



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE
MÉXICO**

FACULTAD DE QUÍMICA

**OXIDACIÓN AVANZADA (O_3/H_2O_2) DE UN
CONTAMINANTE EMERGENTE, EL
RESORCINOL**

TESIS

**PARA OBTENER EL TÍTULO DE
INGENIERO QUÍMICO**

**PRESENTA
JOSÉ ANTONIO RUIZ DÍAZ**

MÉXICO, D.F.

2013





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.



JURADO ASIGNADO:

PRESIDENTE: DR. RODOLFO TORRES BARRERA
VOCAL: MSTR. MARIA RAFAELA GUITIERREZ LARA
SECRETARIO: DRA. MARIA TERESA ORTA LEDESMA
1er. SUPLENTE: DRA. TATIANA EUGENIEVNA KLIMOVA BERESTNEVA
2° SUPLENTE: DR. ALFONSO DURAN MORENO

Sitio en donde se desarrolló el tema:

Instituto de Ingeniería UNAM. Edificio 5, Subdirección Hidráulica, Coordinación Ambiental.

ASESOR DEL TEMA:

Dra. MARIA TERESA ORTA LEDESMA

SUSTENTANTE:

JOSÉ ANTONIO RUIZ DÍAZ



ÍNDICE

Resumen	10
Abstract	10
1. Introducción	11
1.1. Objetivo General.....	12
1.2. Objetivos Particulares.....	12
1.3. Hipótesis.....	12
2. Antecedentes	13
3. Marco Teórico	16
3.1. Contaminante Emergente.....	16
3.1.1. Importancia de estudio.....	17
3.2. Efectos a la Salud.....	18
3.2.1. Sistema Endocrino.....	18
3.2.2. ¿Qué es un disruptor endocrino?.....	19
3.2.3. Importancia de su estudio.....	19
3.3. Oxidación Química	20
3.3.1. Procesos de oxidación avanzada (POA´s)	21
3.3.1.1. Clasificación de los POA´s	22
3.3.1.2. Ventajas de los POA´s	23
3.3.2. Ozonación.....	24
3.3.2.1. Características generales del ozono	24
3.3.2.2. Técnica de Ozonación con Peróxido de Hidrógeno (O ₃ /H ₂ O ₂).....	27
3.4. Características generales del Resorcinol	29
3.4.1. Propiedades Físicas y Químicas.....	29



3.4.2.	Usos.....	30
3.4.3.	Peligros y síntomas.....	30
3.5.	Características generales de los sub-productos.....	31
3.5.1.	p-Benzoquinona.....	31
3.5.2.	Cis, Cis, ácido Mucónico.....	32
3.5.3.	Ácido Maleico.....	33
3.5.4.	Ácido Oxálico.....	35
3.6.	Reacción del Resorcinol con O_3/H_2O_2 , caso ideal.....	36
4.	Metodología	39
4.1.	Procedimiento Experimental.....	39
4.2.	Caracterización del agua sintética.....	40
4.3.	Sistema de ozonación	40
4.4.	Pruebas experimentales para las curvas de calibración.....	41
4.5.	Pruebas experimentales para las condiciones de operación.....	43
4.6.	Pruebas experimentales O_3/H_2O_2	44
4.7.	Concepto de Transferencia de Masa.....	45
4.8.	Pruebas experimentales para la cinética de reacción	46
4.8.1.	Cinética Química.....	46
4.8.1.1.	Orden Cero.....	48
4.8.1.2.	Primer Orden.....	48
4.8.1.3.	Segundo Orden	49
4.9.	Análisis de sub-productos	50
4.9.1.	HPLC	51
4.10.	Costos.....	56
5.	Resultados y discusión	59



5.1. Datos experimentales para obtener la curva de calibración y ecuación para el Resorcinol.	59
5.2. Datos experimentales para encontrar la condición de operación óptima.	60
5.3. Experimentación de un Procesos de Oxidación Avanzada (POA´s) con Ozono y peróxido de hidrógeno.....	63
5.4. Cinética de Reacción para el Resorcinol.....	64
5.5. Rango de aplicación para el orden de reacción.	66
5.6. Propuesta de reacción.....	68
5.7. Análisis de curvas para los costos.....	70
6. Conclusiones	72
7. Recomendaciones y limitaciones	73
8. Bibliografía	74
Anexo I: Sistema de Ozonación	77
Anexo II: Cuantificación de ozono (Método Yodométrico)	83
Anexo III: Espectrofotómetro	87
Anexo IV: Curvas de calibración para los sub-productos	88
Anexo V: gráficas %Remoción para los subproductos	93
Anexo VI: Gráficas del orden cinético de reacción para el Resorcinol	97
Anexo VII: HPLC	101



ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1 Sistema Endocrino. (Sistema endocrino, 2011).....	18
Figura 2 Clasificación de los POA´s. (Lazcano Arriola, 2010)	23
Figura 3 Estructura Química del O ₃	24
Figura 4 Resorcinol en polvo y estructura química.	29
Figura 5 Estructura Química del peróxido de hidrógeno.....	38
Figura 6 Ciclo de desarrollo experimental	39
Figura 7 Diagrama del Proceso.	41
Figura 8 Transferencia de Masa parte 1.....	45
Figura 9 Transferencia de Masa parte 2.....	46
Figura 10 Cinética química.	47
Figura 11 HPLC logo.	50
Figura 12 Diagrama de bloques con los componentes del HPLC, traducción de: (Iowa State University, 2011)	51
Figura 13 Equipo HPLC.....	52
Figura 14 Cromatograma p-benzoquinona en medio acuoso, curva de calibración.	54
Figura 15 Cromatograma p-benzoquinona en medio acuoso, muestra de la reacción.....	55
Figura 16 Cromatograma solución p-benzoquinona con MeOH, curva de calibración.	55
Figura 17 Gráfica de costos del equipo principal del tratamiento por oxidación Fenton. (Cañizares, Paz, Sáez, & Rodrigo, 2009).....	57
Figura 18 Gráfica de costos del equipo principal del tratamiento por ozonación. (Cañizares, Paz, Sáez, & Rodrigo, 2009).....	58
Figura 19 Rango de Aplicación.....	66
Figura 20 Propuesta de Secuencia de Reacción.....	68
Figura 21 Equipo de ozonación Parte 1.....	78
Figura 22 Equipo de ozonación Parte 2.....	78
Figura 23 Equipo de ozonación Parte 3.....	79
Figura 24 Equipo de ozonación Parte 4.....	79
Figura 25 Equipo de ozonación Parte 5.....	80
Figura 26 Equipo de ozonación Parte 6.....	80
Figura 27 Espectrofotómetro DR 5000.	87
Figura 28 Equipo HPLC, Técnico Eva Marina Briz López, Lab. 114, Edificio F, Facultad de Química, UNAM.....	101
Figura 29 Equipo HPLC, su servidor José Antonio Ruiz Díaz	102



ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1 Condiciones de operación en: Ozonación de Resorcinol y 1,3,5-trihidroxibenceno en Solución Acuosa. (Sotelo, Beltrán, & Gonzalez, 1990)	13
Tabla 2 Condiciones de operación en: Co-degradación de Resorcinol y Catecol en un reactor Anaerobio de Capa de Lodo Ascendente (UASB). (Subramanyam & Mishra, 2008)	14
Tabla 3 Condiciones de operación en: Estudio sobre la Biodegradabilidad del Resorcinol en Reactor por lotes (Batch) en secuencia. (Sharma & Chandra, 2010).....	14
Tabla 4 Condiciones de operación de Degradación Fotocatalítica en agua usando óxido de zinc para el Resorcinol un disruptor endocrino. (Pardeshi & Patil, 2009)	15
Tabla 5 Solubilidad del ozono en agua. (Lazcano Arriola, 2010).....	25
Tabla 6 Constantes físicas del ozono. (Gutierrez Castro, 2000).....	25
Tabla 7 Toxicidad del ozono. (Gutierrez Castro, 2000)	26
Tabla 8 Propiedades Físicas y Químicas del Resorcinol. (Hahn & Kielhorn, 2006).....	29
Tabla 9 Propiedades Físicas y Químicas. (Hoja Técnica de Seguridad del Material p-benzoquinona, 2010).....	31
Tabla 10 Efectos Potenciales para la Salud. (Hoja Técnica de Seguridad del Material p-benzoquinona, 2010).....	32
Tabla 11 Información Ecológica. (Hoja Técnica de Seguridad del Material p-benzoquinona, 2010)	32
Tabla 12 Propiedades Físicas y Químicas. (Hoja Técnica de Seguridad del Material Cis, Cis ácido mucónico, 2008).....	33
Tabla 13 Efectos Potenciales para la Salud. (Hoja Técnica de Seguridad del Material Cis, Cis ácido mucónico, 2008)	33
Tabla 14 Propiedades Físicas y Químicas. (Hoja Técnica de Seguridad del Material ácido maléico, 2010).....	34
Tabla 15 Información Toxicológica. (Hoja Técnica de Seguridad del Material ácido maléico, 2010)	34
Tabla 16 Información Ecológica. (Hoja Técnica de Seguridad del Material ácido maléico, 2010)..	35
Tabla 17 Propiedades Físicas y Químicas. (Hoja Técnica de Seguridad del Material ácido oxálico, 2011).....	35
Tabla 18 Información Toxicológica. (Hoja Técnica de Seguridad del Material ácido oxálico, 2011)	36



Tabla 19 Valores iniciales de concentración para el Resorcinol.	37
Tabla 20 Concentración de Ozono.....	37
Tabla 21 Parámetros teóricos.	38
Tabla 22 Caracterización del agua sintética. (Sotelo, Beltrán, & Gonzalez, 1990), (Reinosa Osorio, 2009)	40
Tabla 23 Rangos de concentración.....	42
Tabla 24 Valores de pH, temperatura y volumen de H ₂ O ₂ para cada experimento.....	43
Tabla 25 Datos experimentales en HPLC.	52
Tabla 26 Costos de un sistema de ozonación típico escala industrial. (United States Environmental Protection Agency (EPA), 1999)	56
Tabla 27 Datos experimentales Resorcinol.	59
Tabla 28 Valores Constantes de Operación.....	60
Tabla 29 Valores Experimentales en las condiciones de operación.	61
Tabla 30 % de Remoción del Resorcinol.....	61
Tabla 31 Condición de operación óptima.	62
Tabla 32 Valores experimentales con ozonación.	63
Tabla 33 Remoción del Resorcinol.....	63
Tabla 34 Valores de R ² para el orden de reacción.	64
Tabla 35 Rango de Aplicación.	67
Tabla 36 Valores utilizados para la comparación de costos.	70
Tabla 37 Datos experimentales p-benzoquinona.	88
Tabla 38 Datos experimentales Cis, Cis ácido mucónico.	89
Tabla 39 Datos experimentales ácido maleico.	90
Tabla 40 Datos experimentales ácido oxálico.	91
Tabla 41 Datos experimentales de remoción para la p-benzoquinona.	93
Tabla 42 Datos experimentales de remoción para el Cis, cis ácido mucónico.....	94
Tabla 43 Datos experimentales de remoción para el ácido maleico.	95
Tabla 44 Datos experimentales de remoción para el ácido oxálico.	96



ÍNDICE DE GRÁFICAS

Gráfica 1 Curva de calibración del Resorcinol.	60
Gráfica 2 Remoción de Resorcinol para cada experimento.	62
Gráfica 3 %Remoción para el Resorcinol.	64
Gráfica 4 Curva de calibración p-benzoquinona.	88
Gráfica 5 Curva de calibración Cis, Cis, ácido mucónico	89
Gráfica 6 Curva de calibración ácido maleico A.....	90
Gráfica 7 Curva de calibración ácido maleico B.....	91
Gráfica 8 Curva de calibración ácido oxálico.	92
Gráfica 9 Remoción de la p-benzoquinona.	93
Gráfica 10 Remoción del Cis, cis ácido mucónico.	94
Gráfica 11 Remoción del ácido maleico.....	95
Gráfica 12 Remoción del ácido oxálico.....	96
Gráfica 13 Cinética Química Orden Cero Experimento #1.	97
Gráfica 14 Cinética Química Primer Orden Experimento #1.	98
Gráfica 15 Cinética Química Segundo Orden Experimento #1.	98
Gráfica 16 Cinética Química Orden Cero Experimento #2.....	99
Gráfica 17 Cinética Química Primer Orden Experimento #2.	99
Gráfica 18 Cinética Química Segundo Orden Experimento #2.	100



RESUMEN

En este trabajo se propone un método de degradación de Resorcinol usando un proceso de oxidación avanzada con ozono y peróxido de hidrógeno (O_3/H_2O_2) con el cual se logra hasta el 88% de transformación en 15 minutos. La cinética estudiada corresponde a orden uno para concentraciones altas y a orden cero para concentraciones bajas. Las condiciones óptimas se obtuvieron a 19 °C de temperatura, 10 de pH (básico) y una relación de O_3 y H_2O_2 1:1. Tomando en cuenta los costos, el mayor de ellos corresponde a la inversión en equipos para la generación de ozono por lo que se recomienda usarlo como un método más del tren de tratamiento.

ABSTRACT

This paper proposes a method Resorcinol degradation using advanced oxidation process with ozone and hydrogen peroxide (O_3/H_2O_2) which is achieved with up to 88% conversion in 15 minutes. The kinetic study corresponds to order one for high concentrations and zero order for low concentrations. The optimum conditions were obtained at 19 °C temperature, pH 10 (basic) and a ratio of 1:1 O_3 and H_2O_2 . Taking into account the costs, the biggest of which corresponds to investment in equipment for ozone generation so we recommend using it as a method of treatment train.



1. INTRODUCCIÓN

Cada vez es más necesario en todo el mundo economizar, hacer un mejor uso de los recursos naturales, la búsqueda de fuentes de energía verdes y entre todas éstas actividades el reúso del agua.

Una forma común es el tratamiento de agua ya sean negras, grises o efluentes de un proceso. Su reciclaje o reúso puede ser para dar un servicio, para riego o para consumo humano.

En México las leyes que se encargan de salvaguardar la calidad del agua son determinadas por la Secretaría de Medio Ambiente y Recursos Naturales, se llaman Normas Oficiales Mexicanas (NOM-SEMARNAT).

Para dar un tratamiento al agua se utilizan tratamientos primarios, secundarios y terciarios, la oxidación avanzada está en la categoría de un tratamiento terciario, pero también se puede usar como pre-tratamiento de un tratamiento biológico, es necesario un pre-tratamiento mediante oxidación química cuando la relación DBO_5 y DQO es muy baja, es decir se necesita incrementar la biodegradabilidad, si esta última es baja se tiene como consecuencia baja eficiencia de transformación de contaminantes por lo que se requiere alto tiempo de retención en el tratamiento biológico.

La Oxidación Avanzada tiene como característica la generación de radicales libres como el Hidroxilo, el cual es un poderoso oxidante. Una manera muy común de utilizar esta técnica es con ozono agregando peróxido de hidrógeno (O_3/H_2O_2). (Domínguez Fabela, 2010)

Sin embargo hace pocos años se encontró que ciertos compuestos contaminantes siguen presentes en el agua tratada mediante el tren de tratamiento biológico tradicional, a estos compuestos persistentes se les llamó “Contaminantes Emergentes” (Becerril Bravo, 2009) de los cuales su gran mayoría entra en otra categoría, Disruptores Endocrinos, es el caso del Resorcinol. (Muriel Auriol & Youssef Filali-Meknassi, 2006).



Estos contaminantes corresponden, en la mayoría de los casos, a contaminantes no regulados en América Latina, que pueden ser candidatos a regulación futura.

Se ha demostrado que los contaminantes emergentes se encuentran diseminados en el ambiente y se han detectado en fuentes de abastecimiento de agua, aguas subterráneas e incluso en agua potable. (Damiá & López de Alda, 2011)

El Resorcinol es el reactivo de diversos productos, desde fármacos hasta colorantes como la fluorescina. Además se utiliza como antiséptico dérmico. (Pardeshi & Patil, 2009) El mayor “usuario” de Resorcinol es la industria del caucho (aproximadamente 50%). (Hahn & Kielhorn, 2006)

Para este caso de estudio se prepara un agua sintética, solo con el Resorcinol con una concentración tal que simula un agua residual industrial. (Hahn & Kielhorn, 2006)

1.1. Objetivo General

Remover Resorcinol de un agua contaminada mediante un Proceso de Oxidación Avanzada, de ozono con peróxido de hidrógeno O_3/H_2O_2 y analizar el comportamiento cinético.

1.2. Objetivos Particulares

- Establecer la condición de operación óptima del proceso de oxidación avanzada con O_3/H_2O_2 .
- Determinar el orden de reacción bajo condiciones controladas en el laboratorio
- Propuesta de secuencia de reacción
- Comparar los costos del proceso con respecto a la técnica de fotocátalisis fenton (Fe^+/H_2O_2)

1.3. Hipótesis

El Resorcinol es una molécula recalcitrante susceptible a ser parcialmente removida por el método de oxidación avanzada con ozono y peróxido de hidrógeno (O_3/H_2O_2)



2. ANTECEDENTES

Desde la década de los 90's los científicos le han dado una mayor importancia al Resorcinol, con base a la investigación sobre su impacto ambiental, de esta manera se buscan diferentes propuestas para su tratamiento, de las cuales las más importantes son: Degradación por ozonación (Sotelo, Beltrán, & Gonzalez, 1990), biodegradación (Subramanyam & Mishra, 2008), (Sharma & Chandra, 2010) y degradación Fotocatalítica (Pardeshi & Patil, 2009).

Para las bases de esta tesis el artículo considerado más relevante fue: Ozonación de Resorcinol y 1,3,5-trihidroxibenceno en Solución Acuosa (Sotelo, Beltrán, & Gonzalez, 1990) debido a que establece la acción del ozono bajo las condiciones de reacción directa sin adicionar peróxido de hidrógeno. Con ello fue posible determinar las ventajas del proceso planteado en esta tesis.

En el estudio realizado por Sotelo, J.L, et al, se estableció que el orden de reacción para la Ozonación del Resorcinol es de pseudo-primer orden, con remoción del 70% y tiempo de 20 minutos. En la tabla 1 se muestran las condiciones usadas por Sotelo, J.L, et al

Tabla 1 Condiciones de operación en: Ozonación de Resorcinol y 1,3,5-trihidroxibenceno en Solución Acuosa. (Sotelo, Beltrán, & Gonzalez, 1990)

Temperatura (°C)	20
pH	7
Velocidad de agitación (rpm)	300
Flujo del gas (L/h)	30
[Resorcinol] (mg/L)	5.5

En comparación con la propuesta de esta tesis se busca mejorar el rendimiento usando peróxido de hidrógeno (H_2O_2), un pH de 10 y 15 minutos para el tiempo de reacción.



En algunos casos, el análisis se hace comparando la degradabilidad entre contaminantes simulando el agua residual de una industria, es el caso de: Co-degradación de Resorcinol y Catecol en un reactor Anaerobio de Capa de Lodo Ascendente (UASB, por sus siglas en inglés) (Subramanyam & Mishra, 2008).

La concentración binaria utilizada de Resorcinol y Catecol fue 1000 mg/L recomendando una concentración de 200 mg/L de Resorcinol y 800 mg/L de Catecol, el tiempo de retención hidráulica fue 8 horas con una remoción que va del 86% - 92% y una producción de biogás que va del 1.87 – 2.3 m³/m³d. En la tabla 2 se en lista las condiciones de operación usadas en la Co-degradación de Resorcinol y Catecol.

Tabla 2 Condiciones de operación en: Co-degradación de Resorcinol y Catecol en un reactor Anaerobio de Capa de Lodo Ascendente (UASB). (Subramanyam & Mishra, 2008)

Temperatura (°C)	35 ± 2
pH	6.8 ± 0.2
Volumen del Reactor (L)	30
[Resorcinol] (mg/L)	200

Para el estudio de la biodegradación del Resorcinol existe el artículo titulado: Estudio sobre la Biodegradabilidad del Resorcinol en Reactor por lotes (Batch) en secuencia (Sharma & Chandra, 2010) donde se establece que el tiempo total de residencia en el reactor es de 5 horas dividida en 2.5 h de tiempo de llenado, 1.75 h de reacción en el primer SBR y 0.75 h de reacción en el segundo SBR dando una remoción del 85.51% bajo las condiciones de operación que se muestran en la tabla 3

Tabla 3 Condiciones de operación en: Estudio sobre la Biodegradabilidad del Resorcinol en Reactor por lotes (Batch) en secuencia. (Sharma & Chandra, 2010)

Temperatura (°C)	28 ± 2
Volumen del Reactor (L)	2
Consumo energético para el calentamiento de lodo (MJ/kg)	11.64
[Resorcinol] (mg/L)	52



A pesar de ser una secuencia de reactores por lotes (Batch) y explotar el potencial de la misma se necesita un tiempo de 8 veces superior al propuesto, al igual que se tiene un consumo energético por el calentamiento del reactor, esto influye directamente en el incremento de los costos de operación.

En el caso de la Degradación Fotocatalítica en Agua usando óxido de zinc para el Resorcinol un disruptor endocrino (Pardeshi & Patil, 2009) hacen una propuesta mucho más económica para el tratamiento del Resorcinol dando como resultados un porcentaje de degradación Fotocatalítica (PCD %, por sus siglas en inglés) que va del 61 al 100 % con un tiempo máximo de 7 horas y pH superior a 6.8, las condiciones de operación obtenidos para éste proceso se muestran en la tabla 4.

Tabla 4 Condiciones de operación de Degradación Fotocatalítica en agua usando óxido de zinc para el Resorcinol un disruptor endocrino. **(Pardeshi & Patil, 2009)**

Temperatura (°C)	20
pH	6.8 - 10
Intensidad de luz (Einstein s ⁻¹ cm ⁻²)	1.7 X 10 ⁻⁷
[ZnO] (mg/mL)	2.5
[Resorcinol] (mg/L)	100

Esta técnica fue diseñada para utilizar la energía del Sol como fuente de energía haciendo que su costo de operación sea más viable, sin embargo se debe fabricar el catalizador y el tiempo necesario de reacción es 28 veces superior con respecto al utilizado en la parte experimental de esta tesis.



3. MARCO TEÓRICO

3.1. Contaminante Emergente

Cada día el hombre necesita más y más los recursos naturales así como de energía para poder subsistir, sin embargo la alta tasa de crecimiento de población ocasiona la sobre-explotación de las mismas y peor aún la generación de residuos, catalogados generalmente como contaminantes del aire, agua y tierra.

Por esta razón la comunidad científica, los diversos grupos sociales y el gobierno se han dedicado a buscar soluciones a este problema, cada uno con sus propias técnicas y metodologías, como el apoyo de las leyes o una forma de producción más eficiente.

Durante décadas, la comunidad científica ha canalizado sus esfuerzos en el estudio de los contaminantes químicos cuya presencia en el medio ambiente ha estado o está regulada en las distintas legislaciones. Dichos contaminantes son en su mayoría: apolares, tóxicos, persistentes y bioacumulables, como los hidrocarburos aromáticos policíclicos, los poloclorobifenilos (PCBs) o dioxinas. (Damiá & López de Alda, 2011)

Sin embargo cada día la evolución de la tecnología es más rápida y constante, por lo que los instrumentos usados para medir los diferentes parámetros de estudio son más precisos e incluso más sofisticados.

La bibliografía que se reporta después de años de estudio incluye una gama de contaminantes a los que se le denominó como “Contaminantes Emergentes” estos se definen como: “Contaminantes previamente desconocidos o no reconocidos como tales cuya presencia en el medio ambiente no es necesariamente nueva pero sí la preocupación por las posibles consecuencias de la misma.” (Damiá & López de Alda, 2011)

La definición que se propone ocasiona un margen muy grande de los posibles candidatos ya que no incluye ni su estructura ni sus propiedades físicas ni químicas.



La característica de estos grupos de contaminantes es que no necesitan persistir en el ambiente para causar efectos negativos puesto que sus altas tasas de transformación/remoción se pueden “compensar” por su introducción continua en el ambiente. Para la mayoría de estos contaminantes emergentes, la incidencia, la contribución de riesgo y los datos ecotoxicológicos, no están disponibles. (Barcelo, 2003)

Tenemos como ejemplos los fármacos, los productos de uso personal, surfactantes, retardantes de fuego, aditivos industriales, esteroides, hormonas y subproductos de la desinfección. (Becerril Bravo, 2009)

3.1.1. Importancia de estudio

Su importancia se basa en la falta de información de algunas sustancias y su efecto en el medio ambiente, las diversas especies marinas y el hombre, a esto se le suma la poca o nula regulación. Esto ocasiona que se encuentren trazas en fuentes de abastecimiento de agua, en agua subterránea e incluso suministrada como agua potable.

Con el “apoyo” de nueva tecnología se generaron nuevos métodos de análisis, lo que sorprendió fue el hecho de encontrar contaminantes que no deberían estar ahí, “nuevos” contaminantes que su presencia no se sabe hasta donde se remonta.

Existen casos específicos en los que se comienza a investigar las alteraciones endocrinas que se han encontrado. Entre los que se incluyen: pesticidas, productos químicos industriales, productos farmacéuticos y fitoquímicos. Estos productos químicos pueden presentar efectos antagónicos en las funciones biológicas de las hormonas naturales. (Becerril Bravo, 2009)

Afortunadamente los contaminantes emergentes se encuentran entre las líneas de investigación prioritarias de los principales organismos dedicados a la protección de la salud pública y medio ambiente, tales como la Organización Mundial de la Salud (OMS), la Agencia para la Protección del Medio Ambiente (EPA), o la Comisión Europea. (Damiá & López de Alda, 2011)



3.2. Efectos a la Salud

3.2.1. Sistema Endocrino

El sistema endocrino es uno de los sistemas principales que tiene el cuerpo para comunicar, controlar y coordinar el funcionamiento del organismo. El sistema endocrino trabaja con el sistema nervioso y el reproductivo, con los riñones, intestinos, hígado y con la grasa para ayudar a mantener y controlar:

- los niveles de energía del cuerpo
- la reproducción
- el crecimiento y desarrollo
- el equilibrio interno de los sistemas del cuerpo (llamado homeostasis).
- las reacciones a las condiciones al ambiente (por ejemplo, la temperatura), al estrés y a las lesiones

El sistema endocrino desempeña estas tareas por medio de una red de glándulas y órganos que producen, almacenan o secretan ciertas hormonas. (Hormone Health)

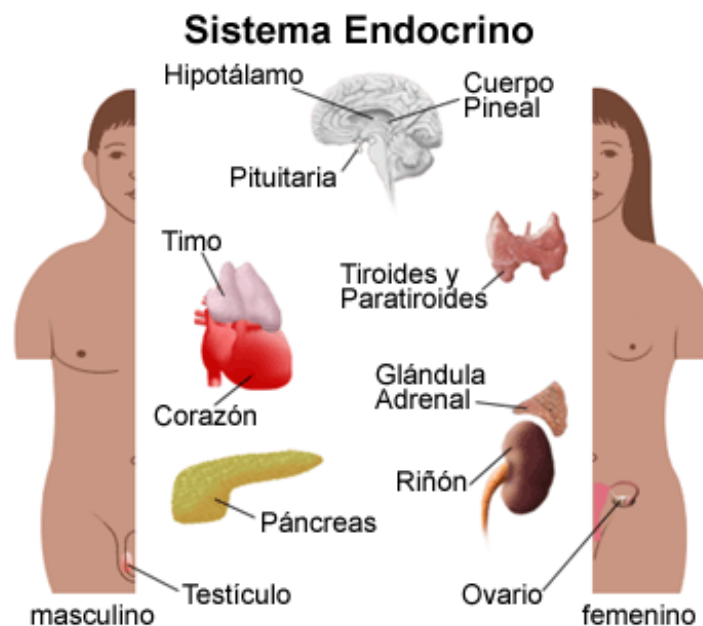


Figura 1 Sistema Endocrino. (Sistema endocrino, 2011)



3.2.2. ¿Qué es un disruptor endocrino?

Los Disruptores Endocrinos (ED's por sus siglas en inglés) como su nombre lo dice es un modificador de hormonas que puede afectar al hombre y su vida como la conocemos debido a que modifica directamente al funcionamiento del sistema endocrino que es vital para la vida.

Los Disruptores Endocrinos (ED's) son sustancias químicas capaces de alterar el funcionamiento normal del sistema endocrino e inmune que resulta en la alteración de la homeostasis, la reproducción, el desarrollo y comportamiento. (Amaral Mendes, 2002)

Durante años se han estudiado en gran medida las sustancias que entran en la categoría de "potencialmente alteradores endocrinos" sin embargo los efectos exactos varían dependiendo de la sustancia. Aunque sus efectos pueden ser similares para algunas sustancias. Algunas de ellas pueden afectar más a un sector de la población que otra, ya que la resistencia a la misma cambia de persona a persona.

De acuerdo con un estudio de la Unión Europea, 118 sustancias encontradas en el agua se clasificaron como potenciales alteradores endocrinos (ED's), de ellos se asignó como prioritarios a los siguientes: Sulfuro de carbono, o-fenilfenol, tetra bromuro de difenil éter, 4-cloro-3-metilfenol, 2,4-diclorofenol, Resorcinol, 4-nitrotolueno, 2,20-bis(4-(2,3-epoxypropoxy)fenólico)propano, 4-octanofenol, estrona (E1), 17a-etinilestradiol (EE2), y 17b-estradiol (bE2) (Muriel Auriol & Youssef Filali-Meknassi, 2006)

De todas las sustancias anteriores la de mayor interés para este trabajo es el Resorcinol, el cual se presentará con mayor profundidad en el capítulo 3, sección 4.

3.2.3. Importancia de su estudio

A continuación se va a presentar algunos de los problemas que se han reportado para los distintos Disruptores endocrinos. Adicionalmente se presentan dos casos a reflexionar debido a su impacto en la salud del hombre. (Amaral Mendes, 2002)



-
- Disminución en la calidad del esperma.
 - Cáncer de próstata.
 - Cáncer de pecho.
 - Cáncer Testicular.
 - Efectos negativos sobre la fertilidad
 - Efectos sobre la proporción de los sexos en el nacimiento.

Los Disruptores endocrinos representan una clase de agente ambiental que puede afectar la fertilidad femenina mediante la alteración de la función ovárica y el desarrollo, supuestamente a través de efectos estrogénicos, anti-estrogénica y / o antiandrógenos. (Mehmet Uzumcu & Rob Zachow, 2007)

Si en una mujer se afecta su periodo de fertilidad así como sus ovarios y óvulos afecta directamente con la vida misma del hombre, si cada vez aumentan los casos de infertilidad ¿Qué pasará en 50 o 100 años? Posiblemente la tasa de natalidad disminuirá. Este es un problema importante que se debe evitar.

Algunos estudios describen una influencia negativa de la contaminación ambiental en el porcentaje de varones recién nacidos. En Turquía, se redujo la tasa de nacimientos en varones debido a la exposición a altas concentraciones de hexaclorobenceno durante su período fértil de las madres. (Eertmans, Dhooge, Stuyvaert, & Comhaire, 2003)

Al igual que en el caso anterior se debe tomar importancia a estas sustancias ya que en el mundo debe haber un equilibrio entre los nacimientos de hombres y mujeres para que prospere la humanidad.

Para los Disruptores Endocrinos hay muchos estudios sobre su comportamiento y sus efectos en el hombre, sin embargo el problema es que no hay estudios de cómo no generarlos o de cómo.

3.3. Oxidación Química

Es importante mencionar que cuando se lleva a cabo una reacción de oxidación le acompaña una de reducción, siendo una “pareja” de reacciones.



Por definición en una Oxidación Química se debe a que la especie química aumenta el estado de oxidación de la misma y por el contrario la Reducción Química es un proceso donde se disminuye su estado de oxidación.

El objetivo de la oxidación química es simplificar las moléculas orgánicas e inorgánicas que en términos de protección ambiental se les denomina contaminantes y reducir con esto su peligrosidad. Aunque hay también otras maneras de usar la oxidación tales como la obtención de nuevos productos útiles para el hombre.

Debido al creciente interés por solucionar los problemas ambientales y enfocarlos al tratamiento de aguas residuales, se ha demostrado que la oxidación química es una de las técnicas más competitivas para lograr éste objetivo. Dicha tecnología se denomina: Procesos de Oxidación Avanzada.

3.3.1. Procesos de oxidación avanzada (POA's)

En términos generales un tren de tratamiento de aguas industriales y/o municipales puede componerse de las siguientes etapas.

- Pre-tratamiento
- Tratamiento Primario
- Tratamiento Secundario
- Tratamiento Terciario
- Pulimiento

La aplicación de los Procesos de oxidación avanzada en ingeniería ambiental en un tren de tratamiento de aguas residuales industriales y/o domésticas se aplica primordialmente con dos enfoques:

- **En el tratamiento biológico:** se utiliza para remover aquellos contaminantes orgánicos que no son susceptibles a biodegradación.



- **Para pulimiento del tren de tratamiento:** es más como una medida de seguridad adicional que sirve para garantizar que el agua cumple con los parámetros establecidos por la normatividad de la región y/o país. En esta parte se eliminan microcontaminantes que son persistentes y/o recalcitrantes.

La principal característica de los procesos de oxidación avanzada es la generación de radicales hidroxilo, estos se generan *in situ*, la manera en cómo se generan depende del proceso al que se refiera.

La cinética regularmente es de primer orden con respecto a la concentración de radicales hidroxilo y al contaminante. Las constantes cinéticas están en el intervalo de 10^8 a $10^{10} \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$, mientras que la concentración del radical, incluso en el equilibrio, en éstos procesos es de entre 10^{-10} y 10^{-12} M . Por lo tanto, la constante de pseudo primer orden está en el intervalo de $1 - 10^{-4} \text{ s}^{-1}$. (Esplugas, Giménez, Contreras, Pascual, & Rodríguez, 2002)

3.3.1.1. Clasificación de los POA's

Los POA's se pueden clasificar (Figura 2) como sistemas homogéneos o heterogéneos y si utiliza, o no, una fuente de energía adicional, ejemplo la luz solar.

Nota importante: en todos los procesos donde se involucra el O_3 se usa una agitación tal que el sistema sea homogéneo, en reactor por lotes (Batch) o en Reactor Continuo de Tanque Agitado (CSTR, por sus siglas en inglés) es complicado lograr esto y para simplificar el problema se “considera” como homogéneo aunque experimentalmente no es siempre verdad. En el caso del Reactor de Flujo Pistón (PFR, por sus siglas en inglés) el problema es mínimo y por su geometría favorece a la transferencia de masa.

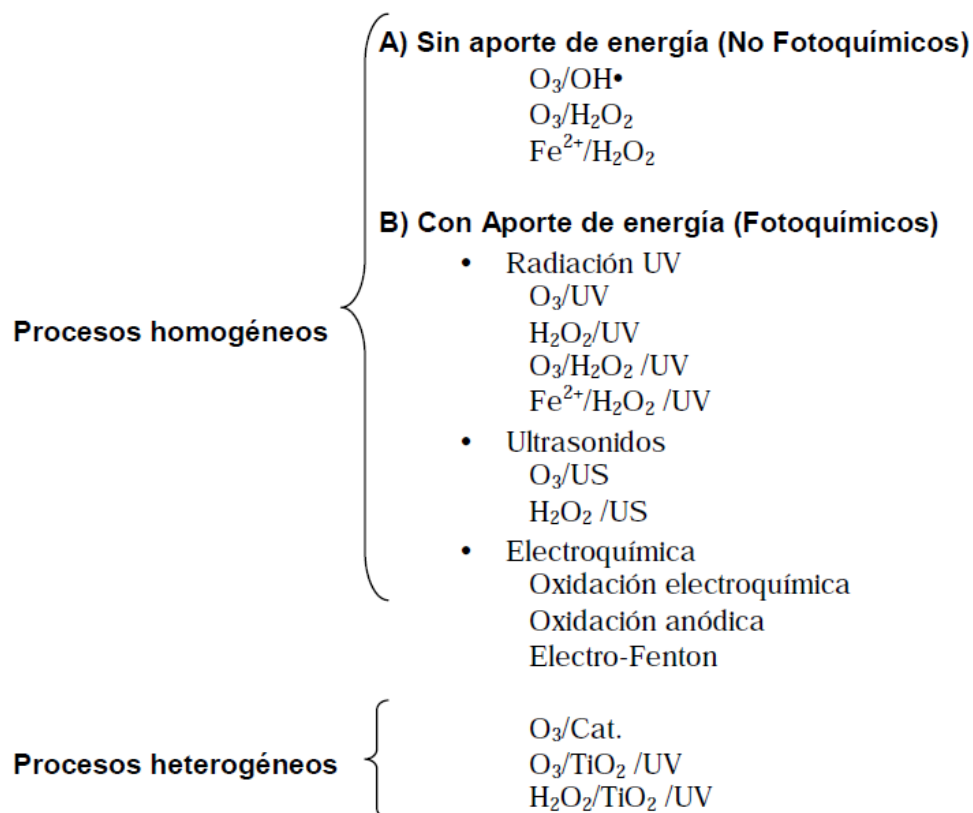


Figura 2 Clasificación de los POA's. (Lazcano Arriola, 2010)

De todos estos procesos el que se analiza en este trabajo es O_3/H_2O_2 del cual se hablará ampliamente en la siguiente sección.

3.3.1.2. Ventajas de los POA's

En la industria como en el mundo de los negocios para decidir entre 2 o más opciones se debe considerar todos los factores que la involucran. A continuación se mencionan las principales ventajas que los POA's presentan.

- En general, los tiempos de reacción son menores en comparación con los procesos biológicos
- Transforman químicamente el contaminante en otra especie menos tóxica y más biodegradable incluso hasta la mineralización (Lazcano Arriola, 2010)
- Emplean como reactivos sustancias baratas y no tóxicas (Lazcano Arriola, 2010)



- En general, no generan subproductos que requieran tratamiento y/o eliminación (Lazcano Arriola, 2010)
- Operan en rangos donde los sistemas convencionales no son factibles (Domínguez Fabela, 2010)

3.3.2. Ozonación

La propuesta de tratamiento del Resorcinol es aplicar un proceso de ozonación con peróxido de hidrógeno, para lo cual se describe tanto de la técnica como las sustancias involucradas.

3.3.2.1. Características generales del ozono

El ozono es una molécula compuesta de 3 átomos de oxígeno en resonancia. Se puede obtener a nivel laboratorio, por 3 métodos: Fotoquímico, electrólisis del ácido sulfúrico y descarga eléctrica este último es el más utilizado debido a su mayor eficiencia respecto a los otros. (Ver Anexo I)

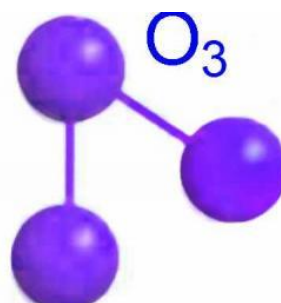


Figura 3 Estructura Química del O_3 .

La técnica usada es O_3/H_2O_2 , esto quiere decir que la sustancia más importante es el ozono, por lo que es importante conocer cuáles son sus propiedades y algunas de sus características más importantes.

Para la reacción la propiedad más importante es la solubilidad ya que necesitamos que en el agua se pueda disolver el ozono, esta depende de la temperatura y cantidad máxima de ozono presente.



En la Tabla 5 se puede ver que la solubilidad del ozono en agua aumenta conforme baja la temperatura, por lo que es recomendable trabajar a temperaturas bajas.

Tabla 5 Solubilidad del ozono en agua. (Lazcano Arriola, 2010)

Temperatura (°C)	Solubilidad (Kg/m ³)
0	1.09
10	0.78
20	0.57
30	0.4
40	0.27
50	0.19
60	0.14

En la Tabla 6 se pueden observar las constantes físicas las cuales complementan las características del ozono.

Tabla 6 Constantes físicas del ozono. (Gutierrez Castro, 2000)

Constante	Valor
Peso molecular	48 g/mol
Punto de ebullición (760mmHg)	-11.9°C
Punto de fusión (760mmHg)	-192.7°C
Temperatura crítica	-12.1°C
Presión crítica	54.6Kgf/cm ²
Densidad crítica	0.437g/mL
Volumen crítico	0.147 L/mol
Densidad fase gas (0°C)	2.144 g/L
Densidad fase líquida:	
(-183°C)	1.151 g/mL
(-195.4°C)	1.614 g/mL
Tensión superficial (-183°C)	48.4 dinas/cm
Capacidad calorífica, Cp	
(100°C)	43.4 KJ/mol
(-173°C)	33.2 KJ/mol
Calor de evaporación (-112 °C)	316 KJ/mol



En la Tabla 7 se muestran los niveles de toxicidad del ozono y su tiempo de exposición, como nota importante, cabe señalar que en el momento que se puede percibir el ozono por su aroma el nivel de concentración puede resultar peligroso.

Tabla 7 Toxicidad del ozono. (Gutierrez Castro, 2000)

Nivel	Concentración (mg/L)	Tiempo de exposición	Efecto
Aceptable	0.01 - 0.4	Varias horas	Olor
	0.1	8 horas	Irritación de ojos, nariz y garganta
	>0.1	pocos minutos	Dolor de estómago, respiración disminuida, función pulmonar reducida
	0.250 - 0.5	2 - 5 horas	
	0.3	Máximo 15 minutos	
Peligroso	0.4	2 horas	Disminuye la función de los pulmones, fatiga
	>0.6	2 horas	Tos y dolor de pecho
	1	1 - 2 horas	Irritación de los pulmones, fatiga
	>1.5	2 horas	Habilidad reducida para pensar claramente y cansancio que podría durar hasta 20 semanas, severa irritación de los pulmones.
	9	Intermitente	Neumonía severa
Crítico	10	10 horas	Inmediatamente peligroso a la vida humana
	11	15 horas	Inconciencia rápida
	50	30 horas	Riesgo fatal



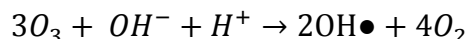
3.3.2.2. Técnica de Ozonación con Peróxido de Hidrógeno (O₃/H₂O₂)

La ozonación, como método de tratamiento de aguas residuales y/o domésticas, compite constantemente con otras técnicas para saber cuál conviene utilizar, sin embargo la “evolución” de la ozonación ha llegado al punto que se adapta a las necesidades en las que se trabaje y se acopla con otras técnicas.

Existen dos procesos por los cuales puede actuar el ozono: remoción directa y la indirecta. (Esplugas, Giménez, Contreras, Pascual, & Rodríguez, 2002)

- **La remoción directa:** Sucede cuando el ozono por sí mismo actúa como removedor de contaminantes, rompiendo dobles enlaces por ejemplo los anillos aromáticos.
- **La remoción indirecta:** En este caso, el ozono reacciona con el medio acuoso o acuoso/peróxido de hidrógeno para generar radicales libres, OH• entre otros.

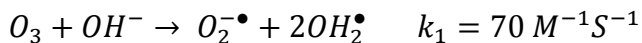
La reacción general es: (García Gonzalez, 2008)



Nota: El uso de H₂O₂ es para promover la formación de OH• y a esto se le suma un medio básico.

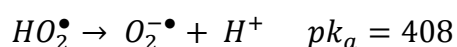
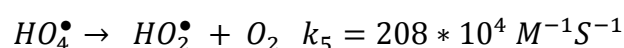
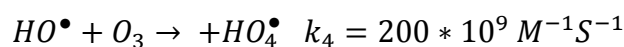
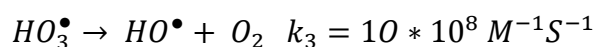
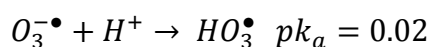
La secuencia de reacción para generar los radicales OH• a partir de O₃ pasa por 3 etapas: Iniciación, propagación y terminación. Las reacciones son las siguientes: (García Gonzalez, 2008)

❖ Iniciación

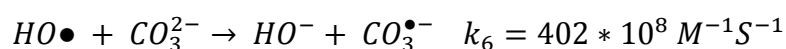


❖ Propagación

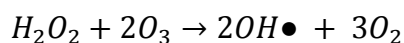




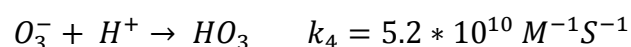
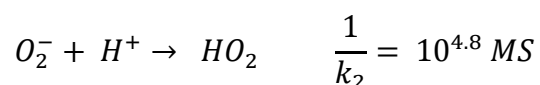
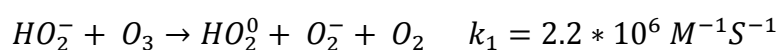
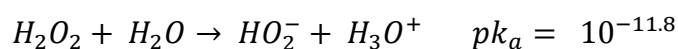
❖ Terminación



Por otra parte el peróxido de hidrógeno con la ayuda del ozono, al ser inestable, puede generar OH• donde la reacción general es: (Esplugas, Giménez, Contreras, Pascual, & Rodríguez, 2002)



Donde ocurren las siguientes reacciones: (L. Rakness, 2005)





3.4. Características generales del Resorcinol

Para este trabajo, el Resorcinol es el contaminante de interés del cual se hace una propuesta de reacción (Sotelo, Beltrán, & Gonzalez, 1990) utilizando la técnica de O_3/H_2O_2 . Como se mencionó anteriormente el Resorcinol se encuentra en la lista de Disruptores endocrinos en la unión Europea (Muriel Auriol & Youssef Filali-Meknassi, 2006) de ello el interés de estudiar más a fondo.

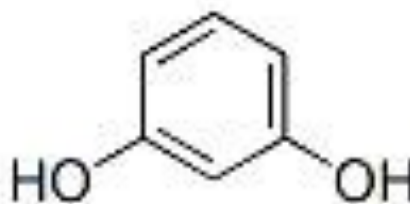


Figura 4 Resorcinol en polvo y estructura química.

3.4.1. Propiedades Físicas y Químicas

En la tabla 8 se muestra una gama importante de propiedades físicas y químicas del Resorcinol las cuales son necesarias para diversos estudios.

Tabla 8 Propiedades Físicas y Químicas del Resorcinol. (Hahn & Kielhorn, 2006)

Propiedad	Valor/Rango
Sinónimos	1,3-Dihidroxibenceno, Resorcina
Fórmula	$C_6H_6O_2$
Peso molecular	110.1 g/mol
Punto de fusión ($^{\circ}C$)	110
Punto de ebullición ($^{\circ}C$ a 101.3 Kpa)	280
Densidad (g/cm ³ a 20 $^{\circ}C$)	1.272
Presión de vapor (Pa a 25 $^{\circ}C$)	0.065
Solubilidad en agua (g/L a 25 $^{\circ}C$)	717
pka1 (a 25 $^{\circ}C$)	9.81
pH (50 g/L a 20 $^{\circ}C$)	4.4



3.4.2. Usos

El Resorcinol puede ser usado como materia prima en la fabricación de diversos productos útiles para el hombre y a su vez es un sub-producto en la producción de otros, sin embargo en ambos casos está presente en aguas residuales, como se muestra a continuación.

El mayor usuario de Resorcinol es la industria del caucho (aproximadamente 50%). El Resorcinol es el componente esencial de un sistema adhesivo, junto con el formaldehído y látex de caucho sintético, que se utiliza en la fabricación de neumáticos para coches de pasajeros, camiones, y otras reforzados con fibra de productos de caucho mecánicos, tales como cintas de transporte y de conducción. (Hahn & Kielhorn, 2006)

El Resorcinol es usado para la manufactura de adhesivos, colorantes y es ingrediente farmacéutico en la preparación de tratamientos para la piel (Pardeshi & Patil, 2009)

El Resorcinol es un importante contaminante proveniente de las aguas residuales de la industria química, de fertilizantes y tintes. (Hahn & Kielhorn, 2006)

El Resorcinol ha sido encontrado en el haba (Vicia faba), detectado como un compuesto formador de sabor de miel de champiñones (*Armillaria mellea*). También se ha encontrado en los extractos de hojas de tabaco y es un componente del humo del tabaco. (Hahn & Kielhorn, 2006)

3.4.3. Peligros y síntomas

Inhalación: Dolor abdominal, Labios o uñas azulados, Piel azulada, Confusión mental, Convulsiones, Tos, Vértigo, Dolor de cabeza, Náuseas, Dolor de garganta y Pérdida del conocimiento. (Hahn & Kielhorn, 2006)

Piel: ¡Puede absorberse! Enrojecimiento, Dolor, (Para mayor información, véase Inhalación).



Ojos: Enrojecimiento. Dolor.

Ingestión: (Para mayor información, véase Inhalación).

Aspecto: Cristales blancos, vira a rosa por exposición al aire, a la luz o en contacto con el hierro.

Peligros Físicos: Como resultado del flujo, agitación, etc. se pueden generar cargas electrostáticas.

Peligros Químicos: Reacciona con oxidantes fuertes, amoníaco y componentes amino, originando peligro de incendio y explosión.

Efectos de exposición de corta duración: La sustancia irrita los ojos, la piel y el tracto respiratorio, puede causar efectos en sangre, dando lugar a formación de metahemoglobina. Los efectos pueden aparecer de forma no inmediata. Se recomienda vigilancia médica.

Para mayor información consultar: (Hoja Técnica de Seguridad del Resorcinol, 2012)

3.5. Características generales de los sub-productos.

3.5.1. p-Benzoquinona

La p-benzoquinona también conocida como Quinona es un subproducto en la degradación del Resorcinol, en la tabla 9 se muestra las propiedades físicas y químicas más importantes.

Tabla 9 Propiedades Físicas y Químicas. (Hoja Técnica de Seguridad del Material p-benzoquinona, 2010)

Sinónimos	Quinona
Fórmula	$C_6H_4O_2$
Peso molecular	108.09 g/mol
Aspecto	Estado físico polvo, Color amarillo oscuro.
Punto de fusión	113 - 115 °C (235 - 239 °F)
Punto de ebullición	sin datos disponibles
Presión de vapor	0.1 hPa (0.1 mmHg) a 25 °C (77 °F)



Solubilidad en agua	sin datos disponibles
Coefficiente de reparto octanol/agua log Pow	0.2

Es importante conocer cuáles son los peligros que ocasiona la p-benzoquinona con esto se toman las medidas de seguridad necesarias, en la tabla 10 se muestran los principales efectos a la salud humana.

Tabla 10 Efectos Potenciales para la Salud. (Hoja Técnica de Seguridad del Material p-benzoquinona, 2010)

Zona de contacto	Problemas
Inhalación	Puede ser mortal si se respira. Provoca una irritación del tracto respiratorio.
Piel	Puede ser nocivo si es absorbido por la piel. Provoca irritaciones de la piel.
Ojos	Provoca una irritación en los ojos.
Ingestión	Tóxico si se ingiere.

En la tabla 11 se muestra información el nivel de toxicidad en algunos animales y plantas acuáticas.

Tabla 11 Información Ecológica. (Hoja Técnica de Seguridad del Material p-benzoquinona, 2010)

Toxicidad	Especie	*CL50 (mg/L)	**CE (mg/L)	tiempo de exposición (h)
Peces	Oncorhynchus mykiss (Trucha irisada)	0.04 - 0.125		96
Dafnias y otros invertebrados acuáticos	Daphnia magna (Pulga de mar grande)		1 - 3.5	24
Algas	Pseudokirchneriella subcapitata (alga verde)		0.08	4

*CL: Concentración Letal

**CE: Concentración Efectiva

3.5.2. Cis, Cis, ácido Mucónico.

El Cis, Cis, ácido mucónico es un subproducto en la degradación del Resorcinol, en la tabla 12 se muestra las propiedades físicas y químicas más importantes.



Tabla 12 Propiedades Físicas y Químicas. (Hoja Técnica de Seguridad del Material Cis, Cis ácido mucónico, 2008)

Sinónimos	Cis, cis ácido mucónico
Fórmula	$C_6H_6O_4$
Peso molecular	142.11 g/mol
Aspecto	Estado físico polvo, color marrón claro.
Punto de fusión	194 - 195 °C (381 - 383 °F)
Punto de ebullición	sin datos disponibles
Presión de vapor	sin datos disponibles
Solubilidad en agua	sin datos disponibles
Coefficiente de reparto octanol/agua log Pow	0.776

Como medida de seguridad en la tabla 13 se muestran los principales efectos a la salud humana que ocasiona el Cis, Cis ácido mucónico.

Tabla 13 Efectos Potenciales para la Salud. (Hoja Técnica de Seguridad del Material Cis, Cis ácido mucónico, 2008)

Zona de contacto	Problemas
Inhalación	Puede ser nocivo si se inhala. Provoca una irritación del tracto respiratorio.
Piel	Puede ser nocivo si es absorbido por la piel. Provoca irritaciones de la piel.
Ojos	Provoca una irritación en los ojos.
Ingestión	Tóxico si se ingiere.

3.5.3. Ácido Maleico.

El ácido maleico también conocido como ácido cis-butenodioico es un subproducto en la degradación del Resorcinol, en la tabla 14 se muestra las propiedades físicas y químicas más importantes.



Tabla 14 Propiedades Físicas y Químicas. (Hoja Técnica de Seguridad del Material ácido maléico, 2010)

Sinónimos	ácido cis-butenodioico
Fórmula	C ₄ H ₄ O ₄
Peso molecular	116.07 g/mol
Aspecto	Estado físico polvo, color blanco
Punto de fusión	137 - 140 °C (279 - 284 °F)
Punto de ebullición	160 °C (320 °F)
Presión de vapor	sin datos disponibles
Solubilidad en agua	788 g/L a 20 °C (68 °F)
Coefficiente de reparto octanol/agua log Pow	-0.48
Límite de explosión	inferior 2.7 %(V)

Como medida de seguridad en la tabla 15 se muestran los principales efectos a la salud humana que ocasiona el ácido maléico.

Tabla 15 Información Toxicológica. (Hoja Técnica de Seguridad del Material ácido maléico, 2010)

Zona de contacto	Problemas
Inhalación	Puede ser nocivo si se inhala. Provoca una irritación del tracto respiratorio
Piel	Nocivo si es absorbido por la piel. Provoca irritaciones de la piel.
Ojos	Provoca una irritación en los ojos.
Ingestión	Nocivo por ingestión.

En la tabla 16 se muestra información el nivel de toxicidad en algunos animales y plantas acuáticas.



Tabla 16 Información Ecológica. (Hoja Técnica de Seguridad del Material ácido maléico, 2010)

Toxicidad	Especie	*CL50 (mg/L)	**CE (mg/L)		tiempo de exposición (h)
			CE50	CE100	
Peces	Pimephales promelas (Piscardo de cabeza gorda)	5			96
	Lepomis macrochirus	300			96
Dafnias y otros invertebrados acuáticos	Daphnia magna (Pulga de mar grande)		160 - 400		48
	Daphnia magna (Pulga de mar grande)			200	24
Algas	Desmodesmus subspicatus		41		72

*CL: Concentración Letal

**CE: Concentración Efectiva

3.5.4. Ácido Oxálico.

El ácido oxálico también conocido como ácido etanodioico es un subproducto en la degradación del Resorcinol, en la tabla 17 se muestra las propiedades físicas y químicas más importantes.

Tabla 17 Propiedades Físicas y Químicas. (Hoja Técnica de Seguridad del Material ácido oxálico, 2011)

Sinónimos	ácido etanodioico.
Fórmula	$C_2H_2O_4$
Peso molecular	90.03 g/mol
Aspecto	Estado físico líquido, color incoloro.
Punto de fusión	0.0 °C (32.0 °F)
Punto de ebullición	100.0 °C (212.0 °F)
Densidad	1.00 g/cm ³
Solubilidad en agua	totalmente miscible
Coefficiente de reparto octanol/agua log Pow	sin datos disponibles
pH	6.0 - 8.0 a 25 °C (77 °F)



Como medida de seguridad en la tabla 18 se muestran los principales efectos a la salud humana que ocasiona el ácido oxálico.

Tabla 18 Información Toxicológica. (Hoja Técnica de Seguridad del Material ácido oxálico, 2011)

Zona de contacto	Problemas
Piel	Puede ser nocivo si es absorbido por la piel. Puede provocar una irritación de la piel.
Ojos	Puede provocar una irritación en los ojos.
Ingestión	Puede ser nocivo si es tragado.

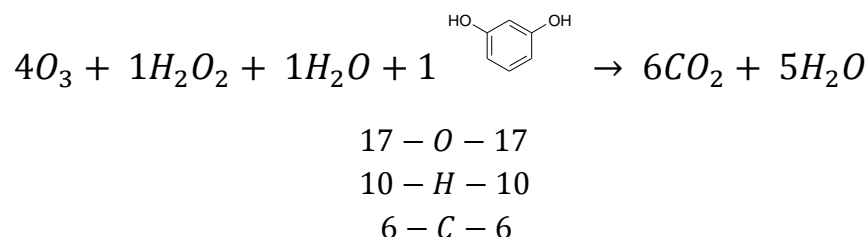
3.6. Reacción del Resorcinol con O_3/H_2O_2 , caso ideal.

Antes de iniciar con la experimentación se debe realizar un balance de materia para tener una idea de cuánto ozono se requiere generar, para garantizar una remoción competitiva.

Se llama caso ideal por qué se calcula la cantidad de ozono que se requiere para transformar el Resorcinol hasta el compuesto “ideal” en éste caso es el dióxido de carbono, tomando en cuenta la presencia del peróxido de hidrógeno y en un medio acuoso.

La diferencia entre la “real” y la “ideal” es que en la real está presente durante la reacción los sub-productos, los cuales consumirán parte del ozono y/o de los radicales libres que se generan, bajando el % de remoción del Resorcinol, sin embargo al final nos interesa remover todo, esto quiere decir que se puede re-ajustar el cálculo.

La reacción del Resorcinol con O_3/H_2O_2 es la siguiente:





Lo anterior se resume que se requiere transferir 4 mol/L de O_3 al agua residual para tratar 1 mol/L de Resorcinol, pero, experimentalmente no está presente 1 mol/L de Resorcinol si no que se encuentra 0.072 mol/L de concentración (Tabla 19).

Tabla 19 Valores iniciales de concentración para el Resorcinol.

[Resorcinol] inicial	
(mg/L)	8.0
(mM)	0.072
Volumen (L)	1

Usando su Peso Molecular (Tabla 8) se puede convertir los miligramos por litro (mg/L) en milimol (mM).

Por lo tanto:

Se tiene una relación O_3 – Resorcinol (4: 1)

Con el Peso Molecular del ozono (Tabla 6) se puede pasar de milimol (mM) a miligramos por litro (mg/L), como muestra la tabla 20.

Tabla 20 Concentración de Ozono.

[Ozono]	
(mM)	0.29
(mg/L)	13.96

Esto quiere decir que se necesita tener ~ 14 mg/L como mínimo de ozono disuelto en agua, sin embargo la concentración de O_3 disuelto depende de la solubilidad y temperatura.

Nota: Para poder calcular el ozono generado se debe tomar en cuenta la transferencia de masa y considerar que puede haber variaciones en la corriente eléctrica lo que modifica la generación del ozono. (Ver Anexo I)

Poniendo como base una generación de ozono de 25 mg/min (en promedio) usando un flujo de 0.5 L/min y una base de 33% en transferencia de masa, se obtiene 16.5 mg/L disueltos en agua sobre los 14 mg/L que se necesitan. (Tabla 21)



Tabla 21 Parámetros teóricos.

Parámetro	Valor
Flujo (L/min)	0.5
% Transferencia Masa	33
Ozono generado, supuesto(mg/min)	25
Ozono transferible, teórico (mg/L)	16.5

Nota: La transferencia de masa es la eficiencia de disolución del ozono en el agua (capítulo 3, sección 3), se establece como base el 33% por la experiencia de estudios previos realizados con el mismo sistema de ozonación, reactor por lote (Batch) y el difusor.

Para la cantidad a usar de peróxido de hidrógeno (H_2O_2) está reportado (Doménech, Jardim, & Litter, 2002) que la relación recomendada es O_3/H_2O_2 (2:1), para la parte experimental se va a utilizar la relación de ozono y peróxido de hidrógeno respectivamente (2:0), (2:1) y (1:1).

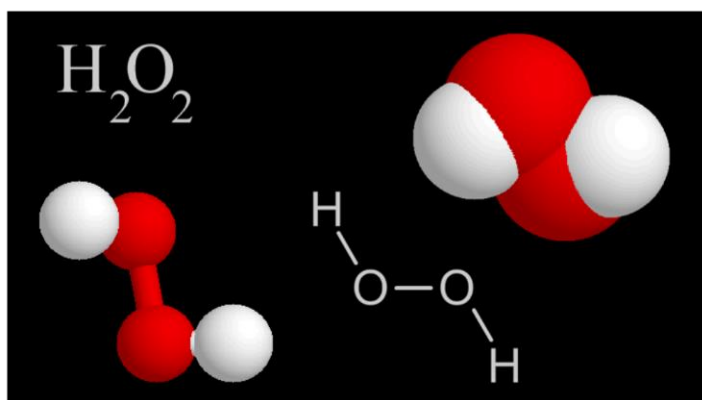


Figura 5 Estructura Química del peróxido de hidrógeno.



4. METODOLOGÍA

4.1. Procedimiento Experimental

La metodología utilizada fue llevar a cabo pruebas de tratabilidad en condiciones controladas con ozono y peróxido de hidrógeno, con ésta combinación no hay estudios previos sobre las condiciones óptimas de operación, el tiempo de reacción o la concentración recomendada.

Para poder lograr a cabo las pruebas experimentales se aplicó el procedimiento mostrado en la figura 6.

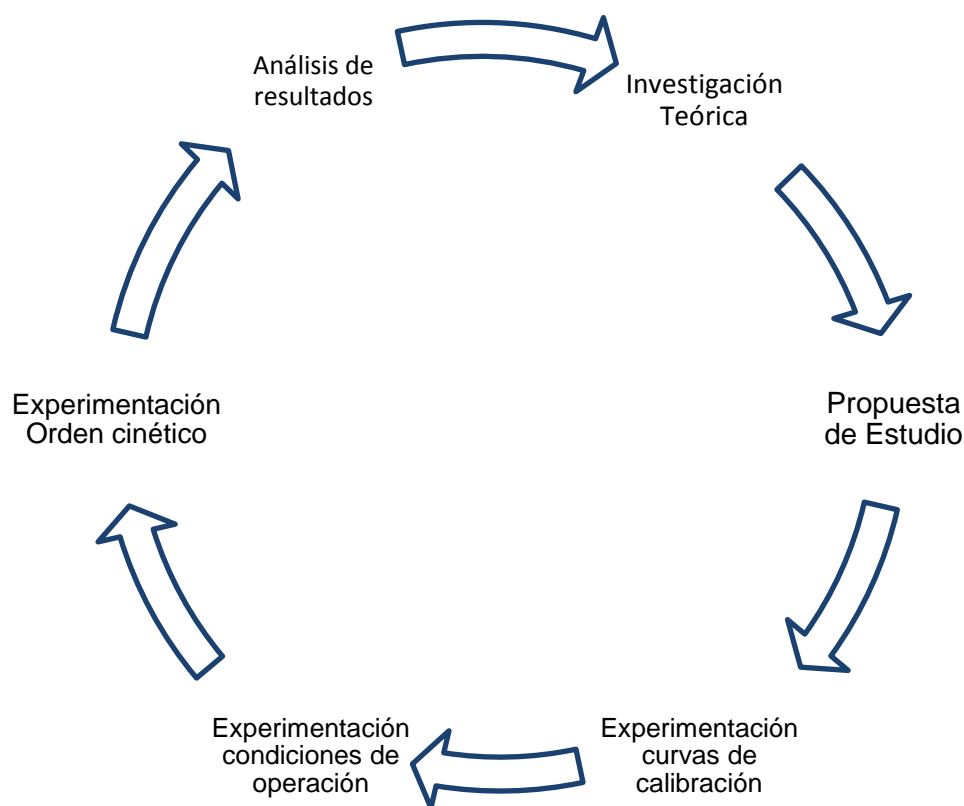


Figura 6 Ciclo de desarrollo experimental

Como se puede ver es un ciclo de prueba y error para encontrar lo más conveniente en términos de remoción en el proceso de oxidación avanzada.



4.2. Caracterización del agua sintética

Para la parte experimental se usó agua sintética la cual se refiere a un tipo de agua elaborada exclusivamente con Resorcinol para el tratamiento con O_3/H_2O_2 siendo su objetivo un primer acercamiento a un tipo de agua industrial con este contaminante.

La caracterización del agua sintética se entiende como los valores que se obtuvieron en la parte experimental considerando la técnica de análisis de: (APHA, AWWA, & WPCF, 1992), en la tabla 22 se muestran los valores.

Tabla 22 Caracterización del agua sintética. (Sotelo, Beltrán, & Gonzalez, 1990), (Reinosa Osorio, 2009)

Parámetro	Rango
[Resorcinol] (mg/L)	6.5 – 10
pH	6 – 10
Temperatura (°C)	19 – 25
Volumen H_2O_2 (μ L/L)	0 – 12
DQO (mg/L)	30

4.3. Sistema de ozonación

El sistema de ozonación que se tiene a nivel experimental está compuesto por:

- Separador de aire-oxígeno
- Generador de ozono
- Rotámetro
- Sistema de tuberías
- Reactor (columna de burbujeo o reactor por lotes)
- Medidor de ozono fase gas (API M46)
- Destructor de ozono

Consultar el anexo I para mayor información sobre el equipo de ozonación utilizado.



Existen diferentes técnicas para producir ozono, (Anexo I) la más usada generar ozono a partir del aire atmosférico. Se necesita un Separador de Oxígeno (1) el cual toma aire del medio ambiente separando el oxígeno de la misma, posteriormente se traslada a un Generador de Ozono (2) para generar ozono a partir de descargas eléctricas.

El ozono generado se transporta por medio de tuberías al reactor (3) por lotes (Batch) donde se lleva a cabo la transferencia de masa entre la fase gaseosa (ozono) y la fase acuosa (contaminante), sin embargo no se transfiere todo el ozono, lo que sobra se debe eliminar con el Destructor de Ozono (4) que consiste en transformar ozono a oxígeno por medio de un catalizador.

En la figura 7 se muestra el diagrama del proceso con los equipos más importantes.

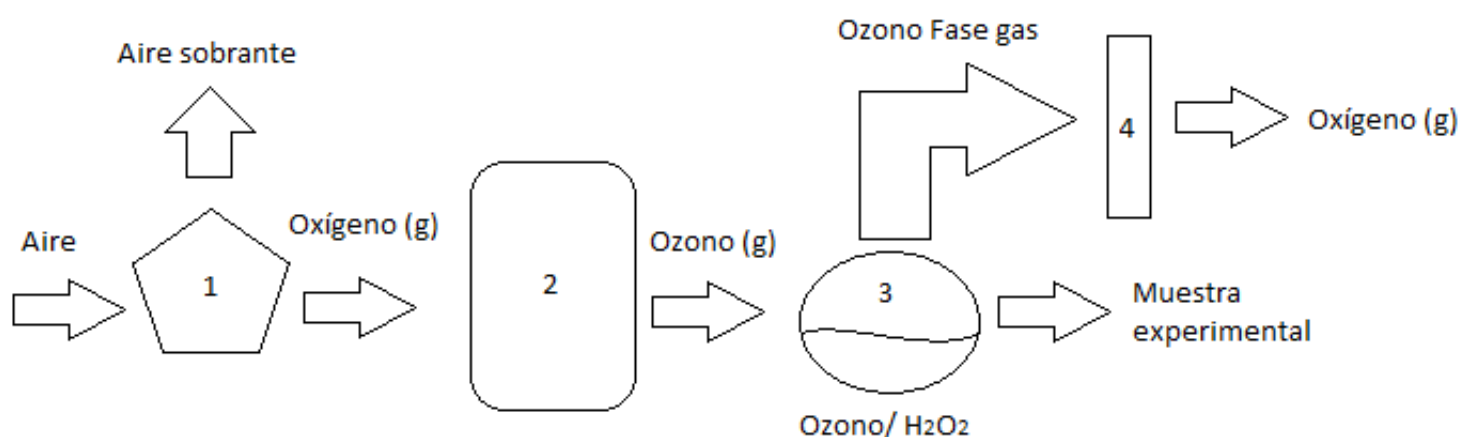


Figura 7 Diagrama del Proceso.

4.4. Pruebas experimentales para las curvas de calibración

La primera etapa de la experimentación es elaborar las curvas de calibración, esto es hacer una relación sobre una propiedad que se puede medir directamente (absorbancia) para poder determinar otra de forma indirecta (concentración)

La longitud de onda con la que se detecta el Resorcinol es a 272 nm y del Ácido Oxálico es a 195 nm, los cuáles se obtuvieron experimentalmente. Estos datos corresponden a un análisis experimental que consiste en tomar una muestra a una concentración base, analizarlo en el espectrofotómetro a diferentes longitudes de onda (nm) por lo que donde presente un pico, es la longitud de onda para su lectura.



La p-benzoquinona se determina a 244 nm, el Cis, Cis, Ácido Mucónico a 260 nm y el Ácido Maleico a 214 nm estos datos considerando lo reportado por (Yoon-Bo & Su-Moon, 1997), (Chung-Ming, Tsung-Huei, & Sung-Nung, 2004) y (Jian-Feng, Wei-Ying, & Fu-Jun, 2011) respectivamente.

La secuencia para elaborar las curvas de calibración se procedió de la siguiente manera:

1. Preparar una solución “Madre” de cada reactivo a una concentración Máxima esperada.
2. A partir de ésta se hace una serie de diluciones con agua destilada como se muestra en la tabla 23, con la finalidad de tener un rango de concentraciones que sirve como parámetro para los posteriores análisis.

Tabla 23 Rangos de concentración.

Resorcinol	p-benzoquinona	ácido Mucónico	ácido Maleico	ácido oxálico
Concentración (mg/L)				
8.01	8.01	10.56	12.32	21.61
7.04	7.04	9.33	10.56	17.93
6.07	6.07	8.01	8.98	15.27
5.02	5.02	6.60	7.39	12.57
4.05	4.05	5.37	6.07	10.30
3.08	3.08	4.07	4.56	7.74
2.02	2.02	2.68	3.01	5.11
1.06	1.06	1.41	1.58	2.68
0.50	0.50	0.70	0.79	1.35
0.05	0.05	0.07	0.07	0.13

3. Analizar con el espectrofotómetro cada una de las muestras, dando datos de absorbancia. **Nota:** Tomar en cuenta que cada muestra se debe realizar por triplicado, para tener una mejor estadística en los datos experimentales.
4. Con los datos de absorbancia se hace un promedio para cada muestra de cada contaminante.



5. Con la absorbancia promedio se hace una gráfica de Absorbancia VS Concentración para cada contaminante.
6. Con la gráfica se puede obtener la ecuación de la misma, se despeja la variable de interés, que en este caso es la concentración. Esto quiere decir que con datos de absorbancia podemos calcular las concentraciones.

4.5. Pruebas experimentales para las condiciones de operación

Para encontrar las condiciones óptimas de operación se debe saber cuáles son las variables más importantes del proceso como pueden ser la temperatura, la presión, etc. De estas cuáles pueden ser modificadas de manera independiente.

En éste trabajo las variables más importantes son la temperatura, el pH y la cantidad de H_2O_2 sin embargo el control de la temperatura es caro, ya sea para calentar o enfriar, la temperatura está en un rango de (20 °C a 25 °C).

Nota: Considerar que es deseable tener una temperatura baja para que el ozono pueda disolverse en agua con mayor eficiencia. (Ver capítulo 3)

En la tabla 24 se muestra los rangos de valores que fueron elegidos para encontrar los más adecuados, y poder realizar la experimentación con O_3/H_2O_2 .

Tabla 24 Valores de pH, temperatura y volumen de H_2O_2 para cada experimento.

	#1	#2	#3	#4	#5	#6	#7	#8	#9
Propiedad									
pH	6	10	8	9	6	10	8	6	9
Temperatura (°C)	25	20	24.8	22.3	21	19	22	25	20
Volumen H_2O_2 (µL/L)	6	0	0	0	0	12	12	12	12

Después de determinar los valores máximos y mínimos de cada variable se debe experimentar con cada pareja de variables usando la generación de “ozono base” (Ver capítulo 3, sección 6).



La manera para decidir cuál es la mejor condición de operación para la remoción el Resorcinol es considerar el porcentaje de Remoción (%), para esto en cada “corrida” se propone tomar 3 muestras a diferentes tiempos, $t = 0$ min, $t = 9$ min y $t = 15$ min; los 15 min es el tiempo total de la ozonación que se determinó de manera arbitraria considerando los tiempos “normales” de ozonación que van de 10 a 20 min. (Sotelo, Beltrán, & Gonzalez, 1990)

4.6. Pruebas experimentales O_3/H_2O_2

Una vez que tiene las condiciones apropiadas, el tiempo de reacción, así como la cantidad de ozono que se debe generar, se continúa con la parte experimental de las pruebas de tratabilidad del presente trabajo.

En esta etapa se incluye el cálculo de transferencia de masa, para corroborar que el margen de transferencia de masa (transferencia de ozono) es el adecuado. Para calcular el porcentaje de transferencia de ozono se puede utilizar dos medios.

- ❖ El primero de ellos es utilizar el analizador del equipo de ozonación (Ver Anexo I) el cual expresa la cantidad de ozono que hay en la fase gas y con un balance de materia se puede saber cuál es el que se retiene en la fase acuosa, por ende, este es el transferido.

Expresiones de Balance de Masa.

$$\textit{Entrada} = \textit{Salida} + \textit{Acumulación}$$

$$\textit{Acumulación} = \textit{Entrada} - \textit{Salida}$$

$$Ozono_{residual} = Ozono_{generado} - Ozono_{salida}$$

$$eff \textit{ transferencia de masa} (\%) = \left(\frac{Ozono_{residual}}{Ozono_{generado}} \right) * 100$$



- ❖ La segunda forma consiste en usar el Método Yodométrico, (Ver Anexo II) y poder calcular el ozono residual (el de interés) que significa la cantidad de ozono que se absorbió en la fase acuosa. **Nota:** Se pueden acoplar las dos formas, a manera que una sea la corroboración de la otra, también se puede decir que la primera es una forma teórica y la segunda es un método experimental.

En resumen se debe experimentar a las condiciones que ya se expresaron, después en cada tiempo marcado se toman dos muestras, la primera para el análisis de su concentración y la segunda para el ozono residual. Es recomendable hacer las muestras por triplicado y repetir el experimento cuando menos 2 veces, con la finalidad de verificar lo obtenido.

El mejor resultado es el que de la mayor remoción de Resorcinol, con la mejor transferencia de masa.

4.7. Concepto de Transferencia de Masa

Existen principalmente dos tipos de transferencia de masa: (Welty, 1991)

- ✓ Transferencia Convectiva de masa (Natural o Forzada)
- ✓ Transferencia de masa molecular (Difusión)

La transferencia de Masa es un proceso físico que se da cuando hay un gradiente de concentración, él cual es una expresión que se utiliza cuando hay una diferencia de concentración entre un punto A y un punto B (Figura 8).

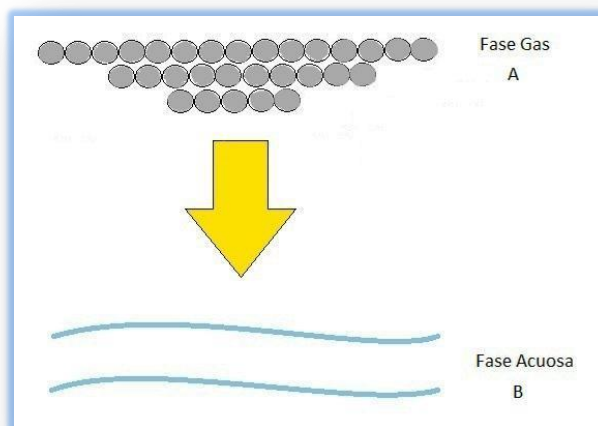


Figura 8 Transferencia de Masa parte 1.



En este momento el gas empieza a fluir a la dirección donde no esté presente, después de unos momentos el gas choca con la fase acuosa y comienza a absorberse (Figura 9).

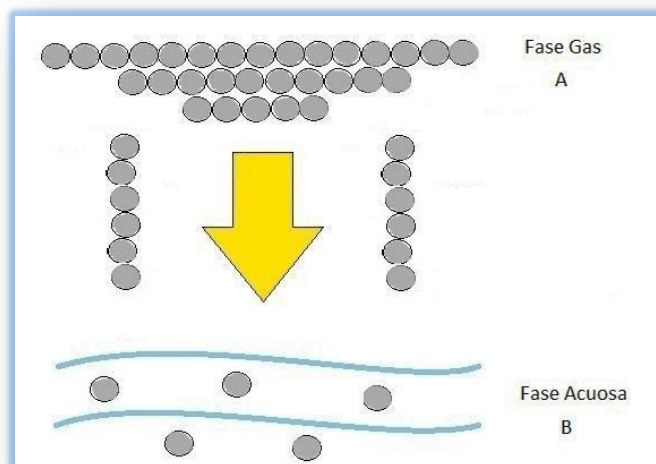


Figura 9 Transferencia de Masa parte 2.

Para este trabajo se presenta la forma de difusión molecular. Se tiene que mencionar que la transferencia de masa no es constante, varía con el tiempo y es afectada por la temperatura como consecuencia se puede medir en diferentes tiempos.

4.8. Pruebas experimentales para la cinética de reacción

4.8.1. Cinética Química

La cinética química es el estudio de la velocidad y del mecanismo por medio de los cuales una especie química se transforma en otra. (Smith, 1991)

Para que se pueda dar la reacción, es necesario superar una energía mínima llamada energía de activación, para superarla el sistema toma energía del medio (se debe suministrar). Coloquialmente se representa como una montaña en donde la energía necesaria para que se lleve a cabo la reacción es la distancia que hay hasta la cima de la “montaña” y cuando la reacción se lleva a cabo es la bajada de la “montaña” se ve claramente en la Figura 10.

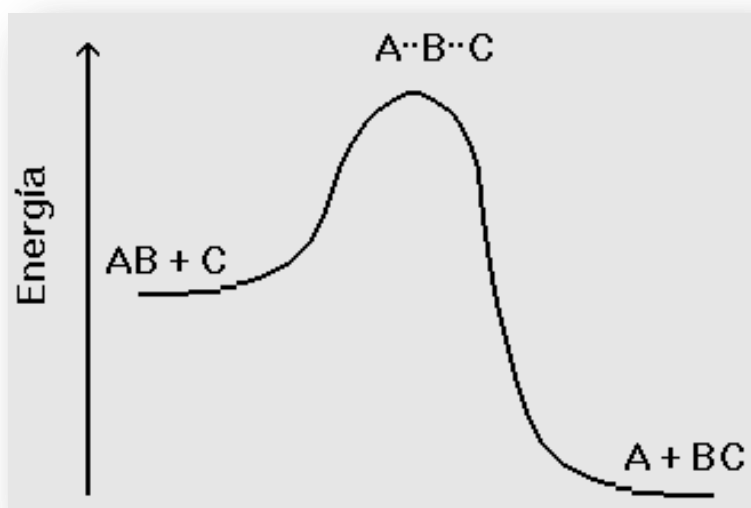


Figura 10 Cinética química.

La parte experimental de la cinética considera los resultados de las pruebas de tratabilidad con ozono y peróxido de hidrógeno, como se describió en la sección 4.6 debido a que los datos obtenidos sirven para poder calcular el orden de reacción.

Sin embargo el análisis que se hace es diferente, para este caso se debe identificar entre los órdenes de reacción más comunes, orden cero ($n = 0$), primer orden ($n = 1$) y segundo orden ($n = 2$)

Para conocerla, se parte de la expresión fundamental de velocidad de reacción en un reactor en lote (Batch).

$$\frac{dC_A}{dt} = k(C_A)^n$$

Dónde:

C_A : Concentración de la especie A (Resorcinol).

t: Tiempo.

k: Constante cinética.

n: Orden de reacción.



Para resolver la ecuación diferencial se tiene que proponer el orden de reacción y obtener la solución integrando, después se corrobora la ecuación propuesta con datos experimentales observando en que caso “ajusta” con lo propuesto.

En la parte experimental se hizo con dos tipos de soluciones, la primera concentración mayor a la propuesta (10 mg/L) y la segunda a la concentración base (8mg/L).

4.8.1.1. Orden Cero

De la expresión fundamental de velocidad de reacción se sustituye $n = 0$

$$\frac{dC_A}{dt} = k(C_A)^0$$

$$\frac{dC_A}{dt} = k$$

Se integra la expresión de una concentración inicial A hasta una concentración A y de un tiempo igual a cero hasta un tiempo (t).

$$\int_{C_{A0}}^{C_A} dC_A = k \int_0^t dt$$

Si la siguiente expresión se ajusta a los valores obtenidos experimentalmente, dará el orden de reacción correspondiente.

$$C_A = -kt + C_{A0}$$

4.8.1.2. Primer Orden

De la expresión fundamental de velocidad de reacción se sustituye $n = 1$



$$\frac{dC_A}{dt} = k(C_A)^1$$

$$\frac{dC_A}{dt} = kC_A$$

Se integra la expresión de una concentración inicial C_{A0} hasta una concentración C_A y de un tiempo igual a cero hasta un tiempo (t).

$$\int_{C_{A0}}^{C_A} \frac{dC_A}{C_A} = k \int_0^t dt$$

Si la siguiente expresión se ajusta a los valores obtenidos experimentalmente, dará el orden de reacción correspondiente.

$$\ln(C_A) = -kt + \ln(C_{A0})$$

4.8.1.3. Segundo Orden

De la expresión fundamental de velocidad de reacción se sustituye $n = 2$

$$\frac{dC_A}{dt} = k(C_A)^2$$

$$\frac{dC_A}{dt} = kC_A^2$$

Se integra la expresión de una concentración inicial C_{A0} hasta una concentración C_A y de un tiempo igual a cero hasta un tiempo (t).

$$\int_{C_{A0}}^{C_A} \frac{dC_A}{C_A^2} = k \int_0^t dt$$



$$\int_{C_{A0}}^{C_A} C_A^{-2} dC_A = k \int_0^t dt$$

$$C_A^{-1} - C_{A0}^{-1} = kt$$

Si la siguiente expresión se ajusta a los valores obtenidos experimentalmente, dará el orden de reacción correspondiente.

$$\frac{1}{C_A} = kt + \frac{1}{C_{A0}}$$

4.9. Análisis de sub-productos

La forma que se eligió para determinar la remoción del Resorcinol así como la presencia de los sub-productos formados es midiendo la absorbancia con un espectrofotómetro (Anexo III)

También se encuentra reportado como método para determinar el Resorcinol la Cromatografía Líquida de Alta Rendimiento (HPLC, por sus siglas en inglés) (Hahn & Kielhorn, 2006)



Figura 11 HPLC logo.



4.9.1. HPLC

El HPLC es una técnica que se utiliza para determinar los compuestos que están contenidos en una mezcla. Por lo que la cromatografía es una técnica de separación de mezclas moleculares bajo el principio de intercambio de los solutos entre dos fases (fase móvil y fase estacionaria)

Consiste en elegir una fase móvil con afinidad al compuesto deseado, de ésta manera cada contaminante comenzará a separarse conforme avanza la fase móvil, entre más afinidad tenga el compuesto con la fase móvil más rápido se podrá detectar. En la figura 12 se muestra un diagrama con los componentes de un HPLC. Las especificaciones técnicas del HPLC usado en este trabajo se presentan en el anexo IV.

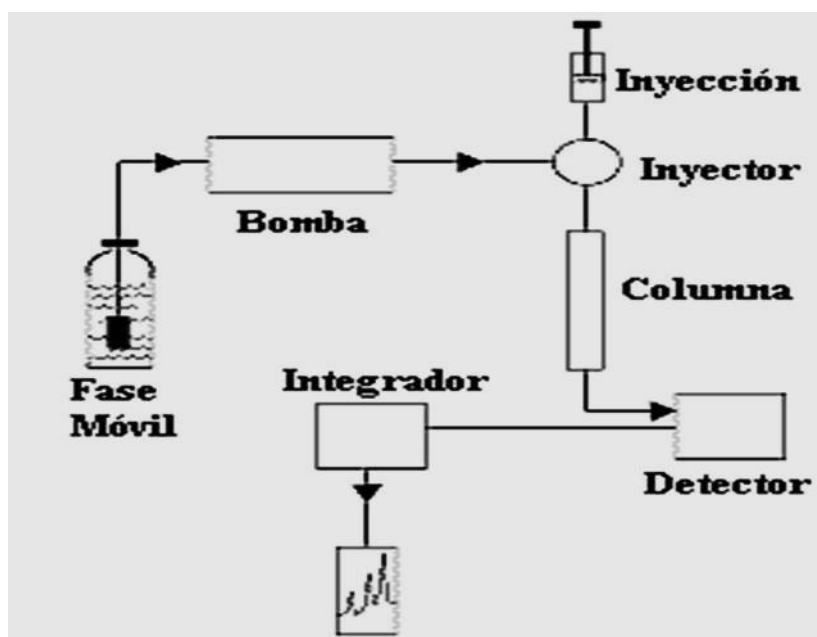


Figura 12 Diagrama de bloques con los componentes del HPLC, traducción de: (Iowa State University, 2011)

En la Figura 13 se muestra el equipo usado para la experimentación que se encuentra en el Edificio F, Facultad de Química, UNAM (Anexo V).



Figura 13 Equipo HPLC.

Ésta técnica fue utilizada para determinar la p-benzoquinona en la tabla 25 se muestra los datos generales que se usaron para la operación del HPLC (especificaciones Anexo V). El contaminante no está reportado en la literatura por ésta técnica (Sotelo, Beltrán, & Gonzalez, 1990), únicamente está reportado con equipos como el espectrofotómetro. (Reinosa Osorio, 2009)

Tabla 25 Datos experimentales en HPLC.

Condición/muestra	Valor	imagen	Nota
Fase móvil Metanol HPLC/Agua Destilada	(95:5) V/V	Todos	
Flujo(mL/min)	3.5		
Detector UV (nm)	230		
[p-benzo] (mg/mL)	0.1	Imagen 4.18	En medio MeOH
[p-benzo] (mg/mL)	0.04	Imagen 4.16	En medio Acuoso
Muestra reaccionante p- benzo (t=min)	9	Imagen 4.17	En medio Acuoso

A continuación se discuten los resultados experimentales obtenidos:



Para poder medir la p-benzoquinona en el HPLC se necesita una concentración mínima de 0.01 mg/L. La figura 14 corresponde a cromatograma donde se muestra la p-benzoquinona en medio acuoso (Agua grado HPLC) como solución madre para la curva de calibración, sin embargo hay una cantidad considerable de interferencia lo que dice que hay presencia de p-benzoquinona pero no se puede calcular cuánto hay.

El segundo caso, la figura 15 corresponde a una muestra de la reacción al tiempo de 9 minutos en medio acuoso (agua grado HPLC), el problema fue que la concentración de p-benzoquinona es muy baja y apenas se puede detectar, no es posible de cuantificar.

El tercer caso, la imagen figura 16 se cambió el medio de Agua grado HPLC a Metanol grado HPLC el resultado fue contundente, en donde se ve claramente el pico “correspondiente” a la p-benzoquinona, aunque aún se debe modificar las condiciones, como el flujo para poder separar un poco más el pico de interés con respecto a los demás.

Nota: Los cromatogramas mostrados a continuación les corresponde el Eje X al tiempo en minutos y el eje Y a la absorbancia.

- **Problema**

Al usar Agua grado HPLC como medio, está limitada a la concentración.

- **Solución**

Se soluciona cambiando a MeOH como medio, aunque hay que buscar las condiciones adecuadas con el método de prueba y error, invirtiendo tiempo y reactivos.

- **Problema**

Se tiene concentraciones muy bajas durante la ozonación.

- **Solución**

Aumentar la concentración de contaminantes en el agua sintética, o utilizar métodos de concentración de reactivo (recomendado por el experto Dr. Pandiyan Thangarasu)



Las reacciones involucradas necesitan estar en medio acuoso por lo que no se puede cambiar de medio (MeOH), la solución es usar técnicas de extracción, concentración y mover las condiciones del proceso, debido a los objetivos y resultados previamente obtenidos se decidió usar esta técnica en estudios posteriores para determinar de manera cuantitativa la presencia de p-benzoquinona en la reacción.

Chromatogram : C. p-benzo 6 18_11_27_2012 6_12_42 PM_channel1

System : HPLC F114
Method : ORGANOFOSFORADOS
User : Marika Brz

Acquired : 11/27/2012 6:13:30 PM
Processed : 11/27/2012 6:18:43 PM
Printed : 11/27/2012 6:50:46 PM

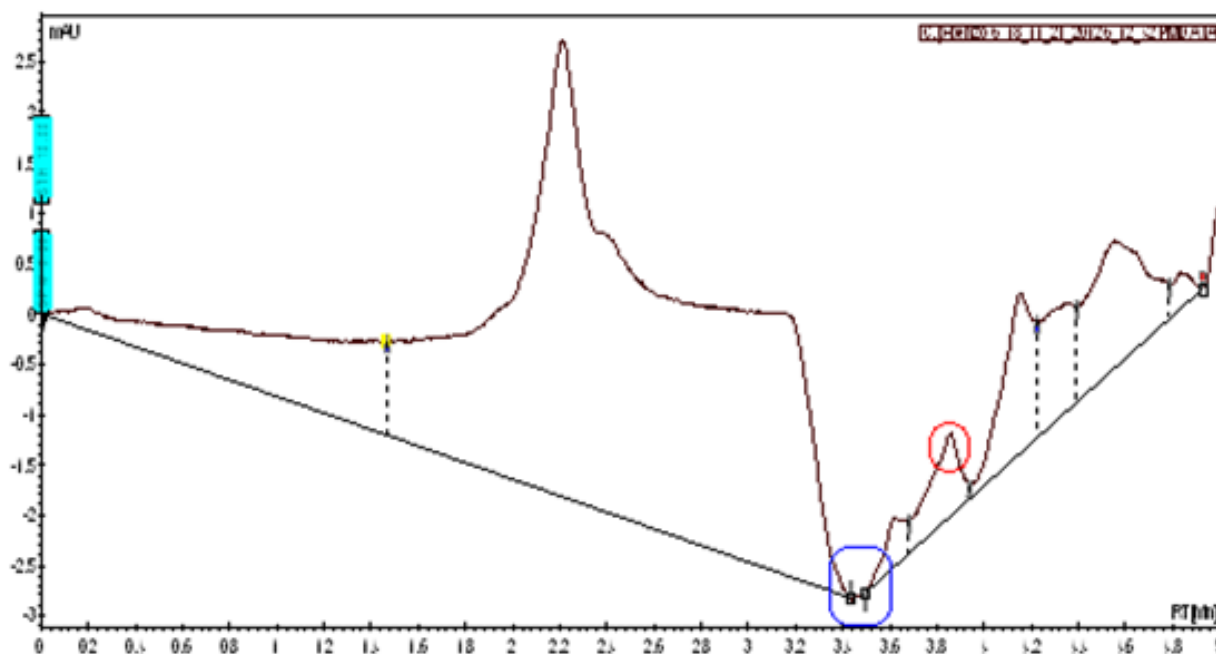


Figura 14 Cromatograma p-benzoquinona en medio acuoso, curva de calibración.



Chromatogram : p-benzo MeOH std 38_channel1

System : HPLC F114
Method : ORGANOFOSFORADOS
User : Marina Briz

Acquired : 11/21/2012 2:45:52 PM
Processed : 11/21/2012 2:51:04 PM
Printed : 11/27/2012 6:31:47 PM

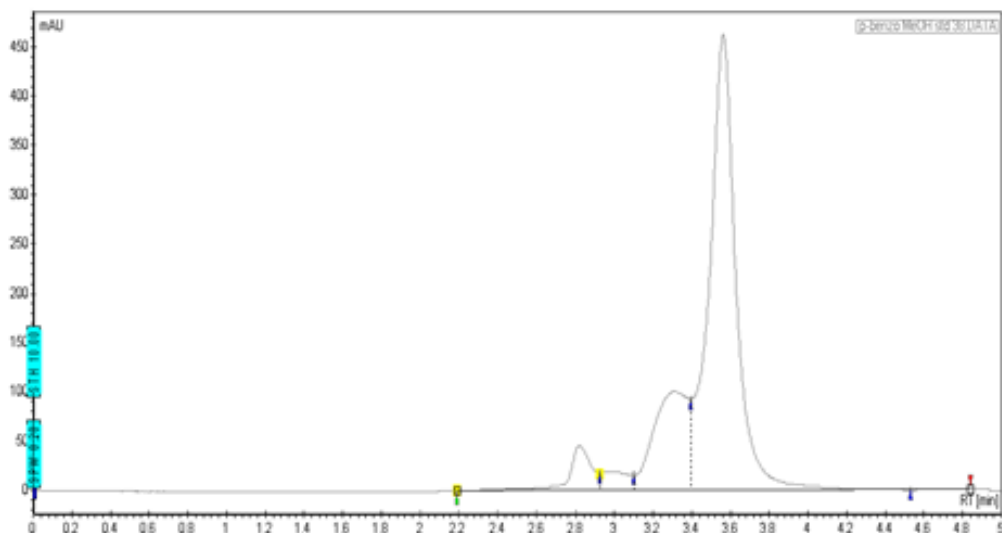


Figura 15 Cromatograma p-benzoquinona en medio acuoso, muestra de la reacción.

Chromatogram : Muestra 7 28_channel1

System : HPLC F114
Method : ORGANOFOSFORADOS
User : Marina Briz

Acquired : 11/27/2012 5:56:55 PM
Processed : 11/27/2012 6:02:08 PM
Printed : 11/27/2012 6:44:52 PM

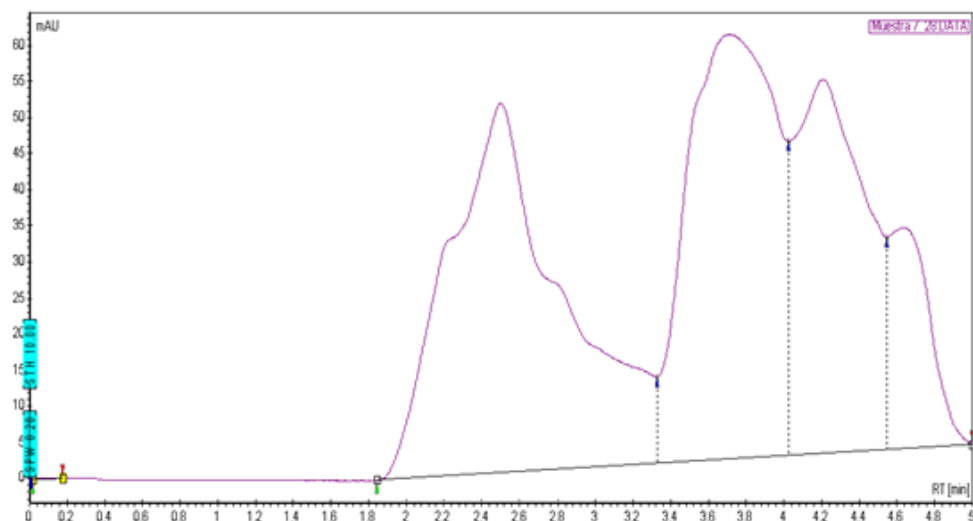


Figura 16 Cromatograma solución p-benzoquinona con MeOH, curva de calibración.



4.10. Costos

El análisis de costos aporta información para estimar el capital de inversión inicial que es importante en ingeniería, tanto los empresarios como los inversionistas requieren conocer y evaluar esta documentación. Para ver un análisis breve ir al capítulo 5.

El costo de los sistemas de oxidación química con ozono depende del fabricante, de la ubicación, de la capacidad de la planta y de las características del agua residual, en la tabla 26 se muestra de manera general los costos de inversión para un sistema de ozonación en escala industrial.

Los costos son generalmente altos en comparación con la oxidación avanzada por medio de concentradores solares. La desventaja de este último es que no en todos los casos logran oxidar el contaminante en un tiempo aceptable. (United States Environmental Protection Agency (EPA), 1999)

Así también requieren altas concentraciones de reactivos y una extensa área a disponer para los concentradores solares.

Tabla 26 Costos de un sistema de ozonación típico escala industrial. (United States Environmental Protection Agency (EPA), 1999)

	Componente	Costo del sistema (dólares)
costo de inversión de capital	Gas de alimentación y compresor de oxígeno	\$ 245,500.00
	Cámara de contacto (500 gpm*)	\$ 4,000 - \$5,000
Unidad de destrucción	Pequeña (cerca de 30 pcm**)	\$ 800.00
	Grande (cerca de 120 pcm**)	\$1,000 - \$1,200
	Costos misceláneos	\$ 35,000.00
	Costos de ingeniería	\$ 12,000 - \$15,000
	Contingencias	30%



Costo Anual de operación y Mantenimiento	Mano de obra	\$ 12,000.00
	Energía Eléctrica	90 KW
	Otros (reemplazo de fitros, aceite del compresor, repuestos dieléctricos, etc	\$ 6,500.00

* gpm: galones por minuto

** pcm: pies cúbicos por minuto

En las Figuras 17 y 18 se muestran las gráficas de la estimación de los costos para la técnica por oxidación Fenton (Cañizares, Paz, Sáez, & Rodrigo, 2009) y el tratamiento de oxidación avanzada por ozonación y peróxido de hidrógeno (Cañizares, Paz, Sáez, & Rodrigo, 2009) respectivamente. Con las ecuaciones que describen a cada gráfica se utilizaran para el análisis de costos del capítulo 5.

En la figura 17 se interpreta que la inversión es directamente proporcional a la cantidad de volumen que se necesita para el tratamiento.

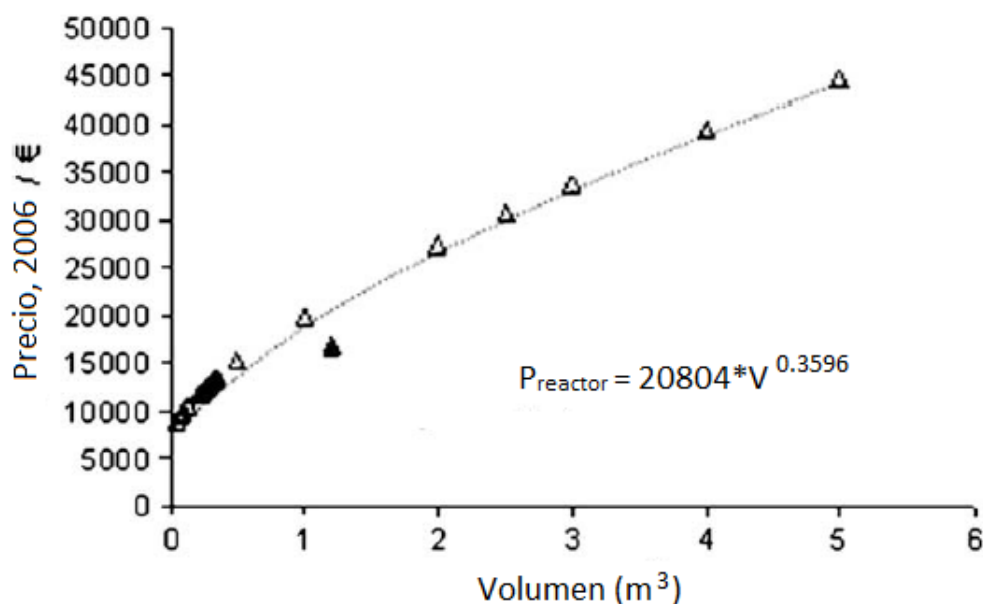


Figura 17 Gráfica de costos del equipo principal del tratamiento por oxidación Fenton.
(Cañizares, Paz, Sáez, & Rodrigo, 2009)



Por otra parte para la oxidación avanzada con ozono figura 18, el costo es directamente proporcional a la producción de ozono necesario.

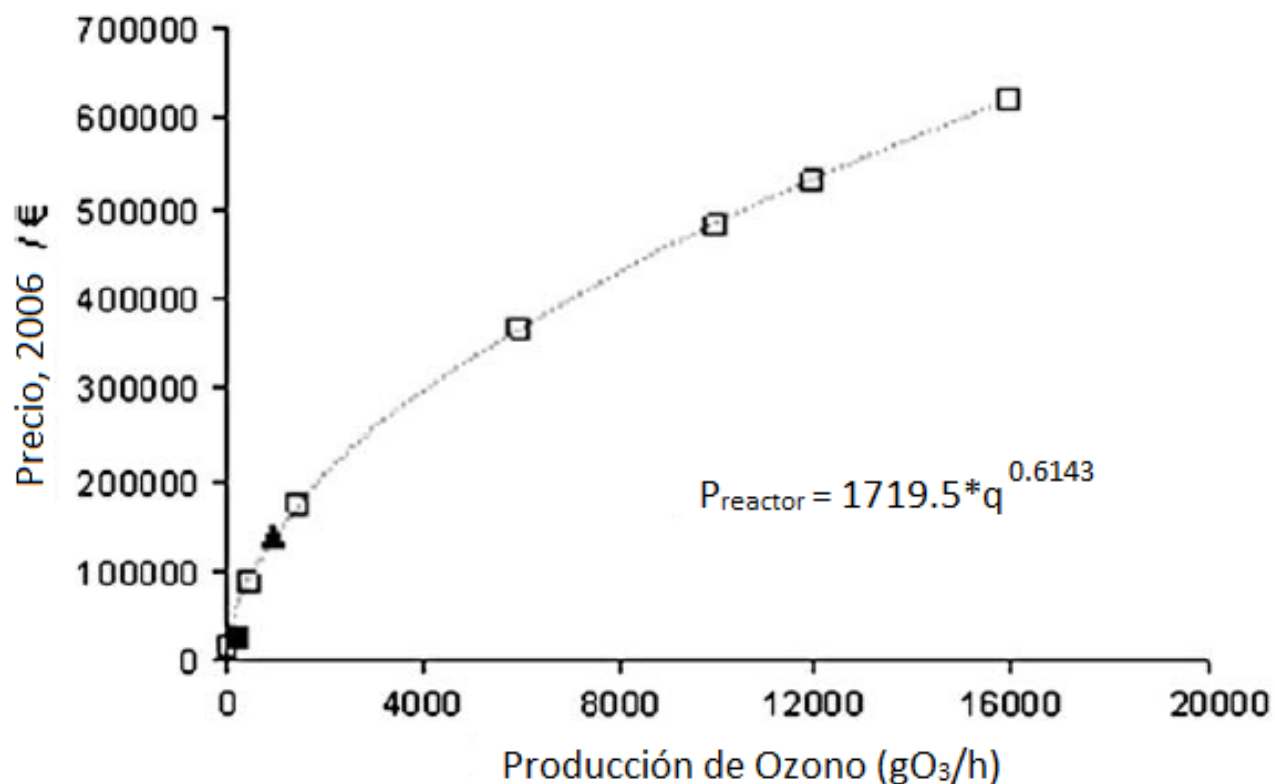


Figura 18 Gráfica de costos del equipo principal del tratamiento por ozonación.
(Cañizares, Paz, Sáez, & Rodrigo, 2009)



5. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En este capítulo se analiza los datos obtenidos en la experimentación de la técnica Oxidación Avanzada con ozono y peróxido de hidrógeno, las técnicas se describieron en el capítulo 4.

5.1. Datos experimentales para obtener la curva de calibración y ecuación para el Resorcinol.

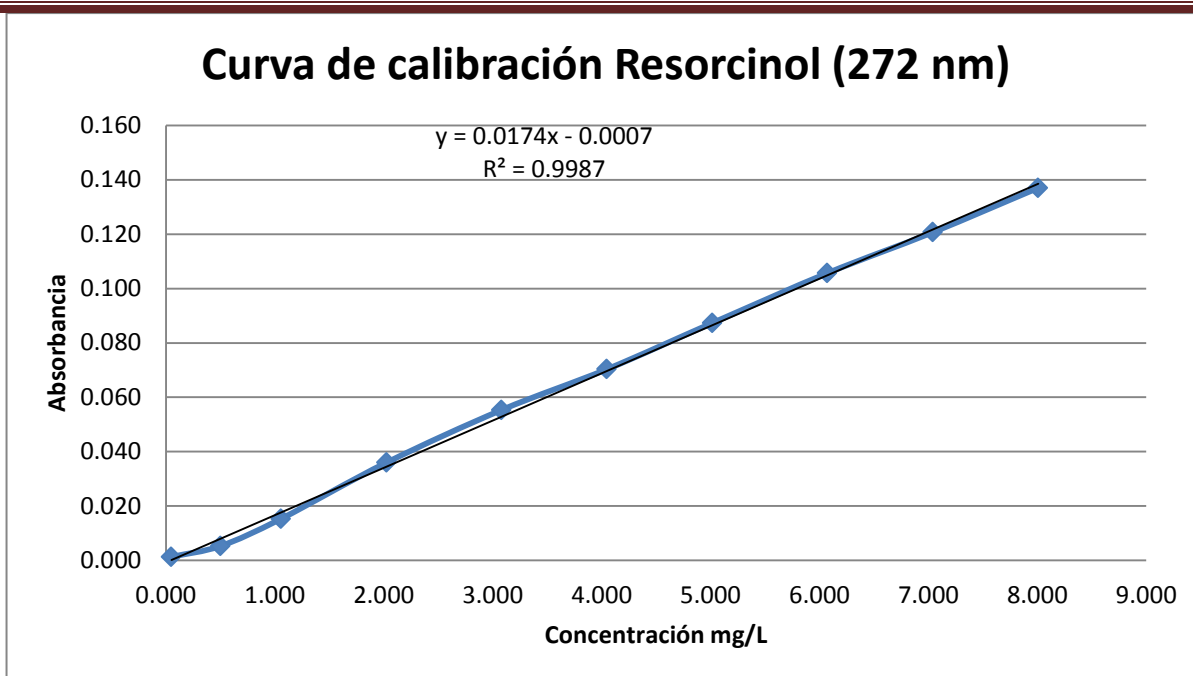
En la tabla 27 se expone los datos que se obtuvieron para obtener la curva de calibración del Resorcinol, la cual consiste en hacer una relación entre la absorbancia y la concentración como se muestra en la gráfica 1.

Tabla 27 Datos experimentales Resorcinol.

X	Y	Abs		
Conc(mg/L)	Abs(prom)	Corrida # 1	Corrida # 2	Corrida # 3
8.008	0.137	0.137	0.136	0.138
7.040	0.121	0.119	0.123	0.120
6.072	0.106	0.106	0.107	0.104
5.016	0.087	0.088	0.087	0.087
4.048	0.070	0.070	0.070	0.071
3.080	0.055	0.055	0.056	0.055
2.024	0.036	0.036	0.037	0.035
1.056	0.015	0.016	0.015	0.015
0.502	0.005	0.006	0.005	0.005
0.049	0.001	0.002	0.001	0.001

El rango de concentración que se eligió fue de 8 mg/L como límite superior hasta 0.049 mg/L de Resorcinol como límite inferior.

Para tener una mayor precisión se realizó las muestras por triplicado de ellas se obtiene un promedio y se gráfica la absorbancia en el eje Y, la concentración en el eje X.



Gráfica 1 Curva de calibración del Resorcinol.

Con la ecuación obtenida de la curva de calibración del Resorcinol (Gráfica 1) se puede evaluar la concentración del Resorcinol para las pruebas experimentales.

En el anexo IV se muestran el resto de las curvas de calibración correspondientes a los subproductos de la reacción.

5.2. Datos experimentales para encontrar la condición de operación óptima.

En la tabla 28 se muestran los valores que se mantuvieron constantes a lo largo de la experimentación y fueron los mismo en cada experimento.

Tabla 28 Valores Constantes de Operación.

Parámetro	valor
Qg (L/min)	0.5
tiempo (min)	15
Vr (L)	1
P (bar)	0.5
Voltaje	35
Amperaje	0.52



Cada experimento fue nombrado con los números del 1 al 9, en la tabla 29 si muestra los resultados obtenidos.

Tabla 29 Valores Experimentales en las condiciones de operación.

Experimento	[O ₃]g.e promedio (mg/L)	[O ₃] Aplicada (mg/L)	[O ₃]g.s t=9 (mg/L)	[O ₃]g.s t=15 (mg/L)	ET t=9 (mg/L)	ET t=15 (mg/L)	% ET t=9	% ET t=15	pH	Temp.	VH ₂ O ₂ (μL/L)
# 1	12.65	94.9	10.2	10.6	0.19	0.16	19.37	16.21	6	25	6
# 2	24.5	183.8	19.8	20.3	0.19	0.17	19.18	17.14	10	20	0
# 3	22.55	169.1	18	18.7	0.20	0.17	20.18	17.07	8	24.8	0
# 4	24.4	183.0	19.3	20.7	0.21	0.15	20.90	15.16	9	22.3	0
# 5	24.85	186.4	20.6	21.2	0.17	0.15	17.10	14.69	6	21	0
# 6	24.75	185.6	17.5	19	0.29	0.23	29.29	23.23	10	19	12
# 7	25	187.5	19.3	19.8	0.23	0.21	22.80	20.80	8	22	12
# 8	25.25	189.4	20.5	21	0.19	0.17	18.81	16.83	6	25	12
# 9	25.4	190.5	19	20	0.25	0.21	25.20	21.26	9	20	12

Se debe procurar mantener un valor de transferencia de masa arriba del 18 % se debe recordar que se experimenta con una gama amplia de condiciones como el valor de pH o el volumen de peróxido de hidrógeno.

Nota: Para los valores de concentración de ozono [O₃] se calculan a partir de las ecuaciones EC A 1.1 a la EC A 1.3 del Anexo I

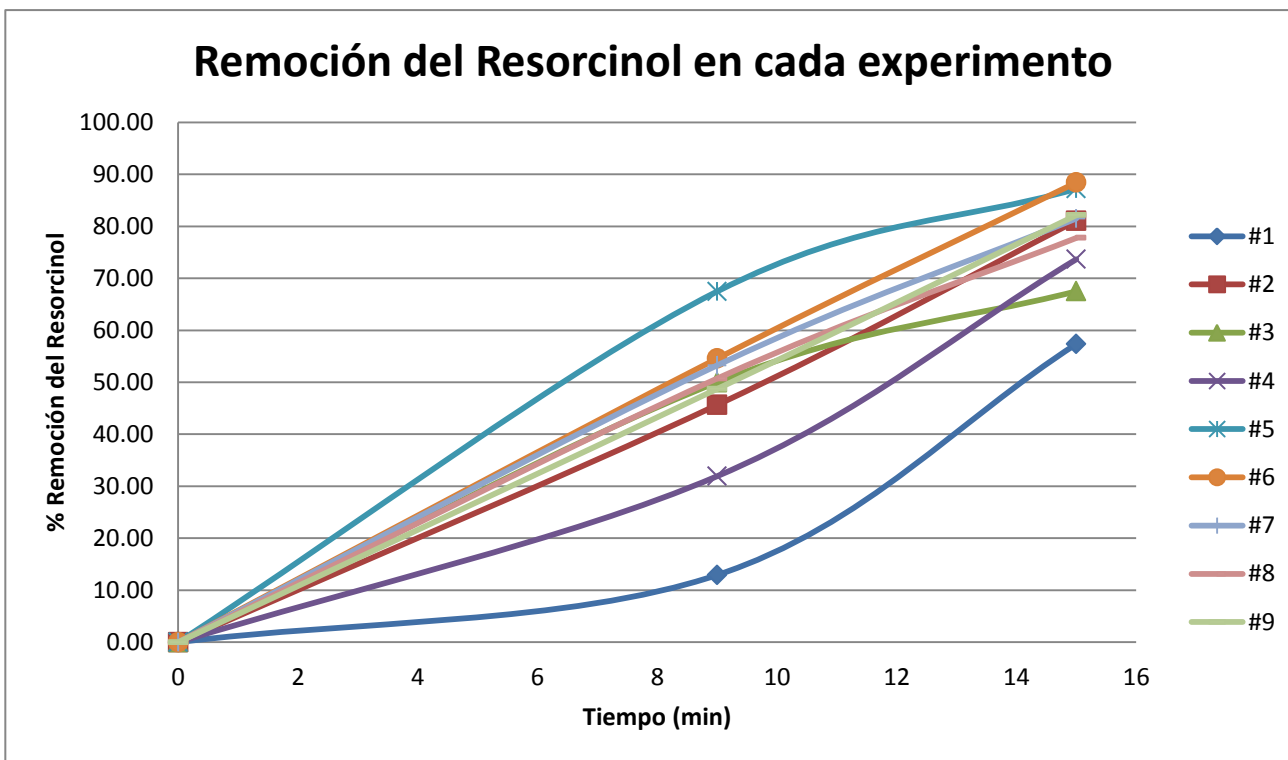
El objetivo es remover el Resorcinol, esto quiere decir que para saber qué condición de operación es la óptima se evalúa el porcentaje de remoción de este contaminante usando la técnica de ozonación y peróxido de hidrógeno propuesta. En la tabla 30 se muestran los resultados.

Tabla 30 % de Remoción del Resorcinol.

	#1	#2	#3	#4	#5	#6	#7	#8	#9
t (min)	% Remoción								
0	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
9	12.92	45.63	49.99	31.92	67.45	54.56	53.25	50.71	48.71
15	57.35	81.06	67.50	73.65	87.21	88.42	81.50	77.76	82.13



El experimento número 6 es donde se obtuvieron la mayor cantidad de remoción del Resorcinol, en la gráfica 2 se muestra los resultados de forma gráfica.



Gráfica 2 Remoción de Resorcinol para cada experimento.

Tomando en cuenta los resultados mostrados en la tabla 30 y en la gráfica 2 se establecen los valores de la condición óptima de operación con la cual se realizarán los siguientes experimentos, los cuales se muestran en la tabla 31.

Tabla 31 Condición de operación óptima.

Parámetro	valor
Qg (L/min)	0.5
tiempo (min)	15
Vr (L)	1
P (bar)	0.5
Voltaje	35
Amperaje	0.52
pH	10
Temperatura(°C)	19
VH ₂ O ₂ (μL/L)	12



5.3. Experimentación de un Procesos de Oxidación Avanzada (POA's) con Ozono y peróxido de hidrógeno.

Después de obtener las condiciones adecuadas de operación para la técnica de Oxidación Avanzada con ozono y peróxido de hidrógeno se efectúa la experimentación con 5 puntos de análisis para describir con mayor precisión el proceso. Con los datos obtenidos se obtiene la cinética química para este proceso.

Se decidió hacer dos corridas (c/u con muestras por triplicado), una de ellas a la concentración de 7.8 mg/L para el Resorcinol (Experimento #2) y la otra a una concentración de 10.5 mg/L para el Resorcinol (Experimento #3). En la tabla 32 se muestra los resultados obtenidos con respecto a la transferencia de masa del ozono.

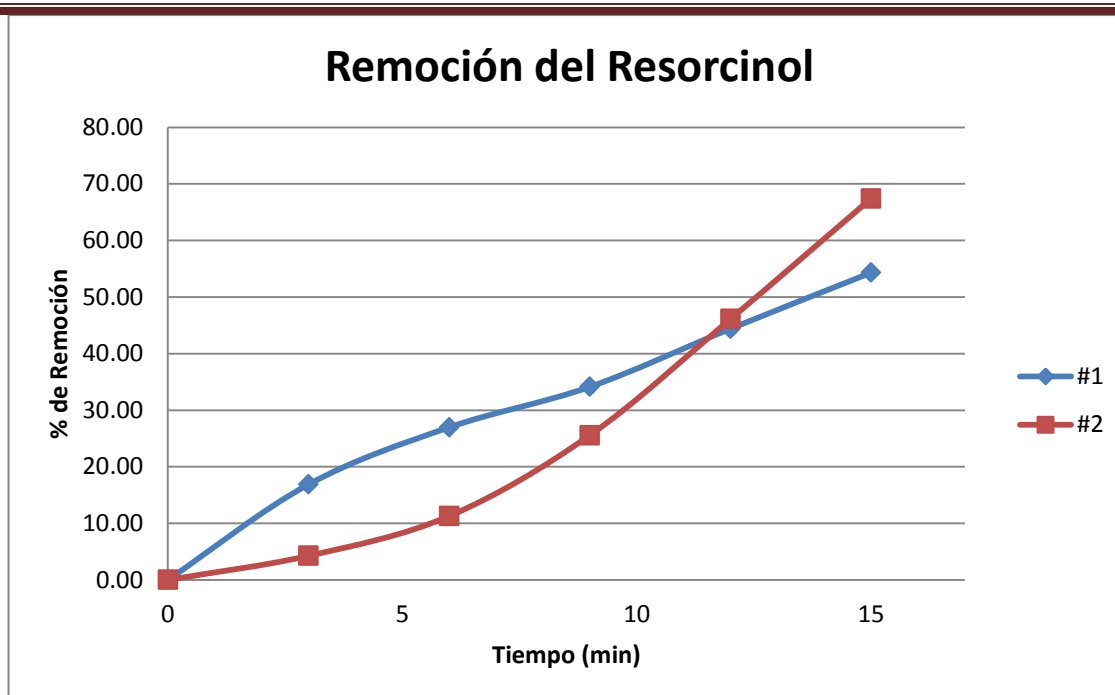
Tabla 32 Valores experimentales con ozonación.

	[O ₃]g.e promedio (mg/L)	[O ₃] Aplicado (mg/L)	[O ₃]g.s (mg/L)					% Eficiencia de Masa				
			t = 3 min	t = 6 min	t = 9 min	t = 12 min	t = 15 min	t = 3 min	t = 6 min	t = 9 min	t = 12 min	t = 15 min
# 1	28	210	19.6	20	20.7	21.4	22.2	30.0	28.6	26.1	23.6	20.7
# 2	29.45	220.875	19	19.3	19.8	20.1	20.8	35.5	34.5	32.8	31.7	29.4

En la tabla 33 y gráfica 3 se muestra los resultados experimentales sobre la remoción del Resorcinol, en el experimento número 2 se obtiene la mejor remoción que es del 67.4 %.

Tabla 33 Remoción del Resorcinol

t (min)	%Rem	
	#1	#2
0	0.00	0.00
3	16.88	4.26
6	26.97	11.28
9	34.12	25.56
12	44.40	46.10
15	54.30	67.40
Temp (°C)	25	



Gráfica 3 %Remoción para el Resorcinol.

La temperatura al no ser controlada se mantuvo por arriba de la óptima por lo que modifiqué el resultado experimental como se muestra en la tabla 30 y 33.

En el experimento # 1 la remoción fue del 54.3 % en el experimento # 2 la remoción fue del 67.4% esto quiere decir que el aumento de concentración y de temperatura influye directamente en la capacidad de remoción en el sistema de ozonación. En el anexo V se muestra el resto de las gráficas de remoción para los subproductos.

5.4. Cinética de Reacción para el Resorcinol.

Para los experimentos #1 y #2 donde se utilizaron diferentes concentraciones del contaminante principal, el Resorcinol, se aplica la metodología explicada en el capítulo 4.8 en la tabla 34 se muestra los resultados para R^2

Tabla 34 Valores de R^2 para el orden de reacción.

exp.	R^2		
	Orden cero	Primer orden	Segundo Orden
#1	0.984	0.9911	0.966
#2	0.9987	0.9954	0.9736



Para elegir el orden de reacción (en los dos experimentos) se utiliza el valor de R^2 que representa que tan parecida es la recta o curva a los datos experimentales. En el anexo VI se muestran las gráficas.

- ✓ En el experimento #1 el orden de reacción corresponde a primer orden ($n=1$), es una ecuación lineal y su forma general es la siguiente:

$$y = mx + b$$

La ecuación se muestra a continuación:

$$y = -0.0498X + 2.338$$

$$R^2 = 0.9911$$

$$LN(C_A) = -0.0498t + 2.338$$

Dónde:

$LN(C_A)$ = Logaritmo natural de la concentración de Resorcinol.

C_A : Concentración del Resorcinol.

t = tiempo (min).

Nota: para obtener la concentración en mg/L se debe aplicar la exponencial al resultado llamado " $LN(C_A)$ "

- ✓ En el experimento #2 el orden de reacción es cero ($n=0$), sin embargo se ajusta a un polinomio de segundo orden; su forma general es:

$$y = A_1X^2 + A_2X + b$$

La ecuación se muestra a continuación:

$$y = -0.0211X^2 - 0.0302X + 7.6456$$

$$R^2 = 0.9987$$

$$C_A = -0.211t^2 - 0.0302t + 7.6456$$



Dónde:

C_A : Concentración del Resorcinol.

t = tiempo (min).

Nota: la concentración está expresado en mg/L por lo que no se debe hacer ninguna operación adicionalmente.

La cinética química de la reacción del Resorcinol usando POA's con ozono y peróxido de hidrógeno está dividida en dos partes ya que el orden de reacción depende de la concentración de Resorcinol.

5.5. Rango de aplicación para el orden de reacción.

El rango de aplicación es la “zona” donde es válido utilizar el primer orden o el orden cero en la reacción del Resorcinol con ozono y peróxido de hidrógeno.

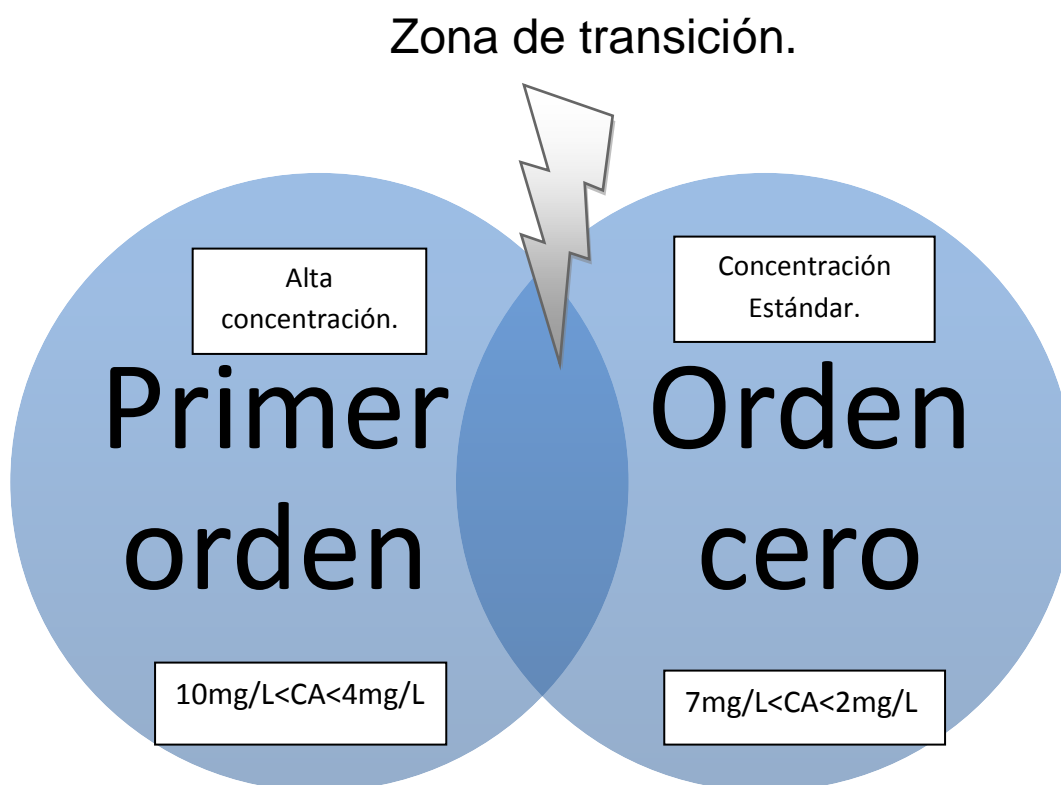


Figura 19 Rango de Aplicación.



De manera general, el proceso se lleva a cabo en dos etapas. La primera cuando la concentración es mayor a 7 mg/L de Resorcinol se utiliza el primer orden, La segunda sucede cuando la concentración de Resorcinol es menor a 4 mg/L.

Sin embargo existe una interconexión (Zona de transición) de los dos eventos ubicada entre los 7 mg/L y 4 mg/L de Resorcinol, en este punto es válida las dos ecuaciones.

En la siguiente tabla se muestra de manera más simple el rango de aplicación para usar las ecuaciones.

Tabla 35 Rango de Aplicación.

	Zona de alta concentración (mg/L)	Zona de transición (mg/L)	Zona de baja concentración (mg/L)
	Primer Orden		Orden Cero
	Mayor a 10 y hasta 7	De 7 a 4	De 4 a 2 o menor
% Remoción	30%	30%	~40%

Lo más relevante de la figura 19 y tabla 35 es la zona denominada de “transición” que es el punto donde la cinética pasa de ser orden 1 a ser orden 0. En esta zona se traslapan los rangos de concentración donde es válida la ecuación por ende en esta zona se pueden usar ambas ecuaciones corroborando experimentalmente en qué punto exacto pasa de una a otra.

Estableciendo una comparación con la aplicación de un sistema Fotocatalítico para oxidar Resorcinol en él se presenta una cinética de primer orden, cuando se degrada una concentración de 50 ppm de Resorcinol a un tiempo óptimo de 286 minutos, bajo estas condiciones se obtuvo un 87.6% de remoción (Reinosa Osorio, 2009)

Dependiendo de la concentración de Resorcinol en el agua se escoge la ecuación que ajuste mejor en el caso de estudio, las dos pueden ser validas en algún momento determinado



5.6. Propuesta de reacción

La secuencia de reacción contiene las reacciones reportadas en la reacción de Resorcinol con ozono/peróxido de hidrógeno (Sotelo, Beltrán, & Gonzalez, 1990) y la formación de sub-producto, figura 20. Para ésta propuesta se utilizaron la investigación de: Sotelo, et. al. y Reinoso Osorio, añadiendo como resultado de esta investigación la formación del subproducto p-benzoquinona.

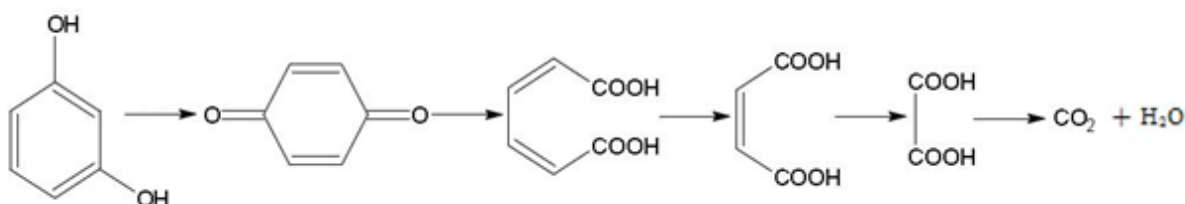
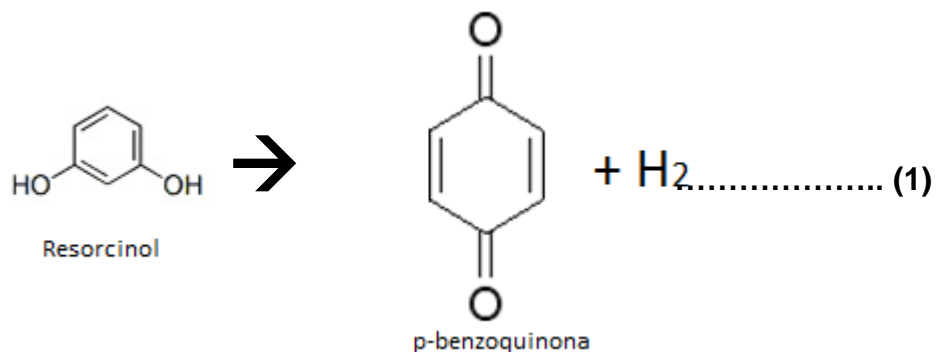
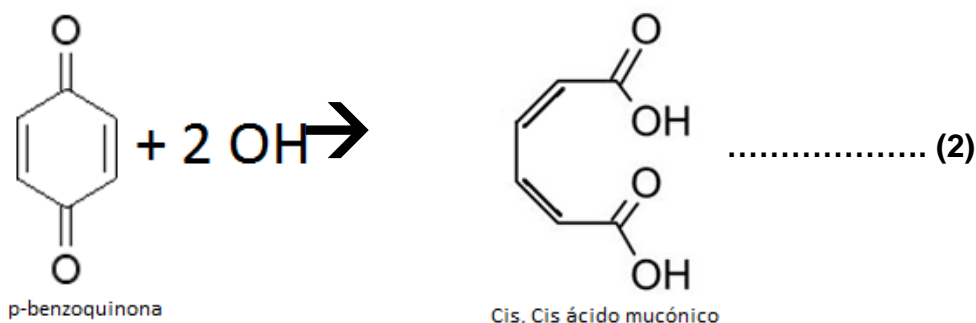


Figura 20 Propuesta de Secuencia de Reacción.

A continuación se muestra la secuencia de reacción propuesta:

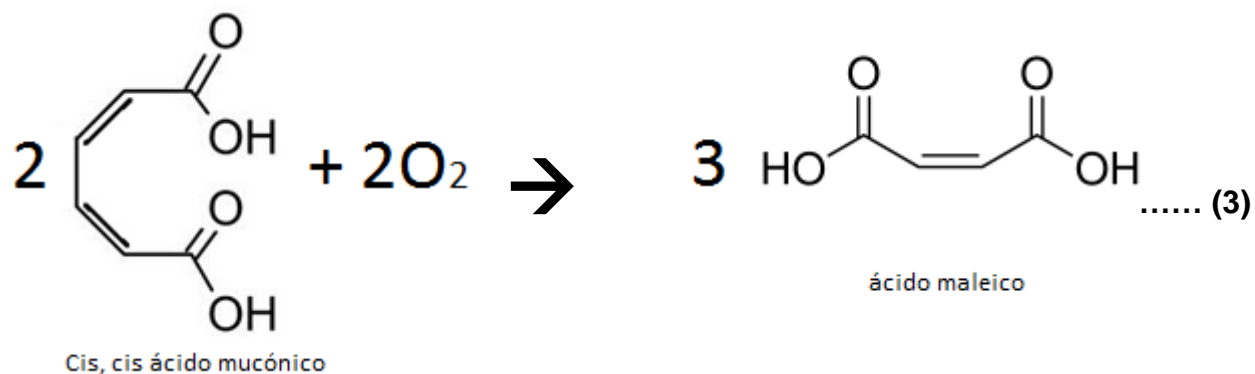


Para un mol de Resorcinol se produce un mol de p-benzoquinona e hidrógeno.

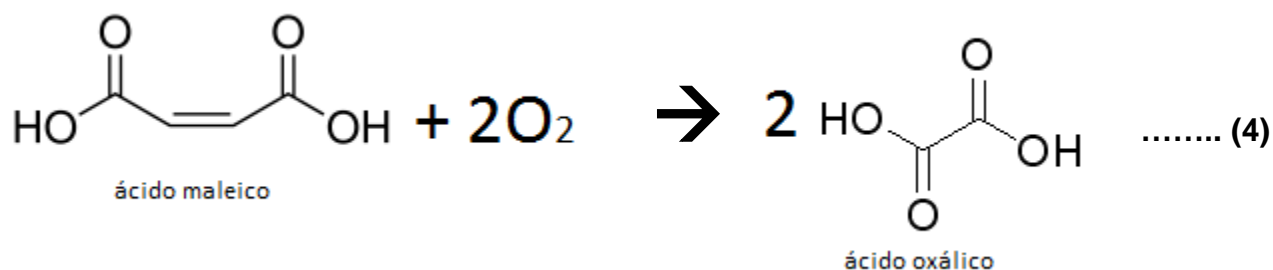




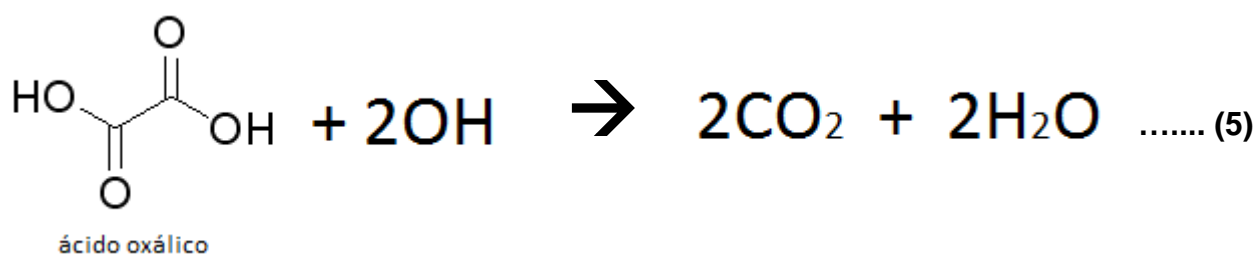
Para un mol de p-benzoquinona con dos mol de OH se produce un mol de cis, cis ácido mucónico.



Con dos mol de Cis, cis ácido mucónico y de oxígeno se produce tres mol de ácido maleico.



Una mol de ácido maleico y dos mol de oxígeno producen 2 mol de ácido oxálico.



Una mol de ácido oxálico con dos mol de OH producen dos mol de Dióxido de carbono y agua.



5.7. Análisis de curvas para los costos

Tomando las Ecuaciones de las figuras 17 y 18 se realizó una comparación de costos, entre la técnica Fenton y ozonación.

Ecuación para los costos, técnica Fenton.

$$P_1(\text{€}) = 20804 * V^{0.3596}$$

Ecuación para los costos, técnica ozonación.

$$P_2(\text{€}) = 1719.5 * q^{0.6143}$$

Dónde:

V (m³): es el volumen del reactor

P (€): Precio en Euros.

$$q(\text{gO}_3\text{h}^{-1}) = \frac{\text{Dosis de ozono (MO}_3 \text{ KgO}_3 \text{ m}^{-3}) * 1000 * \text{Flujo (m}^3\text{d}^{-1})}{24}$$

Tabla 36 Valores utilizados para la comparación de costos.

MO₃ (dosis de ozono)	
mg/L	220
kg/m ³	0.22
Volumen del reactor	
L	1
m ³	0.001
Flujo	
L/min	0.5
m ³ /día	0.72
Ozono Producido	
q(O ₃ h ⁻¹)	6.6
Costos (€)	
P1	1,735.19 €
P2	5,480.85 €
Veces mayor	3.15864759



De los resultados obtenidos y mostrados en la tabla 36 se ve claramente que la técnica de ozonación es 3.15 veces más cara que la Fenton, sin embargo ello se compensa con los tiempos de reacción cortos y con la ventaja de no generar lodos activados de reacción por el uso de reactivos químicos en el caso de Fenton que además requiere de almacenaje.



6. CONCLUSIONES

El Resorcinol se degrada con la técnica de oxidación avanzada con ozono y peróxido de hidrógeno (O_3/H_2O_2)

Las condiciones óptimas se obtuvieron a un pH de 10, una temperatura menor de los 20 °C y una relación molar de $O_3: H_2O_2$ de 1:1 equivale a una dosis aplicada de ozono de 220 mg/L durante todo el proceso y a 12 μ L/L de H_2O_2

El orden de reacción es de primer orden que aplica para concentraciones mayores a 4 mg/L y de orden cero para concentración de 2 mg/L o menor de Resorcinol. La concentración que se requiere remover del contaminante presente en el agua definirá la ecuación aplicable.

Los costos anuales ya sea de operación o de inversión inicial están relacionados con la cantidad de ozono que se requiere generar, el costo se convierte en su mayor desventaja y por ello requiere justificar su uso.

La mayor ventaja es tiempo corto de reacción y la fácil adaptabilidad con otras técnicas, así también no se genera lodos como subproductos que representan un costo adicional como los procesos biológicos o el Fenton.



7. RECOMENDACIONES Y LIMITACIONES

- ✓ Experimentalmente el mayor problema en el sistema de ozonación son las fugas, tener mucho cuidado y tomar precauciones; recordar que si se puede percibir por el olfato significa que la concentración es alta y por ende peligrosa. En este estudio se controlaron las fugas sellando hermético utilizando teflón y parafina en cada conexión de tubería y mangueras.
- ✓ El valor mínimo de pH es de 9 ya que favorece la formación de $\bullet\text{OH}$
- ✓ La reacción se favorece a temperaturas bajas por lo que en temporadas de calor o en lugares de clima cálido la técnica podrá estar desfavorecida, se debe compensar con la cinética química.
- ✓ Hacer un análisis de transferencia de masa para poder mejorarla, un ejemplo es ver el tamaño óptimo de burbuja.
- ✓ Se recomienda utilizar agua residual industrial para posteriores estudios. En esta investigación no se obtuvo la muestra por parte de la industria química que genera dicho contaminante.



8. BIBLIOGRAFÍA

- Amaral Mendes, J. (2002). The endocrine disrupters: a major medical challenge. *Food and Chemical Toxicology*, 781-788.
- APHA, AWWA, & WPCF. (1992). *Métodos normalizados para el análisis de aguas potables y residuales*. Díaz de Santos.
- Barcelo, D. (2003). Emerging pollutants in water analysis. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, 22, 14-16.
- Becerril Bravo, J. E. (10 de Agosto de 2009). Contaminantes emergentes en el agua. *Revista Digital Universitaria*, X(8), 1-7.
- Cañizares, P., Paz, R., Sáez, C., & Rodrigo, M. (2009). Costs of the electrochemical oxidation of wastewaters: A Comparison with ozonation and Fenton oxidation processes. *Journal of Environmental Management*, 410-420.
- Chung-Ming, W., Tsung-Huei, L., & Sung-Nung, L. (2004). Microbial synthesis of cis,cis-muconic acid by *Sphingobacterium* sp. GCG generated from effluent of a styrene monomer (SM) production plant. *Enzyme and Microbial Technology*, 598-604.
- Damiá, L., & López de Alda, M. J. (2011). *Universidad de Zaragoza*. Recuperado el 10 de Diciembre de 2012, de www.unizar.es/fnca/variopanel/15.pdf
- Doménech, X., Jardim, W., & Litter, M. (2002). *Plataforma Solar de Almería*. Recuperado el 8 de Enero de 2013, de <http://www.psa.es/webeng/solwater/files/CYTED01/06cap01.pdf>
- Domínguez Fabela, L. T. (2010). Propuesta de tratamiento fisicoquímico de aguas desflemdadas, mediante un método de oxidación avanzada: Ozono/peróxido de hidrógeno. *Tesis de licenciatura*. México.
- Eertmans, F., Dhooge, W., Stuyvaert, S., & Comhaire, F. (2003). Endocrine disruptors: effects on male fertility and screening tools for their assessment. *Toxicology in Vitro*, 515-524.
- Esplugas, S., Giménez, J., Contreras, S., Pascual, E., & Rodríguez, M. (2002). Comparison of different advanced oxidation processes for phenol degradation. *Water Research*, 1034-1042.
- García Gonzalez, S. A. (2008). Oxidación química de aminas gastadas provenientes de procesos de endulzamiento de gas en refinerías. *Tesis de Maestría*. México.
- Gutierrez Castro, R. R. (2000). Eliminación de color enliviados de rellenos sanitarios por oxidación química con ozono y peroxido de hidrogeno - Fe³⁺. *Tesis de licenciatura*. México.



-
- Jian-Feng, H., Wei-Ying, Y., & Fu-Jun, Y. (2011). Determination of fumaric and maleic acids with stacking analytes by transient moving chemical reaction boundary method in capillary electrophoresis. *Journal of Chromatography A*, 3816–3821.
- L. Rakness, K. (2005). *Ozone in drinking water treatment process design, operation and optimization*. (Primera ed.). American Water Works Association.
- Lazcano Arriola, L. M. (2010). Estudio de la oxidación química y de la biodegradabilidad en la depuración del efluente acuoso final de una refinería: Eliminación de fenoles e hidrocarburos. *Tesis Doctoral*. México.
- Mehmet Uzumcu, & Rob Zachow. (2007). Developmental exposure to environmental endocrine disruptors: Consequences within the ovary and on female reproductive function. *Reproductive Toxicology*, 337-352.
- Muriel Auriol, & Youssef Filali-Meknassi. (2006). Endocrine disrupting compounds removal from wastewater, a new challenge. *Process Biochemistry*, 525-539.
- Pardeshi, S., & Patil, A. (2009). Solar photocatalytic degradation of resorcinol a model endocrine disrupter in water using zinc oxide. *Journal of Hazardous Materials*. 163, 403-409.
- Reinosa Osorio, P. A. (2009). Degradación de Resorcinol por Fotocatalisis Heterogénea mediada por TiO₂ y H₂O₂. *Tesis de Licenciatura*. Colombia.
- Sharma, V., & Chandra, V. (2010). Studies on biodegradation of resorcinol in sequential batch reactor. *International Biodeterioration & Biodegradation*. 64, 764-768.
- Smith, J. (1991). *Ingeniería de la cinética química* (Sexta impresión ed.). McGRAW-HILL BOOK COMPANY.
- Sotelo, J., Beltrán, F., & Gonzalez, M. (1990). Ozonation of aqueous solutions of resorcinol and phloroglucinol. *Ind. Eng. Chem. Res.* 29, 2358-2367.
- Subramanyam, R., & Mishra, I. (2008). Co-degradation of resorcinol and catechol in an UASB reactor. 99, 4147-4157. *Bioresource Technology*.
- Welty, J. (1991). *Fundamentos de Momento, Calor y Masa*. (Cuarta ed.). España: McGraw-Hill.
- Yoon-Bo, S., & Su-Moon, P. (1997). Spectroelectrochemical studies of p-benzoquinone reduction in aqueous media. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 201-207.



-
- Fine Art American*. (2011). Consultado el 8 de Enero de 2013, de <http://fineartamerica.com/>
- Fisiología*. (2 de Abril de 2011). Consultado el 8 de Enero de 2013, de <http://fisiologiajmv-hilda.blogspot.mx/2011/04/sistema-endocrino.html>
- HACH. (2012). *HACH latinoamerica*. Consultado el 8 de Enero de 2013, de <http://www.hach-latinoamerica.com/instrumentos-de-laboratorio/espectrofotometro.htm>
- Hormone Health. (s.f.). *Hormone Health Network keep your body in balance*. Consultado el 23 Diciembre de 2012, de http://www.hormone.org/Spanish/sistema_endocrino/
- Hahn, J., & Kielhorn, J. (2006). *World Health Organization*. Consultado el 20 de Diciembre de 2012, de <http://www.who.int/ipcs/publications/cicad/cicad71.pdf>
- Iowa State University*. (2011). Consultado el 8 de Enero de 2013, de <http://www.protein.iastate.edu/hplc.html>
- SIGMA-ALDRICH*. *Cis, Cis ácido mucónico*. (22 de Agosto de 2008). Consultado el 9 de Noviembre de 2012, de <http://www.sigma-aldrich.com>
- SIGMA-ALDRICH*. *p-benzoquinona*. (12 de Marzo de 2010). Consultado el 9 de Noviembre de 2012, de <http://www.sigma-aldrich.com>
- SIGMA-ALDRICH*. (12 de Marzo de 2010). Consultado el 9 de Noviembre de 2012, de <http://www.sigma-aldrich.com>
- SIGMA-ALDRICH*. *ácido maléico*. (9 de Agosto de 2010). Consultado el 9 de Noviembre de 2012, de <http://www.sigma-aldrich.com>
- SIGMA-ALDRICH*. *ácido oxálico*. (14 de Abril de 2011). Consultado el 9 de Noviembre de 2012, de <http://www.sigma-aldrich.com>
- SIGMA-ALDRICH*. *Resorcinol*. (17 de Septiembre de 2012). Consultado el 2013 de Enero de 2, de <http://www.sigmaaldrich.com>
- United States Environmental Protection Agency (EPA)*. (Septiembre de 1999). Consultado el 3 de Diciembre de 2012, de <http://www.epa.gov/>



ANEXO I: SISTEMA DE OZONACIÓN

1. Descripción del Sistema de Ozonación

La generación de ozono se puede realizar por 3 métodos: Fotoquímico, electrólisis del ácido sulfúrico y descarga eléctrica este último es el más utilizado debido a su mayor eficiencia respecto a los otros.

El gas de alimentación para la generación de ozono se puede obtener de 2 maneras: del aire del ambiente, sin embargo requiere de separadores para la obtención del oxígeno; y a partir de tanques de oxígeno puro.

El sistema de ozonación que se tiene a nivel experimental está compuesto por:

1. Separador de aire AIRSEP
2. Generador de ozono Emery Trailigaz Labo 76 con una capacidad de producción de 19 g de O_3 por hora
3. Rotámetro
4. Reactor de bola (Tipo Batch) de 1 L
5. Analizador de ozono gas en línea TELEDYNE INSTRUMENTS Model 465H
6. Unidad de destrucción catalítica de ozono
7. Sistema de tuberías

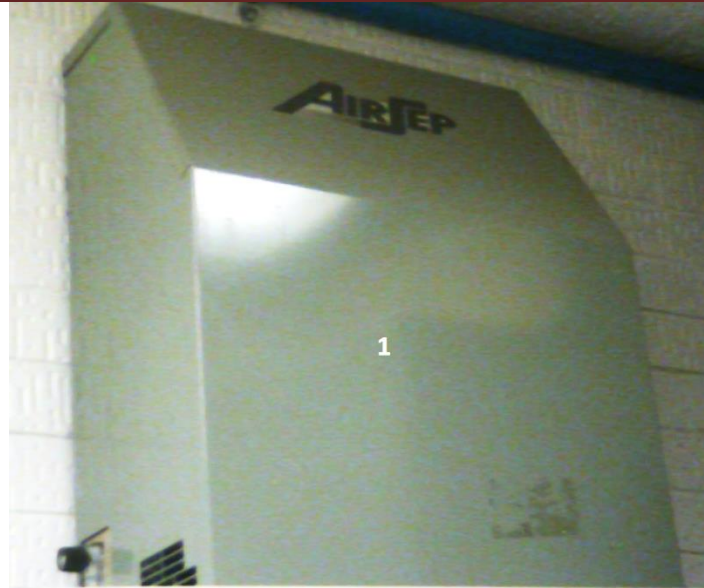


Figura 21 Equipo de ozonación Parte 1.



Figura 22 Equipo de ozonación Parte 2.

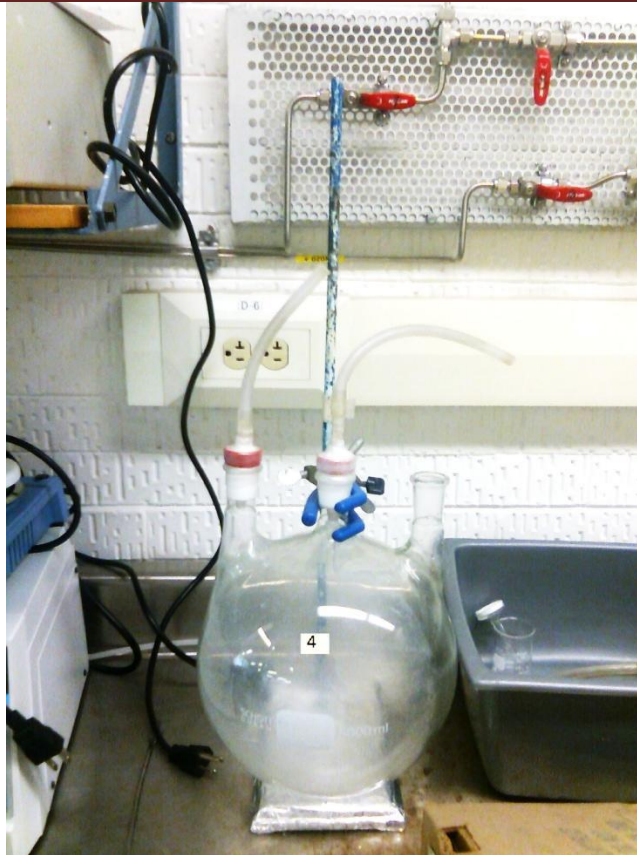


Figura 23 Equipo de ozonación Parte 3.

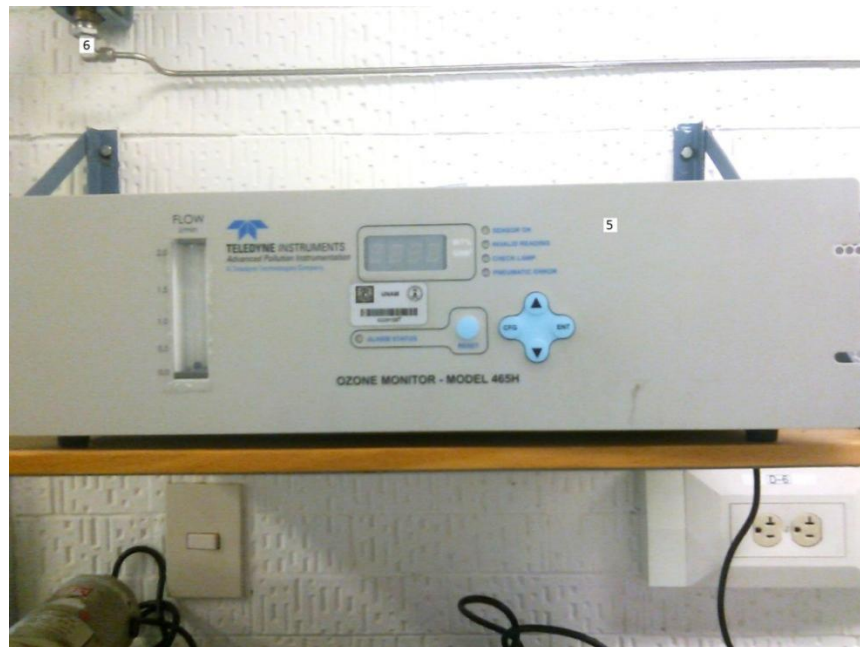


Figura 24 Equipo de ozonación Parte 4.



Figura 25 Equipo de ozonación Parte 5.



Figura 26 Equipo de ozonación Parte 6.



2. Encendido y apagado de los equipos.

Antes de prender el separador y el generador de ozono es importante abrir la válvula de agua de enfriamiento; en el generador se produce ozono + calor, por ello es necesario mantener un flujo de agua de enfriamiento constante para evitar el calentamiento de la unidad.

El separador de aire y el generador de ozono están conectados a un regulador para evitar pérdidas de ozono por las variaciones de voltaje, estos deben permanecer conectados a este regulador por seguridad.

El generador de ozono tiene 2 opciones de encendido, al girar un primer paso de la llave de encendido corresponderá a la corriente de oxígeno, un segundo paso dará lugar a la generación de ozono, es muy recomendable que antes de iniciar la generación y al terminar de trabajar con el sistema de ozonación se purguen las líneas de proceso y se verifiquen probables fugas en las entradas y salidas de los reactores.

El analizador en línea que cuantifica la concentración de ozono en fase gas requiere de ser calibrado antes de ponerlo en operación siguiendo la siguiente ruta: CFG--- DIAG -- - ENTER --- ZERO CAL --- ENTER--- ENTER, el analizador mostrara en la pantalla 0.0.

El sistema de ozonación dentro de sus componentes tiene un destructor catalítico, la entrada de este equipo proviene de la salida del analizador de ozono gas para que el ozono que no se transfirió en los reactores sea liberado como oxígeno de manera segura al ambiente, por otro lado se tiene dentro del cuarto de ozonación un extractor, por lo que se encenderá al comenzar la jornada de trabajo y se apagará al finalizar las actividades.

3. Balance de masa

En todo sistema de cualquier proceso se puede llevar a cabo un balance de masa, por lo que el sistema de ozonación no es la excepción, es primordial conocer cada uno de los conceptos que conllevan las ecuaciones ya que a partir de ellas podemos conocer la eficiencia del sistema, la cantidad de ozono que se está transfiriendo, el ozono



consumido, etc. Por lo anterior se enumeran las ecuaciones necesarias para hacer un balance de masa en un sistema de ozonación.

$$[O_3]_A = \frac{[O_3]_{g,e} * Q_g * t}{V_r} \dots\dots\dots (EC A1.1)$$

$$[O_3]_T = \frac{\{[O_3]_{g,e} - [O_3]_{g,s}\} * Q_g * t}{V_r} \dots\dots\dots (EC A1.2)$$

$$ET = \frac{([O_3]_{ge} - [O_3]_{gs})}{[O_3]_{ge}} \dots\dots\dots (EC A1.3)$$

La nomenclatura correspondiente al balance de materia es:

Q_g =flujo de gas (L/min)

t = tiempo de contacto (min)

V_r = volumen en el reactor (L)

$[O_3]_T$ = dosis transferida (mg/L)

$[O_3]_{g,e}$ =ozono que entra al tratamiento en fase acuosa (mg/L)

$[O_3]_{g,s}$ =ozono que sale del tratamiento en fase acuosa (mg/L)

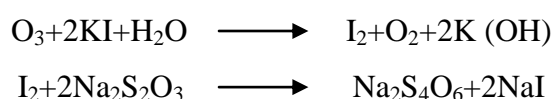
$[O_3]_A$ =dosis aplicada de ozono (mg/L)

ET = eficiencia de transferencia



ANEXO II: CUANTIFICACIÓN DE OZONO (MÉTODO YODOMÉTRICO)

Existen numerosos métodos para la determinación de ozono en fase gas, todos basados en el desplazamiento del yodo a diferente pH de una solución alcalina de acuerdo a la siguiente reacción:



El yodo liberado es titulado con una solución reductora, la cual puede ser arsenito o tiosulfato de sodio.

Reactivos:

- Solución 0.1 N de tiosulfato de sodio
- Solución 1 N de ácido sulfúrico
- Solución de yoduro de potasio al 2%

Cristalería:

- Pipetas
- Bureta
- Matraces Erlen Meyer
- Lavadores de gas



1. Determinación de ozono fase gas.

Se llena un matraz burbujeador que será el primer lavador (lavador de gas) con 200 mL de yoduro de potasio al 2%, se conecta la manguera al punto de muestreo del generador e introducir el otro extremo en el matraz que contiene la solución de KI. Se ajusta el flujo con aire enriquecido con oxígeno en otro matraz burbujeador que será el segundo lavador que contiene solución de KI; se burbujea un volumen en el primer lavador, este volumen se mide con el rotámetro y al mismo tiempo se registra la temperatura y la presión del gas. Se acidifica esta solución con 10mL de ácido sulfúrico 1N, se titula con una solución de tiosulfato de sodio 0.1 N; se continuar con la titulación hasta decolorar. Se registra el volumen gastado de tiosulfato, se sigue el mismo procedimiento para determinar la concentración de ozono a la salida del sistema.

$$[O_3]_{ge} = \frac{T * N * 24}{V_{gas}} \dots\dots\dots (EC A2.1)$$

$$[O_3]_{gs} = \frac{T * N * 24}{V_{gas}} \dots\dots\dots (EC A2.2)$$

Dónde:

[O₃] g e concentración de ozono en fase gas a la entrada del reactor (mg/L gas)

[O₃] g s concentración de ozono en fase gas a la salida del reactor (mg/L gas)

T: mL de tiosulfato de sodio consumidos

N: normalidad del tiosulfato de sodio

24: Factor de corrección: 1 mL de tiosulfato corresponde a 24 mg de ozono

V gas: volumen de gas que pasa a través del gasómetro en un tiempo de contacto dado (L).



2. Cuantificación de ozono en el líquido (ozono residual)

La dificultad de medir el ozono residual en una solución acuosa es estrictamente una consecuencia de su naturaleza, ya que el ozono se descompone con suma facilidad. El método de índigo es cuantitativo, selectivo y simple; además reemplaza a los métodos basados en la determinación de oxidantes totales. Es aplicable a agua de lagos, ríos, aguas subterráneas conteniendo manganeso, agua subterránea extremadamente dura y agua residual tratada biológicamente. Este método se basa en el principio siguiente: La disminución de la absorbancia es lineal con el incremento de la concentración del ozono.

La constante de proporcionalidad a 600 nm es 0.42 ± 0.01 cm/mg/L. Se tiene conocimiento de que existe algunos compuestos que interfieren en la medición, tal es el caso del peróxido de hidrógeno y de los peróxidos orgánicos, que decoloran el reactivo de índigo muy lentamente. El peróxido de hidrógeno no interfiere si el ozono se mide en menos de 6 horas después de añadir los reactivos. Los peróxidos orgánicos pueden reaccionar con mayor rapidez. El Fe (III) y Mn (III) no interfieren pero este último es oxidado por el ozono a formas que decoloran el reactivo. El cloro también interfiere, pero puede ser enmascarado por el ácido malónico. El bromo, que puede formarse por la oxidación de Br^- , interfiere (1 mol Br corresponde a 0.4 moles de ozono).

Equipos:

-Espectrofotómetro

Reactivos:

Solución madre índigo. En un matraz aforado de 1L, agregar 500 mL de agua, agregar 1 mL de ácido fosfórico concentrado y añadir con agitación, 770 mg de trisulfonato potásico de índigo, aforar con agua destilada. Una dilución 1:100 exhibe una absorbancia de 0.02 cm a 600 nm. La solución madre es estable por cuatro meses almacenada en frasco ámbar.



Reactivo I. En una matraz aforado de 1 L, se añade 20 mL de solución madre, 10 g de fosfato monobásico de sodio y 7 mL de ácido fosfórico concentrado. Diluir hasta el aforo (almacenar en frasco ámbar).

Reactivo II. Proceder como el reactivo de índigo I, añadiendo 100 mL de solución madre en lugar de 20 mL.

3. Procedimiento espectrofotométrico

Para un intervalo de concentración de ozono de 0.01 a 0.1 mg/L. Añadir 10 mL de reactivo de índigo I a dos matraces aforados de 100 mL. Llenar uno de ellos hasta el aforo con agua destilada (blanco) y el segundo con la muestra a analizar. Medir la absorbancia a 600 nm lo antes posible y siempre dentro de las 4 horas siguientes. Utilizar celdas de 10 cm de largo y 1 cm de ancho. Para un intervalo de concentración de ozono de 0.05 a 0.5 mg/L. Proceder como el punto anterior pero utilizar 10 mL de reactivo índigo II en lugar del reactivo I. Medir preferentemente la absorbancia en celdas de 4 o 5 cm. Para concentraciones superiores a 0.3 mg/L se procede a utilizar el reactivo de índigo II, pero utilizando un volumen menor de muestra. Diluir la mezcla resultante a 100 mL con agua destilada.

Con la ecuación A.2.2 se calcula la concentración de ozono en la fase acuosa.

$$[O_3]_{l,r} = \frac{(A_b - A_m) * (100)}{0.42 * (V_m) * (C)} \dots\dots\dots (EC A2.3)$$

$[O_3]_{l,r}$ = concentración de ozono residual en fase acuosa (mg de O_3/L)

A_b = absorbancia del blanco

A_m = absorbancia de la muestra

0.42 = factor de sensibilidad de 20000/cm para el cambio de absorbancia (600 nm) por mol de ozono añadido por litro.

V_m = volumen de muestra (mL)

C = recorrido de la luz en la celda (cm)



ANEXO III:

ESPECTROFOTÓMETRO

El espectrofotómetro DR 5000 UV-Vis (HACH) permite realizar análisis precisos y reproducibles con la flexibilidad y la sencillez de uso que se requieren para efectuar mediciones avanzadas de agua. (HACH, 2012)

- Más de 240 métodos de análisis de agua pre-programados.
- Detección automática
- La realización automática del promedio y la medición 10 veces aumentan la precisión y la confianza cuando se utilizan productos químicos TNTplus
- Métodos UV (materia orgánica/nitrato)
- Métodos Pour-Thru™ para realizar análisis de alto volumen y mediciones con niveles de trazas.
- Acepta 7 tipos de celdas con una única porta celda universal.
- Barrido de longitud de onda de alta velocidad



Figura 27 Espectrofotómetro DR 5000.



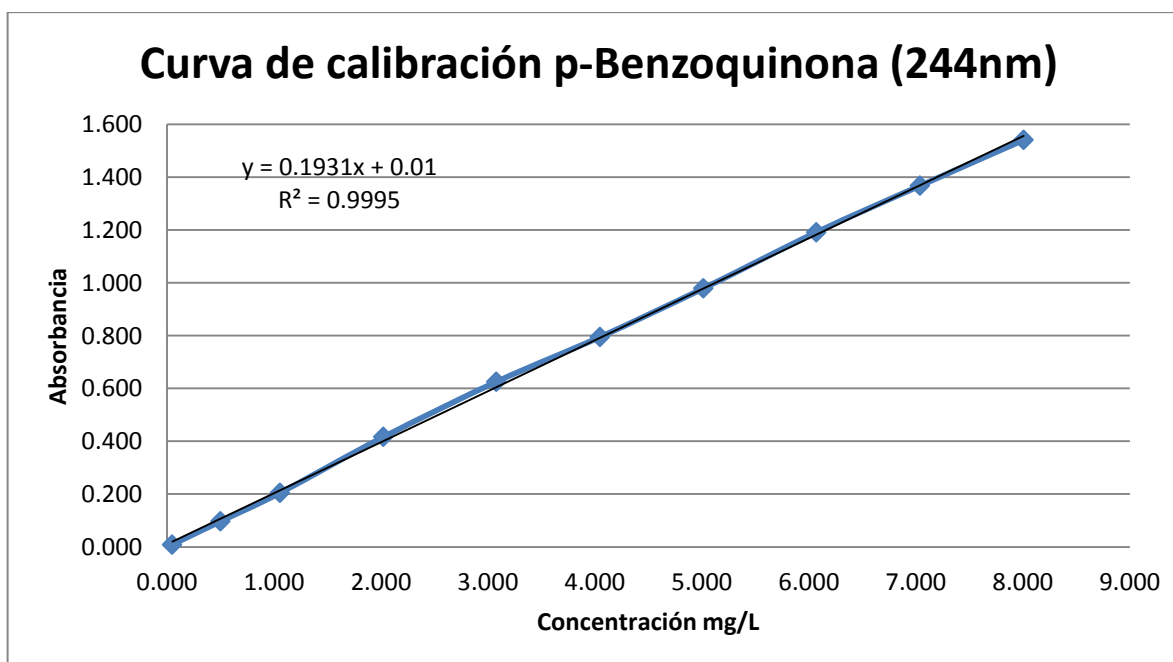
ANEXO IV: CURVAS DE CALIBRACIÓN PARA LOS SUB-PRODUCTOS

1) Curva de calibración para la p-benzoquinona.

En la tabla 37 se muestran los resultados que se obtuvieron para formar la curva de calibración de la p-benzoquinona, la cual consiste en hacer una relación entre la absorbancia y la concentración como se muestra en la gráfica 4.

Tabla 37 Datos experimentales p-benzoquinona.

X	Y	Abs		
Conc(mg/L)	Abs(prom)	Corrida # 1	Corrida # 2	Corrida # 3
8.008	1.540	1.541	1.540	1.540
7.040	1.367	1.366	1.368	1.368
6.072	1.191	1.192	1.191	1.191
5.016	0.979	0.980	0.978	0.979
4.048	0.795	0.794	0.795	0.795
3.080	0.625	0.625	0.627	0.624
2.024	0.416	0.416	0.417	0.416
1.056	0.205	0.205	0.204	0.205
0.502	0.097	0.098	0.097	0.097
0.049	0.009	0.009	0.009	0.009



Gráfica 4 Curva de calibración p-benzoquinona.

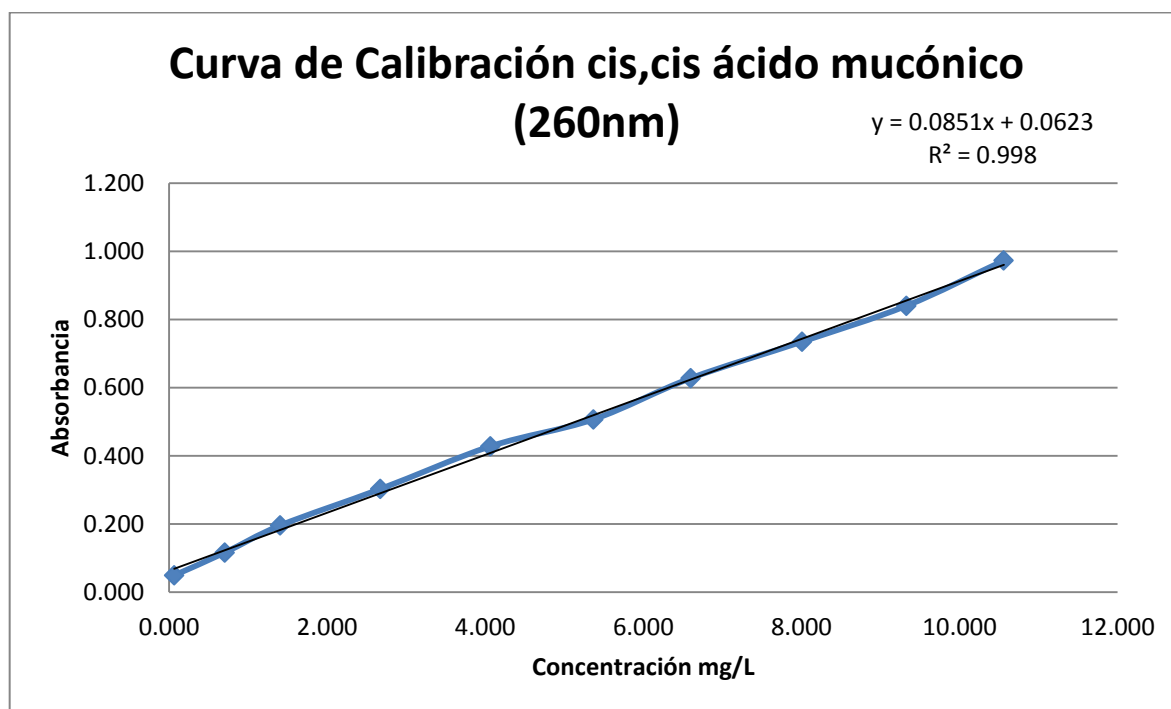


2) Curva de calibración para el Cis, Cis ácido mucónico.

En la tabla 38 se muestra los resultados que se obtuvieron para formar la curva de calibración del Cis, Cis ácido mucónico, la cual consiste en hacer una relación entre la absorbancia y la concentración como se muestra en la gráfica 5.

Tabla 38 Datos experimentales Cis, Cis ácido mucónico.

X Conc(mg/L)	Y Abs(prom)	Abs		
		Corrida # 1	Corrida # 2	Corrida # 3
10.560	0.973	0.973	0.973	0.972
9.328	0.840	0.841	0.841	0.838
8.008	0.735	0.737	0.733	0.734
6.600	0.628	0.626	0.629	0.628
5.368	0.507	0.500	0.510	0.510
4.066	0.428	0.427	0.428	0.428
2.675	0.303	0.301	0.303	0.304
1.408	0.196	0.195	0.196	0.196
0.704	0.116	0.116	0.115	0.116
0.065	0.049	0.049	0.050	0.048



Gráfica 5 Curva de calibración Cis, Cis, ácido mucónico

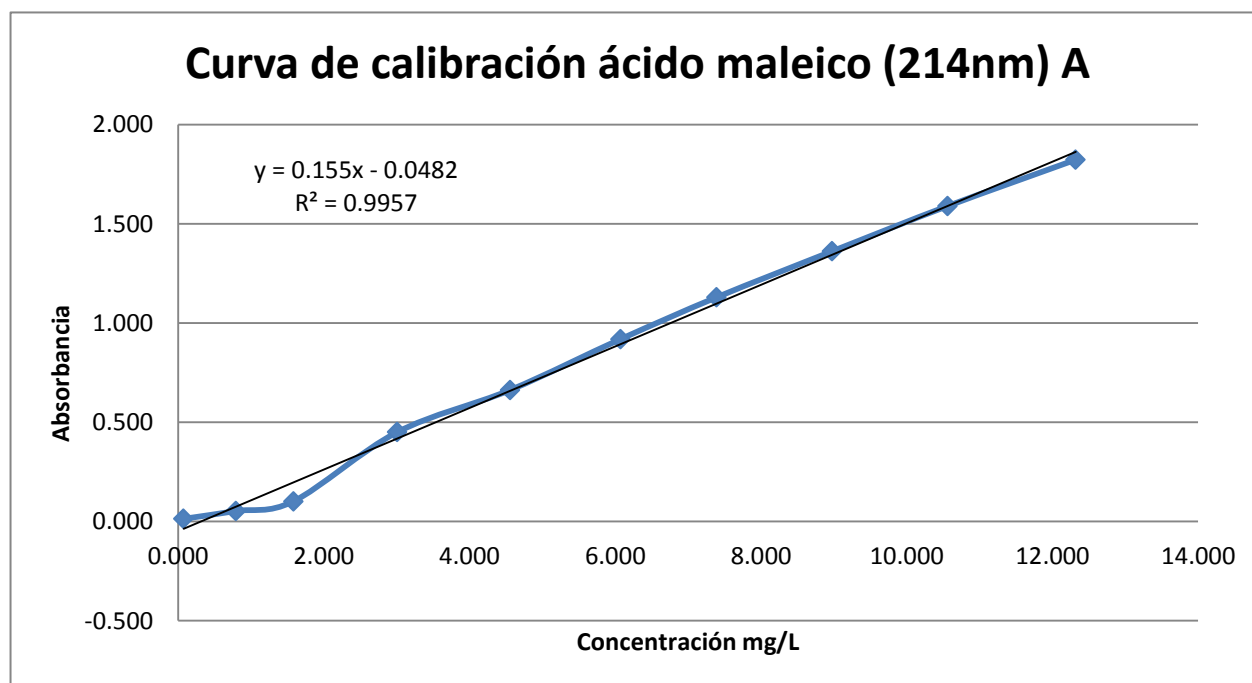


3) Curva de calibración para el ácido maleico.

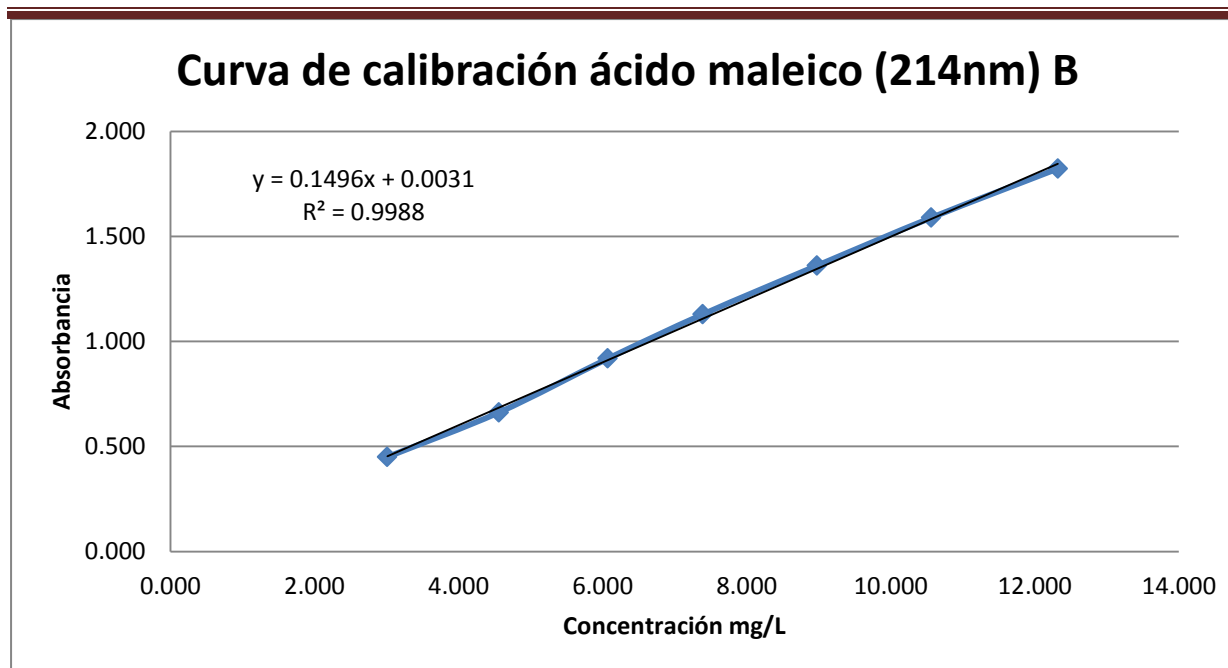
En la tabla 39 se muestra los resultados que se obtuvieron para formar la curva de calibración del ácido maleico, la cual consiste en hacer una relación entre la absorbancia y la concentración como se muestra la gráfica 6, sin embargo se debe de hacer un ajuste como se muestra en la gráfica 7.

Tabla 39 Datos experimentales ácido maleico.

X	Y	Abs		
Conc(mg/L)	Abs(prom)	Corrida # 1	Corrida # 2	Corrida # 3
12.320	1.823	1.819	1.823	1.826
10.560	1.589	1.588	1.589	1.589
8.976	1.361	1.359	1.361	1.363
7.392	1.129	1.129	1.129	1.130
6.072	0.918	0.916	0.919	0.920
4.558	0.662	0.662	0.663	0.661
3.010	0.450	0.450	0.450	0.450
1.584	0.101	0.100	0.102	0.101
0.792	0.052	0.051	0.052	0.053
0.074	0.013	0.013	0.013	0.012



Gráfica 6 Curva de calibración ácido maleico A.



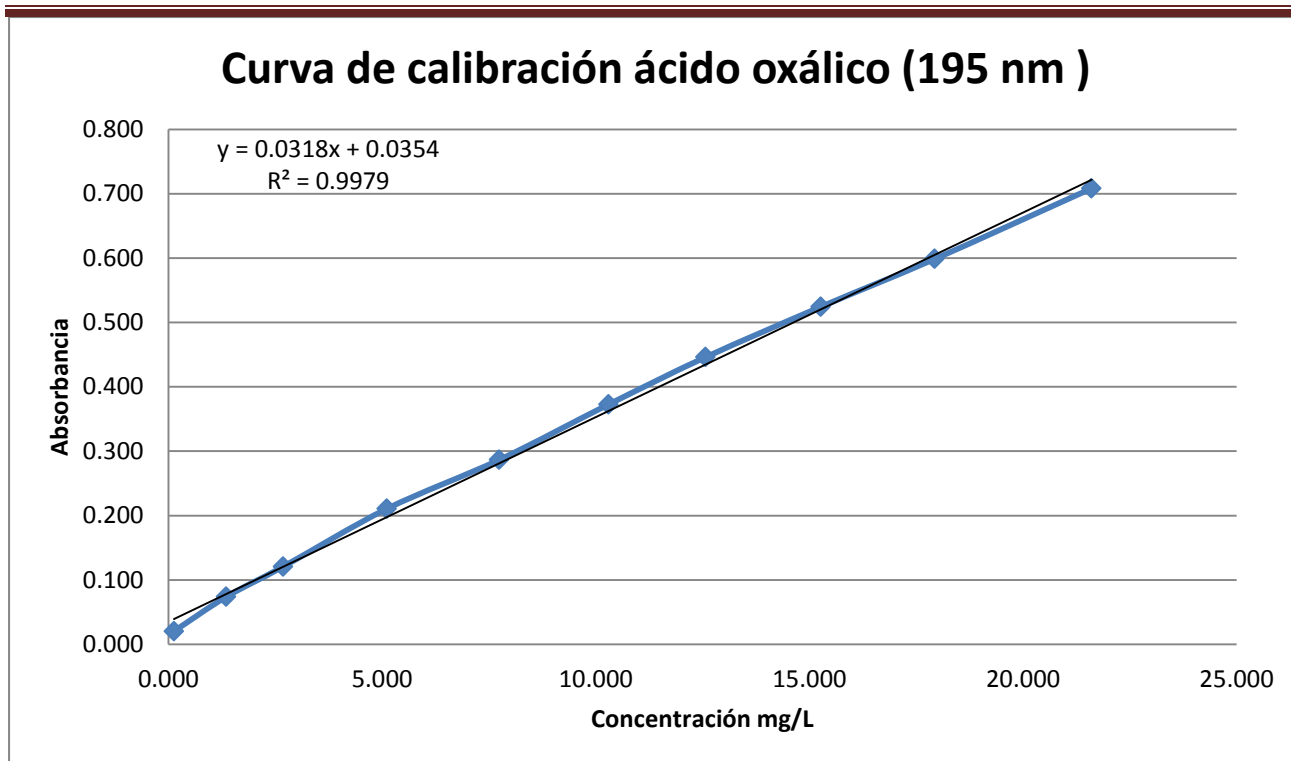
Gráfica 7 Curva de calibración ácido maleico B.

4) Curva de calibración para el ácido oxálico.

En la tabla 40 se muestran los resultados que se obtuvieron para formar la curva de calibración del ácido oxálico, la cual consiste en hacer una relación entre la absorbancia y la concentración como se muestra en la gráfica 8.

Tabla 40 Datos experimentales ácido oxálico.

X	Y	Abs		
Conc(mg/L)	Abs(prom)	Corrida # 1	Corrida # 2	Corrida # 3
21.607	0.708	0.708	0.708	0.709
17.934	0.599	0.607	0.594	0.595
15.269	0.524	0.521	0.524	0.528
12.568	0.446	0.445	0.447	0.446
10.299	0.373	0.374	0.371	0.373
7.743	0.287	0.284	0.290	0.286
5.114	0.211	0.211	0.211	0.210
2.683	0.121	0.117	0.122	0.123
1.347	0.074	0.074	0.073	0.074
0.126	0.020	0.015	0.024	0.022



Gráfica 8 Curva de calibración ácido oxálico.



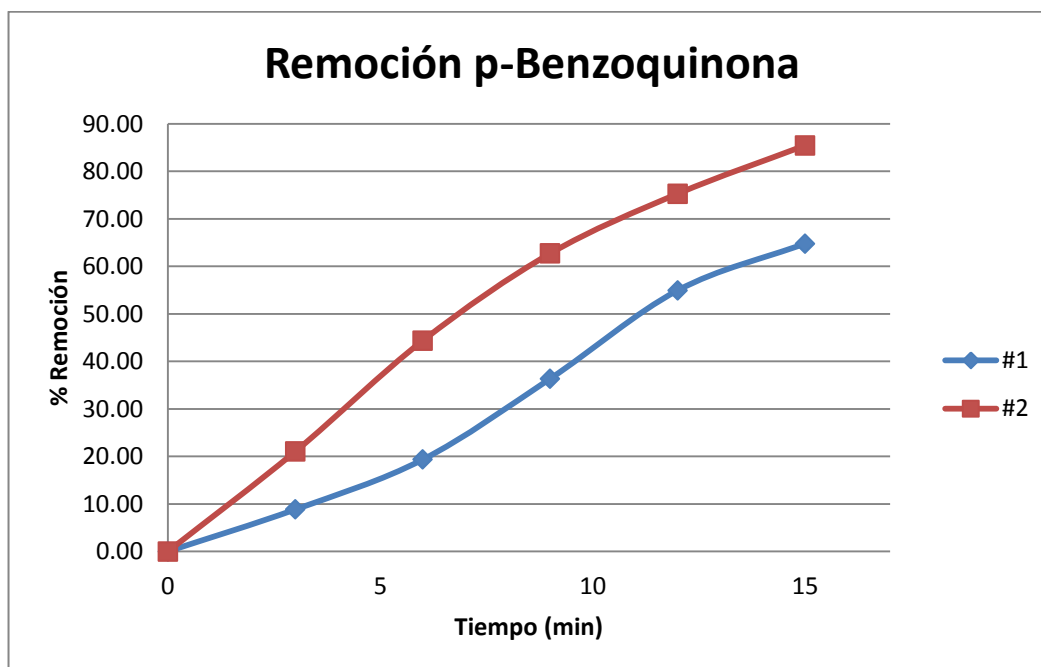
ANEXO V: GRÁFICAS %REMOCIÓN PARA LOS SUBPRODUCTOS

I. Resultados de remoción para la p-benzoquinona

En la tabla 41 se muestra los valores del % de remoción para la p-benzoquinona y su representación en la gráfica 9.

Tabla 41 Datos experimentales de remoción para la p-benzoquinona.

t (min)	%Rem	
	#1	#2
0	0.00	0.00
3	8.83	21.04
6	19.33	44.37
9	36.36	62.71
12	54.93	75.27
15	64.79	85.44



Gráfica 9 Remoción de la p-benzoquinona.

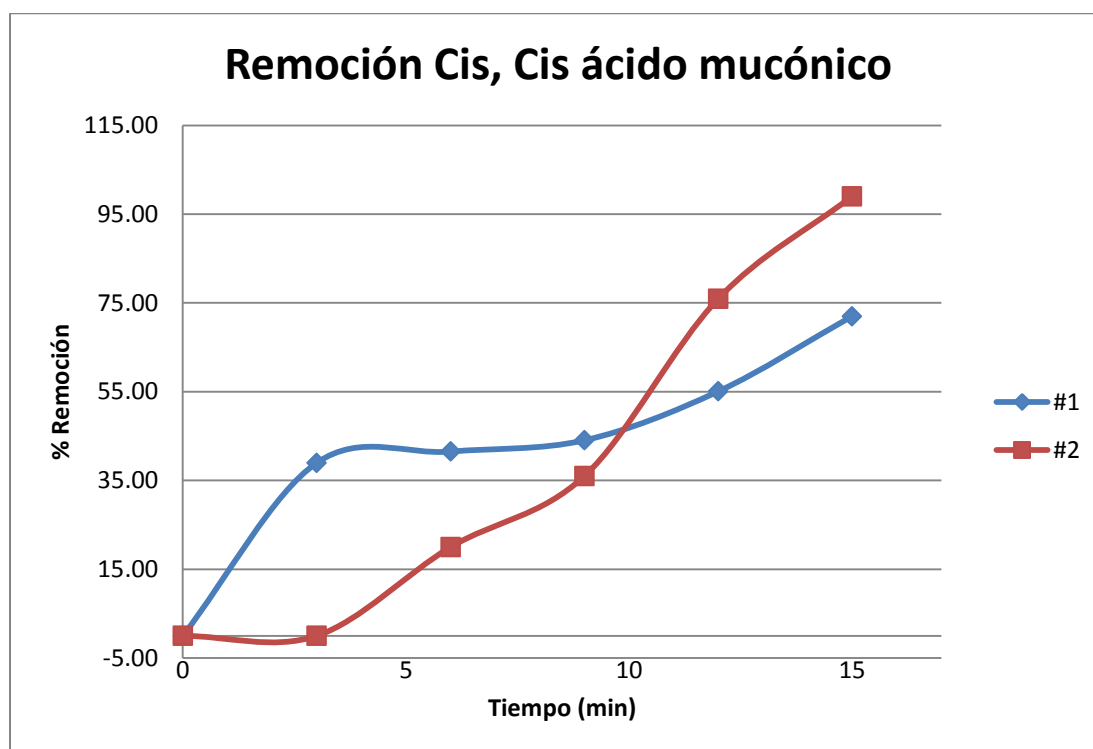


II. Resultados de remoción para el Cis, cis ácido mucónico

En la tabla 42 se muestra los valores del % de remoción para la p-benzoquinona y su representación en la gráfica 10.

Tabla 42 Datos experimentales de remoción para el Cis, cis ácido mucónico.

t (min)	%Rem	
	#1	#2
0	0.00	0.00
3	38.97	0.00
6	41.51	19.99
9	44.05	35.98
12	55.06	75.95
15	72.00	99.00



Gráfica 10 Remoción del Cis, cis ácido mucónico.

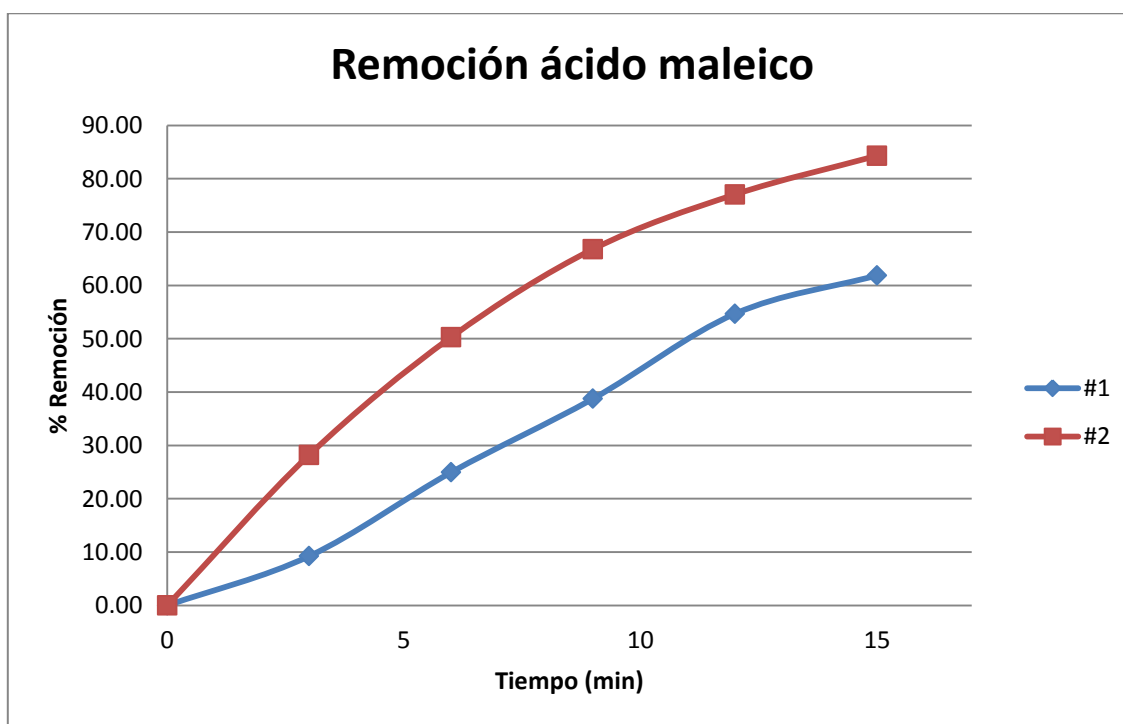


III. Resultados de remoción para el ácido maleico

En la tabla 43 se muestra los valores del % de remoción para la p-benzoquinona y su representación en la gráfica 11.

Tabla 43 Datos experimentales de remoción para el ácido maleico.

t (min)	%Rem	
	#1	#2
0	0.00	0.00
3	9.25	28.22
6	24.96	50.31
9	38.77	66.81
12	54.70	77.06
15	61.87	84.31



Gráfica 11 Remoción del ácido maleico.

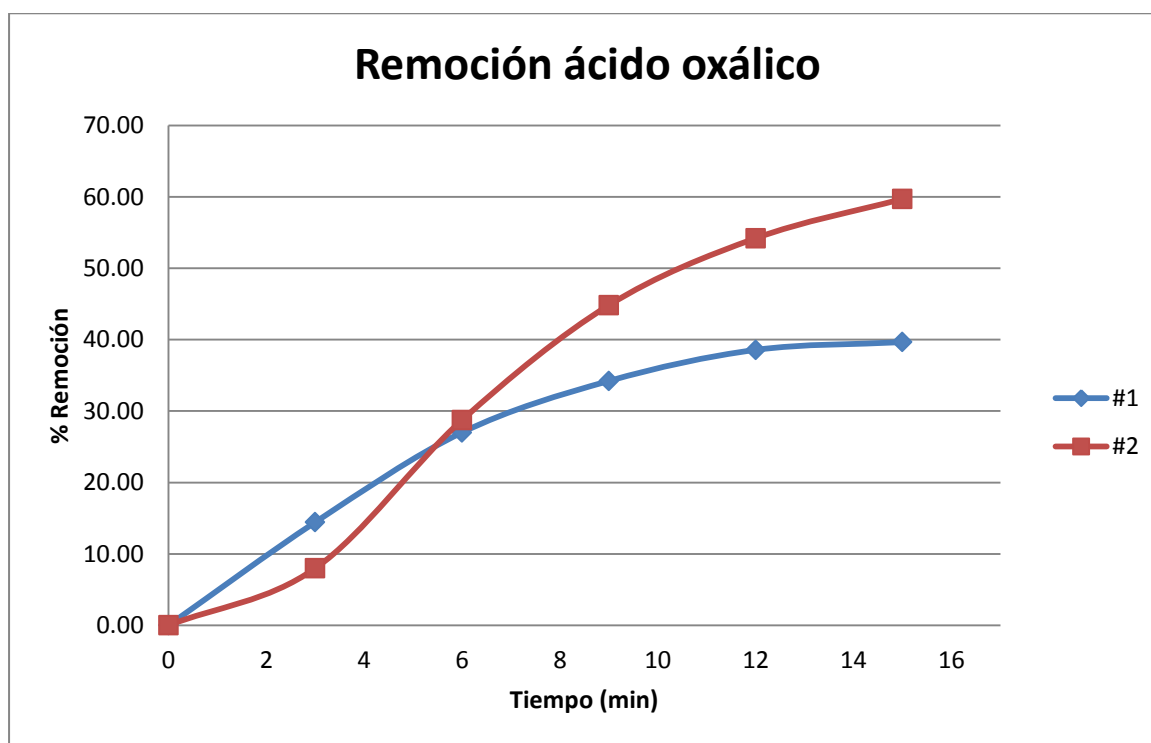


IV. Resultados de remoción para el ácido oxálico

En la tabla 44 se muestra los valores del % de remoción para la p-benzoquinona y su representación en la gráfica 12.

Tabla 44 Datos experimentales de remoción para el ácido oxálico.

t (min)	%Rem	
	#1	#2
0	0.00	0.00
3	14.44	7.99
6	27.01	28.75
9	34.22	44.83
12	38.57	54.20
15	39.65	59.71



Gráfica 12 Remoción del ácido oxálico.

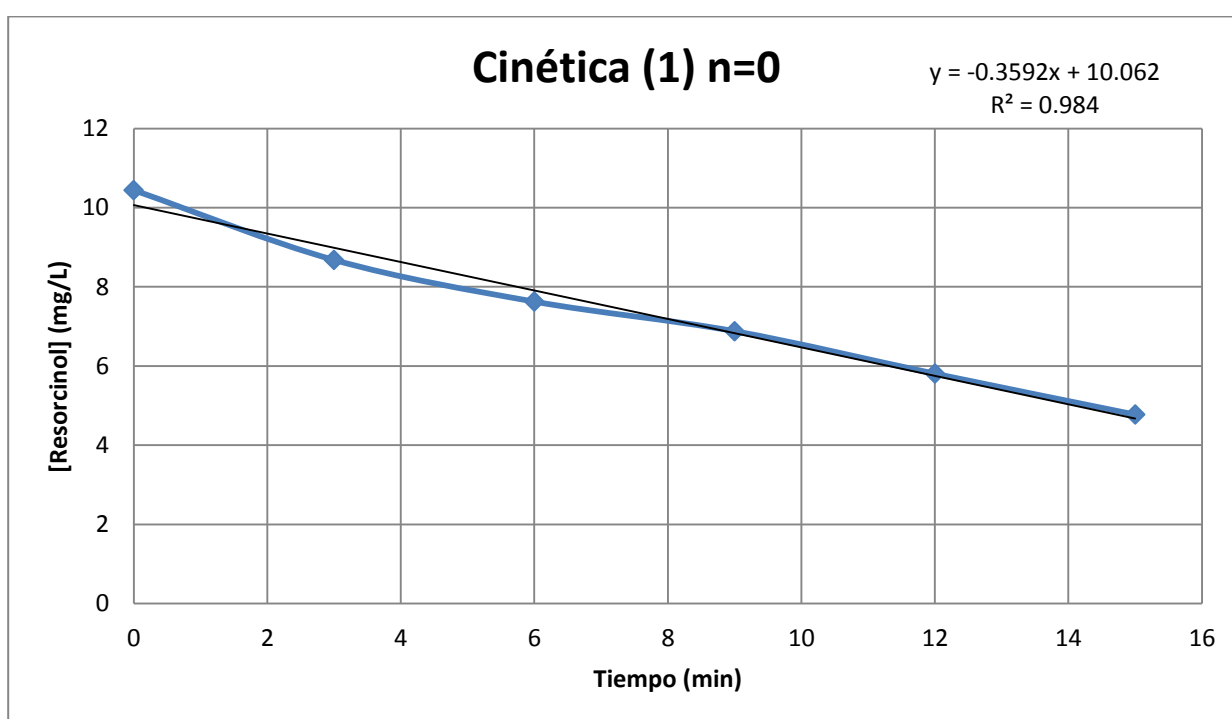


ANEXO VI: GRÁFICAS DEL ORDEN CINÉTICO DE REACCIÓN PARA EL RESORCINOL

Experimento # 1

- Orden cero

$$C_A = -kt + C_{A0}$$

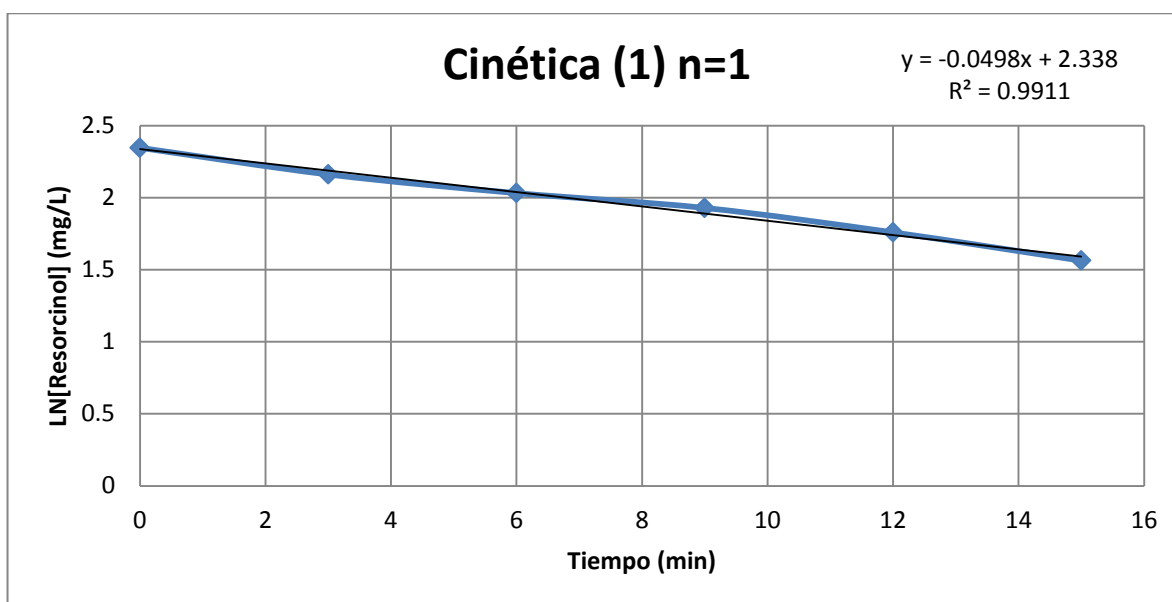


Gráfica 13 Cinética Química Orden Cero Experimento #1.



- Primer Orden

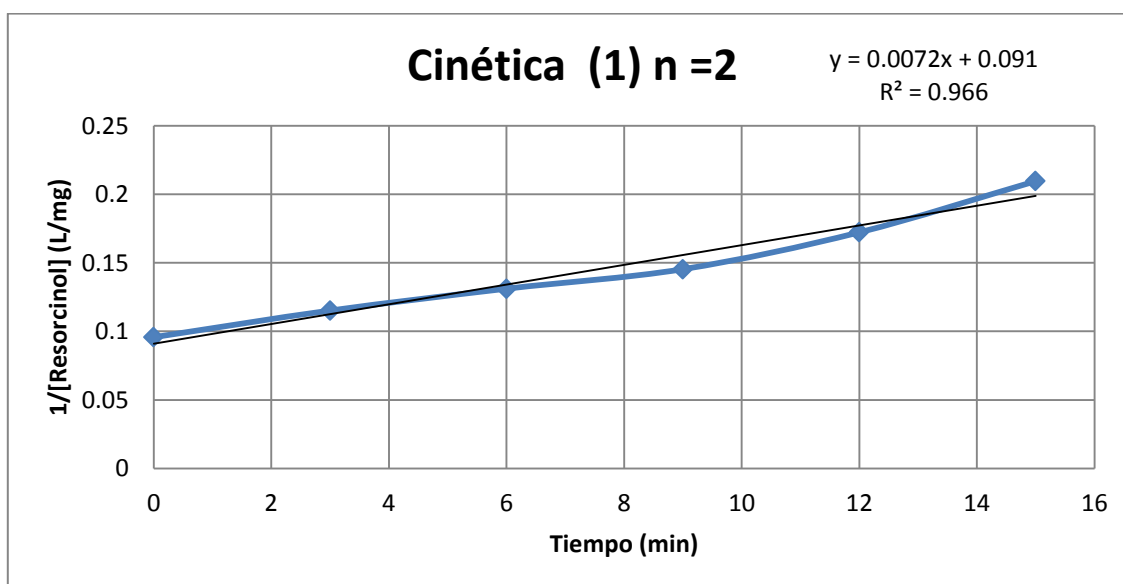
$$\ln(C_A) = -kt + \ln(C_{A0})$$



Gráfica 14 Cinética Química Primer Orden Experimento #1.

- Segundo Orden

$$\frac{1}{C_A} = kt + \frac{1}{C_{A0}}$$



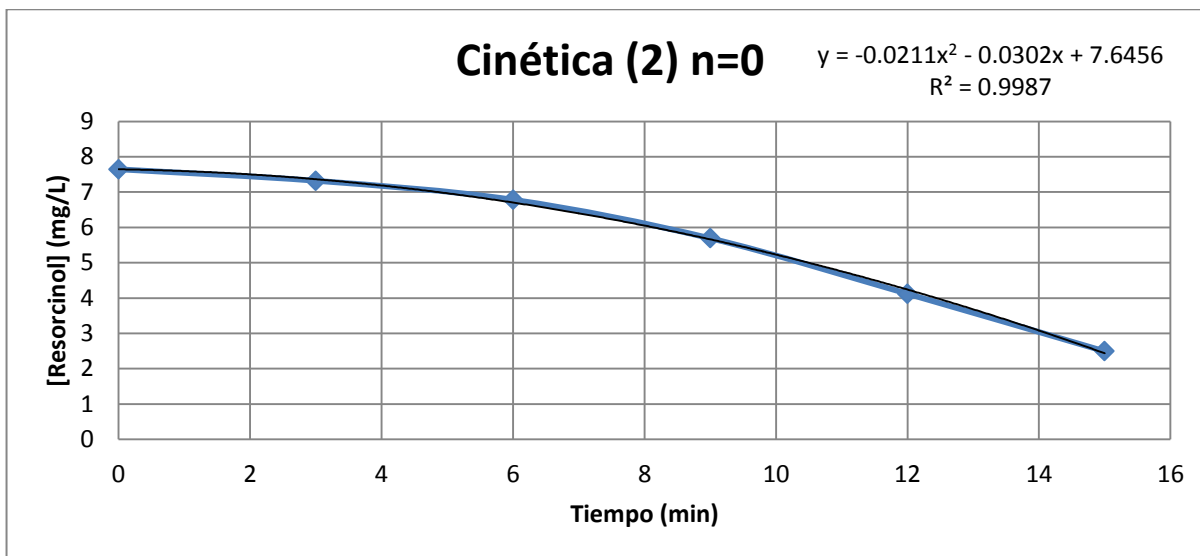
Gráfica 15 Cinética Química Segundo Orden Experimento #1.



Experimento # 2

Orden cero

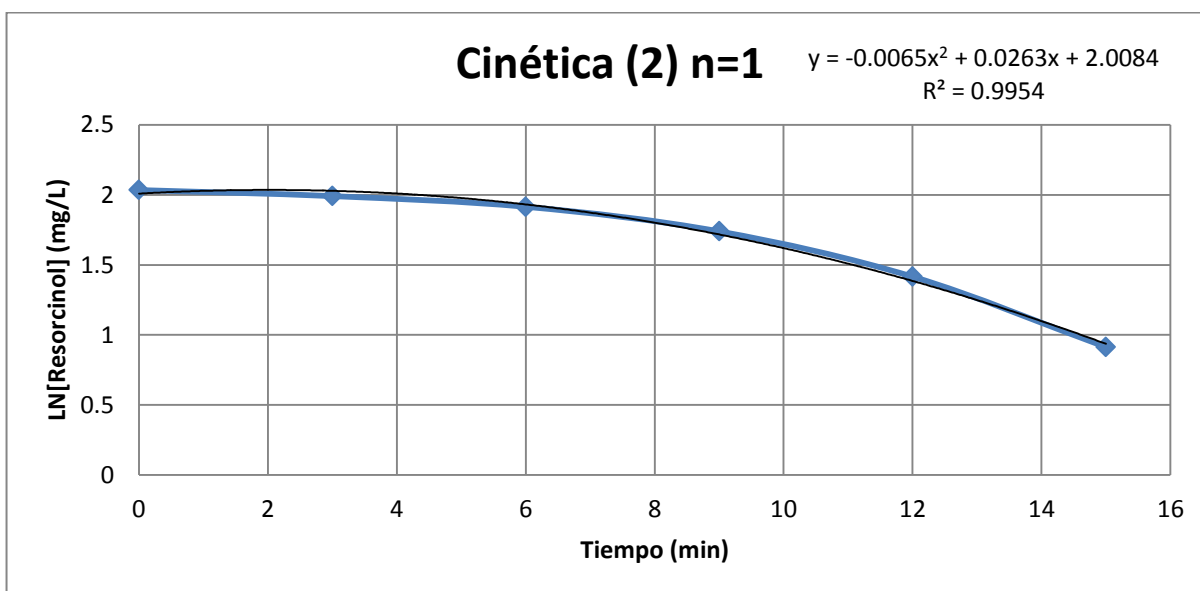
$$C_A = -kt + C_{A0}$$



Gráfica 16 Cinética Química Orden Cero Experimento #2.

Primer Orden

$$\ln(C_A) = -kt + \ln(C_{A0})$$

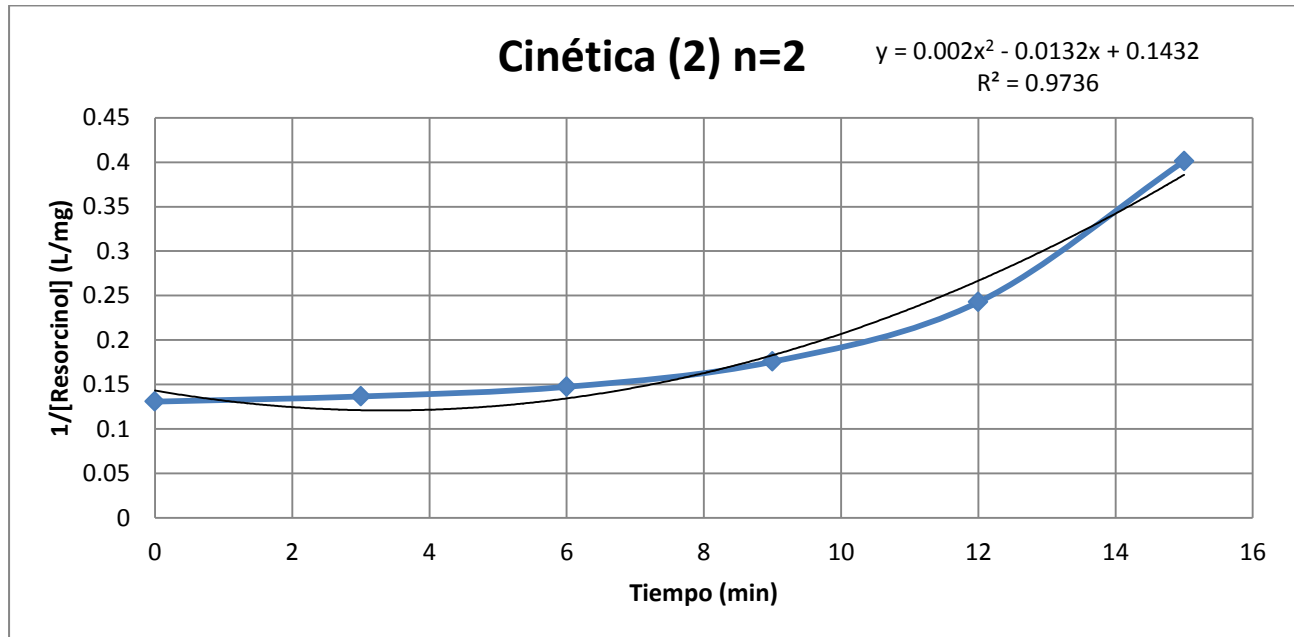


Gráfica 17 Cinética Química Primer Orden Experimento #2.



▪ Segundo Orden

$$\frac{1}{C_A} = kt + \frac{1}{C_{A0}}$$



Gráfica 18 Cinética Química Segundo Orden Experimento #2.



ANEXO VII: HPLC

A continuación se describe las especificaciones técnicas del HPLC utilizado.

- HPLC detector modelo 310 UV-Vis Marca: Varian Pro Star
- Contiene 2 Bombas peristálticas Modelo: 210 Marca: Varian Pro Star
- Columna Eclipse C -18 Modelo: XDV Marca: Agilent Technologies
- Longitud de columna: 150 mm
- Diámetro de columna: 4.6 mm
- Tamaño de Poro: 5 μm
- Software: Galaxie Chromatography Data System Marca: Varian Pro Star

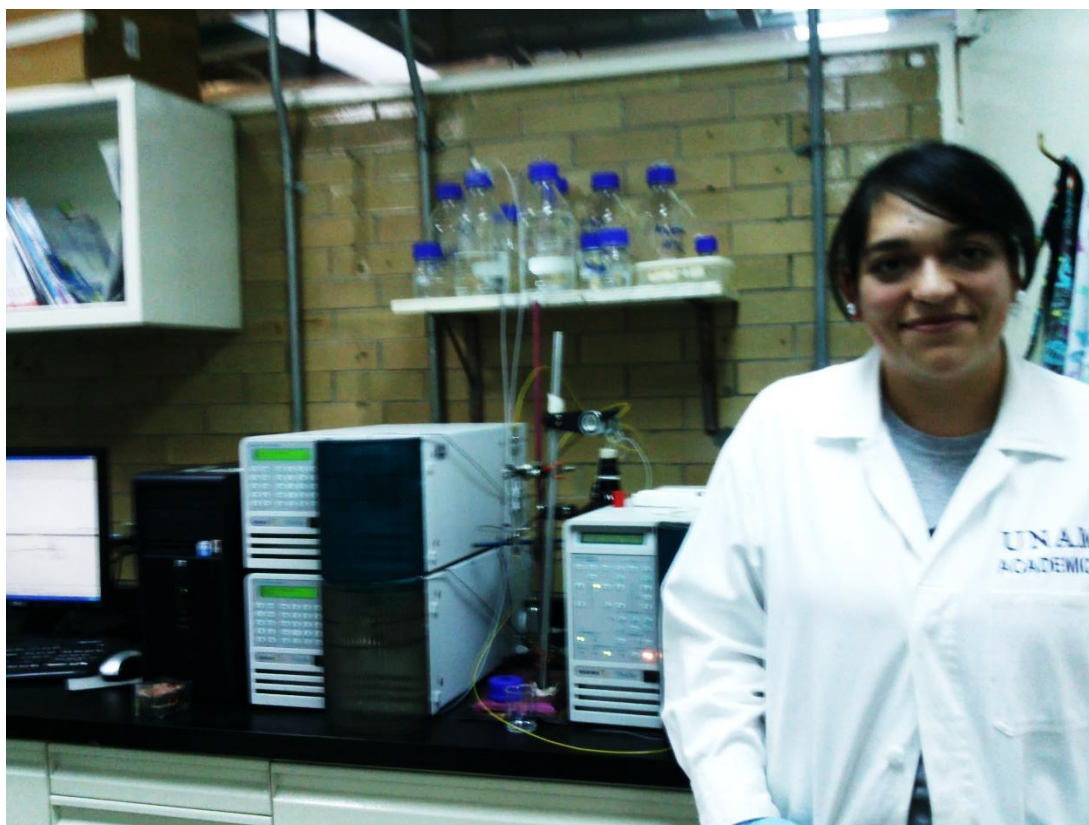


Figura 28 Equipo HPLC, Técnico Eva Marina Briz López, Lab. 114, Edificio F, Facultad de Química, UNAM.



Figura 29 Equipo HPLC, su servidor José Antonio Ruiz Díaz