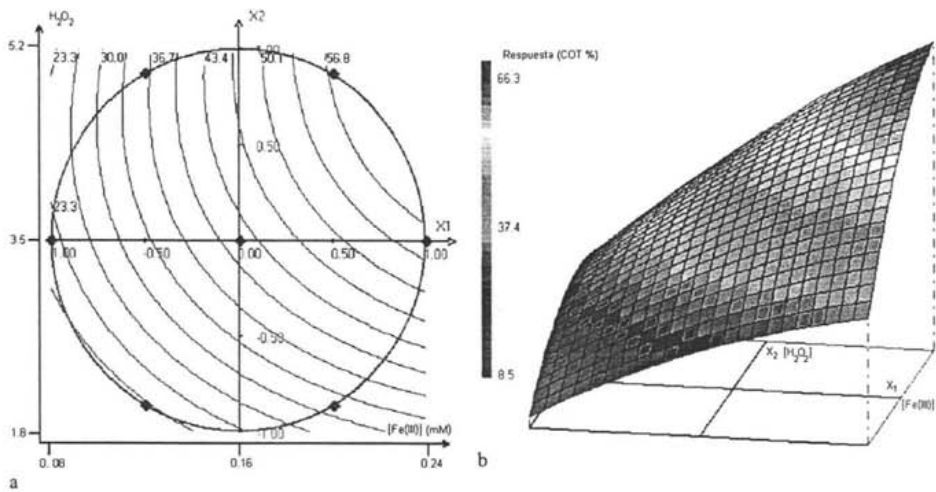


Fig. 5.8. Porcentaje de disminución del contenido del carbón orgánico total después de 120 min de irradiación en función de las variables normalizadas X_i . $C_0 = 500$ ppmC; $pH_{t=0} = 3.0$ y $T = 25^\circ C$; a) líneas de respuesta constante; (b) superficie de respuesta

El porcentaje de formación de iones cloruro se calculó a partir de la concentración inicial del 2,4-DCF y la concentración de iones cloruro medida; el contenido total teórico se

calculó en mg/L como: $[Cl]_{tot} = [2,4-DCF]_0 \times (71/72)$, ($[2,4-DCF]_0$ en ppmC) y el porcentaje de iones cloruro formados de la siguiente manera: $[Cl]_{\%} = 100 \times [Cl] / [Cl]_{tot}$. La ecuación 5.16 representa el modelo de ajuste para el porcentaje de formación de iones cloruro a los 40 minutos de irradiación en función de las variables normalizadas X_i . El coeficiente de regresión del modelo es de 0.995 y la desviación estándar estimada por el modelo de 0.30:

$$Y_{Cl} = 49.10 + 17.35 \cdot X_1 + 3.15 \cdot X_2 + 1.70 \cdot X_1^2 - 4.20 \cdot X_2^2 + 1.10 \cdot X_1 \cdot X_2 \quad (5.16)$$

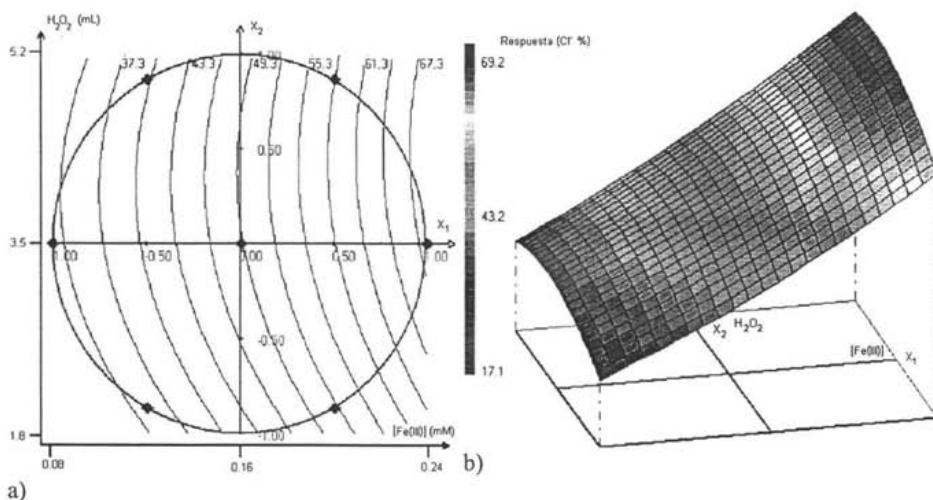


Fig. 5.9. Concentración de iones cloruro medida a los 40 min irradiación durante la fotooxidación de 2,4-DCF ($[2,4-DCF]_0 = 500$ ppmC) en función de las variables normalizadas X_i . ($pH_{t=0} = 3.0$ y $T = 25^\circ C$); a) líneas de respuesta constante; b) superficie de respuesta

De la ecuación 5.16, es claro que el efecto de la concentración de hierro sobre la formación de iones cloruro es de mucho mayor peso, respecto al efecto de $[H_2O_2]$ sobre el mismo parámetro. Esto se observa mejor en los gráficos de la Fig. 5.9, donde las líneas de respuesta constante, aunque son líneas curvas, son casi paralelas al eje de las X_1 . Aunque la tendencia es clara, es decir a mayor concentración del reactivo de Fenton la formación

iones Cl^- aumenta, este parámetro es difícil de modelar, pues, como ya se vio en la sección 5.3.1, la velocidad de formación de iones cloruro depende no sólo de la velocidad de oxidación del producto inicial, sino también de reacciones que involucren a estos aniones y productos clorados de la oxidación del compuesto inicial como podrían ser la 2-clorohidroquinona y 2-clorobenzoquinona. Por lo anterior, el estudio del efecto sobre concentración de iones cloruro puede ser importante.

5.4 Oxidación de 2,4-diclorofenol en fase heterogénea

La oxidación de 2,4-diclorofenol en fase heterogénea se realizó siguiendo el plan experimental presentado en la Tabla 5.7. El catalizador empleado en todos los ensayos es el descrito en el Capítulo 4.

La cantidad inicial de hierro(III) ($[\text{Fe(III)}]_{\text{tot}}$) suministrada en forma de catalizador al sistema es equivalente a la concentración inicial de hierro(III) empleada durante la oxidación de 2,4-DCF en fase homogénea, para cada uno de los ensayos, de acuerdo a la matriz de Doehlert.

Tabla 5.7 Plan experimental para la fotooxidación de 2,4-diclorofenol en fase heterogénea (matriz de Doehlert)

Ensayo	X_1	X_2	u_1 [Cat]* (g)	u_2 H_2O_2 (mL)	U_1 [Fe(III)] _{tot} (mM)	U_2 [H_2O_2] (M)
1	1.0	0.000	0.379	3.5	0.24	0.057
2	-1.0	0.000	0.126	3.5	0.08	0.057
3	0.5	0.866	0.316	5.0	0.20	0.081
4	-0.5	-0.866	0.189	2.0	0.12	0.032
5	0.5	-0.866	0.316	2.0	0.20	0.032
6	-0.5	0.866	0.189	5.0	0.12	0.081
7	0.0	0.000	0.253	3.5	0.16	0.057
8	0.0	0.000	0.253	3.5	0.16	0.057
9	0.0	0.000	0.253	3.5	0.16	0.057

Cat = Cat-Zr/Fe(III)_{2.12%}

5.4.1 Balance de cloro durante la oxidación de 2,4-DCF en fase heterogénea

La Figura 5.10 muestra el balance de cloro considerando que la reacción en la que el 2,4-DCF participa preponderantemente es una reacción de descloración. El cálculo de la concentración teórica de $[Cl^-]$ se realizó como en la sección 5.3.1.

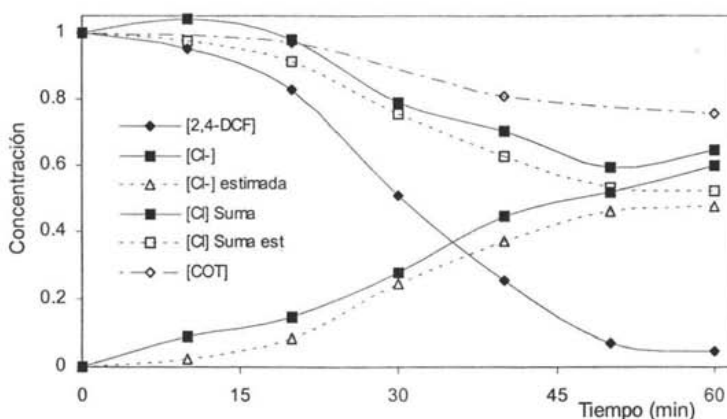


Fig. 5.10. Balance de cloro durante la oxidación de 2,4-DCF ($C_0 = 500$ ppmC) en fase heterogénea en función del tiempo de irradiación ($[Cat-Zr/Fe(III)_{2.12\%}] = 0.421$ g/L; $[H_2O_2] = 0.057$ M; $T = 25^\circ C$ y $pH_{t=0} = 3$); concentraciones normalizadas

Contrario a lo ocurrido durante la oxidación de 2,4-DCF en fase homogénea y, considerando que la velocidad de oxidación en fase homogénea, bajo condiciones similares, es mayor que la velocidad en fase heterogénea, la cantidad de iones cloruro formados durante la oxidación en fase heterogénea es siempre mayor que la cantidad de cloro teóricamente desprendida, si se considera que la formación de estos iones depende exclusivamente de la eliminación de un átomo de cloro de la molécula de 2,4- DCF (como por ejemplo la reacción 5.5). Este resultado, conjuntamente con la disminución del

contenido de carbono orgánico total, sugiere que la oxidación de compuestos intermediarios clorados es concomitante a la oxidación de 2,4-DCF.

A pesar de que la disminución de la concentración de 2,4-DCF no puede describirse por una cinética de primer orden, los resultados pueden ajustarse con una ecuación polinomial de tercer grado: $[2,4\text{-DCF}] = 10^{-5} \cdot t^3 - 0.0012 \cdot t^2 + 0.0138 \cdot t + 0.9794$; donde $[2,4\text{-DCF}]$ es la concentración normalizada y t el tiempo de irradiación en min; con un coeficiente de regresión de 0.991; así $r_{\text{DCF}} = 3 \times 10^{-5} \cdot t^2 - 0.0021 \cdot t + 0.0138$; donde r es la velocidad de desaparición de $[2,4\text{-DCF}]$ en función del tiempo de irradiación, dC_{DCF}/dt .

Análogamente al ensayo de oxidación de 2,4-DCF, se realizó un ensayo de oxidación de paraclorofenol en condiciones equivalentes a la oxidación en fase homogénea, esta vez empleando $\text{Cat-Zr/Fe(III)}_{2,12\%}$ como fuente de iones Fe(III). Los resultados se resumen en la Figura 5.11. El balance de cloro ($[\text{CF}] + [\text{Cl}^-]$) es cercano a uno; a los 45 min, cuando la concentración es menor al 0.2% de la concentración inicial la concentración de iones cloruro del 97.2% de la concentración total y a los 60 min $[\text{Cl}^-]$ es mayor al 99% del cloro total.

Como se puede apreciar en la Fig. 5.11, la oxidación de CF exhibe una tendencia muy similar a la obtenida cuando el hierro se suministró en forma de catalizador, es decir, la velocidad de oxidación de CF durante los primeros minutos es lenta, para después acelerarse: de igual forma, esta disminución en función de tiempo puede describirse por un polinomio de tercer grado: $[\text{CF}] = 5 \times 10^{-5} \cdot t^3 - 0.0031 \cdot t^2 + 0.0173 \cdot t + 0.992$; donde $[\text{CF}]$ es la concentración normalizada de parachlorofenol, con un coeficiente de regresión de 0.9926; $r_{\text{CF}} = 1.5 \times 10^{-4} \cdot t^2 - 0.0062 \cdot t + 0.173$.

Cabe mencionar que los modelos ajustados para la cinéticas de oxidación de CF y DCF en fase heterogénea son ajustes estadísticos.

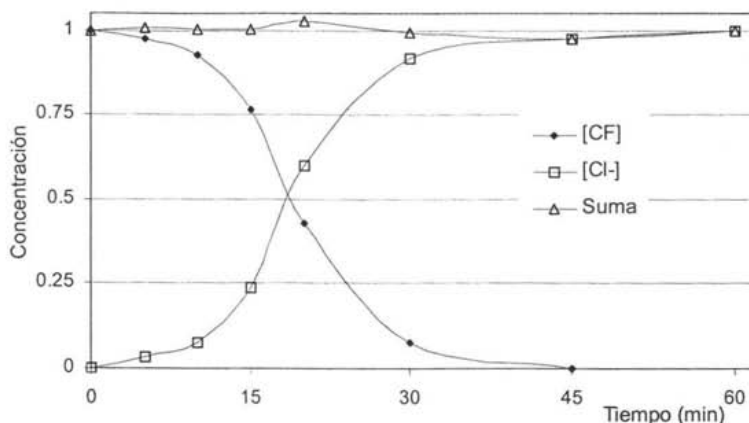


Fig. 5.11. Variación de la concentración de CF ($C_0 = 500$ ppmC) y de los iones cloruro formados durante la fotooxidación de CF ($[Cat-Zr/Fe(III)_{2.12\%}] = 0.421$ g/L; $[H_2O_2] = 0.057$ M; $T = 25^\circ C$ y $pH_{t=0} = 3.0$)

5.4.2 Comparación de la oxidación de 2,4-DCF y de CF en fase homogénea vs heterogénea

La Tabla 5.8 resume las concentraciones iniciales para los ensayos de oxidación de 2,4-DCF y de CF. La temperatura durante todos los ensayos fue de $25^\circ C$ y el valor inicial del pH de 3.0. Los resultados se presentan en forma de gráfico en las Figuras 5.12 y 5.13.

Tabla 5.8 Concentraciones iniciales para los ensayos de oxidación de 2,4-DCF y de CF

Ensayo	[2,4-DCF/CF] (ppmC-mM)	$[H_2O_2]$ (M)	$[Fe(III)]^a)$ (mM)	$[Cat]^b)$ (g/L)	$[Fe]_{total}^c)$ (mM)
2,4-DCF	500-0.694	0.57	0.16	-	0.16
2,4-DCF	500-0.694	0.57	-	0.421	0.16
CF	500-0.694	0.57	0.16	-	0.16
CF	500-0.694	0.57	-	0.421	0.16

^{a)} adicionado como sulfato de hierro(III)

^{b)} $Cat = Cat-Zr/Fe(III)_{2.12\%}$

^{c)} Cantidad total de hierro

A pesar de que la velocidad de oxidación de 2,4-DCF y de CF en fase homogénea es mayor en comparación con la velocidad de oxidación en fase heterogénea, las líneas de concentración en función del tiempo de irradiación tienden a un mismo valor alrededor de los 50 min (Fig. 12), cuando el porcentaje de oxidación de 2,4-DCF es de aproximadamente 90%. Por otra parte, la diferencia es menor en la velocidad de formación de iones cloruro, a los 40 min de irradiación la concentración normalizada de iones cloruro durante la reacción en fase homogénea es de 0.491 y en fase heterogénea de 0.449.

Similarmente la velocidad de oxidación de CF y la velocidad de formación de iones cloruro fueron mayores en fase homogénea comparativamente a lo ocurrido cuando la reacción se realizó en fase heterogénea (Fig. 5.13).

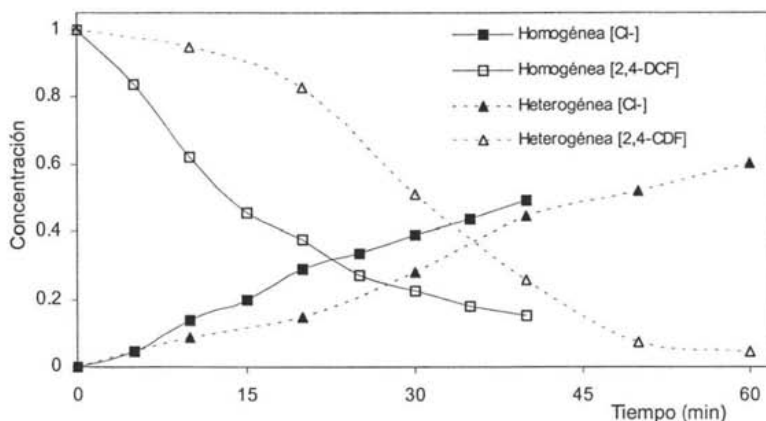


Fig. 5.12. Resultados de la oxidación de 2,4-DCF ($C_0 = 500$ ppmC) en fase homogénea (cuadrados) y heterogénea (triángulos) ($T = 25^\circ\text{C}$ y valor de pH inicial de 3)

Una evaluación de la Fig. 5.13 muestra que la reacción en fase homogénea se da más rápidamente comparativamente con la reacción en fase heterogénea. Esta diferencia se puede atribuir, en parte, a la difracción de la luz debido a las partículas (zeolita) en suspensión y a las mejores condiciones de difusión en el sistema en fase homogénea; además de que la concentración de hierro en solución al inicio del proceso de oxidación es muy pequeña, aproximadamente el 4% del hierro dosificado en forma de catalizador (6.4

μM ; ver sección 4.1). Pero, una vez iniciada la irradiación de la solución, los iones hierro(III) en solución empiezan a reducirse fotoquímicamente (ver sección 2.2) obligando a una desorción adicional de iones Fe(III) de la zeolita para mantener el equilibrio dinámico adsorción-desorción (Fig. 4.6), hasta que los iones Fe(II) producidos durante el proceso de oxidación alcancen el equilibrio cuasi estacionario con los iones Fe(III) en solución (Fig. 4.8). Así, al haber una mayor cantidad de hierro(II/III) en solución, la oxidación de 2,4-DCF se da más rápidamente, pues ésta depende de la cantidad de hierro en solución (Fig. 5.6); pudiéndose obtener resultados equiparables después de 40 min de irradiación si se lleva en fase homogénea o heterogénea (Fig. 5.12), con la ventaja de que el empleo de hierro adsorbido sobre un soporte sólido, como una zeolita, disminuye la cantidad de hierro en solución y el problema de la separación posterior. Por otra parte el empleo del catalizador dejó ver que la eliminación de cloro durante la oxidación de DF se puede dar mejor; pues durante la oxidación se produjo un 97% de iones cloruro de un 99% posible; mientras que durante la oxidación en fase heterogénea se produjo un 93% de 99% posible (Fig. 5.13).

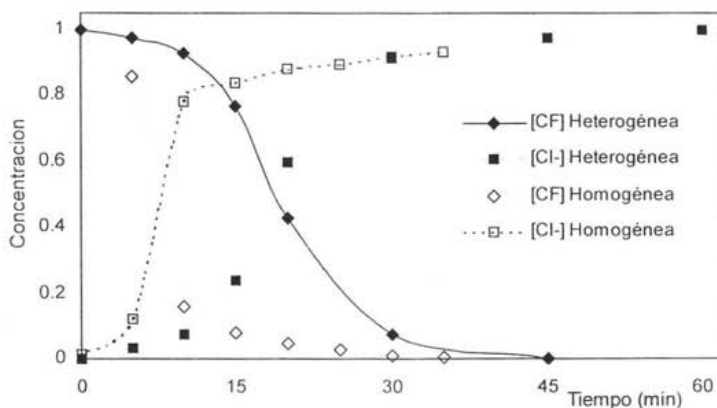


Fig. 5.13. Resultados de la oxidación de CF (500 ppmC) en fase homogénea (líneas punteadas) y en fase heterogénea (líneas continuas); \blacklozenge [CF] y \blacksquare [Cl]

5.4.3 Efecto de la concentración de $Cat-Zr/Fe(III)_{2.12\%}$ y H_2O_2 en la oxidación de 2,4-DCF

En los ensayos de oxidación empleando el catalizador $Cat-Zr/Fe(III)_{2.12\%}$ se tomaron como respuestas experimentales: el porcentaje de oxidación de 2,4-DCF; la formación de iones cloruro y la disminución de carbono orgánico total. La Tabla 5.9 resume los resultados para los ensayos del plan experimental de una matriz de Doehlert. La Figura 5.14 muestra la variación de la concentración de 2,4-DCF en función del tiempo de irradiación para los 9 ensayos del plan experimental.

Los coeficientes de los modelos de ajuste cuadrático para las respuestas, así como la desviación estándar, el coeficiente de regresión, los gráficos de líneas de respuesta constante, así como de superficie de respuesta se obtuvieron empleando el *software Nemrod-W* (Mathieu y col., 1999).

Tabla 5.9 Resultados de la oxidación de 2,4-DCF en fase heterogénea

Ensayo	X_1	X_2	Y_1 (40) (%)	Y_2 (60) (%)	Y_3 (COT) (%)	Y_4 (Cl-) (%)
1	1.0	0.000	63.9	97.3	45.0	64.6
2	-1.0	0.0000	33.3	65.7	22.4	38.0
3	0.5	0.866	82.5	98.3	34.2	68.9
4	-0.5	-0.866	29.6	66.4	22.3	39.3
5	0.5	-0.866	53.6	92.6	25.0	57.1
6	-0.5	0.866	64.2	92.9	35.9	75.2
7	0.0	0.000	73.9	96.1	37.7	58.8
8	0.0	0.000	70.5	92.3	38.9	56.8
9	0.0	0.000	74.9	94.5	38.3	61.8

Y_1 porcentaje de oxidación de 2,4-DCF a los 40 min de irradiación

Y_2 porcentaje de oxidación de 2,4-DCF a los 60 min de irradiación

Y_3 disminución del contenido del carbón orgánico total a 120 min de irradiación

Y_4 porcentaje de formación de iones cloruro calculado de la concentración inicial de 2,4-DCF

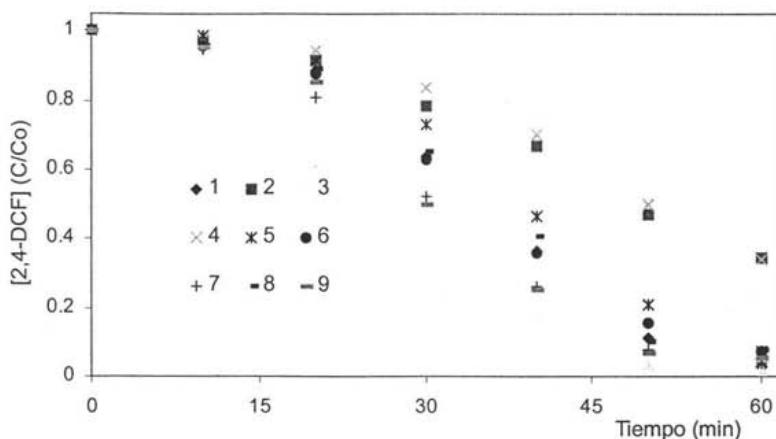


Fig. 5.14. Variación de la concentración normalizada (C/C_0) de 2,4-DCF ($C_0=500$ ppmC) durante los 9 ensayos del plan experimental matriz de Doehlert ($T=25^\circ\text{C}$ y valor inicial de $\text{pH}=3$)

El modelo de ajuste de la oxidación de 2,4-DCF (ecuación 5.16a), a 40 min de irradiación, en función de las variables normalizadas X_1 y X_2 , presentó una desviación estándar estimada por el modelo de 3.34 y un coeficiente de correlación de 0.988; en tanto que el modelo para la oxidación a los 60 min (ecuación 5.16b), 1.16 y 0.995, respectivamente.

$$Y_1 = 73.1 + 17.3 \cdot X_1 + 18.33 \cdot X_2 - 24.5 \cdot X_1^2 - 24.5 \cdot X_2^2 - 12.7 \cdot X_1 X_2 \quad (5.16a)$$

$$Y_2 = 94.3 + 15.8 \cdot X_1 + 9.3 \cdot X_2 - 12.8 \cdot X_1^2 - 4.73 \cdot X_2^2 - 12.0 \cdot X_1 X_2 \quad (5.16b)$$

El efecto negativo de los coeficientes cuadráticos de la ecuación ajustada (5.18) se puede atribuir, como en el caso de la xilidina, a los dos factores, el peróxido de hidrógeno y el equilibrio adsorción-desorción del hierro sobre la zeolita. Como el peróxido de hidrógeno se encuentra en exceso, su descomposición al reaccionar con un radical hidroxilo y producir un radical HO_2^\cdot , que es menos reactivo que el hidroxilo (Legrini y col., 1993), da un efecto negativo. Por otro lado, los mecanismos que controlan la cantidad de hierro(III) en solución, es decir el equilibrio adsorción-desorción de la zeolita, así como el equilibrio

cuasi estacionario oxidación reducción Fe(II)-Fe(III), se alcanzan impidiendo una mayor desorción de hierro de la zeolita (ver Capítulo 4). Por otra parte, la interacción entre las variables tiene, también, un efecto negativo. Esto se puede explicar por la reacción de reducción de iones hierro(III) al reaccionar con peróxido de hidrógeno y producir, una vez más, un radical $\text{HO}_2\cdot$. Así, altas concentraciones, tanto de catalizador como de peróxido de hidrógeno, pueden ser contraproducentes en la oxidación de DCF.

Como se puede observar en la Figura 5.15a en la región ($0.1 < X_1 < 0.6$, $0.3 < X_2 < 0.9$), el efecto de las variables sobre la respuesta Y_1 es comparable; mientras que en la respuesta Y_2 , el efecto de X_1 es mayor en comparación con el efecto X_2 (Fig. 5.15c). En la Figura 5.15 a) y c), donde se representan las líneas de respuesta constante (% de oxidación después de 40 y 60 min de irradiación, respectivamente), se observa que en la región experimental seleccionada se alcanzan sendos máximos. Así para $Y_1 = 82\%$ el máximo se localiza en (0.30, 0.69) que equivalen $[\text{Cat-Zr/Fe(III)}]_{2.12\%} = 0.284 \text{ g/L}$ ($[\text{Fe}]_t = 0.108 \text{ mM}$) y $[\text{H}_2\text{O}_2] = 0.0248 \text{ M}$; y $Y_2 = 99.6\%$ se localiza en (0.38, 0.49), es decir, equivalen a $[\text{Cat-Zr/Fe(III)}]_{2.12\%} = 0.255 \text{ g/L}$ ($[\text{Fe}]_t = 0.097 \text{ mM}$) y $[\text{H}_2\text{O}_2] = 0.0193 \text{ M}$.

El modelo de ajuste de la disminución del contenido de carbón orgánico en función de las variables normalizadas X_i representado por la ecuación 5.18 tiene una desviación estándar estimada por el modelo de 0.6 y un coeficiente de regresión de 0.85. Como se observa en la Figura 5.16, la disminución de COT presenta un máximo, este máximo se encuentra en (0.78, 0.22), $Y_3 = 42.0\%$, $[\text{Cat-Zr/Fe(III)}]_{2.12\%} = 0.579 \text{ g/L}$ ($[\text{Fe}]_t = 0.220 \text{ mM}$) y $[\text{H}_2\text{O}_2] = 0.063 \text{ M}$.

$$Y_3 = 38.3 + 7.7 \cdot X_1 + 6.6 \cdot X_2 - 4.6 \cdot X_1^2 - 10.4 \cdot X_2^2 - 2.5 \cdot X_1 X_2 \quad (5.17)$$

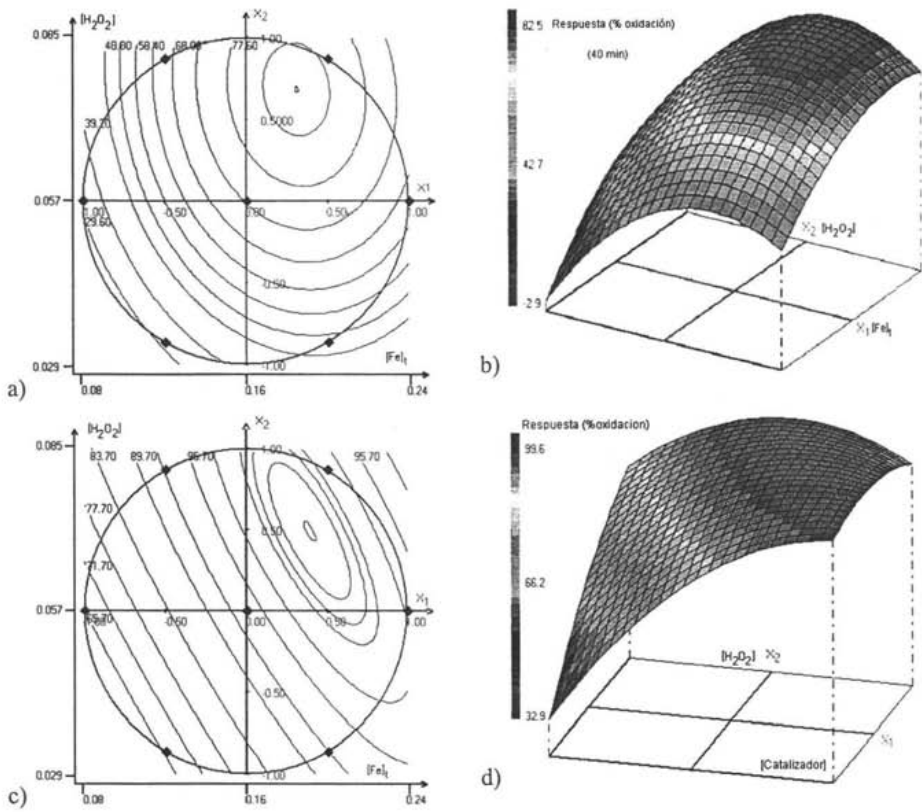


Fig. 5.15. Porcentaje de oxidación de 2,4-DCF ($C_0 = 500$ ppmC, $T = 25^\circ\text{C}$ y $\text{pH}_{T=0} = 3.0$) a los 40 y 60 min en función de las variables normalizadas X_i : a) y c) líneas de respuesta constante, b) y d) superficies de respuesta

El modelo de ajuste para el porcentaje de formación de iones cloruro a los 60 minutos de irradiación como función de las variables normalizadas X_i se muestra en la ecuación 5.18. Este modelo tiene una desviación estándar estimada por el modelo de 4.1 y un coeficiente de regresión de 0.959:

$$Y_4 = 59.1 + 10.8 \cdot X_1 + 13.8 \cdot X_2 - 7.8 \cdot X_1^2 + 3.9 \cdot X_2^2 - 13.9 \cdot X_1 X_2 \quad (5.18)$$

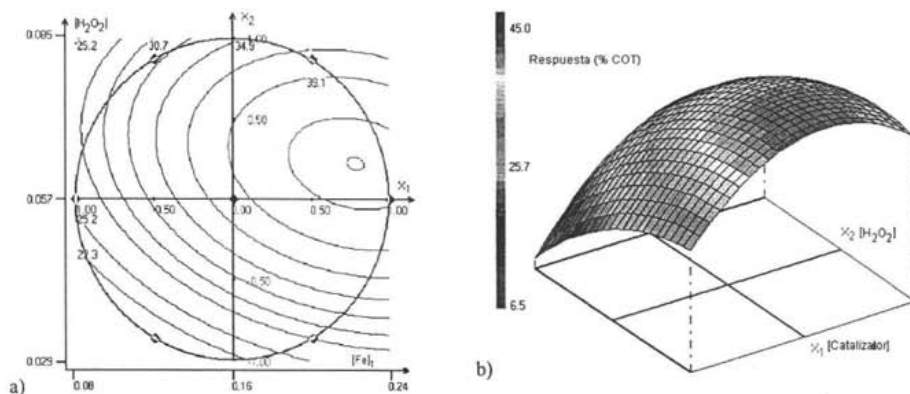


Fig. 5.16. Disminución del contenido de carbono orgánico total (Y_3 , $C_0=500$ ppmC, $T=25^\circ\text{C}$ y $\text{pH}_{t=0}=3.0$), después de 210 min en función de las variables normalizadas X_i : a) líneas de respuesta constante y b) superficie de respuesta

El modelo para la formación de cloruros presenta un punto de inflexión en $(0.86, -0.23)$, $[\text{Cat-ZY/Fe(III)}_{2.12\%}] = 0.605$ g/L ($[\text{Fe}]_t = 0.23$ mM) y $[\text{H}_2\text{O}_2] = 0.051$ M. Esto significa que las líneas de respuesta cambian de concavidad. Este cambio en la curvatura de la superficie se debe al efecto negativo que tienen las variables (X_1 y X_2) sobre la formación de iones cloruro (ecuación 5.19). Este efecto negativo posiblemente se debe a que, en la región, la concentración total de hierro en el sistema es mayor a 1 mM, con lo cual la concentración de hierro(III) se encuentra cerca de la concentración a la cual es posible la formación de complejos estables de Fe(III)-Cl^- , que son fotoactivos (Kiwi y col., 2000) y pueden participar en diversas reacciones (ver sección 5.3.1).

Como se puede observar en la Figura 5.17, la variable X_2 tiene un gran peso sobre la formación de iones cloruro, para valores de X_1 menores a 0.5, cuando la reacción se realiza en fase heterogénea. Y, a valores de X_1 mayores a 0.5, la influencia de esta variable empieza a ganar importancia sobre la variable X_2 .

Este gráfico contrasta con la Figura 5.9, en que sobresale el peso de la variable X_1 sobre la formación de iones cloruro. Esto puede deberse a que el hierro(III) en solución durante la oxidación en fase heterogénea es mucho menor, comparativamente con el sistema de

reacción en fase homogénea. En esta respuesta, la formación de iones cloruro no se tuvo un máximo dentro de la región seleccionada.

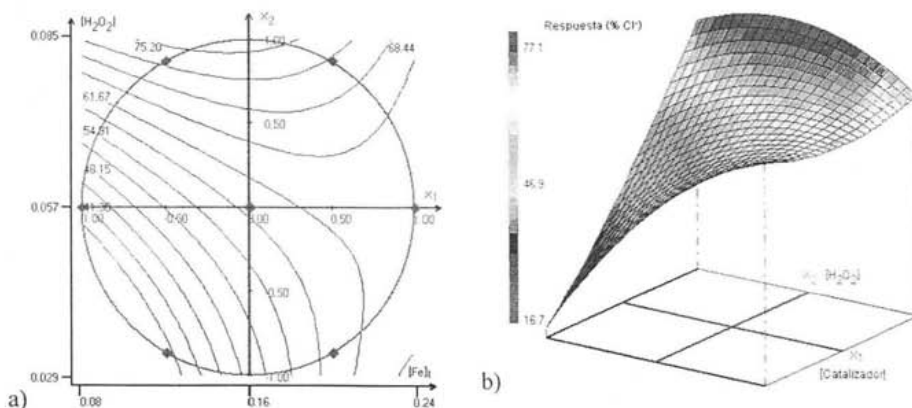


Fig. 5.17. Porcentaje de formación de iones cloruro a los 60 min durante la oxidación de 2,4-DCF ($C_0 = 500$ ppmC, $T = 25^\circ\text{C}$ y $\text{pH}_{t=0} = 3.0$) en función de las variables normalizadas X_i ; a) líneas de respuesta constante; b) superficie de respuesta

En general, el efecto del hierro sobre la velocidad de oxidación de 2,4-DCF, de disminución del COT y de formación de iones cloruro fue de mayor importancia con respecto al efecto mostrado por la concentración de H_2O_2 sobre los mismos parámetros. Estos resultados pueden explicarse debido a que el hierro se encuentra en cantidades muy pequeñas con relación al H_2O_2 .

La Tabla 5.10 compara los resultados de la oxidación de DCF en fase homogénea (ensayos 7 a 8 Tabla 5.6) y fase heterogénea (región óptima; Figura 5.15) y algunos de los resultados reportados en la literatura. Como se puede observar, los datos obtenidos de la literatura indican que se pueden lograr velocidades de oxidación hasta 2.5 veces mayores a las obtenidas durante estos ensayos, pero debe tomarse en cuenta que la relación contaminante:hierro y peróxido de hidrógeno en esos experimentos es mayor y, por otro lado, que la concentración inicial de contaminante es alrededor de 20 veces menor a la usada en estos experimentos.

Tabla 5.10. Comparación de los resultados obtenidos durante la degradación de 2,4-DCF con resultados publicados

	[DCF] ₀ (mM)	[Fe]/[DCF] ₀	[H ₂ O ₂]/[DCF] ₀	k (×10 ³ min ⁻¹)
Homogénea	6.94	0.023 ^{a)}	8.2	38
Heterogénea	6.94	0.026 ^{b)}	11.2	20.5
Barbeni y col. 1985	0.3*	0.16 ^{c)}	16	110
Tang y col. 1996	0.5	0.1 ^{c)}	10	100
Kuo y col. 1998	0.17	2.9 ^{c)}	2.9	6.7

El hierro se suministra: a) en forma de iones Fe(III); b) en forma de catalizador y c) en forma de iones Fe(II); * emplea 3,4-DCF y no 2,4-DCF

Capítulo 6. Resultados: Oxidación de compuestos modelo con el empleo de energía solar (Solar Foto-Fenton)

6.1 Caracterización del sistema (reactor solar)

6.1.1 Calibración de los sensores (actinometría)

El sistema empleado (reactor solar) para la oxidación de los compuestos es el descrito en el capítulo 3 (§ 3.2.3) de este trabajo. Este sistema, cuenta con dos sensores (Fotodiodo de silicio y Bolómetro), los cuales pueden medir la cantidad de radiación global. Estos sensores entregan como respuesta una diferencia de potencial en mV. Como ya se mencionó en el capítulo tres, los dos fotosensores están conectados *en línea* con una computadora, la cual registra los datos cada minuto.

Para determinar la cantidad de potencia radiante incidente en cada uno de los reactores (A y B) se calibraron los dos fotosensores. Para esto, se realizaron paralelamente ensayos de actinometría (ver sección 2.5 y 3.4.4) en ambos reactores (A y B), para cada uno de los puntos de la curva de calibración presentados en la Tabla 6.1. Los resultados derivados de estos ensayos se resumen en la Tabla 6.1.

La variación de la concentración hierro(II) (formado fotoquímicamente) durante estos ensayos se muestra en la Figura 6.1, para ambos reactores. De los resultados mostrados en la Tabla 6.1 y en la Figura 6.1, se puede observar claramente que la velocidad de formación fotoquímica de iones Fe(II) depende de la cantidad de potencia radiante recibida (medida indirectamente por los fotosensores) o, en otras palabras: de las condiciones climatológicas bajo las cuales se llevan a cabo los ensayos. Esta dependencia se puede apreciar más

claramente si se observan los resultados obtenidos en un día parcialmente nublado (ensayo E, Figura 6.1), en el cual, la cantidad de irradiación incidente en el sistema no fue constante.

Tabla 6.1 Velocidad de formación de iones de hierro(II), potencia radiante incidente en los reactores A y B y respuesta promedio de los fotosensores

Ensayo	Reactor A		Reactor B		Fotodiodo	Bolómetro
	$\left(\frac{dn_{Fe^{2+}}}{dt}\right)_{exp}$ (mol s ⁻¹)	Potencia radiante incidente (S_s) (W)	$\left(\frac{dn_{Fe^{2+}}}{dt}\right)_{exp}$ (mol s ⁻¹)	Potencia radiante (S_s) (W)	de silicio (mV)	(mV)
A	1.1×10^{-5}	4.8	1.1×10^{-5}	4.8	1062	1813
B	2.5×10^{-5}	12.0	2×10^{-5}	9.6	1511	2090
C	4.5×10^{-5}	21.7	3×10^{-5}	14.4	2197	2494
D	5×10^{-5}	24.1	3.5×10^{-5}	16.8	2574	2637
E	5×10^{-5}	24.1	3.5×10^{-5}	16.8	2764	2673

La velocidad de formación de hierro(II), $\left(\frac{dn_{Fe^{2+}}}{dt}\right)_{exp}$, se obtuvo al ajustar una recta a los datos de concentración de hierro(II) en función del tiempo de irradiación (Fig. 6.1); las constantes de velocidad de formación de Fe(II) corresponden a la pendiente de las rectas ajustadas y se presentan en la Tabla 6.1. Los coeficientes de correlación lineal (R_2) varían entre 0.9901 y 0.9985.

La potencia radiante incidente (S_s) en el sistema se calculó empleando la velocidad de formación de iones de hierro(II), medida experimentalmente, y el procedimiento explicado en el capítulo 2. La respuesta de los fotosensores presentada en la Tabla 6.1, es el promedio de mediciones registradas por la computadora durante en el periodo en el que se realizó cada ensayo. La Tabla 6.1 resume los resultados.

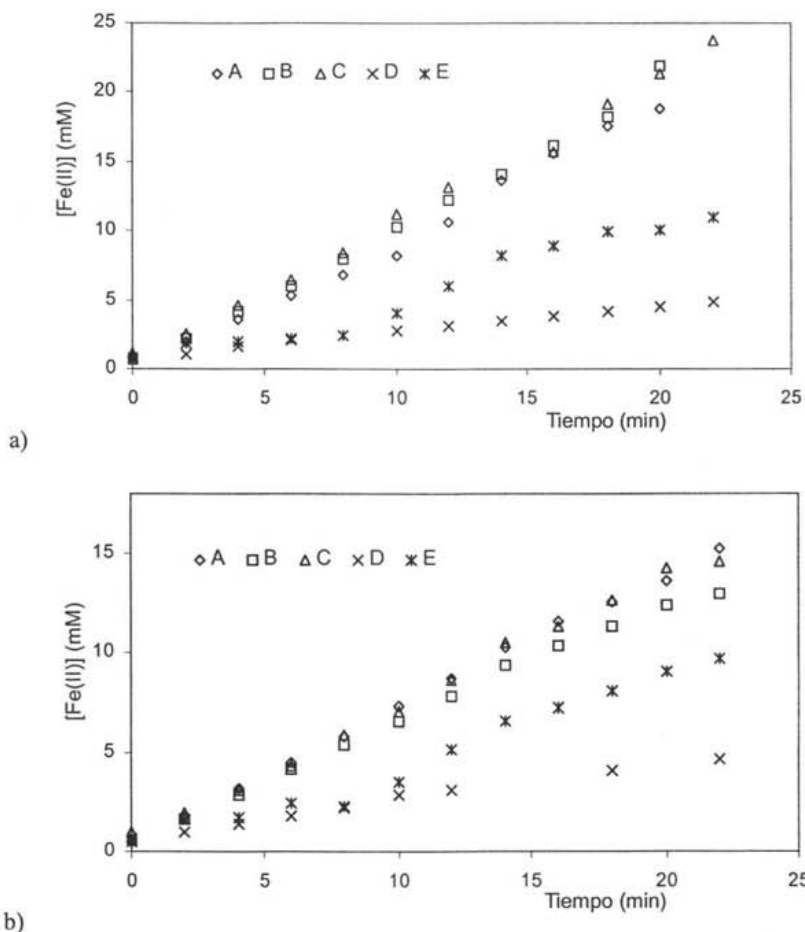


Fig. 6.1. Variación de la concentración de Fe(II) en función del tiempo de irradiación en los reactores A y B, (a) y (b), respectivamente, para diferentes dosis de irradiación solar ($[\text{Fe(III)}]_{t=0} = 0.15 \text{ M}$, $[\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4]_{t=0} = 0.75 \text{ M}$)

Las Figuras 6.2 y 6.3 muestran los datos de potencia radiante incidente calculada en los reactores A y B (Tabla 6.1), en función de la respuesta de los fotosensores. Si se comparan las Figuras 6.2 y 6.3, se puede observar que los resultados de potencia radiante incidente calculada muestran una mayor correlación con los datos de respuesta obtenida por el bolómetro; el coeficiente de correlación en este caso es de 0.9939, mientras que para el

caso del fotodiodo es de 0.9860. Los coeficientes de regresión de las rectas ajustadas se presentan en las Figuras 6.2 y 6.3.

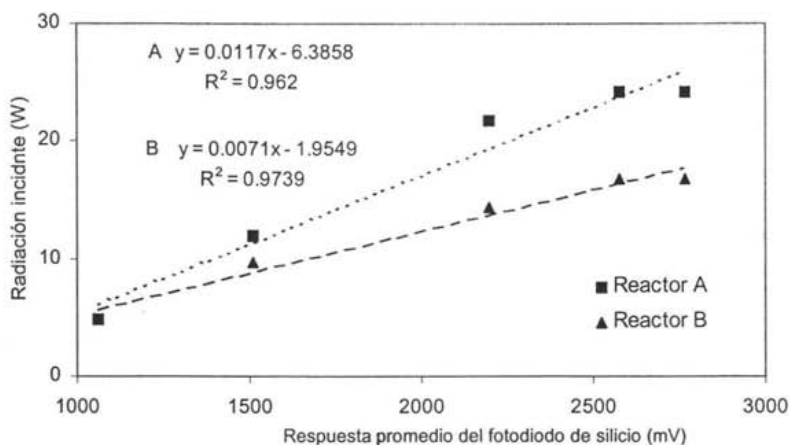


Fig. 6.2. Potencia radiante incidente en los reactores A y B en función de la respuesta del fotodiodo de silicio

Como se puede observar en la Tabla 6.1, las constantes de velocidad de formación de Fe(II) obtenidas en el ensayo E son idénticas a las obtenidas durante el ensayo D. En estos ensayos, la respuesta del fotodiodo de silicio fue de 2574 mV en el ensayo E y 2764 mV en el ensayo D; la diferencia entre ambas respuestas es de aproximadamente un 7%. La diferencia entre las respuestas del bolómetro (2637 y 2673 mV, respectivamente) es de alrededor del 1.3%. La respuesta relativa del bolómetro entre los 200 y 4000 nm es constante (Figura 2.6; capítulo 2), en tanto que la respuesta relativa del fotodiodo de silicio depende de la longitud de onda y presenta un máximo en la respuesta relativa alrededor de 900 nm (Figura 2.6; capítulo 2) y, por eso, se considera que las mediciones del bolómetro son más precisas. Por todo lo anterior, se tomará como referencia la medida del bolómetro durante los demás ensayos.

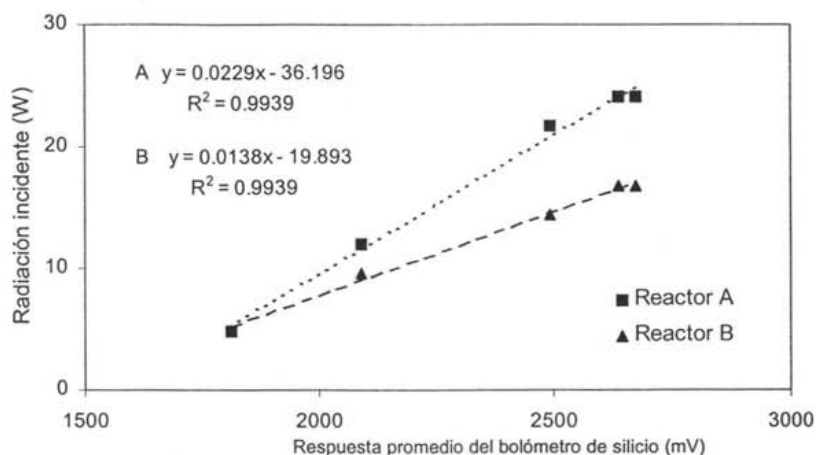


Fig. 6.3. Potencia radiante incidente en los reactores A y B en función de la respuesta del bolómetro

6.1.2 Comparación de los reactores A y B

En los resultados, presentados en la Tabla 6.1 y en las Figuras 6.2 y 6.3, se observa que la potencia radiante incidente calculada en el reactor A es mayor en comparación con la potencia radiante incidente en el reactor B. La diferencia en la velocidad de formación de Fe(II) en los reactores puede deberse a la diferencia en el flujo de recirculación, pues este flujo en el reactor A es aproximadamente 7% mayor que en el reactor B. Para conocer la influencia del flujo de recirculación, se realizaron ensayos de actinometría, esta vez variando el flujo de recirculación en el reactor A y manteniendo el flujo constante en el reactor B. Los resultados obtenidos se resumen en la Tabla 6.2.

Como se puede observar en la Tabla 6.2, la potencia radiante incidente calculada en el reactor A continúa siendo mayor, en comparación con la potencia radiante absorbida en el reactor B, aún cuando el flujo de recirculación en el reactor A (2 L min^{-1}) representa aproximadamente sólo el 53% del flujo de recirculación en el reactor B (3.75 L min^{-1}). La diferencia en la velocidad de formación de iones Fe(II) (expresada como potencia radiante absorbida en la Tabla 6.2) en los reactores, no se debe al flujo de recirculación sino, lo más

probable, a la diferencia en la geometría de los reactores, es decir, en la construcción del espejo parabólico, la colocación del tubo en el eje focal de la parábola, etc.

Tabla 6.2 Potencia radiante absorbida en función del flujo de recirculación en los reactores A y B

Reactor A		Reactor B	
Flujo de recirculación (L min ⁻¹)	Potencia radiante absorbida (W)	Flujo de recirculación (L min ⁻¹)	Potencia radiante absorbida (W)
4	21.7	3.75	16.8
3	19.2	3.75	14.4
2	14.4	3.75	12.0

6.1.3 Comparación de los reactores A y C

Como ya se mencionó en el Capítulo 3, el sistema cuenta con tres reactores, dos de ellos (reactores A y B) cuentan sólo con un tubo de vidrio de Pyrex y el tercero (reactor C) cuenta con tres tubos. Cabe mencionar que los tres reactores cuentan con espejos (colectores parabólicos, ver § 3.2.3) construidos idénticamente. Para verificar la diferencia en la *efectividad* del reactor al aumentar el volumen de la solución irradiada, sin modificar el área del colector de luz (espejo parabólico), se realizó un ensayo de actinometría empleando el reactor A y el reactor con tres tubos, reactor C.

Los resultados derivados de este ensayo se muestran en la Figura 6.4. Los coeficientes de regresión lineal de las rectas ajustadas son 0.9845 y 0.9900 para los datos obtenidos con los reactores A y C, respectivamente. De la constante de velocidad de formación de hierro(II) en los dos reactores (4.0 y 4.5×10^{-5} mol s⁻¹ para A y B, respectivamente), se observa que al aumentar 3 veces el volumen del reactor, sin aumentar el área del colector de luz (espejo parabólico), acarreo sólo alrededor del 10% de aumento en la velocidad de formación de iones Fe(II) durante este experimento. Cabe señalar, como ya se vio en las secciones 6.1.1 y 6.1.2, que la velocidad de formación de Fe(III) depende de la geometría del reactor.

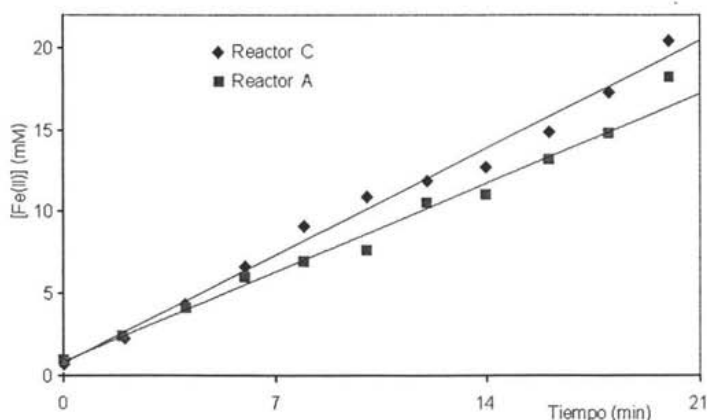


Fig. 6.4. Formación de iones Fe(II) en los reactores A y C en función del tiempo de irradiación ($[\text{Fe(III)}]_{t=0} = 0.15 \text{ M}$, $[\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4]_{t=0} = 0.75 \text{ M}$)

6.2 Prueba del sistema

6.2.1 Prueba de los reactores A y B (oxidación de 2,4-dimetilanilina en fase homogénea)

Una vez realizados los ensayos de actinometría, se probó el sistema aplicando reacciones tipo Fenton a la oxidación de un compuesto ya estudiado; el compuesto modelo elegido fue 2,4-dimetilanilina (xilidina) empleando la reacción fotoacelerada de Fenton en fase homogénea. Los ensayos se realizaron bajo diferentes condiciones climatológicas y la reacción se dejó correr durante 210 min, tomando muestras cada 30 min. El H_2O_2 se dosificó en una sola adición al inicio del experimento y, durante los 210 min que duró el ensayo, se burbujeó con aire la solución dentro del tanque de recirculación; se controló la temperatura durante todos los ensayos ($25.5 \pm 1^\circ\text{C}$). La concentración inicial de xilidina fue de 500 ppmC, 0.76 mM de Fe(III) y de 114 mM de peróxido de hidrógeno. La potencia radiante incidente se calculó a partir de la respuesta promedio del bolómetro durante los 210 min que duró el ensayo, empleando la ecuación de ajuste presentada en la Figura 6.4.

Como ya se mencionó en el Capítulo 4, la oxidación de xilidina exhibe, en fase homogénea, una cinética de pseudo-primer orden, en presencia de Fe(III) y H₂O₂, cuando se irradia con una lámpara de arco de mercurio de media presión. Para los cuatro ensayos, realizados en los reactores A y B, la oxidación de xilidina (C₀= 500 ppmC) exhibió el mismo comportamiento durante los 210 min de irradiación solar. Los resultados obtenidos se presentan en la Tabla 6.3.

Tabla 6.3 Resultados de la oxidación de xilidina en los reactores A y B

Ensayo	Respuesta del bólotmetro (mV)	Reactor A		Reactor B	
		Potencia radiante incidente (W)	$-k_{xil}$ (min ⁻¹)	Potencia radiante incidente (W)	$-k_{xil}$ (min ⁻¹)
1	2705	25.7	4.8	17.4	4.6
2	2672	25.0	4.7	17.0	4.5
3	2467	20.3	4.6	14.2	4.2
4	1880	6.9	3.3	6.1	2.8

La Tabla 6.3 y la Figura 6.5 resumen los resultados de los ensayos de oxidación de xilidina para la prueba en el reactor solar. En estos se puede observar que la constante de velocidad de oxidación de xilidina ($-k_{xil}$) depende de la cantidad de potencia radiante incidente en el sistema. Así, en un día muy nublado (ensayo 4, Tabla 6.3) la constante de velocidad de oxidación de xilidina obtenida fue de 3.3 y 2.8 mmol min⁻¹ en los reactores A y B, respectivamente y la potencia radiante incidente calculada es de 6.9 y 6.1 W, respectivamente. Mientras tanto, en un día soleado (ensayo 1), la constante de velocidad de oxidación de xilidina fue de 4.8 y 4.6 mmol min⁻¹ y la potencia radiante incidente calculada, de 25.7 y 17.4 W en los reactores A y B, respectivamente. También se observa que la dependencia de la constante de velocidad de oxidación decrece con el aumento de la potencia radiante incidente (Fig. 6.5) y tiende a un valor constante con el aumento de la potencia radiante incidente debido, posiblemente, a que la solución se encuentra cercana a los límites de máxima absorción de luz. Por último, cabe hacer mención que la concentración de hierro empleada es muy pequeña con relación a la concentración de H₂O₂, de acuerdo con Morales (1995);

así, la relación $\text{Fe}/\text{H}_2\text{O}_2$ es de 6.7×10^{-3} ; que es del orden de magnitud que la reportada (24.2×10^{-3}) por Nadtochenko y Kiwi (1998a, b) para la degradación de la 2,4-xilidina.

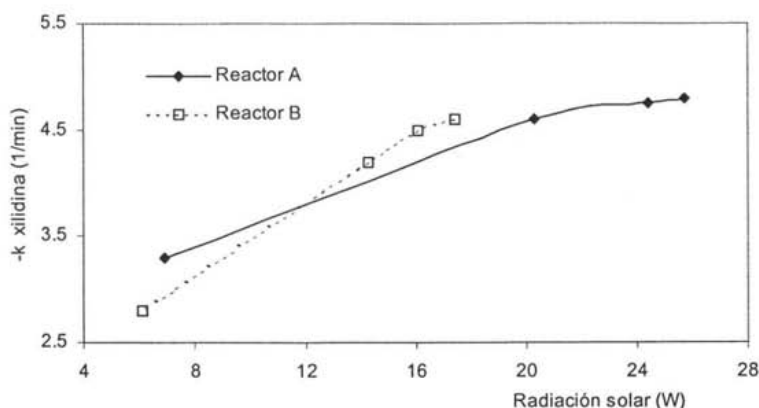


Fig. 6.5. Constante de velocidad de oxidación de la xilidina en función de la potencia radiante incidentes en los reactores A y B

6.3 Prueba del catalizador ($\text{Cat-Z}/\text{Fe(III)}_{2.12\%}$) empleando luz solar

6.3.1 Oxidación de 2,4-dimetilanilina: efecto de la concentración de catalizador y H_2O_2

Como se pudo observar en las secciones anteriores de este capítulo, el reactor A presentó una mayor eficiencia respecto al reactor B. Por este motivo, el reactor A se empleó para el estudio del efecto de la concentración de catalizador y peróxido de hidrógeno en la oxidación de la xilidina, mientras que el reactor B se usó para realizar ensayos de referencia y la respuesta promedio del bolómetro se utilizó para el cálculo de la potencia radiante incidente. Los puntos experimentales según un plan experimental de matriz de Doehlert y los resultados de la constante de velocidad de oxidación de xilidina determinada a los 210 min de irradiación, obtenidos en estos ensayos, se presentan en la Tabla 6.4. La

concentración inicial de xilidina fue 500 ppmC, el volumen irradiado de 3.0 mL y el valor de pH de la fase líquida de la suspensión de 3 al inicio en todos los ensayos.

Tabla 6.4 Ensayos para la oxidación de 2,4-xilidina según una matriz de Doehlert, variables normalizadas (X_i) su forma natural (u_i y U_i)

Ensayo	X_1	X_2	u_1 [Cat] (g/L)	u_2 [H ₂ O ₂] (mL/L)	U_1 [Fe(III)] (mM)	U_2 [H ₂ O ₂] (M)	$(-k_{xil})_{solar}$ ($\times 10^4$) (min ⁻¹)
1	1.0	0.000	3.00	10.0	1.14	0.098	10.6
2	-1.0	0.000	0.50	10.0	0.19	0.098	5.1
3	0.50	0.866	2.37	15.0	0.90	0.147	11.8
4	-0.50	-0.866	1.12	5.0	0.43	0.049	4.6
5	0.50	-0.866	2.37	5.0	0.90	0.049	8.2
6	-0.50	0.866	1.12	15.0	0.43	0.147	9.5
7	0.00	0.000	1.75	10.0	0.67	0.098	8.3
8	0.00	0.000	1.75	10.0	0.67	0.098	7.4
9	0.00	0.000	1.75	10.0	0.67	0.098	8.6

Cat es el *Cat-Zr/Fe(III)*_{2.12%}

$(k_{xil})_{solar}$ parámetro medido como respuesta, constante de velocidad de oxidación de xilidina en un periodo de irradiación de 210 min

El coeficiente de regresión múltiple (R^2) del modelo ajustado (ecuación 6.1) es de 0.984 y la desviación estándar de respuesta $(-k_{xil})_{solar}$, estimada por el modelo es de 0.52×10^{-4} que es del orden de magnitud del error experimental (0.62), calculado como la desviación estándar de los resultados obtenidos de las repeticiones en el punto central de la región experimental (ensayos 7 a 9, Tabla 6.4). En otras palabras: El modelo ajustado es capaz de predecir el error experimental. Los datos anteriores, así como los coeficientes del modelo ajustado se calcularon empleando el programa *Nemrod-W* (Mathieu y col., 1999):

$$(k_{xil})_{solar} = 8.1 + 2.82 \cdot X_1 + 2.45 \cdot X_2 - 0.25 X_1^2 + 0.65 \cdot X_2^2 - 0.75 \cdot X_1 X_2 \quad (6.1)$$

En la Figura 6.6 se observa que la constante de velocidad de oxidación durante los ensayos en el reactor solar muestra una dependencia de las variables normalizadas X_i similar a la

mostrada por la constante de velocidad de oxidación durante los ensayos realizados en el reactor anular, en el laboratorio (Fig. 5.2; Capítulo 5). El efecto de los términos cuadráticos (X_1^2 y $X_1 \cdot X_2$) es de poca importancia en la región experimental seleccionada, la desviación estándar de estos coeficientes (0.99, 0.99 y 1.25, para X_1^2 , X_2^2 y $X_1 \cdot X_2$, respectivamente) son del mismo orden de magnitud que el valor de los coeficientes.

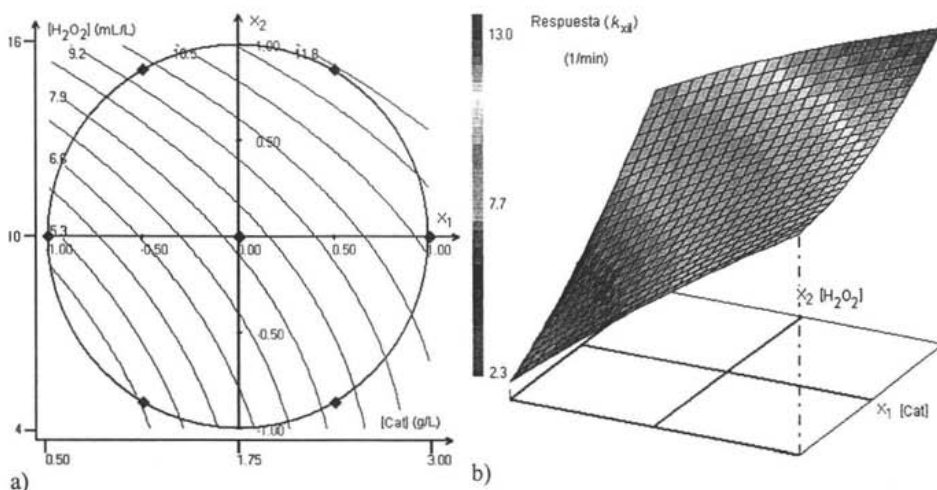


Fig. 6.6. Constante de velocidad de oxidación de 2,4-xilidina ($C_0= 500$ ppmC, $T= 25^\circ\text{C}$; $\text{pH}_{t=0}= 3.0$, irradiación), determinada a los 210 min de irradiación solar, en función de las variables normalizadas X_i . a) Curvas de respuesta constante; b) superficie de respuesta

6.3.2 Ensayos de referencia: oxidación de 2,4-xilidina en el reactor B

Como ya se vio en la sección 6.2 de este capítulo, la constante de velocidad de oxidación de la xilidina, empleando la reacción foto acelerada de Fenton, depende de la cantidad de irradiación incidente en el sistema (Fig. 6.5), en otras palabras: de las condiciones climatológicas. Además, debido a que las condiciones experimentales se dan en un sistema que emplea como fuente de luz al sol, los resultados pueden variar de ensayo a ensayo. Se realizó paralelamente a cada uno de los ensayos propuestos en la Tabla 6.4, un ensayo de referencia en el reactor B. El ensayo de referencia fue la oxidación de xilidina ($C_0= 500$

ppmC) en fase homogénea en presencia de Fe(III) y H₂O₂; la concentración inicial de Fe(III), en los ensayos de referencia, fue de 0.76 mM (equivalente a una concentración de hierro(III) si se adicionaran 2 g/L de *Cat-Zr/Fe(III)*_{2,12%}) y de 0.114 M de peróxido de hidrógeno; el valor inicial de pH fue de 3 y la temperatura de 25°C. La constante de velocidad de oxidación obtenida de los ensayos de referencia se presenta en función de la cantidad de potencia radiante incidente en el reactor B en la Figura 6.7.

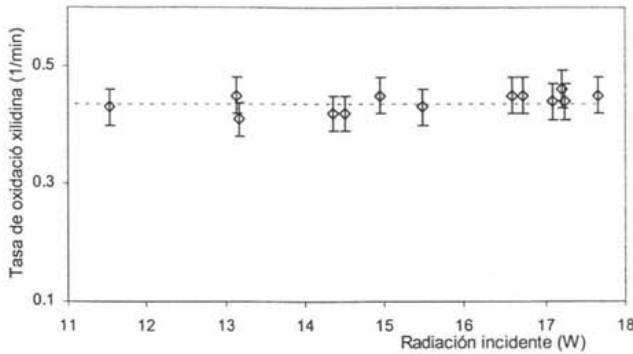


Fig. 6.7. Constante de velocidad de oxidación de 2,4-xilidina ($C_0=500$ ppm), en el reactor B, en función de la potencia radiante incidente ($[Fe(III)]=0.76$ mM; $[H_2O_2]=0.114$ M; $T=25$ °C y $pH_{t=0}=3$)

La desviación estándar de los resultados, obtenidos en los ensayos de referencia, es de 0.0155 min^{-1} , que representa el 3.4% del valor promedio (0.435 min^{-1}); esta desviación es del orden del error experimental (7.7%) durante los ensayos en el reactor A, calculado como la desviación estándar de los resultados de los ensayos 7 a 9, Tabla 6.4, y del orden de la desviación estándar de la respuesta estimada con el modelo ajustado (6.4%) (ecuación 6.1).

En otras palabras, en el intervalo de irradiación solar de trabajo, en el cual se llevaron a cabo los ensayos de oxidación de xilidina, la potencia radiante incidente puede ser considerada constante. Este resultado es coherente con la Figura 6.5, donde se observa que la velocidad de oxidación de xilidina con irradiación solar arriba de 12W tiende ser constante.

6.3.3 Efectividad del catalizador: oxidación de 2,4-xilidina, ensayos testigo

Análogamente a los ensayos descritos en la sección 4.3.2, se realizaron ensayos control de oxidación de xilidina en el reactor A, para verificar la efectividad del catalizador, bajo las siguientes condiciones: irradiación solar en presencia de peróxido de hidrógeno; sin irradiación en presencia de catalizador y peróxido de hidrógeno; irradiación solar en presencia de catalizador; *filtrado* de la suspensión de catalizador y 2,4-DCF en presencia de peróxido de hidrógeno e irradiación solar. Los resultados derivados de estos ensayos se resumen en la Figura 6.8.

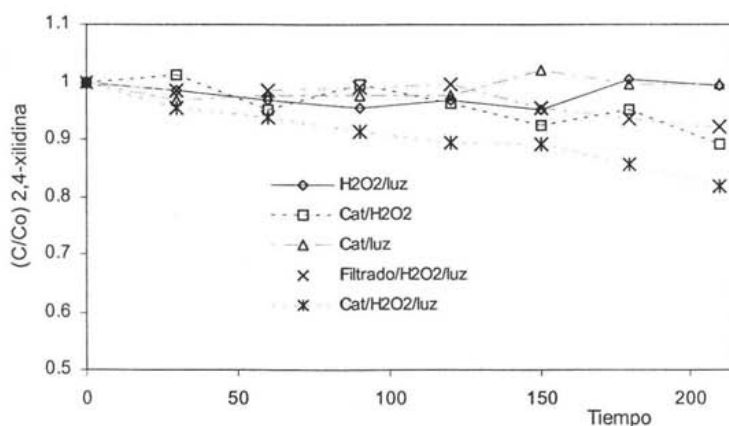


Fig. 6.8. Variación de la concentración relativa (C/C_0) de 2,4-xilidina en función del tiempo de irradiación solar (min) para los ensayos testigo de oxidación de xilidina en el reactor A; $[Cat-Zr/Fe(III)_{2.12\%}] = 2 \text{ g/L}$; $[H_2O_2]_0 = 114 \text{ mM}$, $pH = 3$ y $T = 25^\circ\text{C}$

Como se puede observar en la Figura 6.8, el mayor porcentaje de oxidación de xilidina, alrededor del 18% del producto inicial, se logró cuando la reacción de oxidación se realiza irradiando el sistema en presencia de catalizador y peróxido de hidrógeno. Comparativamente, cuando la misma reacción se realiza sin irradiar el sistema (reacción térmica), se consigue sólo cerca de 11% de oxidación y aproximadamente el 8% cuando se irradia el *filtrado* en presencia de peróxido de hidrógeno. La diferencia entre los resultados

obtenidos (porcentaje de oxidación de xilidina) en el sistema Cat/H₂O₂/luz (18%) y el sistema Cat/H₂O₂ (11%, reacción térmica) es de 57% y de 40% con el sistema *filtrado*/H₂O₂/luz (11%), por lo cual se puede decir que el catalizador es efectivo. Sin embargo, de la comparación de la Fig. 6.8 y 4.12, se aprecia que la reacción de oxidación empleando una lámpara de mercurio de media presión es mayor (0.31% min⁻¹ vs 0.08% min⁻¹), bajo las mismas condiciones de concentración inicial de DCF, catalizador y peróxido de hidrógeno. Esto se debe a la diferencia en la cantidad de irradiación recibida en cada uno de los sistemas.

6.4 Oxidación de 2,4-diclorofenol empleando luz solar en fase homogénea y heterogénea

La Tabla 6.5 presenta el plan experimental para la oxidación de 2,4-DCF en fase homogénea y en fase heterogénea (empleo del catalizador).

Tabla 6.5. Plan experimental (matriz de Doehlert) para la oxidación de 2,4-DCF en fase homogénea y heterogénea empleando luz solar

Ensayo	X ₁	X ₂	Homogénea		Heterogénea	
			U ₁ [Fe(III)] (mM)	U ₂ [H ₂ O ₂] (M)	U' ₁ [Cat]* (g/L)	U' ₂ H ₂ O ₂ (M)
1	1.0	0.000	0.24	0.057	0.632	0.057
2	-1.0	0.000	0.08	0.057	0.210	0.057
3	0.5	0.866	0.20	0.081	0.527	0.081
4	-0.5	-0.866	0.12	0.032	0.315	0.032
5	0.5	-0.866	0.20	0.032	0.527	0.032
6	-0.5	0.866	0.12	0.081	0.315	0.081
7	0.0	0.000	0.16	0.057	0.422	0.057
8	0.0	0.000	0.16	0.057	0.422	0.057
9	0.0	0.000	0.16	0.057	0.422	0.057

[Cat]* es [Cat-Zr/Fe(III)_{2.12%}] y la concentración total de hierro(III) en el catalizador es equivalente a la concentración en fase homogénea

Las condiciones experimentales para los ensayos presentados en esta Tabla son equivalentes para los ensayos realizados en el reactor anular de laboratorio (§ 5.3 y 5.4). La cantidad total de hierro presente en ambos sistemas (homogéneo y heterogéneo) es equivalente. Cabe señalar que todos los ensayos se realizaron en el reactor A.

En la Figura 6.9 se observa cómo la formación de iones cloruro en función del tiempo de irradiación solar en los dos ensayos es muy parecida. En contraste, la variación de la concentración de 2,4-DCF exhibió un comportamiento distinto en estos ensayos. La disminución de la concentración 2,4-DCF, en fase homogénea, exhibe una cinética de pseudo-primer orden; mientras en el ensayo en fase heterogénea se ajusta a un polinomio de tercer grado. Sin embargo, como se observa en esta figura, las curvas de concentración de 2,4-DCF siguen la misma tendencia mostrada en los ensayos de laboratorio (Fig. 5.12), es decir, tienden a encontrarse. A los 150 minutos de irradiación, el porcentaje de oxidación del producto inicial (500 ppmC), en los dos ensayos, es de aproximadamente 93%.

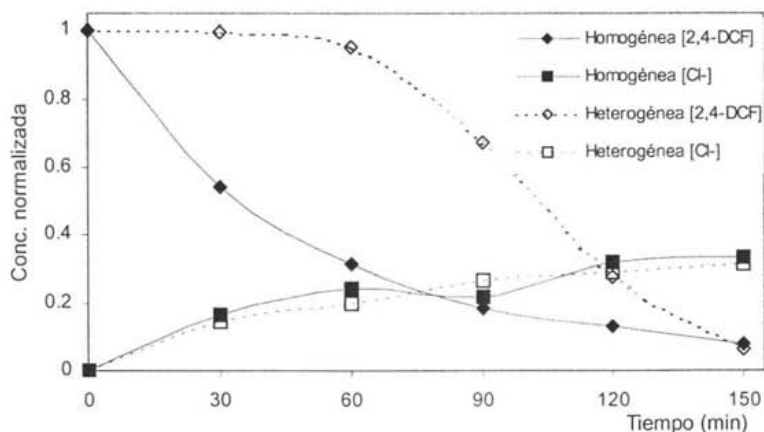


Fig. 6.9. Variación de la concentración relativa de 2,4-DCF ($C_0=500$ ppm) y de iones cloruro en función del tiempo de irradiación solar en fase homogénea ($[Fe(III)] = 0.16$ mM; $[H_2O_2] = 0.057$ M) y heterogénea ($[Cat-Zr/Fe(III)_{2.12\%}] = 0.421$ g/L; $[H_2O_2] = 0.057$ M); $T = 25^\circ C$ y pH inicial de 3

La Tabla 6.6 resume los resultados de los ensayos de oxidación de 2,4-DCF empleando luz solar en fases homogénea y heterogénea. El porcentaje de oxidación se determinó a los 120 minutos de irradiación solar y los parámetros restantes (disminución del COT y formación de iones cloruro, [Cl⁻]) a los 210 minutos de irradiación solar.

Los resultados mostrados en la Figura 6.9 y en la Tabla 6.6 son coherentes con los resultados obtenidos en el laboratorio (§ 5.3 y 5.4), en donde, durante los ensayos en fase homogénea siempre se alcanzó un mayor porcentaje de oxidación de 2,4-DCF y, para obtener resultados equiparables de oxidación en fase heterogénea, el tiempo de irradiación tendría que ser mayor. El porcentaje de disminución de carbón orgánico total (COT), así como el porcentaje de formación de iones cloruro obtenidos en estos ensayos, también son muy parecidos a los resultados obtenidos en el laboratorio.

Tabla 6.6. Resultados de la oxidación de 2,4-DCF en fase homogénea y heterogénea empleando luz solar

Ensayo	En fase homogénea			En fase heterogénea		
	Oxidación* (%)	COT** (%)	[Cl ⁻]* (%)	Oxidación* (%)	COT** (%)	[Cl ⁻]* (%)
1	96.9	61.7	63.70	97.8	50.0	57
2	74.0	35.7	21.00	46.3	30.4	15
3	95.6	65.4	56.20	93.8	49.6	45
4	79.9	34.9	30.70	58.6	34.8	23
5	93.7	43.5	49.70	83.1	39.8	40
6	80.3	49.0	32.40	64.3	34.2	33
7	89.0	59.0	43.40	72.5	46.3	38
8	87.1	57.4	44.90	69.7	48.1	37
9	86.9	56.2	47.21	68.3	44.6	35

* Determinado a los 120 min de irradiación solar

** Determinado a las 210 min de irradiación solar

La Tabla 6.7 presenta los valores de los coeficientes (calculados por el software *Nemrod-W*), así como la desviación estándar respuesta estimada por el modelo y los coeficientes de

regresión para los modelos ajustados (cuadrático, ecuación 6.2) para los parámetros medidos como respuestas “Y” (Tabla 6.6):

$$Y = b_0 + b_1X_1 + b_2X_2 + b_{11}X_1^2 + b_{22}X_2^2 + b_{12}X_1X_2 \quad (6.2)$$

La desviación estándar para todas respuestas estimadas con el modelo de ajuste correspondientes varía entre 1.5 y 1.9, excepto para la respuesta [Cl] en fase heterogénea, para la cual es de 3.3. Los coeficientes de regresión de los modelos ajustados son siempre mayores a 0.98 (Tabla 6.7).

Los gráficos de las Figuras 6.10 a 6.12, se construyeron utilizando los datos mostrados en la Tabla 6.7, empleando el mismo *software*.

Tabla 6.7. Coeficientes de los modelos para las respuestas medidas durante la oxidación de 2,4-DCF empleando luz solar

Coef.	En fase homogénea			En fase heterogénea		
	Oxidación* (%)	COT** (%)	[Cl]** (%)	Oxidación* (%)	COT** (%)	[Cl]** (%)
b_0	87.67	57.53	45.17	70.17	46.34	36.7
b_1	12.48	12.83	21.37	26.17	9.93	18.8
b_2	0.66	10.39	2.37	4.73	2.66	4.3
b_{11}	-2.22	-8.83	-2.82	1.88	-6.14	-0.67
b_{22}	0.35	-9.50	-2.95	5.75	-6.94	-1.67
b_{12}	0.87	4.50	2.77	2.89	6.00	-2.89
σ	1.74	1.17	1.567	1.84	1.44	3.308
R^2	0.981	0.996	0.995	0.995	0.986	0.972

* Determinado a los 120 min de irradiación solar

**Determinado a las 210 min de irradiación solar

Como puede apreciarse en la Fig. 6.10, el porcentaje de la oxidación de 2,4-DCF alcanzado después de 210 min de irradiación en fase heterogénea, muestra una tendencia muy similar a la obtenida en el laboratorio (Fig. 5.6); exhibe una dependencia mayor de la variable X_1 ,

comparativamente con la dependencia de la X_2 . Sin embargo, el comportamiento de la oxidación de 2,4-DCF en fase heterogénea es un tanto diferente en el reactor solar si se compara con el comportamiento mostrado en los ensayos en el reactor de laboratorio; a altas concentraciones de catalizador el porcentaje de oxidación, alcanzado a los 120 min de irradiación, es igual, dentro del error experimental, al porcentaje de oxidación logrado en fase homogénea (96.9% en fase homogénea vs. 63.9% en fase heterogénea, en el ensayo 1, mientras que los resultados obtenidos en el laboratorio, utilizando las mismas concentraciones de hierro(II) (dosificado como sulfato férrico o en su caso como catalizador) y peróxido de hidrógeno, son de 96% de oxidación en fase homogénea vs. 63.9% de oxidación en fase heterogénea (ensayo 1, Tablas 5.4 y 5.6) a los 40 min de irradiación utilizando la lámpara de arco de mercurio de media presión.

Durante estos ensayos, no se encontró ningún máximo en la oxidación de 2,4-diclorofenol, a los 120 min de irradiación solar, en la región experimental seleccionada; sin embargo, cabe mencionar que se obtuvieron oxidaciones por arriba del 90% en todos los ensayos, cuando el sistema se irradió hasta 210 min.

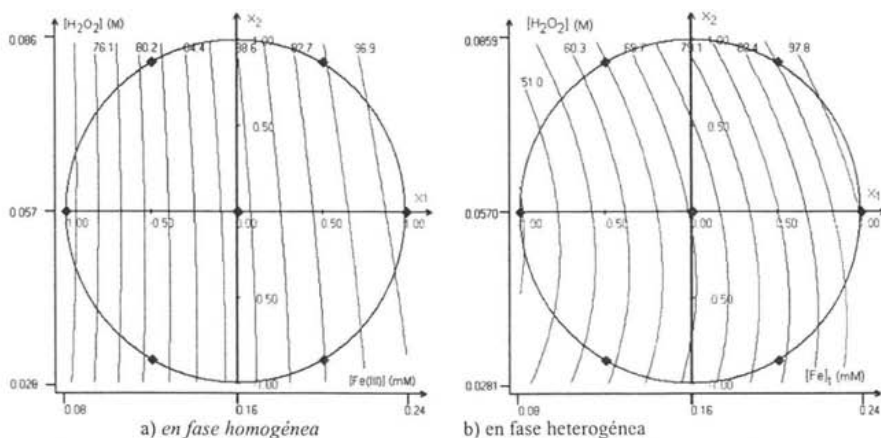


Fig. 6.10. Porcentaje de oxidación de 2,4-DCF ($C_0 = 500$ ppmC), determinado a los 120 min de irradiación solar, en función las variables normalizadas X_i : líneas de contorno a) en fase homogénea; b) en fase heterogénea. $T = 25^\circ C$ y valor inicial de pH de 3

La disminución del contenido de carbono orgánico muestra comportamiento muy similar al exhibido en los ensayos de laboratorio, la disminución es mayor en los ensayos en fase homogénea. La dependencia de este parámetro es equiparable de ambas variables, como se puede observar en la Figura 6.11. A pesar de que los ensayos en el reactor de laboratorio y en el reactor solar presentan tendencias muy parecidas, durante los ensayos en el reactor solar no se encontró un máximo en la disminución del COT en la región experimental; no obstante, el máximo parece encontrarse cerca de la región experimental, como puede apreciarse en la Figura 6.11.

Similar a los resultados de los dos parámetros anteriores, la formación de iones cloruro durante la fotooxidación de 2,4 diclorofenol en el reactor solar es coherente con los resultados obtenidos con el reactor de laboratorio. En el sistema $[Cat-Zr/Fe(III)/H_2O_2/luz\ solar]$, el efecto de la variable X_1 ($[Cat]$) sobre la formación de iones cloruro es mayor respecto de la variable X_2 ($[H_2O_2]$). Esta dependencia mayor de este parámetro, como ya se mencionó en el Capítulo 5, puede deberse a la participación de los iones cloruro en la formación de complejos con iones de hierro en solución y a la posible participación de estos complejos en reacciones subsecuentes.

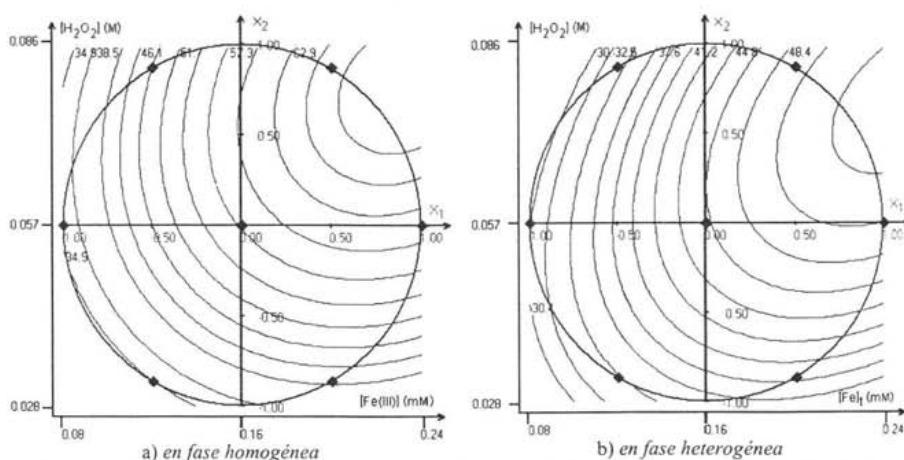


Fig. 6.11. Disminución del contenido de carbono orgánico total (COT) en función de las variables normalizadas X_1 : a) para los ensayos en fase homogénea; b) en fase heterogénea. $T = 25^\circ C$ y valor inicial de pH de 3

La Figura 6.12 muestra las líneas de respuesta constante para la respuesta del porcentaje de formación de iones cloruro en función de las variables [Cat] y [H₂O₂] en sus formas normalizadas. En esa figura se puede observar que, durante los ensayos en el reactor solar, tampoco se hallaron máximos locales para la formación de iones cloruro en la región experimental seleccionada.

Con fines comparativos se calculó una constante de velocidad de oxidación aparente (k_{ap}), como lo recomiendan Malato y col. (1997), de la expresión $C_0 - C = k_{ap} \cdot t$; donde C_0 es la concentración al inicio del experimento; C es la concentración al tiempo t y t es el tiempo de reacción. La Tabla 6.8 muestra los resultados del ensayo de degradación de 2,4-DCF en el centro de la región experimental y algunos de los resultados publicados en la literatura. De los datos mostrados en esta tabla, es claro que los sistemas que emplean la reacción de Fenton fotoacelerada lograron las mayores velocidades de degradación de 2,4-DCF, aún con el sistema en fase heterogénea, comparativamente con los sistemas que emplearon fotocatalisis sobre TiO₂. Los resultados obtenidos durante este trabajo, a primera vista, parecen ser los mejores de los presentados en la tabla. Sin embargo, debe tomarse en consideración que la relación área expuesta/volumen tratado es mayor, de poco más del doble de la usada por Malato y col. (1999) y Giménez y co. (1999). Pero, por otro lado, durante este trabajo se utilizó una solución problema al menos 7 veces más concentrada, en comparación con las empleadas en las otras investigaciones. Cabe hacer mención que Pupo y col. (2002) emplearon un vaso de vidrio transparente, con lo cual el área expuesta al sol es mayor que la expresada y que emplearon un volumen de solución menor.

6.5 Oxidación de sulfolán empleando luz solar en fase homogénea

Por último, se realizaron ensayos de oxidación de sulfolán con una concentración inicial (C_0) de 500 ppmC en fase homogénea en el reactor A e irradiación solar. El plan experimental, así como la respuesta medida experimentalmente se resumen en la Tabla 6.9.

La temperatura en todos los ensayos fue de aproximadamente 25°C y el valor inicial de pH de 3.

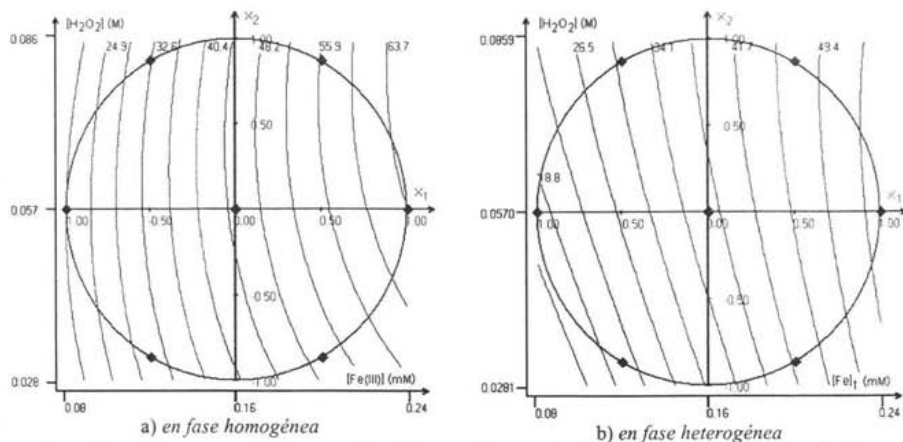


Fig. 6.12. Porcentaje de formación de iones cloruro ($[Cl^-]$) en función de las variables normalizadas X_i : a) reacción en fase homogénea; b) en fase heterogénea. $T= 25^\circ C$ y valor inicial de pH de 3

Tabla 6.8. Comparación de los resultados de los ensayos de oxidación de 2,4-DCF en fase homogénea y heterogénea en el centro de la región experimental con algunos resultados de otras investigaciones

Sistema	Latitud	C_0 ($mg L^{-1}$)	Área (m^2)	V_T (L)	V_T/A ($L m^{-2}$)	A/V_T ($m^2 m^{-3}$)	k ($mg L^{-1} min^{-1}$)
Homogéneo	49 (N)	1130	0.225	3.0	13.3	75	8.4
Heterogéneo	49 (N)	1130	0.255	3.0	13.3	75	6.6
^a Foto Fenton ⁺	22 (S)	162	0.007	0.28**	40.0	25	5.4
^b TiO ₂	37 (N)	91	8.9	247*	27.8	36	0.258
^b TiO ₂	37 (N)	94	1.25	100**	80.0	12.5	0.111
^c TiO ₂	37 (N)	20	8.9	247*	27.8	36	0.37
^c TiO ₂	37 (N)	50	8.9	247*	27.8	36	0.49
^c TiO ₂	37 (N)	200	8.9	247*	27.8	36	0.44

^a Pupo y col. (2002); ^b Gimenez y col. (1999) y ^c Malato y col. (1997)

⁺ se dosificó el hierro en forma de ferrioxalato; * se emplearon colectores de canal parabólico y ** se emplearon recipientes cilíndricos abiertos y expuesto al sol

La velocidad de oxidación de sulfolán exhibió una cinética de pseudo-primer orden; los coeficientes de regresión de las líneas que ajustan los valores de $-\ln(C/C_0)$ en función del tiempo de irradiación solar oscilaron entre 0.937 y 0.996; excepto para el ensayo 4, en el cual el coeficiente de regresión fue menor a 0.80. En la Figura 6.13 se muestra la variación de la concentración de sulfolán, expresada como $-\ln(C/C_0)$, en función del tiempo de irradiación solar, para los 9 ensayos, del plan experimental.

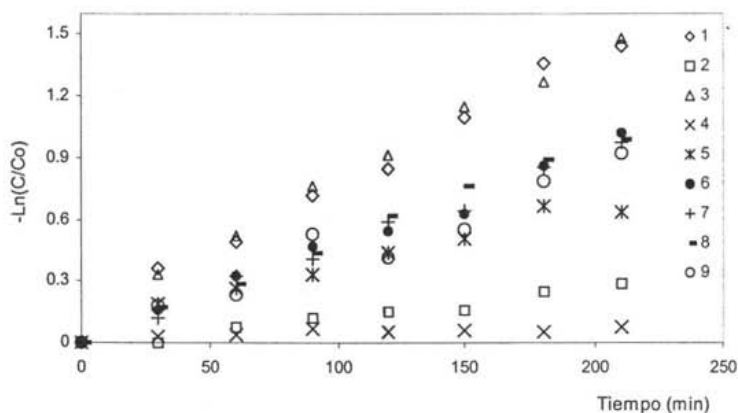


Fig. 6.13. Variación de la concentración de sulfolán ($C_0=500$ ppmC) en función del tiempo de irradiación solar

El modelo ajustado para el porcentaje de oxidación de sulfolán a 210 min de irradiación solar (respuesta) en función de las variables normalizadas X_i se muestra en la ecuación 6.3. Los gráficos de la Figura 6.14 se construyeron empleando la ecuación (6.3):

$$Y_{(\%Sulf)} = 61.7 + 26 \cdot X_1 + 25.2 \cdot X_2 - 11.02 X_1^2 - 13.5 \cdot X_2^2 - 15.36 \cdot X_1 X_2 \quad (6.3)$$

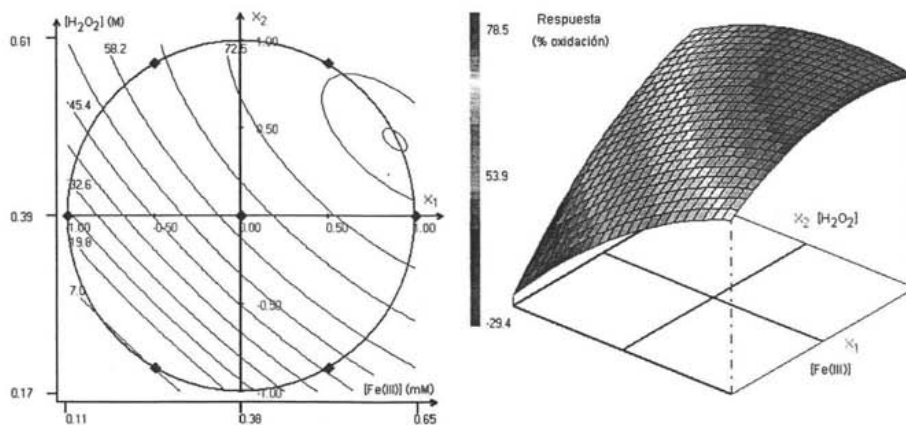
El coeficiente de regresión del modelo (ecuación 6.3) es de 0.997; la desviación estándar de la respuesta, estimada con el modelo, es de 1.93, mientras que la desviación estándar de la

respuesta de las repeticiones del punto central del plan experimental (ensayos 7 a 9; Tabla 6.9) es de 1.4.

Tabla 6.9 Resultados de los ensayos del plan experimental (matriz de Doehlert) para los ensayos de oxidación de sulfolán

Ensayo	X_1	X_2	U_1 [Fe(III)] (mM)	U_2 [H ₂ O ₂] (M)	Y (%Sulf) (%)
1	1.00	0.00	0.65	0.39	76.3
2	-1.00	0.00	0.11	0.39	25.0
3	0.50	0.866	0.51	0.58	77.3
4	-0.50	-0.866	0.24	0.19	7.0
5	0.50	-0.866	0.51	0.19	47.0
6	-0.50	0.866	0.24	0.58	63.9
7	0.00	0.00	0.38	0.39	62.2
8	0.00	0.00	0.38	0.39	62.7
9	0.00	0.00	0.38	0.39	60.1

* Y (%Sulf) porcentaje de oxidación de sulfolán después de 210 min de irradiación solar



a) líneas de contorno (respuesta constante) b) superficie de respuesta

Fig. 6.14. Porcentaje de oxidación de sulfolán ($C_0= 500$ ppmC) a 210 min de irradiación solar en función de las variables normalizadas X_i ; $T= 25^\circ\text{C}$ y valor inicial de $\text{pH}= 3$

Como se puede apreciar en la Figura 6.14, el efecto de las variables X_i en la oxidación de sulfolán, en la región experimental seleccionada, tienen una influencia equiparable sobre la oxidación de sulfolán.

Se encontró un máximo en la oxidación de sulfolán, a los 210 min de irradiación solar, de alrededor de 78.5% de oxidación del producto inicial, dentro de la región experimental en (0.875, 0.445), que corresponden a las concentraciones siguientes: $[\text{Fe(III)}]= 0.62 \text{ mM}$ y $[\text{H}_2\text{O}_2]= 0.49 \text{ M}$. Sin embargo, este punto se encuentra en las cercanías de la frontera entre la región experimental y la zona de extrapolación, con lo cual, no se puede decir con seguridad que un aumento en la concentración de Fe(III) o peróxido de hidrógeno, tendría un efecto negativo sobre la respuesta.

En la Figura 6.15 se presentan los resultados de los experimentos control (A: oxidación de sulfolán en presencia de peróxido de hidrógeno H_2O_2 y luz solar y B: oxidación de sulfolán en presencia de iones Fe(III) y H_2O_2 ; reacción térmica), comparados con uno de los ensayos en el punto central del plan experimental. En esta figura se aprecia, con claridad, que la oxidación de sulfolán no se lleva a cabo en presencia de H_2O_2 y luz solar (ensayo A); esto, debido a que la luz solar, en el intervalo del ultravioleta, es absorbida por el vidrio de Pyrex, evitando la fotólisis del peróxido de hidrógeno y la consecuente formación de radicales hidroxilo. Tampoco se puede llevar a cabo la reacción térmica (ensayo B), ya que los iones Fe(III) no pueden ser reducidos fotoquímicamente y la reducción de hierro(III) por el peróxido de hidrógeno es muy lenta (Bossmann y col., 1998); en otras palabras, la descomposición de peróxido de hidrógeno por iones Fe(II) no se puede llevar a cabo. La disminución en la concentración de sulfolán (Ensayo 8) se debe principalmente a la reacción fotoacelerada de Fenton.

Paralelamente, se realizaron ensayos de referencia, bajo las mismas condiciones del punto central del plan experimental (ensayos 7 a 9 Tabla 6.9), en el reactor B, durante los nueve ensayos del plan experimental, presentados en la Tabla 6.9, y los ensayos control (Fig. 6.13). El promedio de la respuesta, medida experimentalmente (porcentaje de oxidación de

sulfolán a los 210 min de irradiación solar), de los 12 ensayos de referencia, es de 56.1%, contra 61.7% del promedio de la respuesta de los ensayos 7 a 9 (Tabla 6.9). Aquí cabe recordar (a pesar de que la diferencia encontrada en los ensayos de caracterización del sistema piloto (ver § 6.1 y 6.2), no es estadísticamente significativa, dado el error experimental observado), que las reacciones se dieron, sistemáticamente, más rápido en los ensayos realizados en el reactor A, en comparación con las reacciones realizadas en el reactor B. De allí, que la mayor oxidación de sulfolán en el reactor A es, de alguna manera, coherente con lo observado anteriormente. La desviación estándar de la respuesta de los ensayos de referencia, es de 3.1, que representa el 5.6% del promedio (56.1%). A pesar de que esta desviación estándar estimada (1.93) con el modelo ajustado (ecuación 6.3) es menor que la obtenida para la respuesta en los ensayos de referencia, un 5.6% de error en un sistema piloto como el empleado durante estos ensayos, es aceptable. Se puede decir que el modelo ajustado describe adecuadamente, dentro de la región experimental seleccionada y dentro del error experimental observado, la respuesta en función de las variables independientes: Concentración inicial de hierro(III) y concentración inicial de peróxido de hidrógeno.

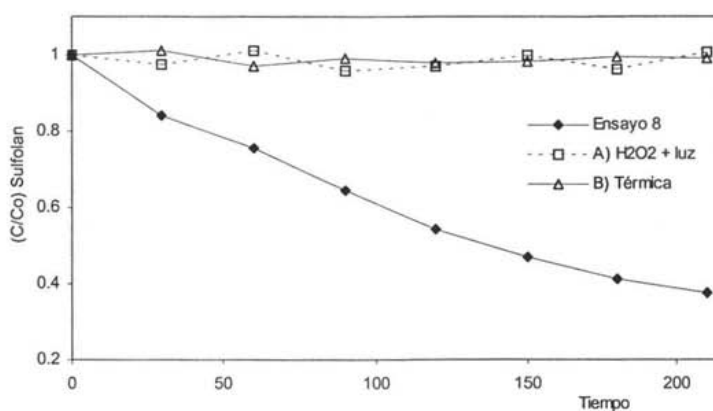


Fig. 6.15. Variación de la concentración (C/C_0 ; $C_0=500$ ppmC) de sulfolán durante un ensayo en el centro de la región experimental y los ensayos control: A) irradiación solar en presencia de H_2O_2 e irradiación solar; B) reacción térmica (en presencia de Fe(III) y H_2O_2). $T=25^\circ C$ y valor de pH inicial de 3

Como ya se discutió en el Capítulo 1, el empleo de la reacción de Fenton presenta ventajas sobre otros de los llamados procesos de oxidación avanzada, POA, tanto porque logra mayores velocidades de degradación (ver capítulo 1), como de carácter técnico y económico (Munter, 2001). En estudios comparativos realizados empleando varios de los POA, Bauer y Fallmann (1997) llegan a la conclusión, después de hacer un análisis económico, de que durante la oxidación de compuestos modelo utilizando un sistema piloto, la reacción de Fenton fotoacelerada es la opción más eficiente y más barata. Por otra parte, una revisión realizada por la “U. S. Environmental Protection Agency” (US EPA, 1998), en su manual “Advanced Photochemical Oxidation Processes” presenta una revisión de diferentes sistemas de oxidación aplicados al tratamiento de aguas residuales a escala piloto y comercial, en la cual se hace mención del potencial de aplicación de los procesos Fenton y discute algunas de las ventajas técnicas y económicas sobre otros de los POA. No obstante, se citan muy pocos procesos disponibles comercialmente, comparativamente con otros POA, como O_3/UV , H_2O_2/UV o TiO_2/UV , que emplean reacciones tipo Fenton.

Otro ejemplo de estudio técnico-económico, que compara varios de los POA, se publica en la red por la empresa “FMC Corporation” (<http://www.fmcchemicals.com>, 2003). Esta empresa obtuvo los mejores resultados de disminución del contenido de carbono orgánico total en aguas residuales de la industria del petróleo y el menor costo de tratamiento empleando el reactivo de Fenton ($Fe(II)/H_2O_2$). Con base en lo anterior y en los resultados mostrados en los capítulos 5 y 6, es factible proponer el proceso de oxidación avanzada que emplean reacciones tipo Fenton y, en especial las fotoaceleradas con luz solar, como una opción de solución para el tratamiento de aguas altamente contaminadas con compuestos difíciles de tratar con métodos biológicos, sin perder de vista que estos procesos (POA) se deben proponer para volúmenes relativamente pequeños.

La Tabla 6.10 resume los resultados de la oxidación de los diferentes compuestos modelos empleados en este trabajo.

Tabla 6.10. Resumen de los resultados obtenidos en la oxidación de los compuestos modelo empleando reacciones tipo Fenton

Compuesto	Fuente de luz	Fe(III)/H ₂ O ₂ (×10 ⁴)	Fase	-k (min ⁻¹)	remoción ^{b)} (%)
DCF	lámpara	4.2	homogénea	0.082	96 (40)
DCF	lámpara	4.35*	heterogénea	0.042 ^{a)}	82 (40)
DCF	sol	4.2	homogénea	0.029	97 (120)
DCF	sol	4.2	heterogénea	0.032 ^{a)}	98 (120)
Xilidina	lámpara	0.65	heterogénea	0.0036 ^{b)}	75 (210)
Xilidina	sol	6.8	homogénea	0.0044	40 (210)
Xilidina	sol	11.6	heterogénea	0.0011	22 (210)
Sulfolán	sol	1.2*	homogénea	0.0073	79 (210)

a) k aparente de pseudo primer orden, b) entre paréntesis el tiempo de reacción, en min y * relación óptima predicha por el modelo ajustado

Como se puede observar en esta tabla, al emplear DCF como compuesto modelo se logró el mayor porcentaje de degradación en un tiempo menor, en comparación con el porcentaje de oxidación alcanzados durante la degradación de xilidina y sulfolán. Por otra parte, después de 120 min de reacción empleando luz solar, no se encuentra diferencia significativa para los sistemas de reacción en fase homogénea y heterogénea para la oxidación de DCF.

Por último, como ya se observó en las Tablas 5.10 y 6.8, los resultados de la Tabla 6.10 son del orden de los reportados en la literatura. Sin embargo, es importante hacer notar que la concentración de sustancia problema empleada durante este trabajo fue significativamente mayor que la más grande encontrada en la literatura.

Capítulo 7. Conclusiones

La aplicación de reacciones tipo Fenton en la eliminación de los compuestos modelo, mostró ser una opción técnicamente viable para el tratamiento de aguas contaminadas, ya que logró reducir significativamente la concentración del compuesto inicial y del contenido de carbono orgánico total.

El problema del tratamiento posterior de eliminación de hierro disuelto en las aguas tratadas, cuando se emplean procesos tipo Fenton, puede evitarse o disminuirse empleando el catalizador estudiado en este trabajo. Habrá que mencionar que no puede aplicarse para todos los tipos de aguas residuales, ya que la aplicación de este catalizador demostró ser relativamente efectiva en la oxidación de xilidina en los ensayos cuando se utilizó luz solar. La aplicación del catalizador *Cat-Zγ/Fe(III)*_{2.12%} en la eliminación de compuestos clorados puede resultar de interés pues, como se observó en los capítulos 5 y 6 de este trabajo, la eliminación de cloro en los ensayos en fase heterogénea fue mayor cuantitativamente, en comparación con los sistemas de reacción en fase homogénea.

Uno de los problemas que presenta la aplicación de reacciones tipo Fenton, para la eliminación de compuestos orgánicos disueltos en agua, es el valor de pH en el cual se llevan a cabo este tipo de procesos. Este problema no se soluciona con el empleo del catalizador preparado en este trabajo. El desarrollo de un catalizador de hierro que pueda ser empleado en soluciones con valores de pH cercanos al neutro sería de gran utilidad.

En suspensiones de catalizador *Cat-Zγ/Fe(III)*, con valores de pH de alrededor de 3 en la fase líquida y temperatura ambiente, el hierro(III) presente en el sistema alcanza rápidamente un equilibrio dinámico desorción-adsorción. La concentración de hierro(III) en la fase líquida permanece prácticamente constante después de un periodo de tiempo relativamente corto. La cantidad de hierro desorbido de la zeolita, representa

aproximadamente el 4% del total en la suspensión, en otras palabras, más del 95% del hierro presente en el sistema, se encuentra adsorbido sobre la zeolita. La concentración de hierro(III) en la fase líquida de estas suspensiones, cuando se alcanzó el equilibrio desorción-adsorción, depende de la concentración inicial de catalizador en la suspensión; sin embargo, no depende del contenido inicial de hierro(III) en el catalizador seco. El hierro(III) que pudiera perderse durante el empleo de este catalizador en el tratamiento de aguas contaminadas, puede ser repuesto por medio de la suspensión del catalizador en una solución de hierro(III), regenerando de esta manera el catalizador.

El catalizador *Cat-Zr/Fe(III)_{2.12%}* calcinado a 600°C, pensando en la posible eliminación de materia orgánica adsorbida durante su empleo, mostró un comportamiento distinto, respecto al catalizador sin calcinar, en ensayos bajo condiciones experimentales equiparables (pH, temperatura, exposición a luz, etc.). Así, bajo las mismas condiciones experimentales, la desorción de hierro(III) en suspensiones de catalizador calcinado fue mayor en comparación con la desorción en suspensiones de catalizador sin calcinar. Por otra parte, en suspensiones de catalizador calcinado, la concentración de hierro(III) no alcanzó un equilibrio dinámico desorción-adsorción, después de 210 min de agitación. La formación de óxidos de hierro, debido a la presencia de oxígeno durante la calcinación, es la causa probable de este cambio en su comportamiento.

Por medio de irradiación de suspensiones de catalizador sin calcinar, en presencia de isopropanol, los iones Fe(II) formados por reducción fotoquímica y los iones Fe(III) formados por oxidación térmica pueden alcanzar un equilibrio cuasi estacionario.

A pesar de que el catalizador *Cat-Zr/Fe(III)_{2.12%}* mostró su efectividad en la oxidación de 2,4-dimetilanilina (xilidina), el porcentaje de oxidación de este compuesto, empleando el catalizador (reacción en fase heterogénea), fue menor que cuando la reacción se realizó en fase homogénea bajo condiciones similares de concentración total de hierro en el sistema, temperatura y valor de pH, debido principalmente a la baja adsorción de la xilidina sobre el catalizador y a la dispersión de la luz en el sistema a causa de las partículas en suspensión.

El estudio simultáneo del efecto de varias variables independientes, como la concentración de catalizador o peróxido de hidrógeno, sobre una o varias variables dependientes o respuestas experimentales, empleando la técnica de *diseño experimental óptimo* (Matriz de Doehlert), mostró ser de gran utilidad en los ensayos de oxidación de los compuestos modelo.

En los ensayos de oxidación de xilidina en fase heterogénea (tanto en laboratorio como en el sistema piloto, reactor solar), no se encontraron máximos locales para la respuesta estudiada (porcentaje de oxidación del compuesto inicial), dentro de la región experimental seleccionada. Se observó en los ensayos en el laboratorio que el porcentaje de oxidación (después de 210 min de irradiación) depende casi linealmente de la concentración inicial de catalizador y peróxido de hidrógeno. Una tendencia muy similar en la respuesta se observó en los resultados empleando el reactor solar. Durante estos ensayos, se observó que la concentración de catalizador tiene una mayor influencia sobre la velocidad de oxidación de xilidina, si se compara con el efecto de la concentración de H_2O_2 , debido a que el peróxido de hidrógeno se encuentra en exceso en relación con la concentración de iones de hierro en solución. Por otra parte, cabe destacar que, si bien, la velocidad de oxidación de xilidina en el reactor de laboratorio fue, en promedio, de 4 a 6 veces mayor, comparada con la velocidad de oxidación en el reactor solar, la potencia radiante incidente (determinada por medio de actinometría química) en el sistema de laboratorio fue mayor que la potencia radiante incidente en el reactor solar (W/L de solución irradiada).

Se puede alcanzar la oxidación completa de 2,4-diclorofenol (2,4-DCF), en fase homogénea, en soluciones con una concentración inicial de 500 ppmC (600 mL), en el reactor de laboratorio, en aproximadamente 50 min de irradiación, bajo las condiciones experimentales seleccionadas: temperatura ambiente, concentración inicial de hierro(III) menor a 0.20 mM y concentración inicial de peróxido de hidrógeno menor a 0.80 M. El efecto de la concentración inicial de hierro(III) sobre las respuestas estudiadas (porcentaje de oxidación de 2,4-DCF, disminución del contenido de carbono orgánico total y formación de iones cloruro) fue mayor que el efecto mostrado por la concentración de peróxido de hidrógeno. Aunque no se encontraron máximos locales para estas respuestas dentro de la

región experimental seleccionada, el comportamiento mostrado por las respuestas fue en aumento al incrementar las concentraciones iniciales de hierro(III) y peróxido de hidrógeno. Se observó que la disminución del contenido de carbono orgánico total y la formación de iones cloruro se dieron concomitantemente a la disminución de la concentración de 2,4-DCF. Los modelos ajustados (de tipo polinomial cuadrático) son capaces de describir, dentro del error experimental, el comportamiento de las respuestas seleccionadas, en la región experimental en estudio.

En los ensayos de oxidación de 2,4-DCF, realizados en fase heterogénea utilizando el catalizador *Cat-Zr/Fe(III)*_{2.12%}, la desaparición completa del compuesto inicial ($C_0 = 500$ ppmC, 600 mL) puede alcanzarse en aproximadamente 70 min de irradiación, empleando la lámpara de arco de mercurio de media presión. La disminución de la concentración de 2,4-DCF observada durante estos ensayos no se ajusta ni a una cinética de orden pseudo-cero ni a una de pseudo-primer orden; al inicio de los ensayos, se observa un periodo de inducción en la velocidad de oxidación del compuesto debido a que la concentración inicial de hierro en solución es muy pequeña y que el incremento de ésta depende del equilibrio adsorción-desorción y el equilibrio cuasi estacionario reducción-oxidación Fe(II)/Fe(III). En contraste con los resultados obtenidos en fase homogénea, durante los ensayos de oxidación de 2,4-DCF en fase heterogénea, se encontraron máximos para dos de las respuestas estudiadas: porcentaje de oxidación de 2,4-DCF y disminución del contenido del carbono orgánico total.

La formación de iones cloruro fue más eficiente cuando la reacción de oxidación de 2,4-DCF y CF se realizó en fase heterogénea (empleo el catalizador *Cat-Zr/Fe(III)*_{2.12%}), comparativamente a la formación de iones cloruro durante la oxidación en fase homogénea de los mismos compuestos (2,4-DCF y CF). Es decir, la diferencia entre la concentración de iones cloruro generada y la estimada estequiométricamente durante la oxidación en fase heterogénea fue del orden del error experimental, mientras que la diferencia durante la oxidación en fase homogénea fue mayor que el error experimental. En otras palabras, el error fue significativo y estos deben ser nuevamente evaluados para minimizar el error experimental.

La oxidación de 2,4-DCF, empleando luz solar como fuente de luz, se llevó a cabo más lentamente en comparación con los ensayos realizados en el laboratorio, bajo condiciones experimentales similares de temperatura, concentración inicial de hierro(III), catalizador y peróxido de hidrógeno. El comportamiento de las variables, estudiadas como respuesta, en los ensayos en el reactor solar, es muy similar al observado en los ensayos realizados en el laboratorio. Durante estos ensayos (en el reactor solar), se logró la oxidación completa de 2,4-DCF en aproximadamente 120 min, tanto en fase homogénea, como en fase heterogénea.

En los ensayos de oxidación de sulfolán en fase homogénea empleando la reacción fotoacelerada de Fenton solar se encontró un máximo en la disminución de la concentración inicial de este compuesto. Este máximo se localiza muy cerca de la frontera entre la región experimental seleccionada y la zona de extrapolación. El modelo ajustado describe satisfactoriamente el comportamiento de la respuesta estudiada dentro de la región experimental seleccionada y dentro del error experimental observado durante los ensayos.

Con base en los resultados obtenidos, puede recomendarse la preparación de catalizador de hierro(III) soportado sobre algún tipo de zeolita sintética o de algunas zeolitas naturales. Además, se recomienda probar reactores con diferentes geometrías o empacar el catalizador de tal forma que éste no se pierda al ser arrastrado por el agua tratada.

Capítulo 8 Bibliografía

- Alfano, O. M.; Bahnemann, D.; Cassano, A. E.; Dillert, R. y Goslich R.. 2000. Photocatalysis in water environment using artificial and solar light. *Catal. Today*, **58**, 199-230.
- Alonso, A. C. y Rodríguez, V. L. 1985. *Alternativas energéticas*; Fondo de Cultura Económica, México.
- Andreozzi, R.; Caprio, V.; Insola, A. y Martota R. 1999. Advanced oxidation processes (AOP) for water purification and recovery. *Catal. Today*, **53**, 51-59.
- Atkinson, A.C. 1992. *Optimum experimental designs*; Clarendon. Oxford, Reino Unido.
- Augusti, R.; Dias; A.O.; Rocha, L.L. y Lago, R.M. 1998. Kinetics and mechanism of benzene derivative degradation with Fenton's Reagent in Aqueous Medium Studied by MIMS. *J. Phys. Chem.*, **102**, 10723-10727.
- Bahnemann, D. 1999. Photocatalytic detoxification of polluted waters, en *The Handbook of Environmental Chemistry*, vol. 2, parte L: Reactions and Processes. Editor Boule, P. Spring-Verlag, Berlin-Heidelberg, RFA.
- Bandara, J.; Mielczarski, J.A.; Lopez, A. y Kiwi A. 2001 2. Sensitized degradation of chlorophenols on iron oxides induced by visible light: Comparison with titanium oxide. *Appl. Catal. B: Environ.*, **34**, 321-333.
- Barb, W. G.; Baxendale, J. H.; George, P. y Hargrave, K. R. 1951a. Reactions of ferrous and ferric ions with hydrogen peroxide I. *Trans. Faraday Soc.*, **47**, 462-500.
- Barb, W. G.; Baxendale, J. H.; George, P. y Hargrave, K. R. 1951b. Reactions of ferrous and ferric ions with hydrogen peroxide II. *Trans. Faraday Soc.*, **47**, 591-616.
- Barbeni, M.; Minero, C.; Pelizzetti, E.; Borgarello, E. y Serpone, N. 1987. Chemical degradation of chlorophenols with Fenton's reagent. *Chemosphere*, **16**, 2225-2237.
- Barreiro, R. y Pratt, J. R. 1992. Toxic effects of chemicals on microorganisms. *Wat. Environ. Res.*, **64**, 632-643.
- Bauer, R. y Fallmann, H. 1997. The photo-Fenton oxidation- a cheap and efficient wastewater treatment method. *Res. Chem. Intermed.*, **23**, 341-354.

- Becker, M. y Funken, H., editores. 1989a. *Solarchemische Technik*. Vol. 1: *Grundlage der Solarchemie*. Springer Verlag, Heidelberg, RFA.
- Becker, M. y Funken, H., editores. 1989b. *Solarchemische Technik*. Vol. 2: *Solare Detoxifizierung von Problemabfällen*; Springer Verlag, Heidelberg, RFA.
- Becker, M.; Gupta, B.; Meinecke y Bohn, M., editores. 1995. *Solar Energy Concentrating Systems*. C.F. Müller, Heidelberg, Alemania, RFA.
- Benítez, J.F.; Beltrán-Heredía, J.; Acero J.L. y Rubio F.J. 1999. Contribution of free radicals to chlorophenols decomposition by several advanced oxidation processes. *Chemosphere*, **41**, 1271-1277.
- Bosch, P. y Schifter I. 1997. *La zeolita: Una piedra que hierve*, 2ª ed. Fondo de Cultura Económica, México.
- Bossmann, S.; Olivéros, E.; Göb, S.; Siegwart, S.; Dahlen, E.; Payanwan, L. Jr.; Straub, M.; Wörner, M. y Braun, A. 1998. New evidence against hydroxyl radical as reactive intermediates in the thermal and photochemical enhanced Fenton reactions. *J. Phys. Chem. A*, **102**, 5542-5550.
- 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. American Chemical Society. Washington D. C., EEUUA.
- Boukhalfa, H. y Crumbliss, A. L. 2001. Kinetics and mechanism of a catalytic chloride ion effect on the dissociation of model siderophore hydroxamate-iron(III) complexes. *Inorg. Chem.*, **40**, 4183-4190.
- 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.
- Brandt, R.J.; Alfano, O.M. y Cassano A. E. 1996. Modeling of radiation absorption in a solar plant. *Solar Energy Material and Solar Cell*, **44**, 199-217.
- Braun, A. M.; Maurette, M. T. y Oliveros, E. 1991. *Photochemical Technology*; Wiley & Sons. Nueva York, EEUUA.
- Braun, A. M. y Oliveros, E. 1997. How to evaluate photochemical methods for water treatment. *Wat. Sci. Technol.*, **35**, 17-23.
- Breck, D. W. 1974. *Zeolite Molecular Sieves: Structure, Chemistry, and Use*; Wiley & Sons, Nueva York, EEUUA.
- Buikema, A. L., Jr.; McGinniss, M. J. y Cairns, J., Jr. 1979. Phenolics in aquatic ecosystems: A selected review of recent literature. *Marine Environ. Res.*, **2**, 87-181.

- Cahill, A. E. y Taube, H. 1952. The use of heavy oxygen in the study of reactions of hydrogen peroxide. *J. Am. Chem. Soc.*, **74**, 2312-2316.
- 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.
- Cermenati L.; Pichat P.; Guillard C. y Albini A. 1997. Probing the TiO₂ photocatalytic mechanisms in water purification by use of quinoline, photo-Fenton generates OH[•] radicals and superoxide dismutase. *J. Phys. Chem.* **101**, 2650-2657.
- Chen, J.; Ollis, D.F.; Rulkens, W.H. y Bruning, H. 1999. Kinetic processes of photocatalytic mineralization of alcohols on metallized titanium dioxide. *Wat. Res.*, **33**, 1173-1180.
- Chiron, S.; Fernández-Alba, A.; Rodríguez, A., y Gracia-Calvo, E. 2000. Review paper. Pesticide chemical oxidation: State-of-the-art, *Wat. Res.*, **34**, 366-377.
- Cotton, F. A. y Wilkinson, G., 1985. Anorganische Chemie. Eine zusammenfassende Darstellung für Fortgeschrittene; VCH, Weinheim, RFA.
- Cronstedt, A. F. 1756. *Ron och beskrifning om en obekant bärg, som kallas zeolites*; Kongl. Vetenskaps. Acad. Handl. Stockholm, **17**, 122-123.
- Doehlert, D. H. 1970. Uniform Shell Design. *J. Roy. Statist. Soc. Ser. C*, **19**, 231-239.
- Dorfner, K. 1991. *Ion exchangers: Properties and applications*; Walter de Gruyter, Berlin-Nueva York.
- Duménil, G.; Mattei, G.; Sergent, M.; Bertrand, J. C.; Laget, M. y Phan Tan Luu, R. 1988. 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.
- Fajerwerg, 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.
- Farhatziz, A. y Ross, A. B. 1977. Selective specific rates of reaction of transients in water and aqueous solution. Part III. Hydroxyl radical and perhydroxyl radical and their radical ions. Natl. Stand. Ref. Data Ser. (USA Natl. Bur. Stand.), 1997, 59. Washington D.C. EEUUA.
- Faust, B. C. 1994. A Review of the photochemical redox reactions of iron(III) species in atmospheric, oceanic, and surface waters: Influences on geochemical cycles and oxidant formation. en *Aquatic and surface photochemistry*. Editores Helz, G. R, Zepp R. G., Crosby D. G. Lewis Publishers, Boca Raton, Ann Arbor, London, Tokyo.
- Faust, B. C. y Hoigné, J. 1990. photolysis of aqueous iron(III) complexes as source of OH radicals in clouds, fog and rain. *Atm. Environ.*, **24**, 79-89.

- Faust, B. C. y Zepp, R. G. 1993. Photochemistry of aqueous iron(III)-polycarboxylate complexes: roles in the chemistry of atmospheric and surface waters. *Environ. Sci. Technol.*, **27**, 2517-2522.
- Fedorak, P. M. y Hrudey, S. E. 1984. The effects of phenol and some alkyl phenolics on batch anaerobic methanogenesis. *Wat. Res.*, **18**, 361-374.
- Fallmann, H.; Krutzler, T.; Bauer, R.; Malato, S. y Blanco, J. 1999. Applicability of the photo-Fenton method for treating water containing pesticides. *Catal. Today*, **54**, 306-319.
- Fenton, H. J. H. 1894. Oxidation of tartaric acid in presence of iron. *J. Chem Soc.*, **65**, 899-901.
- Fenton, H. J. H. y Jackson, H. 1899. The oxidation of polyhydric alcohols in presence of iron. *J. Chem. Soc. Trans.*, **75**, 1-11.
- FMC Corporation. 2003. *TOC reduction in petroleum process water with hydrogen peroxide*. <http://www.fmcchemicals.com>.
- Gallard, H.; De Laat, J. y Legube B. 1999. Spectrophotometric study of the formation of iron(III)-hydroperoxy complexes in homogeneous aqueous solutions. *Wat. Res.*, **33**, 2929-2936.
- Giménez, J.; Curcó, D. y Queral, M.A. 1999. Photocatalytic treatment of phenol and 2,4-dichlorophenol in a solar plant in the way to scaling-up. *Catal. Today*, **54**, 229-243.
- Göb, S., 2001. *Optimierung und Modellierung der photochemisch beschleunigten Fenton-Reaktion*. Disertación doctoral, Universidad Técnica de Karlsruhe, RFA.
- Göb S.; Oliveros, E; Bossmann S.H; Braun, A.M.; Guardani, R. y Nascimento C.A.O. 1999. Modeling the kinetics of a photochemical water treatment process by means of artificial neural networks. *Chem. Eng. Proc.* **38**, 373-382.
- Greene, E.A.; Gieg, L.M.; Coy D.L. y Fedorak, P. M. 1998. Sulfolane biodegradation potential at sour natural gas plant sites. *Wat. Res.*, **18**, 158-173.
- Greene, E. A.; Beatty P. H. y Fedorak, P. M. 2000. Sulfolane degradation by mixed cultures and a bacterial isolate identified as a *Variovorax* sp. *Arch. Microbiol.*, **174**, 111-119.
- Gutmann, V. y Hengge, E. 1982. *Anorganische Chemie*; Chemie Verlag, Weinheim, RFA.
- Haber, F. y Weiss, J. J. 1934. The catalytic decomposition of hydrogen peroxide by iron salts. *Proc. R. Soc. London, Ser. A*, **147**, 332-345.
- Hoigné, J. y Bader, H. 1983. Rate constants of reaction of ozone with organic and inorganic compounds in water. Part II. Dissociating organic compounds. *Wat. Res.*, **17**, 185-186.
- 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**, 1238-1246.

- Jardim, F.; Moraes, S. y Takiyama, K. 1997. Photocatalytic degradation of aromatic chlorinated compounds using TiO₂: Toxicity of intermediates. *Wat. Res.* **31**, 178-1732.
- Kadiiska, M. B.; Maples, K. R. y Mason, R. P. 1989. A Comparison of cobalt(II) and iron(II) hydroxyl and superoxide free radical formation. *Archives of Biochemistry and Biophysics*, **275**, 1, 98-111.
- Khuri, A. I. y Cornell J. A. 1987. *Response Surfaces, Designs and Analysis*; Ed. ASQC Quality Press; Nueva York, EEUUA.
- Kim, S. M. y Vogelpohl, A. 1998. Degradation of organic pollutants by Photo-Fenton-Process. *Coord. Chem. Reviews*, **160**, 161-189.
- Kintz, P.; Tracqui, A. y Mangin, P. 1992. Accidental death caused by the absorption of 2,4-dichlorophenol through the skin. *Arch. Toxicol.*, **66**, 298-299.
- Kiwi, J.; Lopez, A. y Nadtochenko, V. 2000. Mechanism and kinetics of the OH-radical intervention during Fenton oxidation in the presence of a significant amount of radical scavenger (Cl⁻). *Environ. Sci. Technol.*, **34**, 2162-2168.
- Kremer, M. L. y Stein G. 1959. Catalytic decomposition of hydrogen by ferric perchlorate. *Trans. Faraday Soc.*, **55**, 959-973.
- Kroschwitz, J. I. Editor. 1993. *Encyclopedia of chemical technology*, John Wiley & Sons. Nueva York, EEUUA.
- 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.
- Krutzler, T., Fallmann, H.; Maletzky, P.; Bauer, R.; Malato, S. y Blanco, J. 1999. Solar driven degradation of 4-chlorophenol. *Catal. Today*, **54**, 321-327.
- Ku, Y. y Hsieh, C. 1992. Photocatalytic decomposition of 2,4-dichlorophenol in aqueous TiO₂ suspensions. *Wat. Res.*, **26**, 1451-1456.
- Kühl, G. H. 1999. *Modification of zeolites en Catalysis and zeolites: Fundamentals and applications*. Editor Weitkamp, J. Springer Verlag Berlin, Heidelberg, Nueva York.
- Kuo, C.; Lo, S. y Chan. M. 1998. Oxidation of aqueous chlorophenols with photo-Fenton process. *J. Environ. Sci. Health.*, **33**, 6, 723-747.
- Kuo, W.S. 1999. Synergistic effects of combination of photolysis and ozonation on destruction of chlorophenols in water. *Chemosphere*, **39**, 1853-1860.
- Legrini, O.; Oliveros, E. y Braun, A. M. 1993. Photochemical Processes for Water Treatment. *Chem. Rev.*, **93**, 671-698.

- Lei, L.; Hu, X.; Yue, P. L.; Bossmann, S. H.; Göb, S. y Braun, A. M. 1998. Oxidative degradation of polyvinyl alcohol by the photochemically enhanced Fenton reaction. *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, **116**, 159-166.
- Le Tahn, H.; Bossmann, S.; Shahin N. y Braun M. A. 2000. Wissenschaftliche Abschlussberichte, 35. Internationales Seminar der Universität Karlsruhe, RFA.
- Li, X.; Cubbage, J. W.; Tetzlaff, T. A.; y Jenks, W. S. 1999a. Photocatalytic Degradation of 4-Chlorophenol. 1. The hydroquinone pathway. *J. Org. Chem.*, **64**, 8509-8524.
- Li, X.; Cubbage, J. W.; Tetzlaff, T. A.; y Jenks, W. S. 1999b. Photocatalytic degradation of 4-chlorophenol. 2. The 4-chlorocatechol pathway. *J. Org. Chem.*, **64**, 8525-8536.
- Lijequist, G. H., 1974. *Allgemeine Meteorologie*. Friedr. Vieweg und Sohn, Braunschweig, RFA.
- Lu, M. 2000. Oxidation of chlorophenols with hydrogen peroxide in the presence of goethite. *Chemosphere*, **40**, 125-130.
- Luzzato, E.; Cohen, H.; Stockheim, C.; Wieghardt, K. y Meyerstein, D. 1995. Reactions of low valent transition metal complexes with hydrogen peroxide. Are they "Fenton-like" or not? The case of Fe(II)L₂L=EDTA; HEDTA and TCMA. *Free Rad. Res.*, **23**, 453-463.
- Malato, S.; Blanco, J.; Richter, C.; Curcó, D. y Giménez J. 1997. Low-concentrated CPC collectors for photocatalytic water detoxification: Comparison with a medium concentrating solar collector. *Wat. Sci. Technol.*, **35**, 157-164.
- Malato, S.; Blanco, J.; Vidal, A. y Richter, C. 2002. Photocatalysis with solar energy at a pilot-plant scale: an overview. *Appl. Catal. B: Environ.*, **37**, 1-15.
- Marco, A.; Esplugas, S. y Saum, G. 1997. How and why combine chemical and biological processes for wastewater treatment. *Wat. Sci. Technol.*, **35**, 321-327.
- Mathieu, D.; Nony, N. y Phan-Tan-Luu, R. 1999. *Nemrod-W software* (versión 9901), L. R. A. I. Université d'Aix-Marseille, Francia.
- Matyanov, I.N. y Savinov, E.N. 1997. Mineralization of organic compounds in photochemical and photocatalytic systems Comparative analysis for the example of Metilviologen. *Cat. Today*.
- Minero, C.; Pelizzetti, E.; Pichat, P.; Sega, M. y Vicenti, M. 1995. The photocatalytic degradation of dichlorophenols in TiO₂. *Environ. Sci. Technol.*, **29**, 2226-2234.
- Mishra, V.S.; Mahajani, V. V. y Joshi, J. B. 1995. Wet air oxidation. *Ind. Ing. Chem. Res.*, **34**, 2-48.
- Morales, M.D. 1995. *Estudio de los efectos electrónicos de diversas trifenilfosfinas para-sustituídas sobre el sistema catalítico [(COD)RhCl(PR₃)]*. Informe de trabajo FQ-UNAM. México.

- Munter, R. 2001. Advanced oxidation processes – current status and prospects. *Proc. Estonian Acad. Sci. Chem.*, **50** (2), 59–80.
- Muszkat, L. 1998. *Photochemical Processes, en Pesticide Remediation in Soils and Water*. Editores Kearne, P.C. y Roberts, T, John Wiley & Sons, Nueva York, EEUUA.
- Nadtochenko, V. A. y Kiwi, J. 1998a. Photolysis of FeOH^{2+} and FeCl^{2+} in aqueous solution. photodissociation kinetics and quantum yields. *Inorg. Chem.*, **37**, 5233 – 5238.
- Nadtochenko, V. A. y Kiwi, J. 1998b. Photoinduced mineralization of xyldine by the Fenton reagent. 2. Implications of the precursors formed in the dark. *Environ. Sci. Technol.*, **32**, 3282-3285.
- Nedoloujko A. y Kiwi, J., 1997, Parameters affecting the homogeneous and heterogeneous degradation of quinoline solutions in light-activated processes. *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, **110**, 149-157.
- Nicole, I.; De Laat, J.; Dore, M.; Duguet J. P. y Bonnel, C. 1990. Use of U.V. radiation in water treatment: Measurement of photonic flux by hydrogen peroxide actinometry. *Wat. Res.*, **24**, 157-168.
- 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.
- Oliveros, E.; Legrini, O; Hohl, M.; Müller, T. y Braun M. A. 1997a. Large scale development of a light-enhanced Fenton reaction by optimal experimental design. *Wat. Sci. Technol.*, **35**, 4, 223–230.
- Oliveros, E.; Legrini, O; Hohl, M.; Müller, T. y Braun M. A. 1997b. Industrial waste water treatment: large scale development of a light-enhanced Fenton reaction. *Chem. Eng. Proc.*, **36**, 397-405.
- Ollis, D. H. y Al-Ekabi, H. 1993. *Photocatalytic Purification and Treatment of Water and Air*; Elsevier, Amsterdam, Holanda.
- Ormada, M.P.; Ovelleiroa, J.L. y Kiwi, J. 2001. Photocatalytic degradation of concentrated solutions of 2,4-dichlorophenol using low energy light Identification of intermediates. *Appl. Catal. B: Environ.*, **32**, 157–166.
- Pandiyani T.; Martínez O.; Orozco-Martínez, J.; Burillo-Amezcuca, G. y Martínez-Carrillo M.A. 2001. Comparison of methods for the photochemical degradation of chlorophenols. *J. Photochem. Photobiol.*, **146**, 149-155.
- Pelizzetti, E. y Minero, C. 1999. Role of oxidative and reductive pathways in the photocatalytic degradation of organic compounds. *Colloid. Surf. A.*, **151**, 321-327.

- 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.
- Pignatello, J. J.; Lui, D. y Huston, P. 1999. Evidence of additional oxidant in the photoassisted Fenton reaction. *Environ. Sci. Technol.*, **33**, 1832-1839.
- 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.
- Puma, L. y Yue, P. L. 1999. Photocatalytic oxidation of chlorophenols in single component and multicomponent systems. *Ind. Eng. Chem. Res.* **38**, 3238-3245.
- Pupo, N.R.F.; Trovó, A.G. y Modé, D. F. 2002. Solar photodegradation of dichloroacetic acid and 2,4-dichlorophenol using an enhanced photo-Fenton process. *Chemosphere*, **48**, 385-391.
- Reemtsma, T y Jekel, M. 1997. Dissolved organics in tannery wastewaters and their alteration by a combined anaerobic and aerobic treatment. *Wat. Res.*, **31**, 1035-1046.
- Ruppert, G.; Bauer, R. y Heisler, G. 1994. UV-O₃, UV-H₂O₂, UV-TiO₂ and the Photo-Fenton Reaction – Comparison of Advanced Oxidation Processes for Water Treatment. *Chemosphere*, **28**, 8, 1447-1454.
- Rush, J. D. y Bielski, B.H.J. 1986. Pulse radiolysis studies of alkaline iron(III) and iron(VI) solutions. Observation of transient iron complexes with intermediate oxidation states. *J. Am. Chem. Soc.*, **3**, 523-525.
- Sabhi, S. y Kiwi, J. 2001. Degradation of 2,4-dichlorophenol by immobilized iron catalysts. *Wat. Res.*, **35**, 1994-2002.
- Safarzadeh-Amiri, A.; Bolton, J. R. y Cater, S. R. 1996. The use of iron in advanced oxidation processes. *J. Adv. Oxid. Technol.*, **1** (1), 18-26.
- Sawyer, D. T; Sobkowiak, S. y Matsushita, T. 1996. Metal [ML_x; M = Fe, Cu, Co, Mn]/Hydroperoxide-induced activation of dioxygen for oxygenation of hydrocarbons: Oxygenated Fenton chemistry. *Acc. Chem. Res.*, **29**, 409-416.
- Scheffler, E. 1997. *Einführung in die Praxis der statistische Versuchsplanung*; Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie. Leipzig, RFA.
- Schindelin, A. J. 1998. Photochemischer Abbau anthropogener organischer Substanzen im Wasser mittels simulierter und natürlicher solarer Strahlung. Disertación Doctoral, Universidad de Karlsruhe, RFA.

- Shahin, N. 2002. Heterogene solare Photokatalyse zum oxidativen Abbau von Modellschadstoffen in wässrigen Systeme. Disertación doctoral, Universidad Técnica Karlsruhe, RFA.
- Shiga, T. 1965. An electron paramagnetic resonance study of alcohol oxidation by Fenton's reagent. *J. Phys. Chem.*, **69**, 3805-3814.
- Sima, J. y Makánová, J. 1997. Photochemistry of iron(III) complexes. *Coord. Chem. Rev.*, **160**, 161-189.
- Somich C.J.; Muldoon M.T. y Kearney P.C. 1990. On-site treatment of pesticide waste and rinsate using ozone and biologically active soil. *Environ. Sci. Technol.*, **24**, 745-749.
- Sontheimer, H. 1985. *Adsorptionsverfahren zur Wasserreinigung*; DVGW-Forschungsstelle am Engler-Bunte-Institut der Universität Karlsruhe. Karlsruhe, RFA.
- Spacek, W.; Bauer, R. y Heisler, N. 1995. Heterogeneous and heterogeneous wastewater treatment. Comparison between photodegradation with TiO₂ and the photo-Fenton reaction. *Chemosphere*, **30**, 477-484.
- Spiegel, M. R. 1990. *Estadística*; Serie Schaum. Mc Graw Hill-Interamericana, México.
- Stahlen, J. y Hoigné, J. 1982. Decomposition of ozone in water: Rate of initiation by hydroxide ions and hydrogen peroxide. *Environ. Sci. Technol.*, **16**, 676-681.
- Stahlen, J. y Hoigné, J. 1985. Decomposition of ozone in water in the presence of organic solutes acting as promoters and inhibitors of radical chain reactions. *Environ. Sci. Technol.*, **19**, 1206-1213.
- Stutten, H. C. 1989. Formate oxidation induced by a copper peroxy complex produced in Fenton like reactions. *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 85*, **4**, 883-893.
- Tachiev, G.; Roth, J. A. y Bowers A. R. 2000. Kinetics of hydrogen peroxide decomposition with complexed and free iron catalysts. *Int. J. Chem. Kinetics*, **32**, 24-35.
- Tang, W.Z. y Huang, C.P. 1996. Effect of chlorine content of chlorinated phenols in their oxidation kinetics by Fenton reagent. *Chemosphere*, **33**, 1621-1635.
- Teutsch, G. y Grathwohl, P. 1997. *Literaturstudie zum natürlichen Rückhalt/Abbau von Schadstoffen im Grundwasser*. Informe Técnico LAG 11/97 (Technische Bericht). Universität Tübingen. Geologisches Institut. Lehrstuhl für Angewandte Geologie. Tübingen, RFA.
- Tonda, J. 1993. *El oro solar y otras fuentes de energía*; Fondo de Cultura Económica. México.
- US EPA 1998. *Handbook on Advanced Photochemical Oxidation Processes*. Office of Research and Development, Washington, DC, EEUUA.

- Vidal, J. M. 1989. *Energía Solar en Gran Enciclopèdia Catalana*. Vol.18, Fundació Enciclopèdia Catalana, Barcelona, España.
- Walling, C. 1975. Fenton's Reagent revisited. *Acc. Chem. Res.*, **8**, 125-131.
- Walling, C. y Kato, S. 1971. The oxidation of alcohols by Fenton's reagent: the effect of copper ion. *J. Am. Chem. Soc.*, **93**, 4275-4281.
- Walling, C. y Goosen, A. 1973. Mechanism of the ferric ion catalysed decomposition of hydrogen peroxide. *J. Am. Chem. Soc.*, **95**, 2987-2991.
- Watts, R. J., Jones, A. P.; Chen P. H. y Kenny, A. 1997. Mineral-catalyzed Fenton-like oxidation of chlorobenzenes. *Wat. Environ. Res.*, **69** (3), 269-275.
- Wenham, S.R.; Green, M.A. y Watt, M.E. 1994. *Applied Photovoltaics*, Appendix B, Bridge Printery, Sydney, Australia.
- Wink, D. A.; Nims, R. W.; Saavedra, J. E.; Utermahlen, W. E. y Ford, P. C. 1994. The Fenton oxidation mechanism: Reactivities of biologically relevant substrates with two oxidizing intermediates differ from those predicted for the hydroxyl radical. *Proc. Natl. Acad. Sci.*, **91**, 6604-6608.
- Wolfrum, E. J.; Ollis, D. F.; Lim, P. K. y Fox, M. A. 1994. The UV-H₂O₂ Process: Quantitative EPR determination of radical concentrations. *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, **78**, 259-265.
- Worch, E., 1997. *Wasser und Wasserinhaltsstoffe: Eine Einführung in die Hydrochemie*; B. G. Teubner Verlagsgesellschaft, Stuttgart, Leipzig, RFA.
- World Health Organization. 1989. *Chlorophenols other than pentachlorophenol*. World Health Organization. Ginebra, Suiza.
- Yee, D. C. y Wood, T. K. 1997. 2,4-Dichlorophenol degradation using *Streptomyces viridosporus* T7A lignin peroxidase. *Biotechnol. Prog.*, **13**, 53-59.

Apéndice I. Glosario de términos

A	Área irradiada (por el haz de luz)
Ac	Actinómetro químico
$A_{Ac,\lambda}$	Absorbancia del actinómetro a la misma longitud de onda
B	Matriz o vector de coeficientes a calcular: b_0, b_1, \dots, b_{12} (vector columna)
b_0, \dots, b_{12}	Coefficientes del modelo
c	Velocidad de la luz, $3 \times 10^8 \text{ ms}^{-1}$
C	Concentración [mol L^{-1}]
C_0	Concentración del sustrato al inicio del ensayo [mol L^{-1}]
<i>Cat-Zγ/Fe(III)</i>	
2-CF	2-clorofenol
3-CF	3-clorofenol
4-CF	4-clorofenol
C_{Ac}	Concentración del actinómetro [mol L^{-1}]
c^{ij}	Valores de la diagonal de la matriz de dispersión
CFs	Clorofenoles
COT, COT ₀	Carbono orgánico total, carbono orgánico total inicial
$cov(b_i, b_j)$	Covarianza de los coeficientes b_i y b_j
DQO	Demanda química de oxígeno
$dn_{Ac,\lambda}/dt$	Rapidez del transformación del actinómetro en $\text{mol L}^{-1} \text{ s}^{-1}$
e^-	Electrón
E°	Potencial estándar de oxidación
$E_{f,\lambda}$	Energía de un fotón con una longitud de onda determinada
f	Función
h	Constante de Planck, $6.62 \times 10^{-34} \text{ Js}$
h^+	Hueco
HCCI	Hidrocarburos clorados
k	Número de variables consideradas

k	Constante de velocidad de reacción normalmente entre 10^6 y $10^9 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ (Farhataziz y Ross, 1977; Hoigné y Bader, 1983).
k_{aparente}	Constante de velocidad de desaparición de quinolina ($3.00 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$ y $3.15 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$)
k_{oxid}	Constante de velocidad de oxidación
L	Ligando en los complejos de hierro (II y III)
l	Camino óptico de la luz [cm]
m	Ensayos, donde m deberá ser mayor o igual al número de coeficientes del modelo p
M	Catión calquiera
MA	Masa de aire, $MA = 1/\text{sen } \gamma_s$
mgC	Miligramos de carbono
N_{Av}	Número de Avogadro, $6.023 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$
$n_{Ac,\lambda}$	Número de moléculas de actinómetro químico transformadas a una longitud de onda dada
$O_2 \text{ singulete}$	Molécula de oxígeno, O_2 , en un estado excitado singulete. El estado fundamental del O_2 es un triplete $^3\Sigma_g^-$. Los dos estados singuletes metaestables derivados de la configuración del estado fundamental son $^1\Delta_g$ y $^1\Sigma_g^+$.
p	Modelo cuadrático completo
$P_{0,\lambda}$	Flujo fotónico incidente a una longitud de onda determinada en el sistema en [$\text{einstein L}^{-1} \text{ s}^{-1}$]
$P_{A,\lambda}$	Flujo fotónico incidente a una longitud de onda determinada sobre un área A en [$\text{einstein L}^{-1} \text{ s}^{-1}$]
$P_{abs,\lambda}$	Flujo fotónico absorbido por el actinómetro a la misma longitud de onda [$\text{einstein L}^{-1} \text{ s}^{-1}$]
PAO o TAO	Procesos o tecnologías avanzados de oxidación (Advanced Oxidation Processes, AOP, o Advanced Oxidation Technologies, AOT, por sus nombres en inglés)
ppm	Partes por millón [mg/L]
ppmC	Partes por millón de carbono [mgC/L]
Q	Ensayo
R	Razón de átomos de silicio/aluminio en las zeolitas faujasitas

RP_{λ}	Potencia de radiación de la fuente de radiación (lámpara)
RP_{inc}	Potencia radiante incidente
S_{λ}	Espectro de emisión de la fuente de luz (distribución de la potencia de radiación de la fuente luminosa en función de λ)
s^2	Estimación de la desviación estándar
S_{λ}	Distribución de la potencia de radiación en función de la longitud de onda
$S_{s,\lambda}$	Radiación solar
$S_{s,\lambda}$	Distribución de la potencia de radiación solar suele estar expresada por unidad de área (irradiancia solar en $W\ m^{-2}$)
$S_{s,total}$	Potencia radiante incidente total en el sistema
$S^{ef}_{s,total}$	Potencia radiante total incidente en [W]
$S^{ef}_{s,\lambda}$	Irradiancia solar en función de λ [$W\ m^{-2}$]
t	tiempo
T	Temperatura
T_{λ}	Transmitancia en función de la longitud de onda de la pared
u_i	Variable independiente en su forma natural
U_i, u_i	Variables independientes expresadas en sus forma natural
UV/Vis	Luz Ultravioleta-Visible
V	Volumen de la solución irradiada en [L]
$var(B)$	Varianza del vector B
X	Matriz del modelo con p columnas y m renglones (por ejemplo, Tabla 2.4)
X_i, x_i	Variables reducidas y centradas (normalizadas)
X^T	Matriz transpuesta del sistema
$(X^T \cdot X)^{-1}$	Matriz de dispersión del sistema
Y	Matriz o vector de respuestas (vector columna con la respuesta medida para cada uno de los m ensayos)
y	variable dependiente, $y = f(x_i)$
Y_i, y_i	Respuesta medida experimentalmente
y_0	Promedio de los n valores de la respuesta en el punto central

γ_Q	Respuesta en el punto experimental Q calculada con el modelo
Zeolita Fe-ZSM-5	Zeolita sintética comercializada en Europa

Símbolos griegos

γ_s	Ángulo que forman los rayos solares y la superficie terrestre
$\epsilon_{AC,\lambda}$	Coefficiente de absorción molar en $[L \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}]$
λ	Longitud de onda
ν	Frecuencia de onda
σ	Desviación estandar
σ^2	Varianza del error experimental; es decir de los coeficientes b
Φ	Rendimiento cuántico

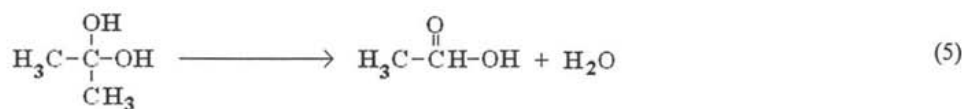
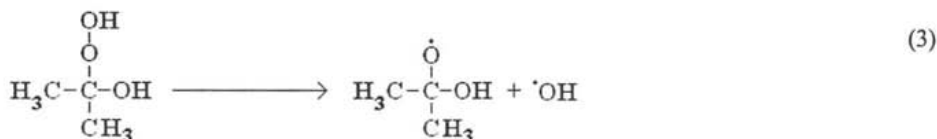
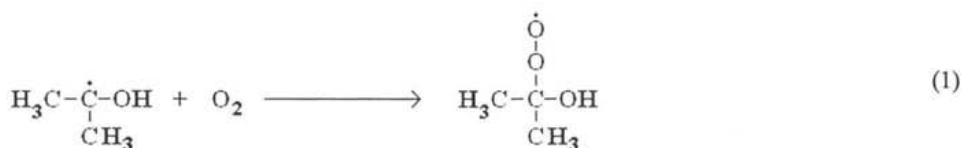
Subíndices

0	Inicial, al tiempo cero
abs	Absorbido
ac	Acuoso
Ac	Referente al actinómetro
ad	Adsorbido
DCF	Referente al 2,4-diclorofenol
est	Estimado
exp	Experimental; determinado experimentalmente
inc	Incidente
λ	A una longitud de onda determinada; en función de la longitud de onda
l	Índice de referencia para las l ecuaciones resultantes del plan experimental
max	Máximo (a)
min	Mínimo (a)
n	Valencia del catión M
Pyrex	Referente al vidrio Pyrex
Q	Referente al punto experimental Q
ref	De referencia
s	Solar, del Sol, referente al sol
t=0	Al tiempo cero; al inicio del ensayo
Xil	Referente a la xilidina

Superíndices

ref	De referencia
T	Transpuesta

Apéndice II. Mecanismo de reacción

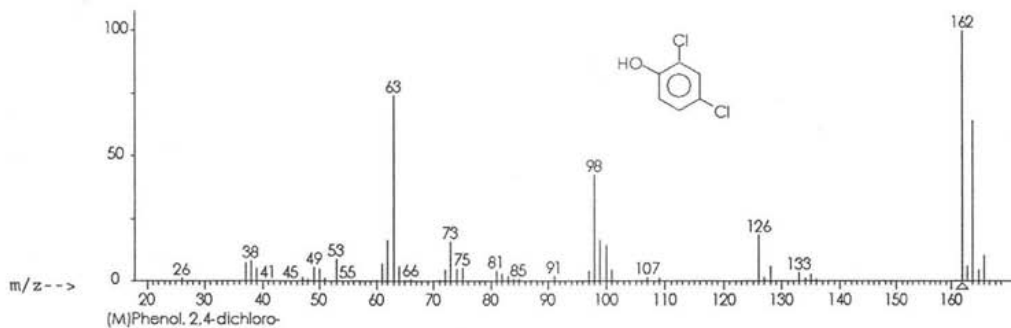


Esquema A-II.1. Mecanismo de reacción descrito en la sección 4.2 de este trabajo el mecanismo se tomó de Shahin(2002)

Apéndice III. Espectros de masas de algunos compuestos formados durante la fotooxidación del 2,4-DCF empleando el reactivo de Fenton

Library Searched : C:\DATABASE\NIST98.L
 Quality : 98
 ID : Phenol, 2,4-dichloro-

Abundance



Abundance

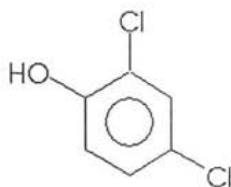
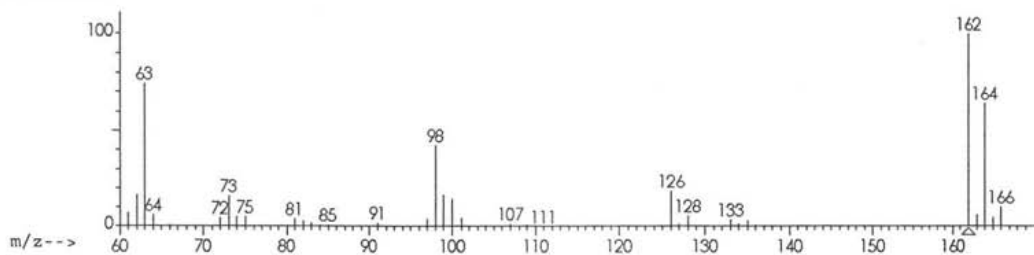


Fig. A-III.1. Espectro de masas del 2,4-diclorofenol proporcionado por el *software Agilent ChemStation*

Library Searched : C:\DATABASE\NIST98.L
Quality : 95
ID : Phenol, 2-chloro-

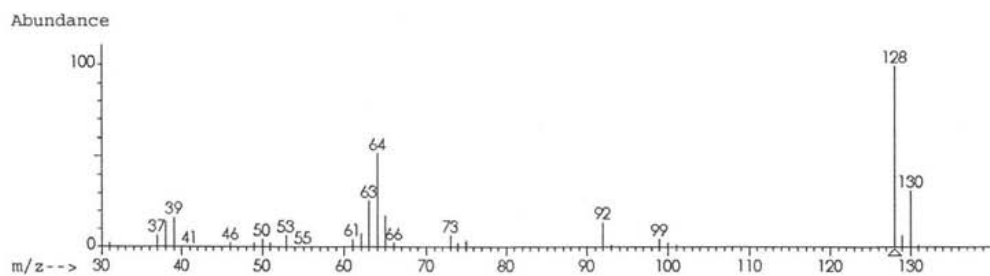
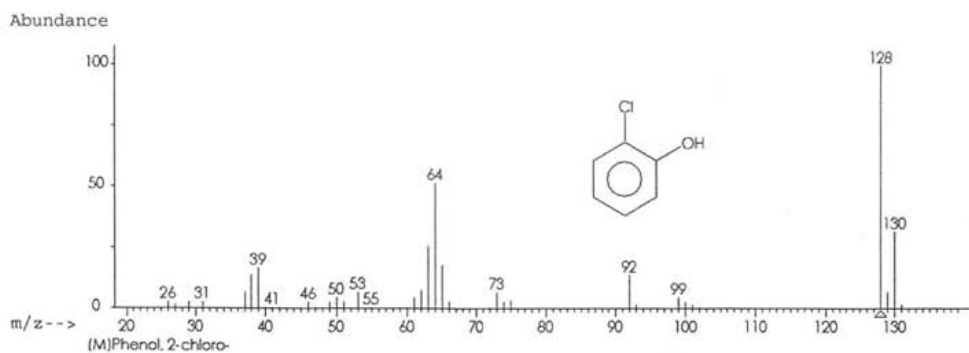


Fig. A-III.2. Espectro de masas del 2 clorofenol proporcionado por el *software Agilent ChemStation*

Library Searched : C:\DATABASE\NIST98.L
Quality : 90
ID : 1,4 Benzenediol, 2-chloro-

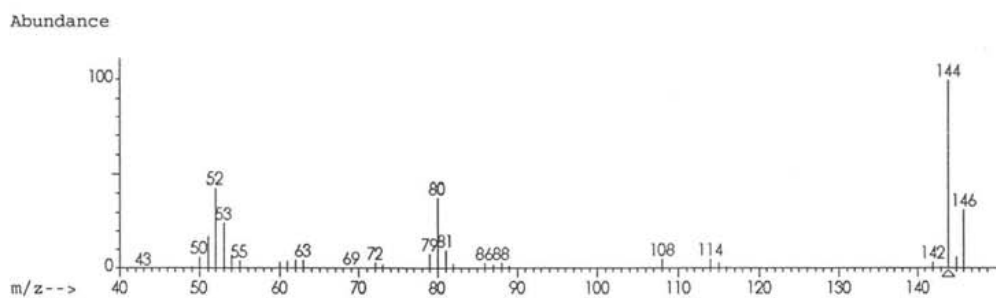
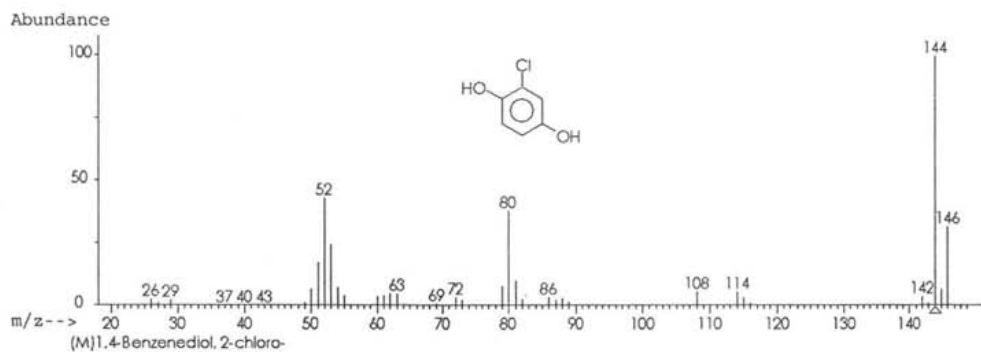


Fig. A-III.3. Espectro de masas del cloro-hidroquinona proporcionado por el *software Agilent ChemStation*

Library Searched : C:\DATABASE\NIST98.L
 Quality : 92
 ID : 2,5-Cyclohexadiene-1,4-dione, 2-chloro-

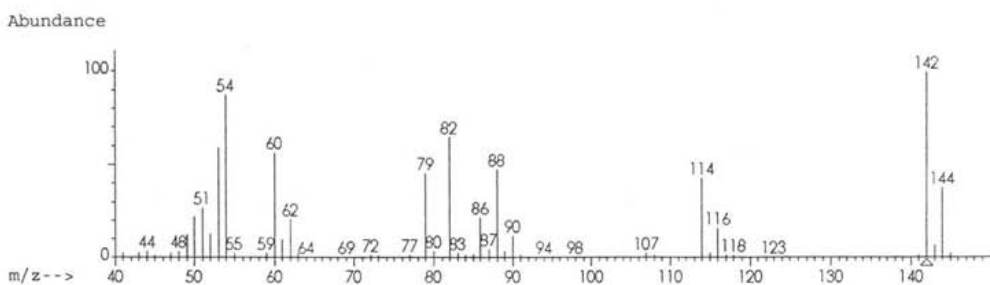
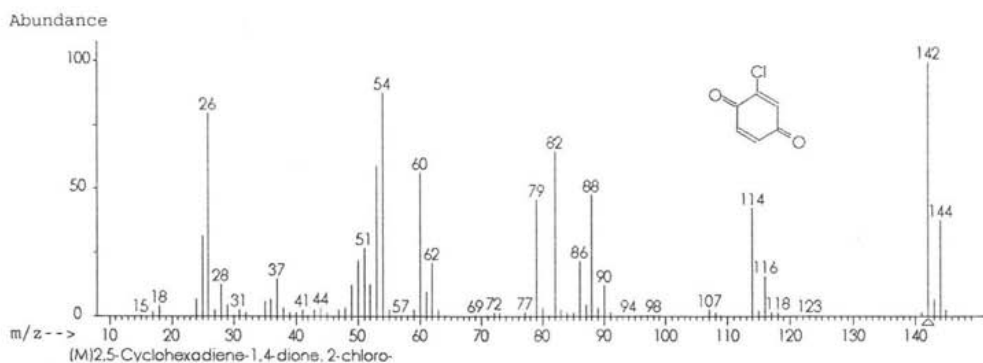
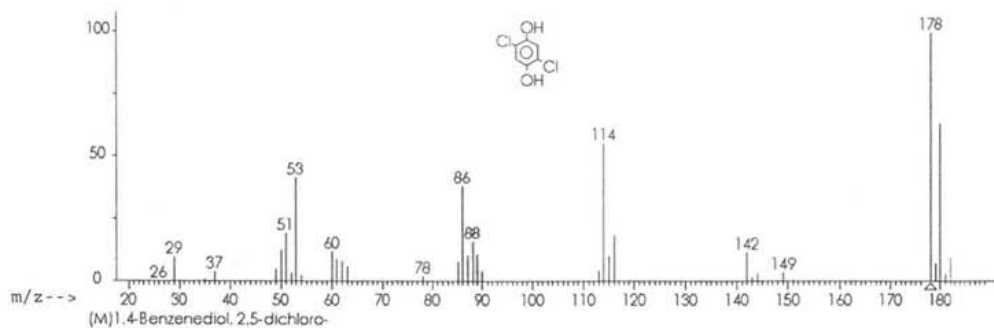


Fig. A-III.4. Espectro de masas del cloro-benzoquinona proporcionado por el *software Agilent ChemStation*

Library Searched : C:\DATABASE\NIST98.L
Quality : 92
ID : 1,4-Benzenediol, 2,5-dichloro-

Abundance



Abundance

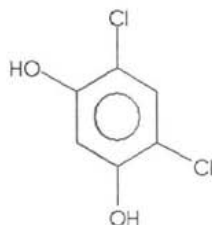
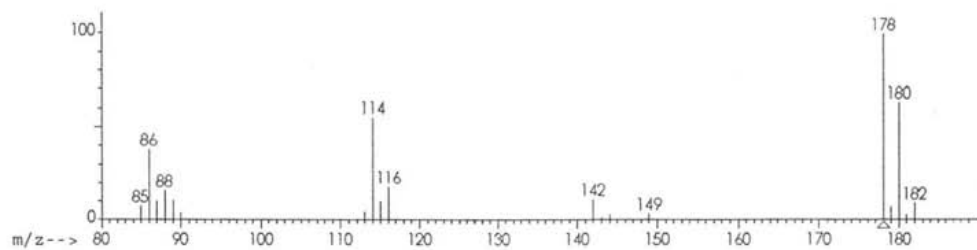


Fig. A-III.5. Espectro de masas del 2,4 dicloro resorcinol proporcionado por el *software Agilent ChemStation*



Optimization of the heterogeneous Fenton-oxidation of the model pollutant 2,4-xylydine using the optimal experimental design methodology

Miguel Rios-Enriquez^{a,b}, Nabil Shahin^b, Carmen Durán-de-Bazúa^a,
Josef Lang^b, Esther Oliveros^{b,*}, Stefan H. Bossmann^b, André M. Braun^{b,*}

^a PIQAYQA, Facultad de Química, Universidad Nacional Autónoma de México, 04510 México D.F., México

^b Lehrstuhl für Umweltmesstechnik, Engler-Bunte-Institut, Universität Karlsruhe, D-76128 Karlsruhe, Germany

Received 5 December 2003; received in revised form 20 February 2004; accepted 31 March 2004

Available online 31 May 2004

Communicated by: Associate Editor Sixto Malato-Rodríguez

Abstract

Among advanced oxidation processes (AOP), the photochemically enhanced Fenton reaction (photo-Fenton) may be particularly effective for the treatment of industrial waste water, and the possibility to use solar light is an additional advantage of this process. In the present work, a Fe³⁺-exchanged zeolite Y was tested as a heterogeneous photo-Fenton catalyst for the degradation of the model organic pollutant, 2,4-xylydine. The performance of the catalyst was investigated using a bench photochemical reactor as well as solar reactors. The incident solar radiant powers (determined by ferrioxalate actinometry) showed linear correlations with the outputs of a Si-photodiode and a bolometer mounted on the solar unit, and could therefore be easily estimated from the on-line observation of the sensor outputs. The experimental design methodology was used for planning the experiments under normalized conditions and for modeling the rates of 2,4-xylydine oxidation as a function of the concentrations of the additives (Fe³⁺-exchanged zeolite catalyst and hydrogen peroxide). Although a direct quantitative comparison between both reactors is difficult (different geometries and volumes, different spectral distribution of the radiation sources), the performance of the solar reactor appears to compare favorably with that of the bench photochemical reactor.

© 2004 Published by Elsevier Ltd.

Keywords: Advanced oxidation processes; 2,4-dimethyl aniline (2,4-xylydine); Optimal experimental design; Heterogeneous Fenton reaction (photochemically enhanced); Solar photochemistry

1. Introduction

The Fenton reaction, and especially the photochemically enhanced Fenton reaction (photo-Fenton), are considered most promising for the remediation of

wastewaters containing a variety of toxic compounds (Feuerstein et al., 1981; Bauer and Fallmann, 1997; Pignatello et al., 1999; Benitez et al., 2001; Chamarro et al., 2001). The successful treatment of industrial wastewater, contaminated with xylydines (dimethyl anilines), by such a process on a large pilot scale has already been reported (Oliveros et al., 1997).

The Fenton reaction is known for more than a century (Walling, 1998), however its mechanism is not yet completely elucidated. Among the manifold of reactions occurring in aqueous solutions containing organic

* Corresponding authors. Tel.: +49-721-608-2557; fax: +49-721-608-6240.

E-mail addresses: esther.oliveros@ciw.uni-karlsruhe.de (E. Oliveros), andre.braun@ciw.uni-karlsruhe.de (A.M. Braun).

$$R_{S,\lambda} = S_i R_S \tag{A.5}$$

R_S : solar radiant power (W).

The solar photon rate incident on the photoreactor tube at wavelength $\lambda (P_{0,S,\lambda})$ is related to the corresponding incident radiant power ($R_{0,S,\lambda}$) by

$$P_{0,S,\lambda} = \frac{R_{0,S,\lambda}}{E_{p,\lambda}} = \frac{S_i R_{0,S}}{E_{p,\lambda}} \tag{A.6}$$

$E_{p,\lambda}$: energy of a photon of wavelength λ (J), $R_{0,S}$: solar radiant power incident on the photoreactor tube (W).

Therefore Eq. (A.3) becomes

$$\frac{dn_{Ac,\lambda}}{dt} = R_{0,S} \frac{S_i T_{D,\lambda} \Phi_{Ac,\lambda}}{E_{p,\lambda}} (1 - 10^{-A_{Ac,\lambda}}) \tag{A.7}$$

By integration (summation by very small finite wavelength intervals) over the whole solar spectral range, the rate of formation of iron(II) (ions s^{-1}) under polychromatic irradiation is given by

$$\frac{dn_{Ac}}{dt} = R_{0,S} \sum_{\lambda} \frac{S_i T_{D,\lambda} \Phi_{Ac,\lambda}}{E_{p,\lambda}} (1 - 10^{-A_{Ac,\lambda}}) \tag{A.8}$$

Therefore $R_{0,S}$ may be calculated from Eq. (A.8).

$R_{0,S}$ may be also obtained from Eq. (A.9),

$$R_{0,S} = R_{S,St} \frac{(dn_{Ac}/dt)_{exp}}{(dn_{Ac}/dt)_{calc}} \tag{A.9}$$

$R_{S,St}$: solar radiant power resulting from the standard solar spectrum (W) (solar irradiance $L_{S,St}$ ($W m^{-2}$) multiplied by the area of the parabolic mirror ($0.221 m^2$)). $(dn_{Ac}/dt)_{exp}$: rate of formation of iron(II) determined experimentally (Section 2), $(dn_{Ac}/dt)_{calc}$: rate of formation of iron(II) which should be observed experimentally using the solar radiant power from the solar standard spectrum (Eq. (A.8), where $R_{0,S}$ is replaced by $R_{S,St}$).

Values of the solar radiant power incident on the photoreactor tube ($R_{0,S}$) were determined under different weather conditions for reactors I and II, and correlated with the responses (in mV) from the solar sensors (Si photodiode and bolometer) (Fig. 3).

Knowing $R_{0,S}$ and the relative distribution of solar light (S_i), the radiant power absorbed by the actinometer ($R_{\sigma,Ac}$ (W)) may also be calculated using Eq. (A.10) (derived from Eq. (A.2)),

$$R_{\sigma,Ac} = R_{0,S} \sum_{\lambda} S_i T_{D,\lambda} (1 - 10^{-A_{Ac,\lambda}}) \tag{A.10}$$

References

Bauer, R., Fallmann, H., 1997. The photo-Fenton oxidation—a cheap and efficient wastewater treatment method. Res. Chem. Intermed. 23 (4), 341–354.

Benitez, F.J., Beltran-Heredia, J., Acero, J.L., Rubio, F.J., 2001. Oxidation of several chlorophenolic derivatives by UV irradiation and hydroxyl radicals. J. Chem. Technol. Biotechnol. 76 (3), 312–320.

Bossmann, S.H., Oliveros, E., Göb, S., Siegwart, S., Dahlen, E.P., Payawan Jr., L.M., Straub, M., Wörner, M., Braun, A.M., 1998. New evidence against hydroxyl radicals as reactive intermediates in the thermal and photochemically enhanced Fenton reactions. J. Phys. Chem. A 102 (28), 5542–5550.

Bossmann, S.H., Thanh, H.L., Shahin, N., Bonfill, A., Wörner, M., Braun, A.M., 2002. Fe(bpy)₃²⁺/TiO₂-codoped zeolites: synthesis, characterization, and first application in photocatalysis. Chem. Phys. Phys. Chem. 3, 401–407.

Braun, A.M., Maurette, M.-T., Oliveros, E., 1991. Photochemical Technology. Wiley & Sons, New York, Chichester. Chapter 2 and references cited therein.

Chamarro, E., Marco, A., Esplugas, S., 2001. Use of Fenton reagent to improve organic chemical biodegradability. Water Res. 35 (4), 1047–1051.

Doehrlert, D.H., 1970. Uniform shell designs. Appl. Statistics, 309–334.

Feuerstein, W., Gilbert, E., Eberle, S.H., 1981. Modellversuche zur Oxidation aromatischer Verbindungen mittels Wasserstoffperoxid in der Abwasserbehandlung. Vom Wasser. 56, 35–54.

Göb, S., Oliveros, E., Bossmann, S.H., Braun, A.M., Guardani, R., Nascimento, C.A.O., 1999. Modeling the kinetics of a photochemical water treatment process by means of artificial neural networks. Chem. Eng. Proc. 38, 373–382.

Khuri, A.I., Cornell, J.A., 1987. Response Surfaces, Designs and Analyses. Marcel Dekker, ASQC Quality Press, New York.

NEMROD version 9901, LPRAI, B.P. no 7, Marseille—Le Merlan, 13311 Marseille Cédex 14, France (www.nemrodw.com).

Oliveros, E., Göb, S., Bossmann, S.H., Braun, A.M., Nascimento, C.A.O., Guardani, R., 2000. Waste water treatment by the photochemical enhanced Fenton reaction: modeling and optimization using experimental design and artificial neural networks. In: Hu, X., Yue, P.L. (Eds.), Sustainable Energy and Environmental Technology, Proceedings of the Third Asia Pacific Conference. World Scientific, Singapore, pp. 577–581.

Oliveros, E., Legrini, O., Hohl, M., Müller, T., Braun, A.M., 1997. Large scale development of a light-enhanced Fenton reaction by optimal experimental design. Chem. Eng. Proc. 36, 397–405.

Pignatello, J.J., Liu, D., Huston, P., 1999. Evidence for an additional oxidant in the photoassisted Fenton reaction. Environ. Sci. Technol. 33 (11), 1832–1839.

Rasch, D., Verdooren, L.R., Gowers, J.I., 1999. Grundlagen der Planung und Auswertung von Versuchen und Erhebungen. R. Oldenbourg Verlag, München, Wien.

Shahin, N., 2002. Heterogene solare Photokatalyse zum oxidativen Abbau von Modellschadstoffen in wässrigen Systemen, Ph.D. Thesis. University of Karlsruhe, Germany.

Walling, C., 1998. Intermediates in the reaction of Fenton type reagents. Acc. Chem. Res. 31 (4), 155–158.

Although a direct comparison between both reactors is difficult (different geometries and volumes, different spectral distribution of the radiation sources), the performance of the solar reactor compares favorably with that of the bench photochemical reactor. Indeed the efficiency of 2,4-xylylene degradation ($F(Xyl)$) is about 3 times lower in the solar reactor using the same concentration of substrate and the same ranges of additive concentrations than in the bench reactor (Tables 1 and 2, Eqs. (10) and (12)), however the fraction of volume irradiated per unit of time and the total incident radiant power were lower in the solar reactor.

4. Conclusion

We have tested a Fe^{3+} -exchanged zeolite *Y* as a heterogeneous photo-Fenton catalyst for the degradation of the model organic pollutant 2,4-xylylene. The performance of the catalyst was investigated using a bench photochemical reactor as well as solar reactors. The incident solar radiant powers (determined by ferrioxalate actinometry) showed a linear correlation with the outputs of a Si-photodiode and a bolometer mounted on the solar unit, thus the solar radiant powers could be easily estimated from the on-line observation of the outputs of the sensors. The photo-Fenton process involving a complex manifold of photochemical and thermal reactions, the experimental design methodology was used for planning the experiments under normalized conditions and for modeling the rates of 2,4-xylylene oxidation as a function of the concentrations of the additives (Fe^{3+} -exchanged zeolite catalyst and hydrogen peroxide). The response surfaces for 2,4-xylylene removal show a very similar behavior for the bench photochemical reactor and for the solar reactor. The efficiency of 2,4-xylylene oxidation increases with increasing catalyst and H_2O_2 initial concentrations, and the corresponding normalized variables in the range chosen in this work have a similar influence on the conversion efficiency. Therefore, a parallel increase of both normalized variables would lead to an improved efficiency of the process. For a given application, the optimal values of these variables would depend on the volume of contaminated water to be treated in a given period of time. Although a direct quantitative comparison between both reactors is difficult (different geometries and volumes, different spectral distribution of the radiation sources), the performance of the solar reactor appears to compare favorably with that of the bench photochemical reactor.

Acknowledgements

M.R.E. gratefully acknowledges a personal grant of the Deutscher Akademischer Austauschdienst (DAAD)

enabling him to realize the main part of his PhD thesis at the University of Karlsruhe. The research group at the University of Karlsruhe thanks the Bundesministerium für Bildung und Forschung (BMBF) and Hewlett-Packard Deutschland GmbH for financial support.

Appendix A. Ferrioxalate actinometry under polychromatic (solar) irradiation

The ferrioxalate actinometer may be used in the ultraviolet and visible regions up to 500 nm. The overall photochemical reaction of ferrioxalate consists in the reduction of ferric ions to ferrous ions. The rate of formation of iron(II) (ions s^{-1}) resulting from the excitation of ferrioxalate (Ac) at wavelength λ is

$$\frac{dn_{Ac,\lambda}}{dt} = P_{a,Ac,\lambda} \Phi_{Ac,\lambda} \quad (A.1)$$

$P_{a,Ac,\lambda}$: rate of photons absorbed by the actinometer at wavelength λ (photons s^{-1}); $\Phi_{Ac,\lambda}$: quantum yield of iron(II) formation at wavelength λ , varies little between 254 and 415 nm (from 1.24 to 1.12), then decreases regularly to a value of 0.01 at 580 nm (Braun et al., 1991).

According to the Lambert-Beer's law, the rate of photons absorbed by the actinometer at wavelength λ is given by

$$P_{a,Ac,\lambda} = P_{0,\lambda}(1 - 10^{-A_{Ac,\lambda}}) \quad (A.2)$$

$P_{0,\lambda} = P_{0,S,\lambda} T_{D,\lambda}$: incident rate of photons at wavelength λ (inside the actinometric solution), with $P_{0,S,\lambda}$: solar photon rate incident on the photoreactor tube (Duran glass) at wavelength λ (photons s^{-1}) and $T_{D,\lambda}$: transmission of Duran glass at wavelength λ , $A_{Ac,\lambda} = \epsilon_{Ac,\lambda} c_{Ac} l$: absorbance of the actinometer at wavelength λ with $\epsilon_{Ac,\lambda}$: molar absorption coefficient of the actinometer at wavelength λ ($l \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$), c_{Ac} : molar concentration of the actinometer (M) and l : optical pathlength (cm); at small conversion rates ($\leq 10\%$), the average value of $A_{Ac,\lambda}$ at the beginning and at the end of the irradiation time may be used.

Therefore

$$\frac{dn_{Ac,\lambda}}{dt} = P_{0,S,\lambda} T_{D,\lambda} \Phi_{Ac,\lambda} (1 - 10^{-A_{Ac,\lambda}}) \quad (A.3)$$

Usually, the standard spectral distribution of the solar light at the earth surface is given in irradiance units (Wm^{-2}), <http://www.pv.unsw.edu.au/am1.5.html>. Using the distribution of solar light relative to a reference wavelength $\lambda_0(S_\lambda)$,

$$S_\lambda = \frac{L_{S,\lambda}}{L_{S,\lambda_0}} = \frac{R_{S,\lambda}}{R_{S,\lambda_0}} \quad (A.4)$$

$L_{S,\lambda}$: solar irradiance (Wm^{-2}) at wavelength λ , $R_{S,\lambda}$: solar radiant power (W) at wavelength λ and

Table 2

Concentrations of heterogeneous catalyst and H_2O_2 (in effective and normalized variables) used for experiments in solar reactor I, and corresponding values of experimental and calculated responses ($Y = 10^4 F(\text{Xyl})$, with $F(\text{Xyl})$: fraction of 2,4-xylydine oxidized per minute)

Experiment No.	[catalyst] U_1 (g l^{-1})	$[\text{H}_2\text{O}_2] U$ (mM)	$X_1^{a,d}$	$X_2^{a,d}$	Y_{exp}^b $10^4 F(\text{Xyl})$	$Y_{\text{calc}}(Q)^b$	$Y_{\text{calc}}(L)^b$
a	3.00	98	1 (2)	0 (0)	10.6	10.7	11.1
b	0.50	98	-1 (-2)	0 (0)	5.1	5.0	5.5
c	2.38	147	0.5 (1)	0.866 (1)	11.8	11.7	11.5
d	1.13	49	-0.5 (-1)	-0.866 (-1)	4.6	4.7	4.4
e	2.38	49	0.5 (1)	-0.866 (-1)	8.2	8.1	7.9
f	1.13	147	-0.5 (-1)	0.866 (1)	9.5	9.6	9.3
g ^c	1.75	98	0 (0)	0 (0)	8.3	8.1	8.3 ^e

Doehlert array: experiments a–g; factorial matrix: experiments c–f (Fig. 1); values of normalized variables (X_i) according to the coordinates for the Doehlert matrix; $[\text{Xyl}]_0 = 500 \text{ mg Cl}^{-1}$, $\text{pH}_0 = 3.0$, 298 K, total irradiation time: 210 min.

^a Eq. (5).

^b Estimate of the standard deviation calculated from replications of experiment g: $s_Y = 0.6$; $Y_{\text{calc}}(Q)$: responses calculated with the quadratic model (Eq. (11)) and $Y_{\text{calc}}(L)$: responses calculated with the linear model (experiments a to f, Eq. (12)).

^c Average value: experiment g at the center of the experimental region replicated 3 times.

^d Coordinates according to the factorial matrix in parentheses.

^e Values predicted by the fitted linear model, corresponding experiment not included in the least-square regression.

The coefficients of the quadratic model equation and corresponding standard deviations are given in Eq. (11). The multi-linear regression coefficient R^2 was 0.982.

$$Y = 8.1(\pm 0.3) + 2.8(\pm 0.3)X_1 + 2.5(\pm 0.3)X_2 - 0.25(\pm 0.5)X_1^2 + 0.7(\pm 0.5)X_2^2 - 0.8(\pm 0.6)X_1X_2 \quad (11)$$

(from experiments a–g, Doehlert matrix)

The response surfaces for 2,4-xylydine removal under solar irradiation are shown in Fig. 5 as two-dimensional and three-dimensional plots. They show a very similar behavior to that observed in the case of the bench experiments (Fig. 2).

The efficiency of 2,4-xylydine oxidation increases with increasing catalyst and H_2O_2 initial concentrations, and the corresponding normalized variables have a similar

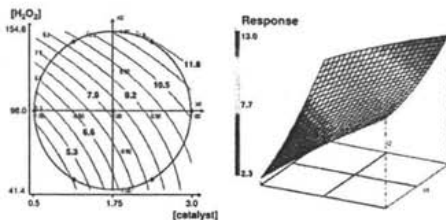


Fig. 5. Left: contour plots of the apparent rate of 2,4-xylydine removal under solar irradiation (response $Y = 10^4 F(\text{Xyl})$) vs. the initial concentrations of heterogeneous Fe^{3+} -doped zeolite catalyst (g l^{-1}) and H_2O_2 (mM); right: corresponding three-dimensional plot; results obtained from experiments a–g (Fig. 2); $[\text{Xyl}]_0 = 500 \text{ mg Cl}^{-1}$, $\text{pH}_0 = 3.0$, 298 K, total irradiation time: 210 min.

influence on the conversion efficiency, under the experimental conditions chosen in this work. As in the case of the bench reactor, the quadratic coefficients of the polynomial model have negligible values (Eq. (11)), and therefore the coefficients of a linear model were calculated with the experiments c–f that belong to a factorial matrix (Fig. 1 and Table 2). The least square regression for calculating the coefficients was carried out including not only experiments c–f, but also experiments a and b. Corresponding results are given in Eq. (12) ($R_2 = 0.985$).

$$Y = 8.3(\pm 0.2) + 1.4(\pm 0.2)X_1 + 2.1(0.3)X_2 - 0.3(\pm 0.3)X_1X_2 \quad (12)$$

(from experiments a–f, factorial matrix)

Compared to the quadratic model, the linear model (Eq. (12)) predicts that the effect of the concentration of H_2O_2 (X_2) should be significantly larger than that of the heterogeneous catalyst (X_1) in the experimental region investigated ($b_1 = 1.4$, $b_2 = 2.1$). In fact, both quadratic and linear models give rather good predictions (Table 2), slightly better for the quadratic model.

No optimum was observed within the experimental region, neither in the case of the bench reactor, nor in the solar reactor. However, an increase of catalyst and H_2O_2 concentrations above the rather high upper limits used in this work (3.0 g l^{-1} of catalyst or 11.0 mM of Fe^{3+} and 147 mM H_2O_2 for treating a 5.2 mM aqueous solution of 2,4-xylydine) does not appear practical in terms of costs. For a given application, optimal values of these variables would depend on the volume of contaminated water to be treated in a given period of time. In terms of cost, longer irradiation times might be preferable to higher concentrations of additives, especially in the case of solar irradiation.

(Si photodiode and bolometer) mounted on the solar unit (Fig. 3). A linear dependence was found thus allowing us to estimate $R_{0,S}$ by the on-line observation of the sensor outputs. Note that the small differences in the manufacture of the custom-made mirrors for reactors I and II led to significantly lower values of the solar radiant power incident on the photoreactor tube ($R_{0,S}$) of reactor II.

3.3.2. Solar Fenton reaction: control experiments

Before the degradation of 2,4-xylydine by the heterogeneous Fenton catalyst was investigated under solar irradiation, experiments were carried out for determining the influence of the different $R_{0,S}$ values in solar reactors I and II on the 2,4-xylydine oxidation. These experiments were carried out in homogeneous solution using ferric sulfate as Fenton catalyst. Under these conditions, the substrate disappearance followed apparent pseudo-zero order kinetics up to 150 min of irradiation. In Fig. 4, the fraction of xylydine oxidized

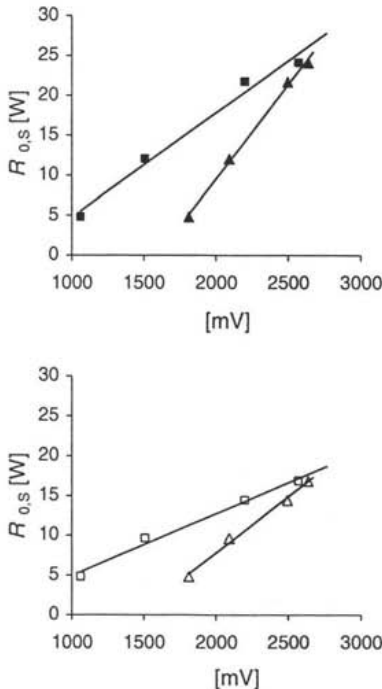


Fig. 3. Plots of the solar radiant power incident on the photoreactor tubes of reactor I (top) and reactor II (bottom) vs. the average voltage output of the Si-photodiode (squares) and the bolometer (triangles) mounted on the solar unit.

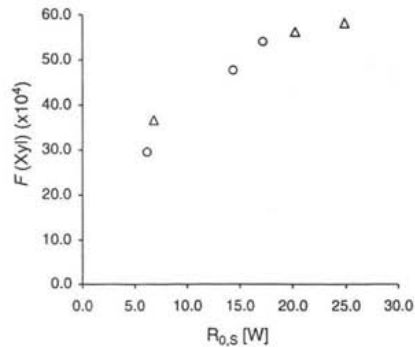


Fig. 4. Fraction of 2,4-xylydine oxidized per minute ($F(Xyl)$) in solar reactors I (triangles) and II (circles) vs. the solar radiant power incident on the corresponding reactor tubes ($R_{0,S}$); initial conditions: $[Xyl]_0 = 500 \text{ mg Cl}^{-1}$, $[H_2O_2]_0 = 114 \text{ mM}$, $[Fe(III)]_0 = 0.76 \text{ mM}$, $pH_0 = 3.0$, 298 K ; total irradiation time: 150 min.

per minute ($F(Xyl)$) is plotted vs. $R_{0,S}$ determined by ferrioxalate actinometry (see Appendix A).

The results depicted in Fig. 4 were obtained under different weather conditions (cloudy, partially cloudy, sunny). A saturation behavior was observed for $F(Xyl)$ when $R_{0,S}$ values were larger than 15–17 W (sunny days). As expected, the lower range of values for $R_{0,S}$ in reactor II (vide supra, Fig. 3) led to lower $F(Xyl)$ values in this reactor (Fig. 4). However, within experimental error, data points obtained in solar reactors I and II were found to be on the same curve, a condition to allow parallel use of both reactors. Nevertheless, in order to limit the sources of error, experiments with the heterogeneous catalyst were carried out in reactor I on sunny days, whereas reactor II was used as a control (parallel actinometry or homogeneous Fenton reaction).

3.3.3. Heterogeneous solar Fenton reaction: effect of catalyst and H_2O_2 concentrations

The heterogeneous Fenton catalyst (Fe^{3+} -exchanged zeolite) was tested under solar irradiation (Scheme 2). In order to compare the results with those obtained in the bench photochemical reactor, we also used a Doehrlert matrix for investigating the effects of the heterogeneous catalyst and of hydrogen peroxide concentrations on the efficiency of 2,4-xylydine degradation. This matrix (Fig. 1, matrix C: experiments a–g) covers the whole experimental region explored with matrices A and B in the bench reactor, with 7 experiments instead of 10. The experiments carried out and the corresponding experimental and calculated responses ($Y = 10^4 F(Xyl)$) are listed in Table 2.

(I) The initial ranges of heterogeneous catalyst and H_2O_2 concentrations and the first experimental design (Doehlert matrix *A*) were chosen from previous studies in homogeneous solution (dissolved iron(II/III) salts as Fenton catalyst) (Göb et al., 1999; Oliveros et al., 1997, 2000). Concentrations of iron catalyst and H_2O_2 ($0.5\text{--}2.0\text{ g l}^{-1}$ and $49\text{--}114\text{ mM}$, respectively) were kept in the lower part of the total range explored in this work ($0.5\text{--}3.0\text{ g/l}$ and $49\text{--}146.5\text{ mM}$, respectively), one important objective in applications being to minimize the amounts of the additives while remaining within the required time frame for pollutant degradation.

The coefficients of the quadratic polynomial model were calculated from experiments of matrix *A*, using the least-square regression method (NEMROD software, see reference list). Values of the coefficients and corresponding standard deviations (in parentheses) are given in Eq. (8). The multiple linear regression coefficient R^2 was 0.987.

$$Y = 27.7(\pm 0.3) + 3.2(\pm 0.3)X_1 + 3.2(\pm 0.3)X_2 + 0.3(\pm 0.5)X_1^2 - 0.7(\pm 0.5)X_2^2 - 1.7(\pm 0.6)X_1X_2 \quad (8)$$

(from experiments 1–7: matrix *A*)

The predicted contour plots (curves of constant responses) and the three-dimensional representation of the same plots are given in Fig. 2. These results show that the degradation efficiency increases with increasing catalyst and H_2O_2 concentrations, with a similar effect of both normalized variables on the response. The curvature of the response surface appears to be practically negligible (Fig. 2, *Left*), as the values of the quadratic coefficients in Eq. (8) are not significantly different from zero (0.3 ± 0.5 , and 0.7 ± 0.5).

(II) In a second step, we tested if an increase in the concentrations of the additives might lead to an increased curvature in the response surface (saturation effect for one or both variable(s)). Therefore, the experimental region covered by matrix *A* was extended by performing 3 additional experiments (8, 9 and 10), thus forming a new Doehlert array (matrix *B*: experiments 1, 3 and 6–10). Values of the coefficients of the model were calculated including experiments 1–10. Results (Eq. (9), $R^2 = 0.982$) were not significantly different from those obtained for matrix *A* (vide supra). Again, it has to be pointed out that the values of the quadratic coefficients in Eq. (9) are not significantly different from zero (0.5 ± 0.5 , and 0.2 ± 0.5).

$$Y = 27.5(\pm 0.4) + 3.3(\pm 0.4)X_1 + 3.2(\pm 0.4)X_2 + 0.5(\pm 0.5)X_1^2 - 0.2(\pm 0.3)X_2^2 - 0.6(\pm 0.6)X_1X_2 \quad (9)$$

(from experiments 1–10: matrices *A* and *B*)

The values of the response predicted by the fitted model ($Y_{\text{calc}}(Q)$) are listed in Table 1. Within experi-

mental error, values of experimental and calculated values are in very good agreement.

(III) Since the quadratic coefficients of the polynomial models had negligible values, the coefficients of a linear model were calculated for an experimental region covering matrices *A* and *B*. For this purpose, 4 experiments belonging to a factorial matrix and forming a square in a graphical representation in normalized variables (11–14, Fig. 1 and Table 1) were performed. The least square regression for calculating the coefficients was carried out including not only experiments 11–14, but also all the experiments situated on the edges of the square (2, 4, 5, 8–10). Results are given in Eq. (10).

$$Y = 28.9(\pm 0.5) + 3.3(\pm 0.6)X_1 + 4.2(\pm 0.5)X_2 - 0.5(\pm 0.6)X_1X_2 \quad (10)$$

(from experiments 2, 4, 5, 8–14:
factorial matrix based on experiments 11–14)

Compared to the quadratic model, the linear model (Eq. (10)) predicts that the effect of the concentration of H_2O_2 (X_2) should be slightly more important than that of the heterogeneous catalyst (X_1) in the experimental region investigated. The coefficient associated with the interaction term (X_1X_2) in Eq. (10) has a negligible value (0.5 ± 0.6), therefore the effect of variable X_1 does not depend on the level of variable X_2 (and vice versa) in the experimental region investigated. The response values predicted by the linear model ($Y_{\text{calc}}(L)$) for experiments 1, 3, 6 and 7 (located inside the experimental region, square in Fig. 1) are close to the experimental values (differences of 5.0%, 0.3%, 2.1% and 4.4%, respectively). In fact, within experimental error, both quadratic and linear models give good predictions (Table 1), slightly better for the quadratic model (except for experiments 11–14 which are outside the experimental region of the Doehlert matrices).

3.3. Heterogeneous solar Fenton reaction

3.3.1. Solar radiant power

The efficiency of a solar reactor depends in particular on the solar radiant power absorbed by the reaction system and therefore on the incident solar radiant power. The ferrioxalate actinometry (see e.g. Braun et al., 1991) was chosen to estimate these values for solar reactors I and II. The amount of iron(II) produced by the photolysis of ferrioxalate was measured after formation of the $[\text{Fe}(\text{phen})_3]^{2+}$ complex as described in Materials and Methods.

Values of the solar radiant power incident on the photoreactor tubes ($R_{0,S}$) were determined under different weather conditions for reactors I and II, and correlated with the responses (in mV) from the solar sensors

roughly to 2.2% of the total amount of iron(III) present in the zeolite (1.5×10^{-2} M) when 4.0 g of catalyst are suspended in 1.0 l of water.

Under irradiation, both in the presence or in the absence of an organic carbon source in the water, Fe^{3+} undergoes photochemical reduction to Fe^{2+} (Bossmann et al., 1998) and Fe^{2+} desorbs and accumulates in the aqueous phase (unless it becomes reoxidized by H_2O_2 or another oxidant). However, in all of the cases where sufficient oxidant was added during the course of the photochemically enhanced Fenton reaction, Fe^{3+} may be reabsorbed by the zeolite *Y* matrix. Indeed, the concentration of Fe^{3+} in solution usually remained near the equilibrium threshold because of continuing adsorption/desorption phenomena, and the concentration of Fe^{3+} in aqueous solution after each experimental run for testing 2,4-xylydine degradation did not exceed approx. 2% of the initial Fe^{3+} content in the Fe^{3+} -exchanged zeolite *Y* photocatalyst. It should be noted that, under our experimental conditions (pH = 3), 2,4-xylydine is mainly in protonated form and did not adsorb significantly on the Fe^{3+} -exchanged zeolite.

3.2. Heterogeneous photo-Fenton reaction: pre-optimization of the reaction conditions in a bench reactor

The heterogeneous (Fe^{3+} -exchanged zeolite *Y*) photo-Fenton system was tested in a bench photochemical reactor described in Materials and Methods. We have investigated the influence of two main variables of the Fenton process, the concentrations of the heterogeneous catalyst (U_1) and of hydrogen peroxide (U_2), on the efficiency of 2,4-xylydine degradation. The disappearance of the substrate was monitored by HPLC (Section 2) and followed pseudo-zero order kinetics in all cases. The fraction of 2,4-xylydine oxidized per minute ($F(Xyl)$) was chosen as the experimental response. Because values of ($F(Xyl)$) were very small, the response $Y = 10^4 F(Xyl)$ was used for the calculations of the coefficients of the models (Eqs. (6) and (7)).

The experimentation was carried out in successive steps, using three different experimental designs (sets of experiments, Materials and Methods): (I) Doehlert matrix *A*, (II) Doehlert matrix *B* and (III) factorial matrix (Table 1 and Fig. 1).

Table 1

Concentrations of heterogeneous catalyst and H_2O_2 (in effective and normalized variables) used for experiments in the bench photochemical reactor, and corresponding values of experimental and calculated responses ($Y = 10^4 F(xyl)$, with $F(xyl)$: fraction of 2,4-xylydine oxidized per min)

Experiment nr.	[catalyst] U_1 (g l ⁻¹)	[H ₂ O ₂] U_2 (mM)	X_1^a	X_2^a	Y_{exp}^b $10^4 F(Xyl)$	$Y_{calc}(Q)^b$	$Y_{calc}(L)^b$
1	2.5	81.5	1	0	31	31.2	29.5 ^e
2	0.5	81.5	-1	0	25	24.7	24.0
3 ^c	2.0	114.0	0.5	0.866	31	31.6	30.9 ^e
4	1.0	49.0	-0.5	-0.866	22	22.8	22.4
5	2.0	49.0	0.5	-0.866	27	26.5	25.4
6	1.0	114.0	-0.5	0.866	29	28.8	28.4 ^e
7 ^c	1.5	81.5	0	0	28	27.5	26.8 ^e
8	3.0	114.0	1.5	0.866	35	35.3	33.4
9	2.5	146.5	1	1.732	36	35.2	34.8
10	1.5	146.5	0	1.732	32	32.5	32.5
11	0.5	49	-1 (-1) ^d	-0.866 (-1) ^d	20	21.2 ^e	20.9
12	3.0	49	1.5 (1) ^d	-0.866 (-1) ^d	27	31.2 ^e	28.4
13	0.5	146.5	-1 (-1) ^d	1.732 (1) ^d	30	30.6 ^e	30.3
14	3.0	146.5	1.5 (1) ^d	1.732 (1) ^d	34	37.0 ^e	35.9

Doehlert arrays: experiments 1 to 7: matrix *A*; experiments 1, 3, 6 to 10: matrix *B*; factorial matrix: experiments 11 to 14 (Fig. 1); values of normalized variables (X_i) according to the coordinates for matrix *A*; $[Xyl]_0 = 500$ mg C l⁻¹, pH₀ = 3.0, 298 K, total irradiation time: 210 min.

^a Eq. (5).

^b Estimate of the standard deviation calculated from replications of experiments 3 and 7: $s_Y = 0.9$; $Y_{calc}(Q)$: responses calculated with the quadratic model (experiments 1–10, Eq. (9)) and $Y_{calc}(L)$: responses calculated with the linear model (experiments 2, 4, 5 and 8–14, Eq. (10)).

^c Average value: experiments 7 and 3 at the center of the experimental regions of Doehlert matrices *A* and *B*, respectively, replicated 3 times.

^d Coordinates in the factorial matrix in parentheses.

^e Values predicted by the fitted model, corresponding experiments not included in the least-square regression.

types of problems are available, such as factorial designs, centroid composite matrices, Doehlert arrays (Rasch et al., 1999; Khuri and Cornell, 1987, Doehlert, 1970). In these designs, the levels of the independent variables (effective variables U_i) are normalized, usually as reduced and centered variables X_i , for easier data treatment and analysis (Eq. (5)).

$$X_i = \frac{U_i - U_{i,0}}{\Delta U_i} \quad (5)$$

where $U_{i,0} = (U_{i,max} + U_{i,min})/2$ is the value of U_i at the center of the experimental region, $\Delta U_i = (U_{i,max} - U_{i,min})/2$ is the step with $U_{i,max}$ and $U_{i,min}$ maximal and minimum values of the effective variable U_i respectively.

We have used two types of designs, factorial matrices 2^k , where the k variables are set at two levels (minimum and maximum normalized as (-1) and $(+1)$), and Doehlert matrices. A factorial matrix for two variables contains 4 experiments represented by the apexes of a square. A Doehlert matrix for 2 variables contains 7 uniformly distributed experiments that may be represented in normalized variables (X_i) by the apexes and the center of a hexagon. Fig. 1 shows a schematic representation of the matrices employed in this work.

The experimental response of interest (dependent variable $Y = f(X_i)$) associated to a 2^k factorial design is represented by a linear polynomial model with interactions (Eq. (6) for 2 variables),

$$Y = b_0 + b_1X_1 + b_2X_2 + b_{12}X_1 \cdot X_2 \quad (6)$$

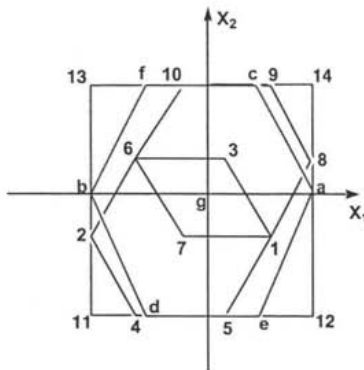


Fig. 1. Graphical representation of the experimental matrices used in this work: Doehlert matrix A: experiments 1–7; Doehlert matrix B: experiments 1, 3, 6–10; factorial matrix: experiments 11–14; Doehlert matrix C (solar reactor): experiments a–g; note that the axes X_1 and X_2 refer to matrix C (solar reactor experiments).

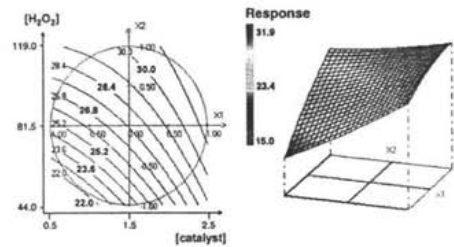


Fig. 2. Left: contour plots of the apparent rate of 2,4-xylylene removal (response $Y = 10^4 F(X_{yl})$) in the bench photochemical reactor vs. the initial concentrations of heterogeneous Fe^{3+} -doped zeolite catalyst ($g\ l^{-1}$) and H_2O_2 (mM); right: corresponding three-dimensional plot; results obtained from experiments 1–7 (Doehlert matrix A, Fig. 1); $[X_{yl}]_0 = 500\ mg\ C^{-1}$, $pH_0 = 3.0$, 298 K, total irradiation time: 210 min.

whereas the response associated to a Doehlert matrix is represented by a quadratic polynomial model (Eq. (7) for 2 variables).

$$Y = b_0 + b_1X_1 + b_2X_2 + b_{11}X_1^2 + b_{22}X_2^2 + b_{12}X_1 \cdot X_2 \quad (7)$$

The NEMROD software (see reference list) was employed for calculating the least-square estimates of the coefficients of the polynomial model (b_i), and for drawing the contour plots (lines or curves of constant response value) and the three-dimensional representations of the responses (Figs. 2 and 5). Experiments at the center of the Doehlert arrays ($U_{i,0} = (U_{i,max} + U_{i,min})/2$), Eq. (5) were repeated three times in order to check reproducibility and to obtain an estimate of the standard deviation of the experimental response Y . F-tests were used to check the significance of the regression and the validity of the model.

3. Results and discussion

3.1. Heterogeneous photo-Fenton catalyst

The leaching of Fe^{3+} from the Fe^{3+} -exchanged zeolite Y photocatalyst was investigated (Section 2). For this purpose, the catalyst was suspended in aqueous solution at $pH = 3$ in various amounts (0.5 – $4.0\ g\ l^{-1}$). In all the cases investigated, some leaching of Fe^{3+} (detected spectrophotometrically) was observed, equilibrium conditions being reached after approximately 60 min. However, the concentration of dissolved Fe_{aq}^{3+} did not increase beyond the equilibrium threshold of $3.3 \times 10^{-5}\ M$ in the aqueous phase. This concentration corresponds

Samples were taken from the reservoirs at regular intervals and were immediately mixed with a defined amount of a reducing agent consisting of 0.10 M of NaI, 0.10 M of Na_2SO_3 , 0.05 M of NaH_2PO_4 and 0.05 M of Na_2HPO_4 , prior to filtration, in order to reduce the residual hydrogen peroxide and to precipitate iron(II/III) from the solutions. The filtration was performed using Nylon Luer-Lock-membrane filters (Roth, 0.22 μm). For quantitative HPLC-analysis of 2,4-xylydine, a HP Series II 1090 Liquid Chromatograph, equipped with a diode-array-detector (DAD) and LiChrospher-100 RP 18 column and pre-column, was used (mobile phase: 0.10 M of aqueous ($\text{C}_2\text{H}_5\text{N}/\text{H}_3\text{PO}_4$ (pH = 7.0)/acetonitrile, 75:25 v/v)).

2.4.1. Leaching of Fe^{3+} and Fe^{2+} from the Fe^{3+} -doped zeolite

The catalyst was suspended in 1 l of aqueous solution at pH = 3 in various amounts (0.5–4.0 g). After 15 min of sonication, the suspensions were continuously stirred. Samples (1.5 ml) were taken at regular intervals of time by means of a syringe equipped with a 0.45 μm nylon filter. Then, 1.50 ml of reagent solution was added: 0.10 M of sodium thiocyanate in tridist. water to yield $[\text{Fe}(\text{SCN})_2(\text{H}_2\text{O})_4]^+$ ($\lambda_{\text{max}} = 473 \pm 5 \text{ nm}$, $\epsilon = 8800 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) for iron(III) analysis or 0.10 M of 1,10-phenanthroline in 0.1 M acetic acid/acetate buffer to generate $[\text{Fe}(\text{phen})_3]^{2+}$ ($\lambda_{\text{max}} = 510 \text{ nm}$, $\epsilon = 11100 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) for iron(II) analysis. UV/vis measurements were performed employing a Cary 50 (Varian) spectrometer using tridist. H_2O as a reference. In both cases, linear calibration curves were obtained.

2.5. Ferrioxalate actinometry in the solar reactors

The calculations of the incident solar radiant power were based on the definition of the quantum yield of a photochemical reaction under monochromatic irradiation

$$\Phi_{\lambda} = \frac{dn}{P_{a,\lambda} dt} \quad (3)$$

Φ_{λ} : quantum yield of the photochemical reaction at wavelength λ ; $P_{a,\lambda}$: rate of photons absorbed by the reaction system at wavelength λ (photons s^{-1}); dn/dt : rate of substrate consumption or product formation (molecules s^{-1}).

The equations used for the determination of the solar radiant power incident on the photoreactor tube ($R_{0,S}$ (W), Eq. (4)) and of the solar radiant power absorbed by the reaction system (R_a (W)), in this case the ferrioxalate actinometer, are given in the Appendix A. The determination of $R_{0,S}$ and R_a requires, in addition to the experimental results (rate of iron(II) production under polychromatic solar irradiation, dn_{Ac}/dt), the knowl-

edge of the spectral distribution of the incident solar radiation (S_{λ}), the transmission spectrum of Duran glass ($T_{D,\lambda}$), the absorption spectra of the actinometer solution at the beginning and at the end of the irradiation experiments ($A_{\text{Ac},\lambda}$) and the wavelength dependent quantum yield of the iron(II) formation ($\Phi_{\text{Ac},\lambda}$) (see Appendix A for details).

$$R_{0,S} = \frac{dn_{\text{Ac}}/dt}{\sum_{\lambda} \frac{S_{\lambda} T_{D,\lambda} \Phi_{\text{Ac},\lambda}}{\epsilon_{p,\lambda}} (1 - 10^{-A_{\text{Ac},\lambda}})} \quad (4)$$

$E_{p,\lambda}$: energy of a photon of wavelength λ (J).

2.5.1. Experimental actinometric procedure

Ferrioxalate ($\text{Fe}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3$) was prepared in situ (Braun et al., 1991) from an aqueous solution of oxalic acid (0.75 M) and adding solid $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 11\text{H}_2\text{O}$ (0.15 M of iron(III)) immediately before beginning the experiments in the solar reactors. The solution was kept at 25 °C. The ratio of iron(III) to oxalic acid of 1:5 was chosen to keep all iron(II/III) dissolved during the reaction. Both solar reactors were covered with black cloth. 3.0 l of actinometer solution were filled in each of the reactors, and the reaction systems were purged with dinitrogen for 180 s. The black cloth was removed in order to begin the irradiation of the actinometer solution. During irradiation, samples (2.0 ml) were taken every 600 s and mixed immediately in dark-brown flasks (20 ml) with the reagent solution (3.0 ml) consisting of 1,10-phenanthroline (0.10 M), sodium acetate (0.50 M) and acetic acid 0.50 M. The residual volume was filled up with tridistilled H_2O , and the solution was allowed to react for 10 min to ensure complete complexation of iron(II). The formed $\text{Fe}(\text{phen})_3^{2+}$ complex ($\epsilon_{(510 \text{ nm})}$: $11100 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) was analyzed spectrophotometrically using a CARY 500 UV/vis-spectrophotometer. The rate of formation of iron(II) ions was obtained from the slope of the linear variation of the concentration of iron(II) as a function of the irradiation time (such a linear relation was obtained when the weather conditions did not change during the experiment).

2.6. Experimental design methodology

The *experimental design methodology* was used for planning the experimentation and for analyzing the experimental results (Rasch et al., 1999; Khuri and Cornell, 1987). This methodology is based on multivariate methods where the levels (settings or values) of the *independent variables* (e.g. processing conditions) are simultaneously modified from one experiment to another. It provides the means of building a *statistically significant model* of a phenomenon by performing a minimum set of experiments adequately distributed in the experimental region (*experimental matrix*). A large number of experimental designs adapted to various

The performance of the heterogeneous zeolite Y photo-Fenton catalyst was investigated using a bench photochemical reactor as well as solar reactors. The aim of the studies performed on the bench reactor was to gain preliminary information about suitable reaction conditions for the optimization experiments in the solar reactors (Section 2, Scheme 2).

The planning of the experimental work for investigating the influence of the principal experimental parameters on the efficiency of the pollutant degradation was based on the *experimental design methodology* (Rasch et al., 1999; Khuri and Cornell, 1987; Section 2). This empirical modeling approach does not require the mathematical description of the phenomena involved in the process, and has been proven useful in simulating and up-scaling complex photochemical systems (Oliveros et al., 1997; Göb et al., 1999). Therefore, it was chosen in this work because the complexity of the photo-Fenton reaction system does not allow the determination of all the kinetic parameters of the various reaction steps involved.

2. Materials and methods

2.1. Solar reactors

The solar unit employed in this investigation is shown in Scheme 2. It is situated on the terrace of the Environmental Research Center of the University of Karlsruhe (Germany), very close to the 49th parallel. It consists of three separate reactors: in reactors I and II, a glass tube is placed in the focal axis of a custom-made parabolic mirror, whereas in reactor III, three glass tubes are placed around the focal axis of the parabolic mirror and operated in a parallel mode. In this work, reactors I and II were used. The solar reactors are linked to reservoirs and function in a batch mode. The solar unit was passively following the sun, driven by an electromotor. The incident solar radiant power was determined using ferrioxalate actinometry (Appendix A, Braun et al., 1991).

Each of the solar reactors used in this work (I and II, Scheme 2) consisted of two concentric Duran glass tubes (diameters: 1.8 and 2.5 cm, respectively) placed in the focal axis of a custom-made parabolic mirror of a length of 70 cm and with a projection area of 0.221 m². Each photoreactor (0.178 l) was linked to a reservoir made of black polyethylene (5.0 l) (treated volume: 3.0 l). The temperature in the photoreactor and of the reservoir (25 ± 1.5 °C) was controlled by means of a thermo-regulating device consisting of an electrical heating system and a cooling circuit. Motor, pumps, photodiode (Si), bolometer and thermocouples were computer-controlled. The heterogeneous reaction system was purged (and mixed) using compressed air.

2.2. Bench reactor

The photochemical bench unit consisted of a photoreactor (0.065 l) made of Pyrex, equipped with a medium pressure mercury lamp (Heraeus, TQ 150, radiant power: 50 ± 3 W, determined by ferrioxalate actinometry) placed in a Duran glass well, and a reservoir (1.0 l) immersed in a temperature controlled bath (treated volume: 0.6 l). An additional heat-exchanger column was placed between photoreactor and reservoir. The reaction system was circulated using a Masterflex peristaltic pump and purged with compressed air. The temperature was kept constant at 25 ± 1 °C.

2.3. Chemicals

All reagents and solvents used were of the highest purity available. 2,4-Xylydine (Aldrich) was purified by distillation. Fe₂(SO₄)₃·11H₂O (98%) and hydrogen peroxide (30% w/w H₂O₂ in water) were purchased from Aldrich and Merck, respectively. H₂O was of tridistilled quality (UHQ-II).

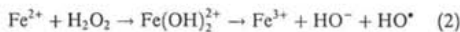
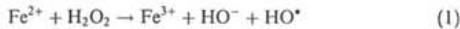
2.3.1. Synthesis of the Fe³⁺-doped zeolite

The standardized insoluble Fenton catalyst (Fe³⁺-zeolite Y) was prepared by the ion-exchange method (Shahin, 2002; Bossmann et al., 2002). Fe₂(SO₄)₃·11H₂O in tridest. H₂O at pH = 3.0 was used for the exchange of Fe³⁺ vs. Na⁺. The zeolite Linde Na52 (H₅₀₀Na₅₆Al₅₆Si₁₃₆O₆₃₄) was employed. Typically, 9 g of zeolite were suspended in 1.8 l tridest. water and 0.878 g of Fe₂(SO₄)₃·11H₂O were added to the suspension under stirring at pH 3 and room temperature for 16 h. Then the suspension was filtrated using a nylon filter membrane (Roth, 0.45 μm) and the filter cake (catalyst) was washed twice with 0.6 l of tridest. water and dried in an air stream. The elementary analysis (ICP/MS) showed that the Fe³⁺/zeolite Y was slightly over-exchanged and contained 2.05 g Fe(III) per 100 g of zeolite NaY, very close to one Fe³⁺ per supercage (3.67 × 10⁻³ mol of Fe³⁺ per gram of zeolite).

2.4. Experimental and analytical procedures

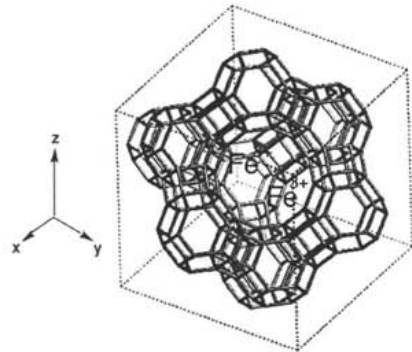
The initial concentration of 2,4-xylydine used in all photochemical experiments was 500 mg Cl⁻¹ (5.2 mM). The pH was set to an initial value of 3 by adding sulfuric acid. The insoluble Fenton catalyst was then introduced at a concentration ranging from 0.5 to 3.0 g l⁻¹ (i.e. the equivalent of 1.8–11.0 mM of Fe³⁺). H₂O₂ (in the range from 49 to 146.5 mM) was introduced just before starting the irradiation (ignition of the lamp, or uncovering of the reactor tube in the case of the solar reactor). The irradiations were carried out during 210 min.

compounds and the Fenton reagent (ferrous salt and hydrogen peroxide), the key reaction occurs between a Fe(II)-aquo-complex and H_2O_2 . Whereas the classic interpretation of this reaction assumes the formation of the hydroxyl radical as reactive intermediate (Eq. (1); Walling, 1998), some authors found experimental evidence for the existence of oxidizing intermediates different from the hydroxyl radical (Bossmann et al., 1998; Pignatello et al., 1999), such as highly valent iron-complexes (e.g. ferryl species (Fe(IV), denoted as $Fe(OH)_2^{2+}$; Eq. (2)).



Whereas the hydroxyl radical reacts by hydrogen abstraction, addition to double bonds or electron transfer, depending on the structure and especially on the ionization potential of the organic pollutant, the ferryl species is only able to oxidize organic molecules by electron transfer. Interestingly, the reactions of 2,4-xylydine with either hydroxyl radicals or highly valent iron-complexes lead to different oxidation products (aminophenols or 2,4-dimethylphenol, respectively; Bossmann et al., 1998). Therefore, in contrast to most of the organic pollutants to be found in wastewaters, 2,4-xylydine permits the elucidation of the chemical nature of the primary oxidizing species and was chosen as a model pollutant. Note that xylydines (dimethyl anilines) are important intermediates for the synthesis of fine chemicals, but they are toxic for fish and microorganisms and rather difficult and expensive to eliminate from waste waters by conventional treatments.

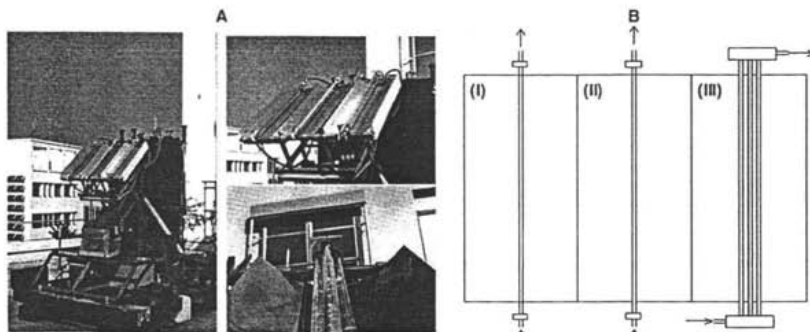
The Fenton reaction has been shown to be enhanced under UV/visible irradiation (photo-Fenton), due to a series of photochemical reactions leading to a more



Scheme 1. Heterogeneous (photo-)Fenton catalyst, synthesized by ion-exchange (Fe^{3+} vs. Na^+) in zeolite Y in H_2O at pH = 3.0; 1.0 g of zeolite Y contains 3.67×10^{-3} mol of Fe^{3+} .

efficient recycling of Fe^{2+} (reduction of Fe^{3+}) than in the thermal process (e.g. Bossmann et al., 1998). Therefore the photo-Fenton reaction may be carried out using iron(II) or iron(III) as initial reactant. However, the use of iron(II/III) as a homogeneous catalyst implies some intrinsic disadvantages: (a) the recovery of the catalyst can only be achieved using significant amounts of additional chemicals (iron hydroxide precipitation); (b) numerous chelating pollutants and also some inorganic components of wastewater solutions (e.g. phosphate) cause the precipitation of iron(III), thus removing it from the reaction system.

In this work, a Fe^{3+} -exchanged zeolite Y was tested as a heterogeneous photo-Fenton catalyst. It was synthesized by ion exchange (Fe^{3+} vs. Na^+) at pH = 3.0 (Shahin, 2002; Bossmann et al., 2002), and its building principle is depicted in Scheme 1.



Scheme 2. A: Pictures of the solar unit located at the Environmental Research Center, University of Karlsruhe, Germany; B: Schematic representation of the three separate reactors I to III ((I) and (II) were used in our experiments).