

160
2ej



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA
DE MEXICO

FACULTAD DE QUIMICA

PROCESOS CATALITICOS PARA LA
DEGRADACION DE COMPUESTOS
XENOBIOTICOS EN AGUAS RESIDUALES



EXAMEN DE GRADUACION

INGENIERA QUIMICA

TRABAJO MONOGRAFICO
DE ACTUALIZACION
P R E S E N T A :
MA. DE LOS ANGELES VARGAS HERNANDEZ

TESIS CON
FALTA DE ORIGEN



México, D.F.

1993



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 está 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.

INDICE

RESUMEN

Capítulo I

Introducción	pág
1.1 Filtración.....	10
1.2 Tratamiento biológico	11
1.3 Tratamientos fisicoquímicos	11
1.3.1 Precipitación química	11
1.3.2 Oxidación con aire húmedo	11
1.3.3 Resinas de adsorción (macroporos).....	12
1.3.4 Catálisis química	12
1.3.4.1 Destoxificación de descargas gaseosas	12
1.3.4.2 Tratamiento termocatalítico de efluentes en forma de sedimentos	13
1.3.4.3 Destoxificación de efluentes líquidos	15
1.3.4.3.1 Catálisis directa con adsorción en el soporte	15
1.3.4.3.2 Oxidación catalítica (incineración catalítica)	15
1.3.4.3.3 Fotocatálisis	16
1.3.4.4 Catalizadores	17
1.3.4.5 Compuestos xenobióticos	20

Capítulo II

Investigación bibliográfica

2.1 Catálisis directa (deshidrohalogenación)	27
2.1.1 Deshidrohalogenación con catalizadores de Pt/C, Pd/C, Rh/C	27
2.1.1.1 Mecanismo de adsorción	28
2.1.1.2 Cinética de reacción	29
2.1.1.3 Temperatura	31
2.1.1.4 Desarrollo experimental	31
a) Reactores	31
b) Resultados	32
2.1.2 Deshidrohalogenación con catalizadores de NiMo/P-Al ₂ O ₃	42
2.1.2.1 Difusividad	42
2.1.2.2 Velocidad de adsorción y desorción	43
2.1.2.3 Velocidad de reacción	43
2.1.2.4 Desarrollo experimental	46
A) Técnica experimental	46
B) Resultados	47
2.2 Oxidación catalítica	51
2.2.1 Oxidación catalítica del fenol	51
2.2.1.1 Mecanismo de reacción	52
2.2.1.2 Cinética de reacción	54
2.2.1.3 Energía de activación	56
2.2.1.4 Efecto de la presión parcial del oxígeno	56

2.2.1.5	Método experimental	57
	1a) Equipo	57
	2a) Proceso experimental	57
	3a) Condiciones de operación	58
2.2.2	Oxidación del ácido acético	62
2.2.2.1	Mecanismo y cinética de reacción	62
2.2.2.2	Técnica experimental	69
	a) Descripción del equipo	69
	b) Condiciones de operación	70
	c) Diagrama del equipo	71
	d) Análisis de productos	72
	e) Pretratamiento y propiedades del catalizador	72
	d) Resultados	73
2.2.3	Oxidación de compuestos clorados	80
2.2.3.1	Preparación del catalizador	81
2.2.3.2	Condiciones de reacción	82
2.2.3.3	Selectividad de los productos	82
2.3	Autooxidación catalítica	84
2.3.1	Mecanismo de generación de radicales libres	84
2.3.2	Difusividad efectiva del S(IV) en una cama porosa	86
2.3.3	Mecanismo de adsorción	87
2.3.4	Cinética de reacción	88
2.3.5	Preparación del catalizador	91
2.3.6	Método experimental	93
2.3.7	Resultados	93

2.4 Fotocatálisis.....	97
2.4.a Oxidantes	97
2.4.b Mecanismo de reacción	98
2.4.c Generación de radicales	101
2.4.d Velocidad de reacción y difusión	102
2.4.e Parámetros cinéticos	104
2.4.f Expresiones cinéticas	109
2.4.1 Fotocatálisis de compuestos aromáticos	112
2.4.1.1 Cinética y mecanismo de reacción	112
2.4.1.2 Método experimental	116
2.4.2 Fotocatálisis de agentes surfactantes	121
2.4.2.1 Cinética y mecanismo de reacción	122
2.4.2.2 Método experimental	124
a) Procedimiento	124
b) Resultados	125
2.4.3 Fotocatálisis con fotoasistencia para herbicidas	128
2.4.3.1 Generación de radicales libres	128
2.4.3.2 Reacción en ausencia de luz	129
A) Transformación de herbicidas por $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$	130
B) Transformación de herbicidas por $\text{Fe}^{3+}/\text{H}_2\text{O}_2$	130
C) Mineralización por $\text{Fe}^{3+}/\text{H}_2\text{O}_2$	131
2.4.3.3 Reacción de fotoasistencia	132
a) Reacción en ausencia de luz	132
2.4.3.4 Método experimental	134

2.4.3.5 Fotólisis	135
2.4.3.6 Resultados	135
2.4.4 Fotocatálisis con fotoasistencia para compuestos clorados	140
2.4.4.1 Modelo cinético	140
2.4.4.2 Mecanismo de reacción	143
2.4.4.3 Método experimental	145
a) Procedimiento	145
b) Resultados	148

Capítulo III

Propuesta experimental

3.1 Selección del contaminante	153
3.2.1 Sistema a emplear	154
3.2.2 Equipo necesario	155
3.2.2.1 Reactivos	155
3.2.2.2 Descripción de los fotorreactores	156
3.2.3 Metodología a emplear	156
3.2.3.1 Técnica experimental	156
3.2.3.2 Análisis de reactivos y productos	160
a) Prueba de compuestos no surfactantes	160
b) Agentes oxidantes	160
c) Bicarbonatos y carbonatos	160
d) Sulfatos	160
e) Determinación del bióxido de carbono y carbón orgánico total	161
f) Análisis de las partículas con carbón orgánico y carbón orgánico disuelto (COD)	161
g) Actinometría	161

3.3 Análisis de resultados	163
3.3.1 Mineralización del dodecilsulfonato de sodio	163
3.3.2 Variables que afectan la velocidad de mineralización del surfactante	163
1) Efecto de la concentración	163
2) Efecto del oxidante	164
3) Carga del catalizador	164
4) Efecto de la temperatura	164
5) Expresión de velocidad para el CO ₂	165
6) Mecanismo de reacción	165
7) Eficiencia de la adsorbancia en el reactor	166
8) Efecto de la intensidad de luz	166
 Capítulo IV	
Conclusiones	168
Recomendaciones	174
Bibliografía	177
Apéndice I	
Medición de la toxicidad	182
 Apéndice II	
Prueba de biodegradabilidad del aquil aril sulfonato	187

RESUMEN

Esta revisión bibliográfica tuvo como objetivos:

- Presentar un método de tratamiento de efluentes tóxicos orgánicos disueltos en agua como una ruta alterna de degradación.
- Mostrar que los procesos de catálisis química son sumamente eficientes en la remoción de toda clase de compuestos xenobióticos.
- Establecer las ventajas que representa el uso de estos procesos con respecto a otros tratamientos secundarios.
- Mostrar la factibilidad que se tiene en el empleo de estos sistemas catalíticos en función del contaminante orgánico que se desea eliminar, independientemente de sus propiedades físicas y químicas.
- Describir detalladamente cada uno de los procesos catalíticos empleados en la destoxificación de efluentes industriales y/o aguas cloacales en los últimos años.
- Identificar del proceso a emplear según las características del contaminante que se desea eliminar.
- Identificar las variables que afectan o favorecen la completa conversión a productos inorgánicos inocuos en los diferentes sistemas catalíticos de degradación.
- Presentar en forma experimental la flexibilidad que se tiene en el manejo de los sistemas catalíticos de degradación y la verificación de la completa conversión de los contaminantes a eliminar por medio de métodos analíticos confiables para cada proceso catalítico desarrollado en este trabajo.
- Presentar una propuesta experimental y los posibles resultados que se pueden obtener empleando un proceso catalítico seleccionado según el contaminante problema que se tenga.
- Enunciar los catalizadores más empleados en estos procesos, así como la preparación y el pretratamiento de los mismos con el fin de evitar el envenenamiento, la volatilización o la reacción de estas partículas catalíticas según las condiciones de operación que se manejen.
- Dar apertura al desarrollo potencial de estos procesos a nivel nacional para todas aquellas empresas que presenten problemas de generación de contaminantes prioritarios.
- Mostrar la factibilidad económica de estos procesos con respecto a otros tratamientos convencionales.

CAPITULO I

Capítulo I

Introducción

El compuesto químico más abundante sobre la superficie terrestre es el agua, siendo una parte fundamental para la vida.

Adicionalmente, el agua es el compuesto más importante en la industria, por sus propiedades físicas y químicas y por el bajo costo que resulta por su uso.

En varias empresas se emplea como disolvente o como reactante en el funcionamiento de sus procesos químicos e inclusive funciona como un generador de fuerza mecánica y eléctrica.

La demanda de agua en las industrias es colosal. Por ejemplo en la industria nacional del papel el consumo es de aproximadamente de 10000 m³ por día (Simonov, 1980). El volumen empleado de agua en la industria se retorna a la hidrosfera, pero ahora como efluente contaminado de impurezas suspendidas o disueltas que son tóxicas.

De los 6 000 compuestos químicos presentes en efluentes, 1 000 son clasificados como cancerígenos.

Con el crecimiento general de las industrias, la cantidad de efluentes y descargas de impurezas tóxicas a los ríos y lagos han aumentado, como resultado de su actividad. La descarga de compuestos tóxicos incluyendo compuestos orgánicos y metales es cerca de 10.98 millones kg/día (24.2 millones lb/año) a 263 088 millones kg/año (580 000 millones lb/año) (Mackerron, 1988).

En el caso de las empresas petroquímicas, el volumen total de efluentes es menor comparado con otros sectores industriales. Sin embargo, sus contaminantes son complejos y de composición variable.

La toxicidad y el contenido predominante de contaminantes disueltos en estos efluentes petroquímicos son difíciles de oxidar por métodos bioquímicos. Por ejemplo, en la planta de post-Klaus en la refinación del petróleo se producen H₂S y SO₄²⁻ que son tóxicos al ser descargados a la atmósfera o incinerados produciendo otros contaminantes.

La estrategia que ha tomado esta empresa petroquímica en la eliminación de sus contaminantes, es la creación de sistemas de agua reciclada, pero la elevada resistencia de los efluentes a la purificación bioquímica da como resultado una limitación en estos procesos.

Para eliminar compuestos tóxicos resistentes a la degradación bioquímica, se propone un tratamiento secundario fisicoquímico, como es el caso de la catálisis química, que resultan viables y eficientes.

La eliminación de sustancias tóxicas en la descargas de efluentes industriales, conocidas como contaminantes prioritarios es compleja y varía de una planta a otra.

La secuencia del tratamiento de efluentes tóxicos es mostrado en la figura 1.1.

A continuación se da una breve descripción de cada operación.

1.1 Filtración

La filtración directa en las fuentes generadoras de tóxicos, separa los sólidos insolubles en agua. La precipitación de metales pesados seguida por una filtración facilita la operación del sistema de tratamiento biológico.

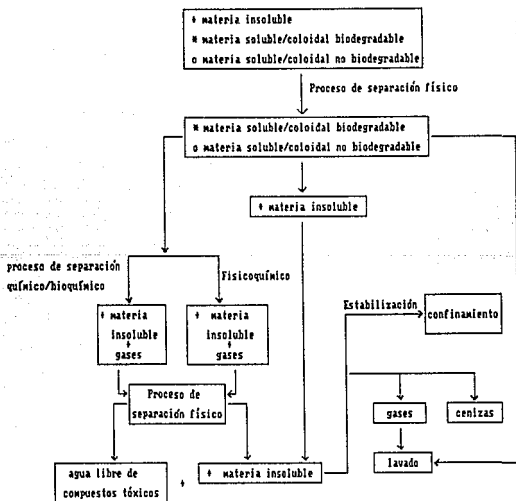


Figura 1.1 Secuencia del tratamiento de efluentes xenobióticos

1.2 Tratamiento biológico

Los compuestos solubles y/o coloidales orgánicos e inorgánicos no tóxicos pueden ser removidos por tratamientos biológicos anaerobios y aerobios. Están constituidos básicamente por tres etapas; (a) absorción de los contaminantes (b) conversión a material celular y gases (biodegradación o biocatálisis) y (c) separación de los productos metabólicos por precipitación (como biomasa microbiana) o por eliminación de gases (como biogás).

Este tratamiento puede ser empleado para la reducción de compuestos tóxicos, pero requiere de tiempos prolongados para una conversión significativa, sobre todo los sistemas anaerobios.

Este método es inhibido frecuentemente cuando la concentración de residuos tóxicos aumenta. Por ejemplo, para compuestos de elevado número de átomos de cloro la velocidad de reacción que presenta es sumamente lenta y con una toxicidad persistente.

Estos compuestos que poseen una cantidad considerable de átomos de cloro (más de dos átomos de cloro), generalmente no son biodegradadas, y la alternativa es un tratamiento fisicoquímico.

1.3 Tratamientos fisicoquímicos

1.3.1 Precipitación química

El material soluble tóxico puede precipitarse químicamente, removiendo los sólidos suspendidos por floculación y sedimentación.

Este efluente clarificado pasa directamente a una cama de carbón activado removiendo los compuestos orgánicos solubles residuales que no hayan precipitado (Lankford, 1988).

Si se quiere mayor calidad en el agua, se realiza adicionalmente un tratamiento de ósmosis inversa.

1.3.2 Oxidación con aire húmedo

Este tratamiento consiste en una reacción entre el residuo acuoso inorgánico/orgánico y el oxígeno suministrado por un compresor en la fase líquida.

Las eficiencias reportadas por este método son del 94% para sulfuros orgánicos y 99% para fenoles, sulfuros, cianuros y plaguicidas.

1.3.3 Resinas de adsorción (macroporos)

Representan un método excelente para la remoción de compuestos orgánicos no polares, pero son muy específicas (Lankford, 1988).

1.3.4 Catálisis química

La catálisis es el proceso más importante para la transformación de reactivos químicos industriales. En la actualidad cerca del 80% de todos los productos químicos son elaborados por este medio. El progreso de la rama química depende del desarrollo de la catálisis. Por ejemplo, un pequeño aumento en la actividad y particularmente en la selectividad de los catalizadores industriales conduce a un efecto favorable en el aspecto económico.

En los últimos años se ha comprobado que un método eficiente y económicamente viable de depuración es la degradación catalítica y, de acuerdo al estado físico del efluente, los tratamientos desarrollados en varias empresas de protección ambiental son:

1.3.4.1 Destoxificación de descargas gaseosas

Un elevado número de industrias químicas como son, la refinación de petróleo, celulosa, manufactura de resinas de formaldehído-fenol, etc, descargan efluentes gaseosos que contienen altas concentraciones de sustancias orgánicas tóxicas disueltas y cuya degradación se lleva a cabo por medio de una oxidación catalítica.

El proceso de destrucción catalítica (en contraste con la incineración común, que es a 1000-1200°C) se realiza a una temperatura de 300-500°C.

El costo de la purificación de gases por este método es de 2 a 3 veces menor que la combustión a altas temperaturas.

La variación del costo de operación para la oxidación depende del calor suministrado a la mezcla y del tipo de compuesto xenobiótico a eliminar. Por ejemplo, para la oxidación del n-butano con un catalizador de óxido de cromo-cobre es de 300°C y para el metano es de 400°C (Simonov, 1980).

En el caso de un cambio de concentración de impurezas en la mezcla gaseosa, el catalizador podría presentar una disminución en la actividad a bajas temperaturas y una estabilidad térmica a altas temperaturas.

La mayor influencia de las mezclas a oxidar sobre la actividad del catalizador es la producción de venenos sobre su superficie, como por ejemplo, los sulfuros generados en las plantas petroquímicas. Por esta razón es necesario garantizar la resistencia del catalizador al envenenamiento o su regeneración.

En la figura 1.2 se muestra un aparato industrial para la destoxificación de descargas gaseosas para la industria del papel, la mezcla gaseosa es pasada a un reactor catalítico a una temperatura de 400°C y un espacio-velocidad de la mezcla de $80 \times 10^3 \text{ h}^{-1}$; el compuesto orgánico es oxidado a CO_2 y agua. Los sulfuros inorgánicos y los compuestos organosulfuroso son oxidados a dióxido de azufre (Simonov, 1980).

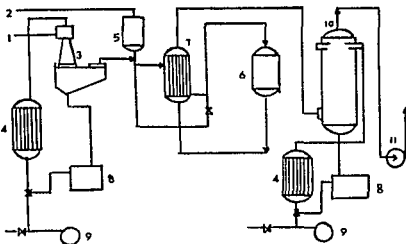


Figura 1.2 Aparato para la destoxificación de descargas gaseosas con flujo laminar para la industria del papel: 1) descarga gaseosa; 2) aire; 3) espaldador de gas; 4) cambiador de calor; 5) precalentador eléctrico; 6) reactor catalítico; 7) Cambiador de calor precatalítico; 8) recipiente de almacenamiento; 9) bomba; 10) torre lavadora (scrubber); 11) ventilador de agotamiento (Simonov, 1980)

1.3.4.2 Tratamiento termocatalítico de efluentes en forma de sedimentos

La eliminación de materia suspendida en efluentes y sólidos residuales formados después de la purificación biológica con lodos activados (estos sólidos son generalmente almacenados en depositos residuales) se realiza en un reactor de lecho fluidificado en presencia de un catalizador comercial (tabla 1.1), disminuyendo así la descarga de productos tóxicos residuales a la atmósfera.

La temperatura es de aproximadamente de 500-700°C (esta temperatura es prácticamente la de fusión del sólido a eliminar), el sólido entra a la cama catalítica bajo condiciones de transporte neumático.

La combustión del sólido toma lugar en dos etapas, la primera consiste en la combustión de compuestos volátiles y la segunda la de los residuos de coque. La acción del catalizador se extiende en ambas etapas. Los componentes volátiles formados en la fase gaseosa son oxidados en la superficie del catalizador.

La combustión del coque en presencia de un catalizador es más complicada, considerándose que existen bajas resistencias difusionales y por consiguiente, hay un mayor aprovechamiento del oxígeno localizado en la superficie del catalizador, dando como resultado una oxidación rápida y directa del coque a dióxido de carbono.

La incineración catalítica de diferentes sólidos residuales industriales está en función de la temperatura y del tiempo de residencia de las partículas en la cama fluidificada.

El desarrollo de los sistemas catalíticos proporcionan procesos eficientes para la degradación de sólidos industriales residuales con purificación simultánea. La figura 1.3 muestra el funcionamiento a nivel industrial de este proceso (Simonov, 1980).

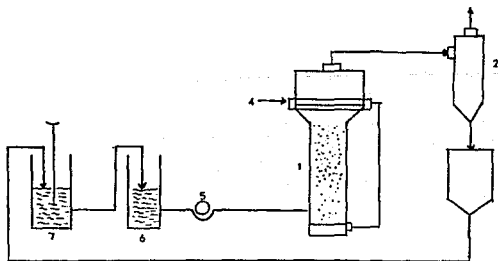


Figura 1.3 Tratamiento termocatalítico de sedimentos industriales: 1) reactor; 2) ciclón; 3) recipiente para el adsorbato; 4) aire; 5) centrifugadora; 6) lodos espesos; 7) estabilizador (Simonov, 1980)

1.3.4.3 Destoxificación de efluentes líquidos

Los procesos para la reducción de toxicidad de efluentes líquidos con un sistema catalítico son:

1.3.4.3.1 Catálisis directa con adsorción en el soporte poroso

El sistema consiste de un catalizador de metal noble u óxido metálico sobre una tierra alcalina. Este tratamiento de efluentes es eficiente y económicamente viable.

La toxicidad es reducida por la adsorción de los residuos orgánicos en los poros del carbón activado (granular o polvos) y convertido por el metal noble catalítico a productos inocuos.

El carbón activado presenta gran afinidad a la adsorción de compuestos de alto peso molecular, que resultan ser más tóxicos que compuestos de bajo peso molecular (biodegradables).

La adsorción depende de varios factores como son; el peso molecular, solubilidad, polaridad, localización de grupos funcionales y configuración molecular.

Si la solubilidad aumenta la adsorción generalmente disminuye. Si el pH es bajo se promueve la adsorción de compuestos ácidos; a pH alto, la adsorción es favorecida para compuestos básicos (Simonov, 1980).

1.3.4.3.2 Oxidación catalítica (incineración catalítica)

Los compuestos en los que la concentración está expresada como demanda química de oxígeno (DQO) de $40-50 \times 10^3$ mg de O_2/L conteniendo tóxicos bioquímicos son destoxificados por medio de una incineración catalítica. Usualmente estos compuestos (tabla 1.2) eran incinerados a una temperatura de $1000-1200^\circ C$, este método es limitado por la cantidad de energía consumida debido al calor específico del agua (2253 kJ/kg), es decir, la incineración de $1 m^3$ de efluente requiere de un uso adicional de combustible de $450 m^3$ (como gas natural), generando subproductos tóxicos a la atmósfera como son óxidos de nitrógeno y monóxido de carbono (Simonov, 1980).

La incineración catalítica o incineración en presencia de una cama fluidificada catalítica, consiste de cuatro etapas elementales, el uso de un catalizador que asegure la completa oxidación, el empleo de una cama fluidificada con partículas catalíticas, la combustión con mezclas estequiométricas de combustible y aire, una combinación de los procesos del calor consumido y el calor removido de la cama catalítica.

Esta oxidación envuelve un cambio de estructura en el compuesto orgánico original como resultado de la destoxicación y por último una destrucción completa a CO_2 y agua.

La presencia de un catalizador en el sistema de incineración disminuye la temperatura de combustión de 1000-1200°C a 300-700°C.

La incineración de efluentes con sales libres es semejante al proceso de combustión catalítica (la oxidación se realiza en la superficie del sólido catalítico (Simonov, 1980).

1.3.4.3.3 Fotocatálisis

Este proceso catalítico consiste en la iluminación en la superficie de un semiconductor (por lo general es TiO_2) produciendo electrones fotoexcitados (e^-) y hoyos (h^+). Estos emigran a la superficie del óxido y con una reacción de semicelda se cierra el ciclo catalítico.

En la figura 1.4 se muestra el proceso de destoxicación de compuestos xenobióticos líquidos a nivel industrial.

La fotocatálisis conduce a una completa destrucción de contaminantes (mineralización).

Cabe señalar que la fotocatálisis puede ser empleada en la separación y recuperación de metales pesados, por la depositación del metal sobre la superficie del semiconductor iluminado (Pelizzetti, et al., 1991).

La selectividad en la secuencia de remoción del platino, rodio y oro se logra desde la solución (Fig. 1.5). El nivel de disolución del oxígeno es importante en prevenir la reducción del rodio (Pelizzetti, et al., 1991).

El oro es fácilmente recuperado desde la solución acuosa de cloruro y desde una solución acuosa de cianuro-oro por una fotooxidación del CN^- a OCN^- con UV/ H_2O_2 , seguida por un exceso de H_2O_2 , en presencia de TiO_2 y agregando metanol (Pelizzetti, et al., 1991).

Las soluciones de cloruro de mercurio (Hg(II)) y cloruro metil mercurio (II) pueden ser tratadas por una fotocatálisis, con la depositación del mercurio elemental sobre TiO_2 .

Las condiciones difieren substancialmente. Sin embargo, el mercurio es removido a pH característico del HgCl_2 y en equilibrio con aire.

En el caso del metil mercurio, la depositación ocurre cuando el oxígeno es removido y al agregar una cantidad substancial de metanol (20% v/v) (Pelizzetti, et al., 1991).

También se pueden recobrar (Pb^{2+}) en forma de PbO_2 sobre el óxido metálico con TiO_2 platinizado.

No se profundizará más en este tema, ya que este estudio se enfocará a los tratamientos de compuestos tóxicos disueltos en agua.

Con esta breve descripción de los diferentes métodos catalíticos desarrollados en los últimos años en diferentes agencias de protección ambiental del mundo se da apertura a una técnica eficiente y económicamente factible comparándola con otros tratamientos convencionales de eliminación de partículas tóxicas resistentes a la degradación.

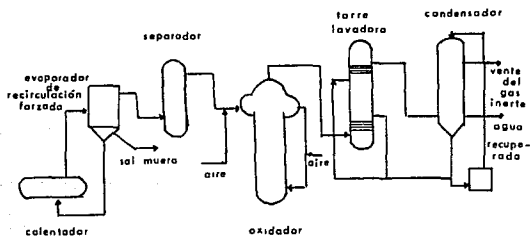


Figura 1.4 Destoxificación catalítica de efluentes líquidos (Haggin, 1991)

1.3.4.4 Catalizadores

De manera general la comprensión del mecanismo y del funcionamiento de los catalizadores ha sido un problema muy desafiante y elusivo.

En 1948, Dowden, et al. (1948) propusieron que los catalizadores se clasifican con base en su movilidad de electrones, como conductores, semiconductores y aislantes.

Los catalizadores conductores son los metales (platino, plata, vanadio, rodio, etc.) y exhiben la propiedad de quimisorción por transferencia de electrones.

Los catalizadores semiconductores son los óxidos, tales como NiO , Cu_2O , ZnO y TiO_2 , etc.

Estos materiales pueden intercambiar electrones de las bandas de valencia completas de un compuesto cuando se le suministra energía, por ejemplo luz UV, luz blanca, calor, etc.

Como consecuencia de esta transferencia electrónica, el semiconductor se transforma en un conductor.

Los catalizadores aislantes incluyen sustancias de uso muy común como gel de sílice, alúmina y sus combinaciones. Aún a temperaturas elevadas, se supone que los electrones no pueden moverse a través de estos sólidos con la suficiente libertad como para que puedan actuar como conductores. Estas sustancias son también ácidos fuertes.

Los catalizadores más empleados en los sistemas catalíticos para la reducción de compuestos xenobióticos en aguas residuales se enlistan en la tabla 1.1.

TABLA 1.1 Catalizadores comerciales para los sistemas catalíticos (Simonov, 1988)

Catalizador	Tipo de tratamiento
Platino-aluminio	Oxidación
Cobre-aluminio	Oxidación
Cromo-cobre-aluminio	Oxidación
CuO/Al ₂ O ₃	Oxidación
Oxido de cromo (Cr ₂ O ₃)	Oxidación
Oxido de cobalto (Co ₂ O ₃)	Oxidación
Oxido férrico (Fe ₂ O ₃)	Oxidación
Cromo-cobre	Oxidación
Cu (lavado con óxido de cobre y HCl)	Oxidación
U ₂ O ₅ con sales de halogenuro de P y Na	Oxidación
Oxido de titanio	Oxidación y fotocatalisis
Pt/C, Pt/Al ₂ O ₃ #	Deshidrohalogenación
Pd/C, Pd/Al ₂ O ₃ #	Deshidrohalogenación
Rh/C, Rh/Al ₂ O ₃ #	Deshidrohalogenación
Ni-Mo/γ-Al ₂ O ₃	Deshidrohalogenación
Metales nobles dispersos sobre Cu y CuO	Deshidrohalogenación
CuO.ZnO	Oxidación
Fe ₂ O ₃ (promovido por Mn)	Oxidación
ZnAl ₂ O ₄ (promovido por La)	Oxidación
KCl/V ₂ O ₅	Oxidación
NO ₂	Fotocatalisis
ZnO	Fotocatalisis

Estos metales pueden estar dispersos sobre cualquier tierra alcalina

1.4 Compuestos xenobióticos

Cada empresa es responsable de determinar si todos sus efluentes son tóxicos al medio ambiente. La EPA (Agencia de Protección Ambiental) ha identificado un gran número de contaminantes prioritarios que son removidos o guardados bajo un adecuado control desde su origen hasta su eliminación.

Se tiene gran atención para aquellos compuestos tóxicos complejos precursores del cáncer.

En la tabla 1.2 se muestra algunos de los "contaminantes prioritarios" más abundantes en efluentes industriales y cuya ruta de degradación podría ser por un sistema catalítico.

En el siguiente capítulo se presenta una descripción de los procesos catalíticos para algunos de los contaminantes prioritarios enunciados en la tabla 1.2.

TABLA 1.2 Biodegradación relativa de ciertos compuestos orgánicos (Lankford, 1988)

Biodegradables *	Gralmente, resistentes a la biodegradación
Acido acrílico	Esteres
Acido alifático	Clorhidrín de etileno
Alcoholes alifáticos	Isopropano
(normal, iso, secundario)	Metil-vinil-cetona
Eteres alifáticos	Aceites
Sulfatos aquil-benceno	Compuestos poliméricos
(excepto propileno basado en benzaldehido)	Sulfatos de propileno-benceno
Aminas aromáticas	Alcoholes alifáticos terciarios
Dicloro-fenoles	Sulfatos alifáticos terciarios
Etanolaminas	Triclorofenoles
Glicoles	Compuestos alifáticos con más de dos átomos de cloro
Cetonas	Hexacloro-etileno
Acido metacrilato	2-cloro naftaleno
Monocloro fenoles	Tricloroetileno
Nitrilos	Hidrazinas
Aminas alifáticas primarias	Acido sulfúrico
Estireno	Dióxido de sulfuro
Fenoles	Compuestos carboxílicos
Acetato de vinilo	Surfactantes
	Herbicidas
	Plaguicidas
	otros hidrocarburos alifáticos y aromáticos que contienen grupos alquil-aril

* Algunos compuestos son degradados después de períodos largos de aclimatación

Reacción Fotocatalítica Separación de metales nobles

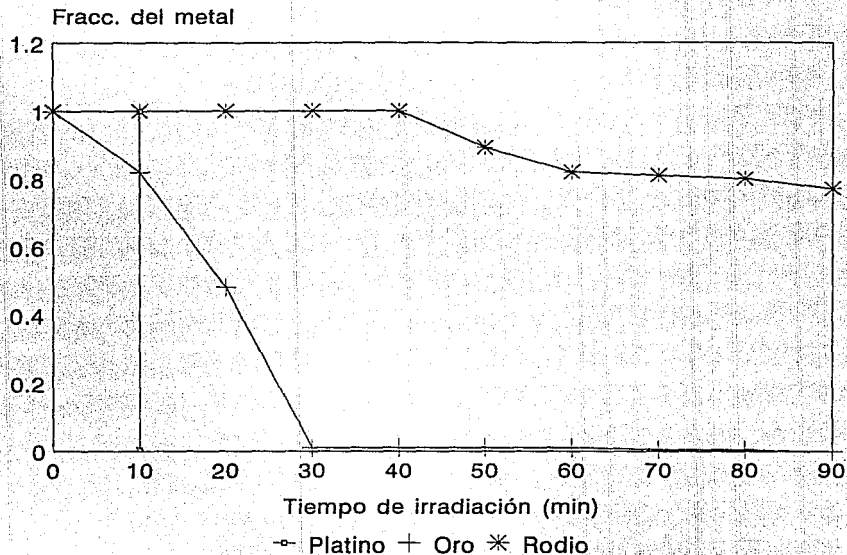


Fig. 1.5 Sistema fotocatalítico para la recuperación de metales pesados, deposición del metal desde la solución; fracción de cada metal remanente en la solución vs. tiempo (Pelizzetti, 1991)

CAPITULO II

Capítulo II

Investigación bibliográfica

El enfoque que se presenta en este capítulo II, es únicamente para la degradación de tóxicos orgánicos disueltos en agua.

Con el propósito de presentar una descripción detallada y concisa de los procesos catalíticos de detoxificación de efluentes xenobióticos más importantes en este momento y de acuerdo a la resistencia degradativa del contaminante, se ha propuesto la siguiente clasificación:

2.1 Catálisis directa

La catálisis directa ha cobrado gran importancia en procesos de deshidrohalogenación para compuestos orgánicos que poseen un elevado peso molecular debido a la presencia de dos o más átomos de haluros.

La reacción se lleva a cabo en reactores agitados y diferenciales en presencia de un catalizador constituido por un metal noble u óxido metálico soportado sobre una tierra alcalina.

Los productos finales de este proceso son HX ($X=Cl^-$, Br^- , F^- , I^-) y agua.

Este tipo de reacción se ve favorecida por la adsorción del orgánico en los poros del soporte, aumentando así, la velocidad de degradación. Por esta razón se compararán dos sistemas que utilizan diferentes soportes, clasificándose de la siguiente manera:

2.1.1 Deshidrohalogenación en presencia de un soporte de carbón activado

Dentro de esta sección se explicará el papel que juega el soporte del catalizador por la adsorción en la velocidad global de reacción.

2.1.2 Deshidrohalogenación en presencia de un soporte de alúmina

Se mostrará la secuencia de reacción de deshidrohalogenación para el caso del 1,2-diclorobenceno y diclorobenceno.

Las condiciones de operación en este sistemas son más elevadas que en el caso anterior.

2.2 Oxidación catalítica

La oxidación de compuestos orgánicos que poseen grupos funcionales como alcoholes, ácidos carboxílicos y compuestos clorados, son fácilmente degradados en unos minutos en presencia de un catalizador.

En este caso se analizará la secuencia de oxidación de compuestos orgánicos más representativos o más comunes en efluentes industriales, suponiendo que otros contaminantes de características similares presentan una secuencia de degradación semejante:

2.2.1 Oxidación del fenol y ácido fórmico

2.2.2 Oxidación del ácido acético

2.2.3 Oxidación de compuestos clorados

2.3 Autooxidación

La oxidación lenta de los compuestos orgánicos tóxicos en presencia de oxígeno o autooxidación se realiza con un complejo híbrido como catalizador.

Este proceso puede ser aplicado generalmente para compuestos tóxicos del tipo aldehído, compuestos aromáticos, fenoles, SO_2 en soluciones orgánicas o en agua, H_2S , mercaptanos, etc.

2.4 Fotocatálisis

Este último bloque está constituido por aquellos compuestos que requieren de energía adicional (luminosa) para cumplir con la completa mineralización.

La clasificación que se maneja en esta sección es la siguiente:

2.4.1 Fotocatálisis de aromáticos

La degradación de aromáticos se realiza en presencia de un fotocatalizador que genera radicales libres, los cuales atacan al anillo aromático produciendo CO_2 y agua.

2.4.2 Fotocatálisis de surfactantes

Compuestos orgánicos de superficie activa son atacados por radicales libres produciendo CO_2 y agua.

2.4.3 Fotocatálisis con fotoasistencia para herbicidas

Los herbicidas y plaguicidas resistentes a la biodegradación y de estructuras estables en agua son degradados en presencia de un reactivo de Fenton en menos de 3 horas. Este reactivo genera especies más reactivas que atacan fácilmente a estos contaminantes.

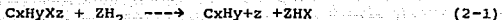
2.4.4 Fotocatálisis con fotoasistencia para compuestos clorados

Compuestos clorados son tratados en un sistema heterogéneo en presencia de luz y TiO_2 para dar como productos finales compuestos inorgánicos inócuos.

Los mecanismos, expresiones de velocidad, así como el método experimental para cada caso se darán a continuación.

2.1 Catálisis directa (deshidrohalogenación)

La deshidrohalogenación catalítica directa, consiste en la formación de hidrocarburos libres de halógenos y HX. La reacción completa puede ser representada como:



donde $\text{X} = \text{F}^-, \text{Cl}^-, \text{Br}^-, \text{I}^-$.

Esta reacción representa una alternativa de reducción de compuestos halogenados en aguas residuales en una sola etapa para los contaminantes; es decir, en la conversión completa de soluciones acuosas saturadas de hidrocarburos halogenados. El producto de reacción en estado gaseoso es inocuo.

Los catalizadores comerciales que se utilizan para este tipo de reacción son metales nobles dispersos sobre un soporte de carbón ó alúmina, por ejemplo, platino, paladio, rodio y níquel-molibdeno.

También frecuentemente, se usan óxidos metálicos como V_2O_5 pero generalmente, requieren de temperaturas más elevadas.

Estos metales quimisorben hidrógeno, por lo que son catalizadores efectivos para esta reacción de deshidrohalogenación.

Se analizarán por separado las reacciones que emplean catalizadores de Pt/C, Pd/C, Rh/C, Pt/ Al_2O_3 , Pd/ Al_2O_3 , Rh/ Al_2O_3 y los que utilizan NiMo/ Al_2O_3 .

Serán considerados los efectos del soporte catalítico, la actividad catalítica, la selectividad, carga del catalizador, reacciones cinéticas y la transferencia de masa sobre la reacción de deshidrohalogenación.

2.1.1 Deshidrohalogenación con catalizadores de Pt, Pd y Rh sobre carbón activado

La reacción se lleva a cabo en reactores agitados y reactores "autoclave", las condiciones de reacción son suaves, a una temperatura de 16-70°C y una presión casi atmosférica.

El soporte contribuye directamente sobre la reacción, debido a su superficie porosa que es susceptible a la adsorción por los átomos superficiales del sólido que pueden atraer a otros átomos o moléculas de la fase gaseosa o líquida circundante.

La reactividad del metal catalítico sobre cualquiera de estos dos soportes es la misma, pero es razonable esperar que la actividad del catalizador metal/carbón es mayor que la del metal/alúmina por la adsorción del hidrocarburo halogenado (CHs) sobre el soporte de carbón, que contribuye significativamente en la velocidad total de reacción con respecto de la adsorción directa sobre la superficie metálica del catalizador.

La extensión de adsorción del hidrocarburo halogenado (CHs) sobre la superficie de alúmina es insignificante y por consiguiente la reacción es más lenta; la trayectoria de esta reacción es por adsorción directa del CHs sobre la superficie del metal catalítico en la solución.

2.1.1.1 Mecanismo de adsorción

Los mecanismos posibles de adsorción sobre el carbón son:

1.- Migración del hidrocarburo halogenado (CHs) sobre el soporte de carbón a la superficie del metal noble, en donde reacciona con el hidrógeno adsorbido.

2.- Reacción del CHs con hidrógeno atómico sobre el soporte y, posteriormente, una migración y adsorción disociativa sobre la superficie del metal noble.

La adsorción sobre el soporte de carbón es del tipo de Langmuir y puede predecirse por la relación entre la cantidad de CHs adsorbido sobre el carbón por unidad de masa adsorbente, Cc y la concentración de CHs en solución, Cs:

$$C_c/C_t = K_a * C_s / (1 + K_a * C_s) \quad (2-2)$$

Arreglando la ecuación anterior,

$$1/C_s = C_t * K_a / (C_c - K_a) \quad (2-3)$$

donde:

Cc=concentración de CHs adsorbido por unidad de masa de adsorbente después del equilibrio, kg/kg

Ct=masa de CHs adsorbido por unidad de masa de adsorbente a saturación, kg adsorbido/kg adsorbente

Ka=constante de equilibrio de adsorción, 1/ppm

Cs=concentración de CHs en solución después del equilibrio, ppm

1/Cs es la variable dependiente y 1/Cc es la variable independiente.

2.1.1.2 Cinética de reacción

La velocidad total de reacción es afectada por las propiedades geométricas de los poros y el área superficial del soporte.

La pérdida de la actividad del catalizador se debe a la acumulación del ion haluro y a las especies del hidrocarburo que están adsorbidas y permanecen sobre la superficie del catalizador.

Se requiere de la eliminación de aire en el reactor, debido a que el O_2 reacciona con el hidrógeno sobre el catalizador y se quimisorbe en la superficie del metal catalítico produciendo envenenamiento.

El mezclado debe ser completo, para que las propiedades (concentración, temperatura) de la mezcla reaccionante sean uniformes en todas las secciones del reactor.

La mezcla de reacción es analizada por el ion haluro formado y ocasionalmente por el contenido de CHs.

De acuerdo a la ley de conservación para los reactores empleados exige que la masa de la especie CHs en un elemento de volumen en el reactor obedezca el siguiente enunciado:

$$\left\{ \begin{array}{l} \text{Velocidad de} \\ \text{alimentación} \\ \text{de CHs al e-} \\ \text{lemento de} \\ \text{volumen} \end{array} \right\} - \left\{ \begin{array}{l} \text{Velocidad de salida} \\ \text{de CHs del elemento} \\ \text{de volumen} \end{array} \right\} + \left\{ \begin{array}{l} \text{Velocidad de} \\ \text{producción de} \\ \text{CHs en el e-} \\ \text{lemento de vo-} \\ \text{lumen} \end{array} \right\} =$$

$$\left\{ \begin{array}{l} \text{Velocidad de acumulación} \\ \text{de CHs en el elemento} \\ \text{de volumen} \end{array} \right\} \quad (2-4)$$

El tamaño del elemento de volumen en el reactor y su relación con el término de velocidad de producción está dado por la ecuación (2-4); el elemento debe ser lo suficientemente pequeño para que la concentración y la temperatura sean uniformes en toda su extensión.

La pérdida del hidrocarburo halogenado en el elemento de volumen es determinada por la medición de CHs en solución antes y después del período de agitación.

Durante el avance de la reacción, la presión desciende debido al hidrógeno disuelto en agua, al hidrógeno consumido en la reacción y al adsorbido sobre la superficie del catalizador.

La conversión y la cinética de reacción están dadas por la concentración del ion haluro generado y la estequiometría de reacción (ecuación 2-1). De acuerdo a la ley de gases ideales se determinará la cantidad de hidrógeno consumido durante la reacción.

Si a la solución se le agrega una base como CaO o MgO, la conversión aumenta significativamente; ya que neutralizan el ácido liberado.

Las condiciones de operación del reactor "autoclave" son: una temperatura promedio de 35°C, agitación mecánica de más de 700 rpm y una presión aproximada de 2.74 bar (esta presión se obtiene al introducir el hidrógeno).

La cantidad de CHs adsorbido está determinada por un balance de materia en el elemento de volumen del reactor (ecuación 2-4).

La reacción inicia con la adición del hidrógeno. La velocidad inicial de reacción está expresada como:

$$R_i = C_o \cdot (dx/dt) \quad (2-5)$$

R_i = velocidad inicial de reacción basada sobre la generación de iones haluro, ppm/min ó mol/m³.s
 t = tiempo; h, min, s
 x = conversión basada sobre la generación del ion haluro

Esta ecuación de velocidad es de primer orden, independiente de la presión del hidrógeno.

La ecuación en términos de concentración del hidrocarburo halogenado es:

$$C_o = C_s + \psi_{sl} \cdot C_c + C_h \quad (2-6)$$

C_h = pérdida de CHs en el elemento de volumen, calculada como una fracción de C_s ; ppm
 ψ_{sl} = masa del catalizador dividida por la masa de la solución, mg/kg

Las concentraciones C_s y C_c pueden calcularse con las ecuaciones (2-3) y (2-6).

La cantidad de CHs adsorbido está dada por el término $\psi_{sl} \cdot C_c$ (ppm) y el efecto que tiene sobre la velocidad inicial es estimado cuantitativamente con la siguiente ecuación empírica de primer orden, que correlaciona los datos de velocidad inicial;

$$R_i = k_s C_s + k_c \cdot \psi_{sl} \cdot C_c \quad (2-7)$$

k_s = constante de velocidad, min

k_c = constante de velocidad en la ecuación (2-6) y (2-7), min

El primer término de la ecuación (2-7) representa la contribución de adsorción directa en la solución sobre la velocidad inicial y el segundo término es la contribución de adsorción sobre el soporte de carbón.

Si la contribución de adsorción directa fuera de la superficie del catalizador es despreciable, la ecuación (2-7) puede escribirse como:

$$R_i = k_c \psi s_1 C_c \quad (2-8)$$

La ecuación (2-8) correlaciona adecuadamente la R_i solo para valores altos de $\psi s_1 C_c$. La velocidad inicial es independiente a C_s a baja carga del catalizador; debido a que C_c y, consecuentemente, el término dominante $k_c \psi s_1 C_c$, no es afectado por los cambios de C_s .

2.1.1.3 Temperatura

En reacciones de hidrogenación, donde las velocidades de reacción son altas, por las grandes concentraciones de hidrocarburos (a menudo en fase líquida) da como resultado una elevada limitación en la transferencia de masa del hidrógeno. Esta reacción de deshidrohalogenación aparentemente procede de la ausencia de este efecto.

A temperaturas bajas, la energía de activación está dada por la ecuación de Arrhenius:

$$k_c = A \exp(-E/Rg^*T) \quad (2-9)$$

Esta gráfica corresponde a una línea recta, cuya pendiente es la energía de activación (escala logarítmica).

2.1.1.4 Desarrollo experimental

Esta reacción de deshidrohalogenación fué realizada por Kovenklioglu, et al., (1992) para diferentes hidrocarburos clorados; el equipo que emplearon y los resultados que obtuvieron se dan a continuación.

a) Descripción del equipo

1a) Reactor agitado

Consiste de un recipiente de vidrio de 500 mL montado con unas pinzas y conectado a un mecanismo de agitación y una mantilla de calentamiento.

Se ensambla un termopar, un controlador de temperatura y una válvula para controlar la presión del sistema.

Se prepara la solución de CHs con 400 mL de agua desionizada y un período de agitación de 1 hora (antes de cargar el catalizador). Se introduce el hidrógeno hasta obtener una temperatura de 16-55°C.

El avance de la reacción está dado por la variación de presión en el sistema, ya que refleja el consumo del hidrógeno.

La mezcla de reacción es analizada por el ion cloruro generado y ocasionalmente por el contenido de CHs.

2a) Reactor "autoclave"

Se utilizó el mismo equipo del reactor agitado, pero con una velocidad de agitación de más de 700 rpm; las soluciones se prepararon en un matraz de 2L con agua desionizada y agitación durante 2 horas. Esta solución se cargó al autoclave y se presurizó a 2.74 bar el sistema.

La mezcla de reacción fue muestreada después de agregar 0.05g a 1.0 g de catalizador para determinar el contenido de CHs.

El equilibrio se alcanzó en un tiempo de 30-60 min, con una temperatura promedio de 35°C y agitación continua de 700 rpm.

Se tomaron muestras durante el período de agitación, que aproximadamente fue de 3 horas; las muestras fueron filtradas con el fin de recuperar el catalizador (esta cantidad representa solo el 1% del catalizador cargado).

3a) Determinación del ion cloruro

La cantidad de ion cloruro fue determinada con un electrodo comercial de cloruro-ion específico y estandarizado con una solución de NaCl.

4a) Análisis del hidrocarburo clorado (CHs)

El análisis se llevó a cabo con un detector de captura de electrones, por inyección directa de la muestra del líquido a una columna capilar que contiene sílica, con una fase estacionaria de 5% de difenil y 95% de dimetil polisiloxano.

b) Resultados

Las siguientes tablas muestran los resultados obtenidos en este trabajo experimental:

Tabla 2.1 Catalizadores usados en este trabajo experimental (Kovenklioglu, 1992)

Catalizador	(%) metal sobre C	Area superficial (m ² /g)	Dispersión (%) metal ^a	Tamaño de de la partícula (µm)
Pd/C	5	958	34	38
Pd/C	5	1359	-	27
Rh/C	5	958	-	28
Pd/Al ₂ O ₃	5	915	24	-

^a Determinado de datos de quimisorción del CO

Tabla 2.2 Estudio de la actividad catalítica con el reactor agitado (Kovenklioglu, 1992)

Catalizador	Peso (%)	Temperatura °C	Conversión (%)
Pd/C	0.05	25	46
Pt/C	0.05	25	9
Rh/C	0.05	25	8
Rh/C	0.05	40	22
Pd/C	0.05	40	50
Pt/C	0.5	55	8
Pd/C	0.5	55	86

CH₃: 1, 1-2-Tricloroetano; volumen del líquido=400 mL; elemento de volumen=180 mL; cantidad de CH₃=50 µL; presión=2.74-3.77 bar; tiempo de reacción= 3 horas.

Tabla 2.3 Estudio de la actividad catalítica con con el reactor agitado para varios hidrocarburos clorados* (Koklioglu, 1992)

Catalizador	Peso (%)	Temperatura °C	Conversión** (%)
Cl ₂ =Tricloroetano			
Pd/C	0.50	25	69
Pd/C	0.50	55	84
Cl ₂ =cloroformo			
Pd/C	0.34	55	80
Cl ₂ =Tetracloruro de carbono			
Pd/C	0.05	55	63
Cl ₂ =1,2,4 Triclorobenceno			
Pd/C	0.20	55	80
Cl ₂ =Diclorometano			
Pd/C	0.50	55	17
Pd/C	0.50	55	70†

* Volumen líquido=400 mL, elemento de volumen=100 mL; cantidad de Cl₂=50 microlitros; Presión=2.74-3.77 bar; tiempo de reacción=3 horas

** La conversión esta basada sobre la generación de iones cloruros

† En presencia de un medio básico

TABLA 2.4 Conversión de 1,1,2-tricloroetano después de 3 hrs de reacción en el reactor agitado¹ (Kovenklioglu,1992)

Catalizador peso (g)	Conversión ** (%)
0.05	45
0.01	59
0.04	75
0.08	79
0.10	82
0.20	85
0.50	91

* Cantidad de 1,1,2-tricloroetano = 50 mL ; volumen líquido = 400 mL ; elemento de volumen = 100 mL ; temperatura = 55°C ; presión = 2.74-3.77 bar ; tiempo de reacción = 3 hrs ; tipo de catalizador = Pd/C .

** La conversión está basada sobre la generación de ion cloruro.

TABLA 2.5 Concentración de 1,1,2-tricloroetano vs tiempo de duración de la adsorción reactor "autoclave"¹ (Kovenklioglu, 1992)

Tiempo (min)	Conc. CHs (ppm)	CHs adsorbido (%)
0	176	0
1.0	88	52
5.0	77	57
10.0	76	57
20.0	74	58
60.0	74	58

* Volumen líquido = 700 mL ; elemento de volumen = 300 mL ; temperatura = 25°C ; presión = 1 bar ; peso del catalizador = 0.5 g ; catalizador Pd/C

Tabla 2.6 Equilibrio de adsorción (Kovenklioglu, 1992)

CHs concentración en en solución, Cs (ppm)	CHs concentración sobre adsorbente, Cc (kg/kg)
Adsorbente : Pd/C	
17	0.070
30	0.101
40	0.120
69	0.156
80	0.151
145	0.203

* CHs: 1,1,2-Tricloroetano; T = 23°C; P = 1 bar; volumen líquido = 700 mL; elemento de volumen = 300 mL;
peso adsorbente = 0.05-1.0 g; concentración CHs inicial=74-103 ppm.

Tabla 2.7 Velocidades a temperaturas diferentes en el reactor "autoclave" (Kovenklioglu, 1992)

Catalizador % peso (g)	velocidad inicial (mol/m ³ .s) x10 ⁷
Temperatura=16°C	
0.05	2.97
0.10	3.93
0.20	6.65
0.50	17.43
Temperatura=23°C	
0.05	4.56
0.10	6.88
0.20	11.45
0.50	21.50
Temperatura=30°C	
0.05	5.46
0.10	8.23
0.20	17.43
0.50	31.13

* Cantidad de 1,1,2 Tricloroetano=70 microlitros, volumen de líquido=550 mL; elemento de volumen=450 mL;
tipo de catalizador=Pd/C; presión=2.74 bar

Tabla 2.8 Velocidades iniciales para diferentes cargas de cargas de CHs en el reactor "autoclave" (Kovenklioglu, 1992)

Conc. inicial de CHs (Co) (ppm)	Conc. de CHs en solución (Cs) (ppm)	Conc. de CHs sobre el cat.		Vel. inicial (Ri)	
		(ppm) mlCc	(Kg/Kg) Cc	(ppm/min)	(mol/m.s)
		peso del catalizador=0.05 g			
78	68	73	14.3	3.03	3.78
130	105	16	17.6	3.15	3.93
183	153	17	18.7	3.66	4.50
		peso del catalizador=0.10 g			
78	49	24	13.2	4.85	6.06
130	92	38	16.5	5.28	4.49
183	138	33	18.2	5.49	6.88
		peso del catalizador=0.20 g			
18	15	62	6.8	18.1	12.56
130	31	97	18.7	13.6	16.94
183	53	125	13.8	17.2	21.50

Tabla 2.9 Cambio de concentración del 1,1,2-Tricloroetano con el tiempo en un reactor "autoclave" * (Kovenklioglu, 1992)

Tiempo (min)	Concentración CHs (ppm)	% de remoción
1	59	68
4	34	81
9	15	92
14	9	95
28	3	98

* Cantidad de 1,1,2-tricloroetano:70 microlitros, volumen líquido=550 mL; elemento de volumen=450 mL; peso del catalizador=0.5 g, tipo de catalizador; temperatura=23°C; presión=2.74 bar

Tabla 2.10 Conversiones de 1,1,2-tricloroetano en el reactor "autoclave" para el catalizador * de Pd/Al₂O₃ (Hovenkloglu, 1992)

Tiempo (h)	Conc. CH ₃ (ppm)	Conc. cloruro (ppm)	Conv. ** (%)	Conv. + (%)
1	117	43	38	38
2	103	52	35	37
3	94	59	41	43
4	84	65	45	47
5	79	78	48	58

* CH₃ carga: 70 microlitros, volumen líquido: 558 mL; elemento de volumen: 458 mL; peso del catalizador: 0.5 g; tipo de catalizador: Pd/Al₂O₃; temperatura: 23°C; Presión: 2.74 bar

** Concentración basada sobre la generación del ion cloruro

+ Conversiones basadas sobre la concentración del hidrocarburo

Isoterma de adsorción

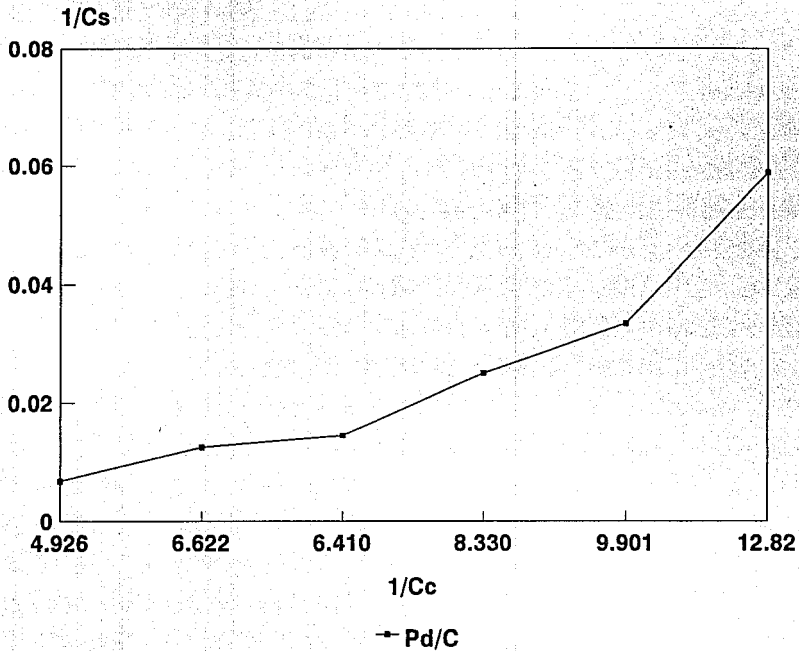


Fig. 2.1 Isoterma de adsorción para Pd/C (Kovenklioglu,1992)

Isoterma de adsorción

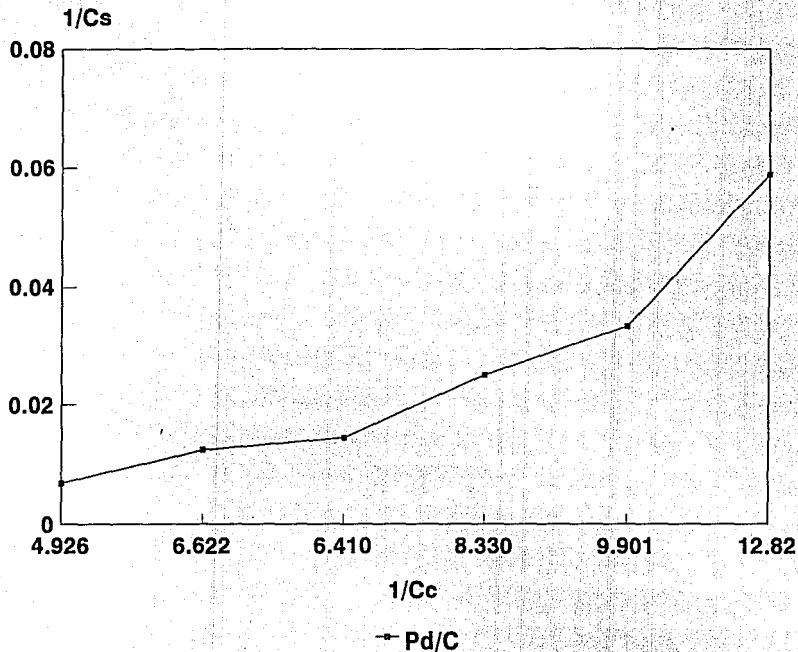


Fig. 2.1 Isoterma de adsorción para Pd/C (Kovenklioglu,1992)

Conversión en función del tiempo 1,1,2-tricloroetano

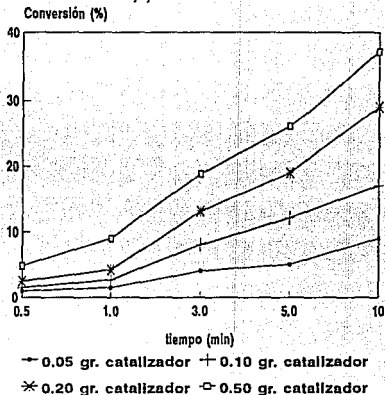


Fig. 2.2a Conversión vs. tiempo para el reactor "autoclave" a $T=25^{\circ}\text{C}$ para el 1,1,2-tricloroetano (Kovenklioglu et al., 1992)

Catalisis directa deshidrogenación

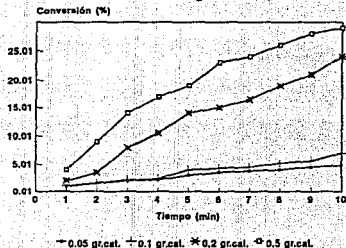


Fig. 2.2b Conversión vs. tiempo para el reactor "autoclave" a $T=16^{\circ}\text{C}$ para el 1,1,2-tricloroetano (Kovenklioglu et al., 1992)

Conversión en función del tiempo 1,1,2-tricloroetano

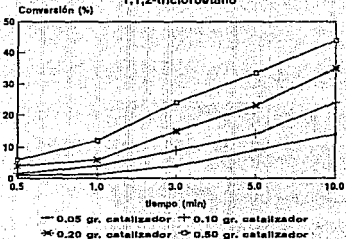


Fig. 2.2c Conversión vs. tiempo para un reactor "autoclave" a $T=50^{\circ}\text{C}$ para el 1,1,2-tricloroetano (Kovenklioglu et al., 1992)

Energía de activación Ecuación de Arrhenius

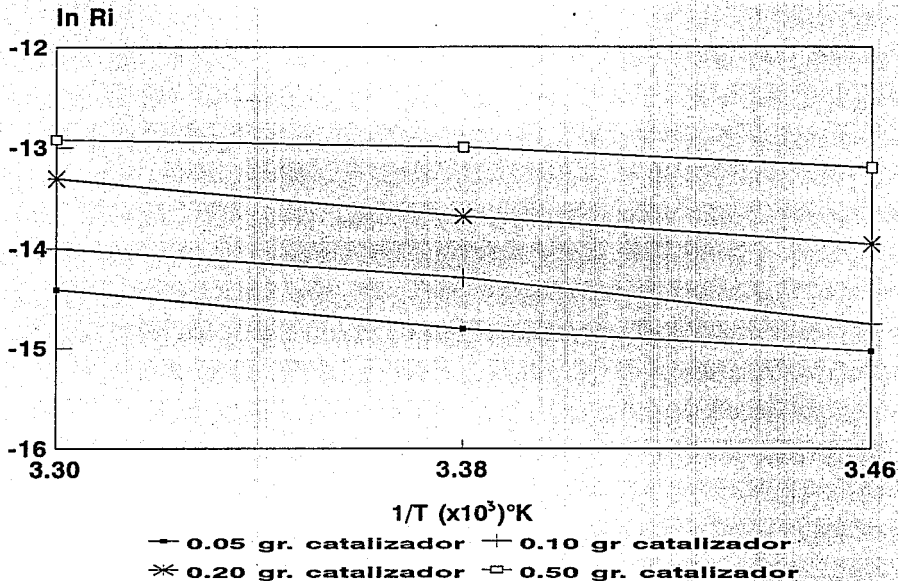


Fig.2.3 $1/T$ vs. velocidad inicial (R_i) a diferentes cargas del catalizador (Kovenklioglu, 1992)

2.1.2 Deshidrogenación con un catalizador de NiMo/ γ -Al₂O₃

La reacción de deshidrohalogenación usando un catalizador de NiMo/ γ -alúmina en un reactor diferencial presenta alta actividad y selectividad; se puede aplicar para compuestos bifenilos policlorados (BPC), disolventes clorados y disolventes fluorados.

El reactor es de lecho fijo y antes de ser cargado el catalizador se presulfura con H₂S.

El material de empaque en el reactor es de "alundum" y la reacción ocurre a una temperatura de 350°C aproximadamente.

La presencia de un solvente orgánico en la reacción afecta las condiciones de operación (semejantes a las de un "cracking" catalítico en la refinación del petróleo).

2.1.2.1 Difusividad

Las limitaciones en la transferencia de masa son examinadas por métodos teóricos y experimentales basados en la relación de Wilke y Chang (1967).

$$D_A = 7.4 \times 10^{-8} ((\psi + M_A)^{1/2} T) / (n_A V_A^{0.6}) \quad (2-10)$$

donde:

D_A = coeficiente de difusividad del gas en el líquido

M_A = Peso molecular del disolvente

T = Temperatura absoluta (K)

V_A = volumen molar del soluto A a la temperatura de ebullición normal: cm³/gmol

ψ = factor de asociación del disolvente B, adimensional

Algunos valores comunes para este factor son:

ψ	Disolvente
2.26	Agua
1.9	Metanol
1.5	Etanol
2.8	Amoníaco
1.0	para disolventes asociados como benceno y éter

Con esta difusividad y el procedimiento de Satterfield, que supone que la contribución del volumen de los poros al transporte total de masa no depende solamente de la difusividad global, sino que puede verse afectada (o depender directamente) de la difusividad de Knudsen.

Si el radio del poro es muy pequeño, las colisiones ocurrirán principalmente entre las moléculas del gas y las paredes del poro y no entre las propias moléculas, bajo estas condiciones, la difusividad de Knudsen resulta:

$$N_A = \frac{-Pt}{RgT} (D_K)_A \frac{dy_A}{dx} \quad (2-11)$$

y_A = composición del gas en el poro
 x = coordenada en la dirección de la difusión
 N_A = flujo molar de A

2.1.2.2 Velocidad de adsorción y desorción

Las velocidades de adsorción y desorción son medidas indirectamente, examinando el avance de la reacción.

En el trabajo propuesto por Hagh y Allen (1990) en la deshidrohalogenación del clorobenceno y 1,2-diclorobenceno, se supone que una molécula del diclorobenceno (DCB) es parcialmente deshidrohalogenada a clorobenceno (CB) y el CB puede desorberse o permanecer sobre la superficie formando benceno(BZ), el cual se desorbe.

Si la velocidad de deshidrohalogenación del benceno es más rápida que la velocidad de desorción, entonces el benceno puede ser el producto dominante de la reacción.

Por otro lado, si el benceno es el producto dominante, entonces la velocidad de desorción es más rápida que la velocidad de reacción superficial para el benceno y, por lo tanto, se tiene una velocidad superficial controlada.

Así, la etapa limitante para la deshidrohalogenación del benceno puede ser reducida en parte a la selectividad de la reacción del diclorobenceno.

La velocidad de adsorción para el clorobenceno sobre la superficie del catalizador es igual a la velocidad de desorción y desaparece debido a la reacción irreversible:

$$k_{a, CB} * C_{CB} * C_v = k_{d, CB} * C_{CB.S} + k_{s, CB.S} * C_{H.S} \quad (2-12)$$

k_s = constante intrínseca de la reacción superficial, mol/gcat.min
 $k_{a, CB}$ = constante de adsorción CB
 $k_{d, CB}$ = constante de desorción
 $C_{CB.S}$ = concentración superficial de CB
 $C_{H.S}$ = concentración del hidrógeno atómico
 C_{CB} = concentración del CB en flujo global, mol/L
 C_v = concentración de los sitios vacíos

La ecuación (2-12) considera que el CB ocupa un centro y que el hidrógeno atómico requiere de dos centros.

La concentración del hidrógeno en la superficie del catalizador en equilibrio con la concentración del flujo global puede ser expresada como:

$$C_{H.S} = K_{H_2} * C_{H_2} * C_v \quad (2-13)$$

C_{H_2} = la concentración del hidrógeno en el flujo global, mol/L

La combinación de la ecuación (2-12) y (2-13) resulta una expresión para la concentración superficial de CB:

$$C_{CB} = \frac{K_{CB} * C_{CB} * C_v}{1 + \frac{k_s * K_{H_2} * C_{H_2} * C_v}{k_{d, CB}}} \quad (2-14)$$

donde K_{H_2} es la constante de equilibrio de adsorción/desorción, L/mol y K_{CB} es la constante de equilibrio de adsorción/desorción de CB, L/mol

Si $k_{d, CB}$ es mucho más grande que k_s , la ecuación (2-14) se reduce a:

$$C_{CB.S} = K_{CB} * C_{CB} * C_v \quad (2-15)$$

con un equilibrio de adsorción/desorción de CB. Si se supone que CB y el hidrógeno están adsorbidos ocupando cada uno un centro, entonces la concentración total de centros es:

$$C_T = C_v + C_{CB.S} + C_{H.S} \quad (2-16)$$

donde C_T es la concentración total de centros activos (las concentraciones del benceno BZ y HX son despreciables a condiciones diferenciales).

Substituyendo las ecuaciones (2-12) y (2-14) en (2-16) se tiene:

$$C_t = \frac{Cv + K_{CB} * C_{CB} * Cv}{1 + \frac{k_s * K_{H_1} * C_{H_1} * Cv}{k_{dcs}}} + (K_{H_2} * C_{H_2})^{1/2} * Cv \quad (2-17)$$

2.1.2.3 Velocidad de reacción

La velocidad de reacción para C_B es:

$$r_s = k_s * C_{CB} * S * C_{H_2} * S = \frac{k C_{CB} * C_{H_2} * (Cv/C_T)^3}{1 + \theta * K_{H_1} * C_{H_1} * (Cv/C_T)^2} \quad (2-18)$$

donde $k = k_s * K_{CB} * K_{H_2}$, $\theta = k_s C_t / k_{dCB}$
 r_s es la velocidad neta de reacción superficial, mol/gcat.min

El valor de θ indica el efecto que tiene la adsorción, desorción y la reacción superficial sobre la velocidad total. Si θ tiende a cero, C_B adsorción/desorción va al equilibrio y la expresión de velocidad superficial es del tipo Langmuir-Hinshelwood:

$$r_s = \frac{k * C_{CB} * C_{H_2}}{(1 + K_{CB} * C_{CB} + (K_{H_2} * C_{H_2})^{1/2})^3} \quad (2-19)$$

Si θ tiende a infinito, la desorción controla la velocidad total y la reacción es de orden cero con respecto a las concentraciones de los reactantes.

El parámetro θ es la constante de velocidad de reacción superficial intrínseca a la desorción constante de C_B .

Un valor pequeño de θ indica que la reacción superficial controla la velocidad total, mientras que un valor grande de θ indica que la adsorción o desorción es la etapa limitante de la velocidad.

Para el procesamiento de residuos halogenados, si se desea una completa deshidrohalogenación de BPC, el valor de θ deberá ser grande y la temperatura de reacción es menor que 350°C.

Si se requiere una deshidrohalogenación parcial, el valor de θ es pequeño y la temperatura de reacción es menor que 300°C.

2.1.2.4 Desarrollo experimental

A) Técnica experimental

El estudio cinético de la deshidrohalogenación del benceno clorado se llevó a cabo en un reactor diferencial que consiste en:

Un autoclave agitado (para 13.8 MPa a 250°C), una bomba con capacidad de 0.05-9.99 cm³/min a 41.3 MPa, un reactor tubular de lecho fijo (d ext=1/4 in), una válvula de muestreo para 250 µL, dos vasos de presión de 500 mL (para 13.8 a 230°C).

El autoclave agitado es usado para saturar la alimentación del reactor con hidrógeno. La alimentación consiste de 0.01-0.05 fracción peso del reactante (clorobenceno) en n-hexadecano saturado con oxígeno libre de hidrógeno seco a temperatura y presión controlada. La presión y temperatura del saturador fueron de 8.27 MPa y 170°C. La cama fija consiste de una sección catalítica y una sección con un compuesto inerte; la temperatura de la sección catalítica se mantuvo dentro de un intervalo de ±1°C, con un termopar insertado directamente en la sección catalítica.

El producto es muestreado por medio de una válvula de muestreo de alta presión. Dependiendo del grado de corrosividad, el producto puede ser almacenado en un recipiente de acero inoxidable.

Tres válvulas en la entrada y salida del reactor permiten la sulfuración del catalizador (durante tres horas con un flujo de 2.0-3.0 cm³/min de H₂S al 10% en H₂ a 400°C).

El catalizador empleado es de NiMo/γ-Al₂O₃ y el análisis del producto se realizó en un cromatógrafo equipado con una columna capilar que contiene sílica y conectada a un detector de ionización de flama.

La temperatura en la columna al inicio es de 80°C y se incrementa 25°C, hasta alcanzar 200°C. La cama fija del reactor contiene 2.73 g del catalizador presulfurado (la actividad catalítica es constante durante 12 horas sin sulfuración continua, ya que la presencia del H₂S no tiene un efecto significativo en la estabilidad del catalizador).

Se alimenta hexadecano saturado con helio cerca de la cama catalítica. La concentración del efluente es monitoreada como una función del tiempo.

B) Resultados

El transporte de los reactantes dentro de los centros activos del catalizador pueden examinarse experimentalmente por la variación del tamaño de los poros catalíticos. La tabla 2.12 indica el efecto de la transferencia de masa en el tamaño de la partícula y en la velocidad de deshidrohalogenación.

Las figuras 2.3-2.6 se obtuvieron por la medición de la conversión para 3 o más velocidades de flujo en el intervalo de 1.6-2.2 cm³/min.

La figura 2.4 muestra la dependencia de la temperatura con la velocidad de reacción en el intervalo de 275-375°C, estos experimentos se realizarán con tres diferentes concentraciones de clorobenceno y una concentración constante de hidrógeno.

La máxima velocidad se alcanza a una concentración constante intermedia de clorobenceno (fig. 2.5). La figura 2.6 muestra la dependencia de la velocidad de reacción sobre la concentración del hidrógeno, la cual resulta compleja.

La medición directa de la adsorción y desorción es difícil de evaluar con un catalizador industrial, pero la alternativa que presenta el método experimental proporciona un orden en la velocidad de adsorción y desorción de aproximadamente de 1×10^{-4} mol CB/gcat.min.

Las velocidades y la selectividad del producto para la deshidrohalogenación del diclorobenceno son mostradas en la tabla 2.13. A todas las temperaturas, las velocidades de producción del benceno son comparables a las velocidades de producción del clorobenceno.

Las velocidades de reacción superficial y de desorción son del mismo orden de magnitud y ninguna es la etapa limitante de la velocidad de reacción a 300-350°C.

La reacción es irreversible debido al calor de reacción exotérmico (-16 kcal/mol a 325°C). Estos resultados se muestran en la tabla 2.14, la cual indica que la concentración del benceno no tiene efecto significativo sobre la velocidad de descloración.

Tabla 2.11 Catalizador (NiMo/γ-Al₂O₃) en el reactor diferencial (Hagh, 1990)

Composición 23% MoO ₃ , 0.8% NiO, 3.2% P soporte de alúmina	
H ₂ , área superficial, m ² /g	150
Volumen del poro, cm ³ /g	0.35
Densidad de la concentración total en la superficie	0.90

Tabla 2.12 Efecto de la transferencia de masa en los puntos internos del catalizador (Hagh, 1990)

Tamaño de la partícula µm	Vel. de deshidrodescoloración del clorobenceno, mol CB/g cat. min x 10 ⁴	
	300 °C	350 °C
<250	41.4	203.0
250-355	44.0	174.0
355-470	32.5	154.1

Tabla 2.13 Velocidad de reacción para la deshidrohalogenación de 1,2-Diclorobenceno (Hagh 1990)

Temp. °C	conc. mol/L		conv. (%)	vel. de reacción**			
	DCB*	H ₂		-R _{2,13}	+R _{1,3}	+R _{2,2}	R _{2,2}/R_{1,3}}
300	0.05	0.05	6.5	1.0±1.0	0.0±0.5	0.9±0.6	1.1
325	0.05	0.05	22	6.4±0.4	2.1±0.9	4.6±1.1	2.2
350	0.05	0.05	32	9.4±1.4	6.4±1.0	6.4±1.0	2.1

* DCB=diclorobenceno

** -R_{2,2} velocidad de conversión a diclorobenceno

+R_{1,3} Velocidad de producción del diclorobenceno

Tabla 2.14 Efecto de la concentración de benceno sobre clorobenceno en las velocidades de hidrodeshloración (Hagh, 1990)

°C	concentración en las condiciones de reacción (mol/L)			Velocidad de descloración del CB (mol/g cat.minx10 ⁴)
	CB	BZ	H ₂	
300	0.05	0	0.25	1.8±0.08
300	0.03	0.17	0.25	1.2±1.1
350	0.05	0	0.25	3.1±1.2
350	0.05	0.25	0.25	3.6±0.2

CB : clorobenceno

BZ : benceno

Tabla 2.15 Parámetros del modelo cinético (Hagh, 1990)

temp. °C	Modelo de Langmuir-Hinshelwood en la reacción superficial con una etapa limitante ec. (2.18)				Modelo con adsorción y desorción en la reacción superficial ec. (2.19)		
	k*	K _{H₂} **	K _{C₁} **	k*	K _{H₂} **	K _{C₁} **	θ
300	18,400	35.9	11.5	45,100	8.68	62.9	37.3
325	113,000	76.5	17.8	125,000	6.17	79.4	74.2
350	115,000	59.4	17.5	159,000	2.62	72.9	134.0

* L/mol.g cat. min

** L/mol

Deshidrodescloración clorobenceno

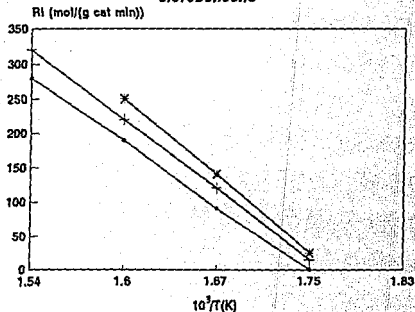


Fig.2.4 Velocidades de reacción para la deshidrodescloración del clorobenceno como una función de la temperatura (Hogh, 1990)

Modelo de velocidad Langmuir-Hinshelwood

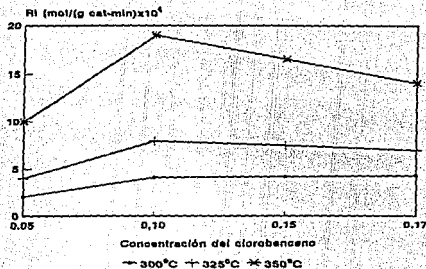


Fig.2.5 Predicción del modelo cinético a partir de datos experimentales en función de la concentración del clorobenceno (Hogh, 1990)

Deshidrohaleogénación clorobenceno

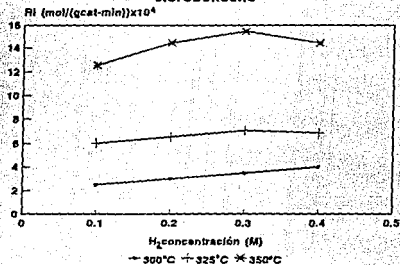


Fig.2.6 Datos experimentales y predicción del modelo para la velocidad de descloración para el clorobenceno como una función de la concentración (Hogh, 1990)

2.2 Oxidación catalítica

La oxidación en fase líquida usando un catalizador sólido es un método potencial para remover los contaminantes orgánicos tóxicos en aguas residuales. La reacción tiene lugar en un reactor semi-intermitente.

Las condiciones de operación son de una temperatura de 130°C y una presión casi atmosférica. El catalizador consiste en una mezcla de ZnO, CuO y Al_2O_3 .

En este proceso, los compuestos orgánicos son oxidados a CO_2 y agua sobre el sólido catalítico, en un sistema de tres fases. La fuerza de la oxidación del compuesto orgánico depende de las propiedades físicas y químicas del catalizador.

Las soluciones ácidas acuosas calientes pueden promover la solubilidad del óxido metálico del catalizador en un estado de oxidación alto y, consecuentemente, la desactivación.

La ecuación de velocidad para la oxidación catalítica en fase líquida tiene que ser editada para el tipo de contaminante existente en el sistema. Así, para el ácido fórmico, ácido acético y fenol, la cinética puede ser resumida como sigue:

- * Acido fórmico; la oxidación es de primer orden con respecto a la presión parcial del oxígeno y a la concentración del ácido fórmico (catalizador CuO.ZnO).
- * Acido acético; la oxidación se puede describir por el modelo cinético de Langmuir-Hinshelwood (catalizador: Fe_2O_3 y $ZnAl_2O_4$ promovido por Mn y La).
- * Fenol; presenta un período de inducción con transición de una elevada actividad a régimen de estado estacionario. Esta reacción es de primer orden con respecto al fenol en ambos casos. El oxígeno pasa de una velocidad de primer orden a una de medio orden y de un período de inducción a uno de estado estacionario activo.

Se pretende en este trabajo mostrar la cinética de la oxidación catalítica de contaminantes orgánicos encontrados frecuentemente en corrientes residuales industriales. Por ejemplo; fenoles, nitrofenoles, alcohol butílico terciario, metil-vinil-cetona, naftaleno sulfonado, etc).

2.2.1 Oxidación catalítica del fenol

La cinética y trayectoria de reacción de la oxidación del fenol con un catalizador de $CuO.Zn.Al_2O_3$ son analizadas para describir el proceso de oxidación catalítica para efluentes tóxicos.

En esta reacción se encuentran intermediarios con baja concentración de 2,5-ciclohexadieno-1,4 diona y ácido acético con una elevada concentración. El ácido maleico no se detectó (en apariencia el ácido maleico es formado solo cuando se oxida fenol en presencia de un catalizador de V_2O_5).

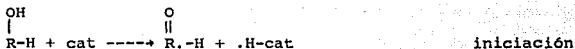
La oxidación de fenol exhibe un período de inducción, con una velocidad dependiente de la concentración del catalizador y de la concentración inicial de fenol. Sin embargo, la velocidad es acelerada (no en el período de inducción) cuando se agrega una pequeña cantidad de H_2O_2 al 0.1% en peso, a la solución de fenol antes de empezar una corrida cinética experimental.

2.2.1.1 Mecanismo de reacción

Se especula que esta reacción ocurre en un mecanismo de radicales libres homogéneo-heterogéneo. Los radicales pueden ser generados sobre la superficie del catalizador por dos procesos:

- 1) El catalizador activa directamente las moléculas del reactante y facilita la descomposición a radicales y
- 2) el catalizador acelera la descomposición de hidroperóxidos a radicales libres, el peróxido está presente en el sistema o se forma lentamente por el primer mecanismo.

Los radicales sobre la superficie del catalizador pueden ser formados por la reacción:

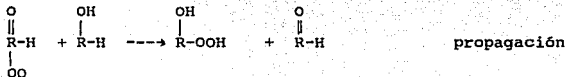


Los radicales formados reaccionan con oxígeno en la fase líquida y produce radicales peroxi,



donde $\text{OO}\cdot$ es localizado en la posición orto o para.

Los radicales peroxi reaccionan en la fase líquida con moléculas de fenol.



y forman hidroperóxidos, los cuales son oxidados nuevamente obteniendo bencenodiolos y otros productos.

En las reacciones anteriores el RH-OH, se refiere al fenol, RH=O al radical fenoxi y RHO-OO. al radical peroxi.

Es posible que otro camino de propagación sería el oxígeno adsorbido sobre el catalizador.

El 22% del fenol es convertido a CO_2 en la primera hora y el 40% después de 5 horas de reacción, el resto del carbón se encontró como un producto polimérico fuertemente adsorbido sobre el catalizador y no soluble en solventes orgánicos convencionales.

El producto adsorbido es formado por dos reacciones fuera de la fase líquida:

- 1) Adición del polímero C-2 aldehído (glioxal) en la etapa principal al fenol y
- 2) Polimerización del C-2 aldehído, el cual es estimado cuantitativamente por espectroscopia de resonancia magnética nuclear (NMR). Este polímero es derivado principalmente de la primera reacción, el resto del carbón polimerizado es adsorbido sobre las paredes del reactor y no es evaluado cuantitativamente.

Basada sobre los intermediarios y productos detectados, la oxidación catalítica del fenol puede obedecer una reacción consecutiva paralela, mostrada en la figura 2.7.

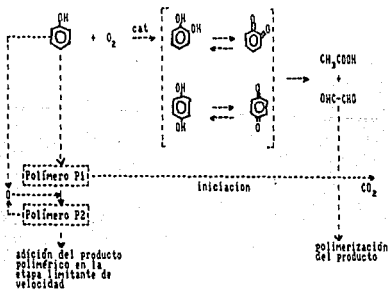


Fig. 2.7 Trayectoria de la reacción de oxidación de fenol con un catalizador de $\text{CuO} \cdot \text{ZnO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$, (Pintar, et al.; 1992)

El fenol desaparece por dos rutas de reacción:

- 1) Es catalíticamente oxidado vía intermediarios a glioxal y (2) es consumido por la adición polimérica en la etapa limitante de reacción en la fase líquida.

El polímero se inicia por la reacción entre glioxal y fenol.

Se cree que el glioxal es oxidado nuevamente a CO_2 , también por una reacción heterogénea (la autocatálisis es atribuida a una etapa determinante en la adición polimérica).

La polimerización es promovida por los sitios ácidos sobre la superficie del catalizador; un bloqueo en estos sitios por carbonato de sodio ($\text{pH}=7.3$) inhibe la formación del producto polimérico.

El producto polimerizado produce una desactivación en el catalizador después de la segunda corrida; sin embargo el catalizador puede ser regenerado fácilmente por calentamiento, eliminando el producto polimérico adsorbido.

2.2.1.2 Cinética de reacción

La reacción propuesta para el fenol transformado es:

$$-r_{\text{phOH}} = -\frac{1}{C_{\text{cat}}} \cdot \frac{dC_{\text{phOH}}}{dt} = k' \cdot f(P(\text{O}_2)) \cdot C_{\text{phOH}} + k \cdot C_{\text{phOH}} \cdot \text{EC}(\text{Pn}) \quad (2-20)$$

donde k' es la constante de velocidad para la oxidación heterogénea y k es la constante de velocidad de la cantidad polimerizada incluyendo la iniciación (fenol y glioxal) y las etapas de propagación.

La concentración total molar del reactivo polimerizado conteniendo n moléculas de fenol, aparece en la ec.(2-20) y puede ser evaluada por el balance de masa del fenol.

El fenol puede aparecer como monómero o como polímero intermediario formando otros productos y se expresa de la siguiente manera:

$$M_{\text{phOH}} \cdot (C_{\text{phOH}} + C_{\text{phOH}}) = \frac{E}{n} \cdot M_n \cdot C(\text{Ph}) + \sum_i \frac{E_i}{V_i} \cdot M_i \cdot C_i \quad (2-21)$$

donde la contribución del oxígeno al peso molecular del polímero y otras especies (i) son despreciables. La concentración total molar del polímero reactivo está expresada por:

$$\frac{\text{EC}(\text{Pn})}{n} = \frac{M_{\text{phOH}}}{M_n} \cdot (C_{\text{ph,OH}} + C_{\text{phOH}}) - \sum_i \frac{E_i}{V_i} \cdot \frac{M_i}{M_n} \cdot C_i \quad (2-22)$$

donde Mn, es el peso molecular promedio y es definido como:

$$M_n = (M_{\text{PhOH}} + M_{\text{Gly}}) \cdot \frac{E \cdot n \cdot C(\text{Ph})}{EC(\text{Ph})} \quad (2-23)$$

La ecuación (2-23) indica que el polímero está constituido por un número igual de moléculas de fenol y glicoxal.

La expresión de velocidad se obtiene usando las ecuaciones (2-20) y (2-22), es decir:

$$-r_{\text{PhOH}} = k^* \cdot C_{\text{PhOH}} \cdot \left(1 + \frac{k \cdot M_{\text{PhOH}}}{k^* \cdot M_n}\right) \cdot C_{\text{PhOH},0} \frac{k}{k^*} \cdot \frac{1}{V_i} \cdot \frac{M_i}{M_n} \cdot (C_i - k \cdot M_{\text{PhOH}} \cdot C_{\text{PhOH}}) \quad (2-24)$$

donde k* es la constante de velocidad definida por el producto de k' y f(p(O₂)). La ecuación (2-24) puede ser escrita como:

$$-r_{\text{PhOH}} = k^* \cdot C_{\text{PhOH}} \cdot \left(C_o - \frac{k \cdot M_{\text{PhOH}}}{k^* \cdot M_n} \cdot C_{\text{PhOH}}\right) \quad (2-25)$$

donde la constante empírica adimensional, Co y está definida como:

$$C_o = 1 + \frac{k \cdot M_{\text{PhOH}}}{k^* \cdot M_n} \cdot C_{\text{PhOH},0} \frac{k}{k^*} \cdot \frac{1}{V_i} \cdot \frac{M_i}{M_n} \cdot C_i \quad (2-26)$$

Si se supone que Co y Mn no dependen de la conversión del fenol, integrando la ec.(2-25) resulta:

$$\ln \frac{C_{\text{PhOH},0} \cdot (C_o - k \cdot M_{\text{PhOH}} \cdot C_{\text{PhOH}})}{k^* \cdot M_n} \frac{C_{\text{PhOH},0} \cdot (C_o - k \cdot M_{\text{PhOH}} \cdot C_{\text{PhOH},0})}{k^* \cdot M_n} = k^* \cdot C_o \cdot C_{\text{cat}} \cdot t \quad (2-27)$$

Realizando un análisis estadístico de regresión lineal a los datos experimentales obtenidos en las corridas, éste indica que el cociente $(k \cdot M_{\text{PhOH}} / k^* \cdot M_n)$ es prácticamente constante y que su valor es cercano a uno.

El valor de la constante (Co) es escasamente superior a $C_{\text{PhOH},0}$ (aproximadamente 10%). Sin embargo por simplicidad este cociente tiene el valor de uno; consecuentemente la ecuación (2-27) se reduce a:

$$\frac{\ln C_{\text{PhOH},0} \cdot (C_0 - C_{\text{PhOH}})}{C_{\text{PhOH}} \cdot (C_0 - C_{\text{PhOH},0})} = k^* \cdot C_0 \cdot C_{\text{cat}} \cdot t \quad (2-28)$$

que es la expresión de velocidad integrada, para una reacción autocatalítica elemental; este sistema puede ser atribuido a una reacción homogénea entre el fenol residual (PhOH) y el polímero (Ph).

En la ecuación (2-28) podría existir una desviación en la linealidad debido a que se asigna el valor de uno a C_0 y Mn. Este error es observable a temperaturas y conversiones elevadas del fenol.

2.2.1.3 Energía de activación

La dependencia de k^* con respecto a la temperatura puede ser determinada con el trazo de una gráfica de $\ln(k^*)$ vs $(1/T)$ (figura (2.11a)).

La energía de activación aparente calculada, corresponde a un valor de 84 kJ/mol, que es una buena aproximación si se compara con la energía de activación en fase líquida que es igual a 85.3 kJ/mol.

2.2.1.4 Efecto de la presión parcial del oxígeno

El efecto de la presión parcial del oxígeno sobre k^* en la velocidad de reacción se muestra en la figura 2.12 a partir de los datos de la fig. 2.7.

La evaporación de la solución acuosa y el posible cambio de la concentración del fenol no contribuye significativamente en un error experimental; sin embargo, los puntos también sugieren que el oxígeno en el enrejado catalítico no afecta a la oxidación del fenol, por lo que la reacción redox es excluida.

Los ordenes con respecto a la presión parcial del oxígeno en la oxidación del ácido acético y ácido fórmico fueron de 0.5 y uno respectivamente; en la oxidación en fase líquida con $\text{CuO}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ el orden obtenido fue de 0.5 para el fenol. En la oxidación de compuestos orgánicos puros la presión parcial del oxígeno no afecta la velocidad.

En la figura (2.13) se muestra una gráfica de k^* vs concentración del catalizador; se observa que k^*_{cat} aumenta linealmente con la concentración del catalizador a altas cargas y que la velocidad disminuye.

La ecuación (2-28) puede ser usada para predecir la concentración del fenol como una función del tiempo.

2.2.1.5 Método experimental

a) Equipo

Un reactor de 2L de acero inoxidable equipado con una turbina magnética tipo Impeler, un controlador de presión y temperatura ($\pm 1K$ del valor establecido).

La presión se mantiene constante con un regulador de presión ($\pm 0.5\%$ del valor establecido).

El flujo es mantenido con un controlador electrónico de flujo másico.

El catalizador consiste en 42% en peso de CuO , 47% en peso de ZnO y 10% en peso de Al_2O_3 (el catalizador presenta mayor actividad si es pretratado por 2 horas a $860^\circ C$ con oxígeno y después enfriado a temperatura promedio (temperatura de pretratamiento y la temperatura de operación establecida), el área superficial (BET) es de $11.1 \text{ m}^2/\text{g}$.

a) Proceso experimental

Una cantidad de catalizador fresco es cargada dentro del reactor que contiene 1.3 L de agua destilada y una cantidad de fenol. El oxígeno es alimentado continuamente a la suspensión.

Se recolectan muestras periódicamente y se separa el catalizador de la fase acuosa por centrifugación.

La fase acuosa es diluida y analizada por el contenido residual de fenol, productos intermedios y carbón orgánico total. La resistencia externa de la transferencia de masa depende de la velocidad de agitación.

La concentración del fenol residual en las muestras diluidas son analizadas por CLAR (HPCL), con una fase estacionaria de LiChrosorb RP-18 (Merck) y una fase móvil de una mezcla de LiChrosorb (Merck) y agua bidestilada (en razón de 1:1). La velocidad de la fase móvil es de 60 mL/h. Se emplea un espectrómetro UV como detector a $\lambda = 270 \text{ nm}$.

La cantidad de CO_2 generado en la reacción, se determina por medio de un análisis gravimétrico.

La corriente del gas que sale del reactor es continuamente burbujeada dentro de una solución saturada de hidróxido de bario, el precipitado es filtrado, lavado, secado y pesado.

Las muestras acuosas son evaluadas por la concentración del carbón orgánico total, con un analizador de carbón orgánico total Beckman. La identificación de productos intermedarios se realizó por espectrometría.

3a) Condiciones de operación.

Concentración inicial de fenol	0.02 - 0.101 mol/L
Concentración del catalizador	3.0 - 11.0 g/L
Diámetro de la partícula	< 0.075 mm
Velocidad de flujo del oxígeno (condiciones estándar de TP)	1.0 y 3.0 L/min
Presión parcial del oxígeno	1.5 - 10.0 bar
Presión total	4.6 - 13.1 bar
Temperatura	105 - 130°C
pH	5.5 - 7.3
Velocidad de agitación	600 - 1300 rpm

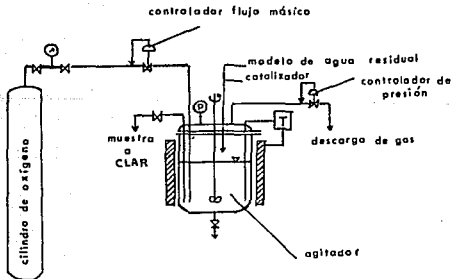


Fig.2.8 Aparato para la oxidación del fenol usando un reactor semi-intermitente agitado (Pintar, et al., 1992)

Oxidación del fenol

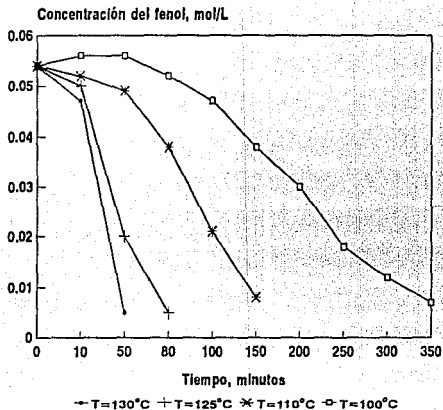


Fig.2.9 Concentración del fenol residual como una función del tiempo a diferentes temperaturas de reacción y $p(O_2) = 5.6$ bar, cat. 5 g/L ; conc. ini. del fenol 0.0532 mol/L (Pintar, 1992)

Velocidad de oxidación del fenol

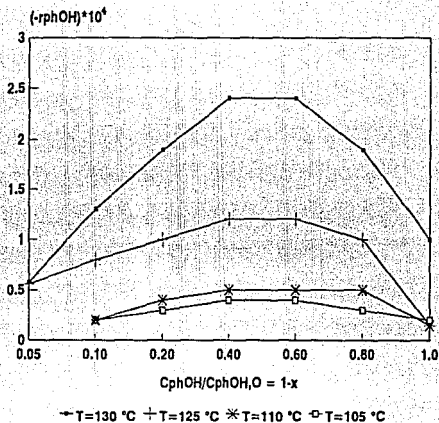


Fig.2.10 Velocidad de oxidación para el clorofenol vs. concentración adimensional a diferentes temperaturas (Pintar, 1992)

Oxidación del fenol

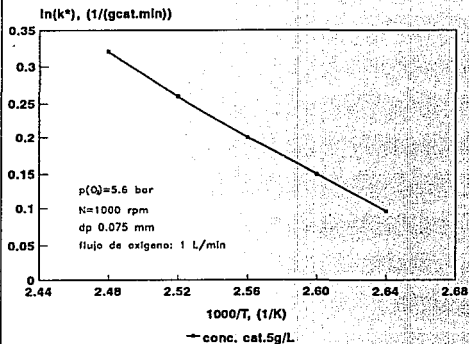


Fig.2.11a Temperatura vs. constante de velocidad (Pintar, 1992)

Oxidación Fenol

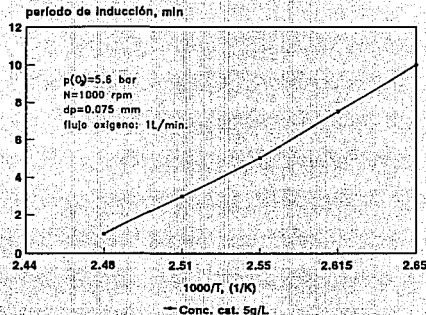


Fig.2.11b Período de inducción para la oxidación del fenol (Pintar, 1992)

Oxidación fenol

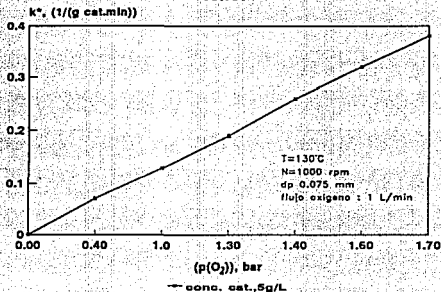


Fig.2.12 Constante de velocidad k^* como una función de la presión parcial del oxígeno; conc. inicial del fenol, 0.0532 mol/L (Pintar, 1992)

Oxidación

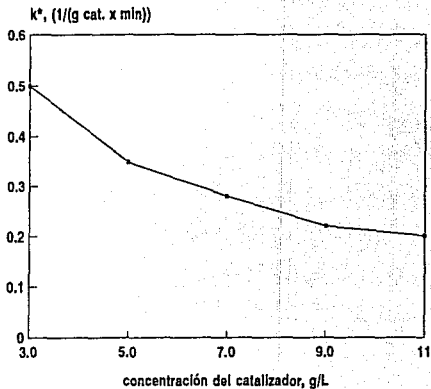


Fig.2.13 Constante de velocidad como una función del catalizador.
Concentración inicial del fenol 0.0532 mol/L (Pintar, et al. 1992)

Constante de velocidad Oxidación fenol

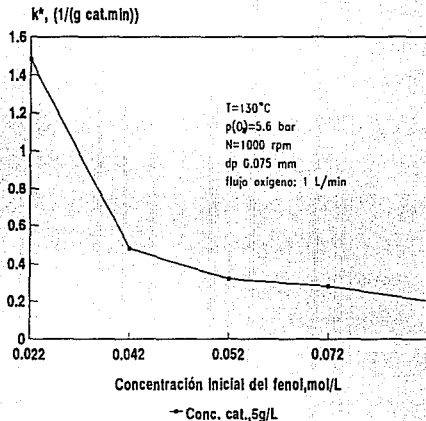


Fig.2.14 Constante de velocidad k^* como una función de la
concentración inicial del fenol (Pintar, et al.1992)

2.2.2 Oxidación del ácido acético

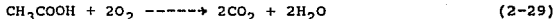
El ácido acético es un contaminante común en aguas residuales, su degradación requiere de altas temperaturas, velocidades bajas del líquido y grandes lechos catalíticos para obtener una elevada conversión a CO₂.

El catalizador empleado es óxido de fierro con un reactor diferencial de flujo goteante, con un D.I. de 2,54 cm operando a 252-286°C y 67-72.5 atm.

2.2.2.1 Mecanismo y cinética de reacción

La velocidad global aumenta con la temperatura, debido a la resistencia del transporte de partículas en el líquido-gas y al aumento de la presión de vapor del agua en el intervalo de temperatura de reacción. La presión parcial del sistema es prácticamente constante; un aumento en la presión parcial del agua provoca un descenso en la presión parcial del oxígeno y por consiguiente un efecto desfavorable en la velocidad.

La reacción que ocurre es la siguiente:



La velocidad de reacción es calculada a partir del análisis del CO₂ y con la siguiente ecuación:

$$R_i = \frac{F_L}{W} * ((C_i)_e - (C_i)_f) \quad (2-30)$$

F_L = velocidad del flujo volumétrico del líquido en el reactor a temperatura y presión de operación, cm³/s
W = masa del catalizador, g
e = existente; f=alimentado
C = concentración, mol/L

donde Cf=0 para el CO₂

El orden de reacción para el oxígeno es de uno y medio, mientras que para el ácido acético, CH₃COOH, presenta un efecto lineal a concentraciones bajas y a concentraciones altas. El orden se aproxima a cero. De acuerdo a estas consideraciones la ecuación queda expresada como:

$$R_{CO_2} = -R_{O_2} = -2R_{HA} = \frac{K' C_{HA} * C_{O_2}^{1/2}}{1 + K'' C_{HA}} \quad (2-31)$$

K' = constante, (cm)^{4.5} / [(mol)^{0.5} (g.s.)]
 K'' = constante, cm³/mol

Los efectos de difusión intrapartícula y líquido-partícula están determinados por la siguiente ecuación:

$$\frac{R_{CO_2}}{C_{O_2}^{1/2}} = \frac{A' [\exp(-E'/RT)] C_{HA}}{1 + A'' [\exp(-E''/RT)] C_{HA}} \quad (2-32)$$

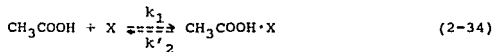
A' = factor preexponencial, (cm)^{4.5} / [(mol)^{1/2} (g.s.)]
 A'' = parámetro de la ec. (2-32), cm³/mol
 T = temperatura, K

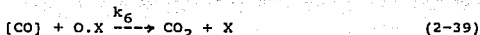
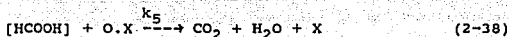
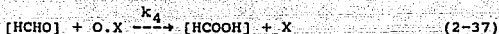
Los valores A' y A'' (K'') son substituidos en la ec (2-32) para obtener la ecuación final de velocidad; E₀ y E' = 21 kcal/mol (análisis de regresión lineal).

$$R_{CO_2} = \frac{9.9 \times 10^9 \exp(-21000/RT) C_{HA} C_{O_2}^{1/2}}{1 + 7.2 \times 10^5 (C_{HA})} \quad (2-33)$$

Goto, et al., (1974) suponen que la actividad catalítica está asociada con el estado de oxidación y que probablemente el ácido reacciona primero con un sitio oxidado sobre la superficie catalítica formando CO₂ y agua con múltiples etapas. El sitio reducido es reoxidado por la adsorción del oxígeno.

Los intermediarios presentes en la oxidación son HCHO, HCOOH y CO con concentraciones bajas y con un tiempo de vida corto. Estos intermediarios son formados por radicales libres en la oxidación de la fase líquida del ácido acético y son denotadas como [HCHO], [CO] y [HCOOH]. El mecanismo es el siguiente:





donde X indica el sitio vacante y O.X un sitio oxidado capaz de actuar como un catalizador para la reacción (2-36).

Las concentraciones del oxígeno y ácido acético son muy bajas, la fracción de los sitios ocupados es menor que la de los sitios vacantes y se expresan como Cx, y es independiente de las concentraciones de las especies adsorbidas.

Las ecuaciones (2-34) y (2-35) representan una adsorción reversible del CH₃COOH y del oxígeno; la ecuación (2-36) es la etapa lenta y es la que controla la velocidad, incluyendo la destrucción del grupo CH₃.

La velocidad de descomposición de intermediarios es rápida y es válido considerar el estado estacionario para [HCHO], [CO] y [HCOOH] al igual que para el CH₃COOH.X y O.X adsorbido. Esto permite expresar las concentraciones de O.X, [HCOOH], [CO] y [HCHO] en términos del ácido acético C_{HA} y de la concentración del oxígeno. Si se supone que k₂' >> k₃ la concentración de O.X, se puede escribir como:

$$C_{O.X} = \frac{K_{O_2} C_X C_{O_2}^{1/2}}{1 + [4C_X k_3 K_{O_2} K_{HA}] C_{HA}} \quad (2-40)$$

La velocidad de producción para el CO₂ está dada por las ecuaciones (2-38) y (2-39); es decir:

$$R_{CO_2} = k_5 C_{[HCOOH]} C_{O.X} + k_6 C_{[CO]} C_{O.X} \quad (2-41)$$

Substituyendo la ec (2-40) y las expresiones de C_[HCOOH] y C_[CO] en la ec.(2-41), la expresión final para la velocidad es:

$$R_{CO_2} = \frac{(2k_3 C_x^2 K_{O_2} K_{HA}) C_{HA} C_{O_2}^{1/2}}{1 + [4 \frac{(k_3)}{K_2} C_x K_{O_2} K_{HA}] C_{HA}} \quad (2-42)$$

donde K_{HA} y K_{O_2} son las constantes de equilibrio de adsorción igual a k_1/k_1' y k_2/k_2' , respectivamente. La ec. (2-42) es de la misma forma que la ec. (2-31).

La velocidad del CO_2 , R_{CO_2} , en términos de la velocidad de flujo y de la composición del líquido puede expresarse como:

$$R_{CO_2} = \frac{(F_L + H_{CO_2} F_g)(C_L, CO_2) e - F_L(C_L, CO_2) f}{W} \quad (2-43)$$

donde F_g = flujo volumétrico del gas a 25°C, 1 atm en cm^3/s ;

H_{CO_2} es la constante de la ecuación de Henry, atm, definida como $P_i = H' x_i$ (x_i = fracción mol del líquido del componente i, P_i = presión parcial). El valor de esta constante es 1.20 [gmol/(cm^3 del gas)]/[gmol/(cm^3 del líquido)], ambos volúmenes a 25°C y 1 atm de presión.

F_L y F_g son medidos a 25°C y 1 atm.

Es válido suponer que la concentración en la interfase gas-líquido en equilibrio tiene un valor correspondiente a la concentración del fluido global.

Las correlaciones adimensionales a altas temperaturas y presiones son:

$$\frac{(k_L a_L)}{D} = a_L \frac{(G_L)^{n_L} (\mu)}{D}^{1/2} \quad (2-44)$$

$$\frac{(k_S a_S)}{D} = a_S \frac{(G_L)^{n_S} (\mu)}{D}^{1/3} \quad (2-45)$$

donde a = efectividad de la transferencia de masa, $cm^2/(cm^3$ del reactor vacío); a_L = área gas a líquido; a_S = líquido al área de la partícula;

k_L = coeficiente de transferencia de masa de la interfase gas-líquido, cm/s ; k_S = coeficiente de transferencia de masa del líquido a la superficie de la partícula;

G_L = flujo másico del líquido, $g/(cm^2 \cdot s)$;

μ = viscosidad, $g/(cm \cdot s)$;

D = difusividad;

$a_L = 7.8 (cm)^{n_L - 2}$, $n_L = 0.39$, $a_S = 153 (cm)^{n_S - 2}$ y $n_S = 0.67$ para $dp = 0.0541$ cm y $a_L = 6.3 (cm)^{n_L - 2}$, $n_L = 0.41$, $a_S = 45 (cm)^{n_S - 2}$ y $n_S = 0.56$ para $dp = 0.238$

El uso de estas correlaciones para la predicción de coeficientes a 67 atm y 252-286°C requiere de conocer las densidades y viscosidades del agua y las difusividades del ácido acético y oxígeno. Estos datos son enlistados en la tabla 2.17 (a y n en las ecs. (2-44) y (2-45) son independientes de la temperatura y presión).

Si se considera la dispersión axial del reactor, es necesario evaluar el número de Peclet, Pe.

La siguiente relación se basa en un flujo a contracorriente del gas y del líquido y del atraso dinámico, Hd.

$$Pe = \frac{dp \cdot u_L}{E} = \frac{4.3 (Re)^{1/2} (Ga)^{-1/3}}{Hd} \quad (2-46)$$

donde:

dp = diámetro equivalente de la partícula esférica, cm
 u_L = velocidad superficial del líquido, cm/s
 E_L = coeficiente de dispersión axial, cm²/s
 Re = número de Reynolds, $dp \cdot G_L / \mu$
 Hd = atraso dinámico (cm³ de líquido)/(cm³ del reactor vacío)
 Ga = número de Galileo, $dp^3 \cdot g \cdot e^2 / \mu^2$ (g=aceleración gravitacional, cm/s²)

La pérdida dinámica es obtenida de una ecuación adimensional de Satterfield y Way (1972):

$$Hd = A \cdot (u_L)^{1/3} (100 \mu)^{1/4} \quad (2-47)$$

Goto y Smith (1975) determinaron el valor de $A = 0.483 (\text{cm/s})^{-1/3} [\text{g}/(\text{cm} \cdot \text{s})]^{-1/4}$ para partículas granulares de tamaño (dp=0.238 cm).

La velocidad global se calcula con la ecuación cinética intrínseca (ec.2-33) y por el siguiente modelo que considera los coeficientes (k_{LaL}) y (k_{SaS}):

- 1) El oxígeno es transferido del gas al fluido global líquido (coeficiente de velocidad k_{LaL}) y después el oxígeno y el ácido acético son transferidos del líquido a la superficie de la partícula (coeficiente de velocidad k_{SaS}) y
- 2) reacción dentro del catalizador en concentraciones superficiales, C_S, O_2, C_S, HA .

Si el perfil de concentraciones del gas en la interfase del fluido global líquido y del líquido-superficie de la partícula no se superponen, el balance de masa en el reactor diferencial podría escribirse como:

$$\begin{aligned}
 F_L[(C_{L,O_2})e - (C_{L,O_2})f] &= 2F_L(\bar{C}_{L,O_2} - (C_{L,O_2})f) \\
 &= (k_L a_L)_{O_2} S_{ZB} (C_{L,O_2}^\circ - \bar{C}_{L,O_2}) \\
 &\quad - (k_S a_S)_{O_2} S_{ZB} (\bar{C}_{L,O_2} - \bar{C}_{S,O_2}) \quad (2-48)
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 F_L[(C_{L,HA})f - (C_{L,HA})e] &= 2F_L[(C_{L,HA})f - \bar{C}_{L,HA}] \\
 &= (k_S a_S)_{HA} * S_{ZB} (\bar{C}_{L,HA} - \bar{C}_{S,HA}) \quad (2-49)
 \end{aligned}$$

Las concentraciones en el fluido global C_{L,O_2} ; $C_{L,HA}$ estan relacionadas con los valores superficiales de acuerdo a la siguiente ecuación aplicable a la superficie externa de las partículas catalíticas:

$$\frac{1}{\varphi_B} (k_S a_S)_{O_2} (\bar{C}_{L,O_2} - \bar{C}_{S,O_2}) = \frac{K' C_{S,HA} (\bar{C}_{S,O_2})^{1/2}}{1 + K'' C_{S,HA}} \quad (2-50)$$

$$\frac{1}{\varphi_B} (k_S a_S)_{HA} (\bar{C}_{L,HA} - \bar{C}_{S,HA}) = \frac{1}{2} \frac{K' \bar{C}_{S,HA} (\bar{C}_{S,O_2})^{1/2}}{1 + K'' C_{S,HA}} \quad (2-51)$$

\bar{C} = concentración promedio, mol/cm³

Las ecuaciones 2-48 a 2-50 pueden ser resueltas por prueba y error de las cuatro incógnitas C_{L,O_2} , $C_{L,HA}$, C_{S,O_2} , $C_{S,HA}$ y con los valores superficiales de la ec. (2-33) para poder determinar la velocidad.

Este modelo sugiere que los coeficientes de transferencia de masa son razonablemente satisfactorios a bajas temperaturas.

Las conversiones del ácido acético son calculadas de las composiciones de acuerdo a la siguiente ecuación:

$$H_{HB} = \frac{(C_{L,HA})f - (C_{L,HA})e}{(C_{L,HA})f} \quad (2-52)$$

Las conversiones del oxígeno de 32% a 62% son calculadas de manera similar, por un análisis del gas en una columna de espreado. Estas conversiones son obtenidas por el modelo de transferencia de masa empleado en la predicción de la velocidad global en el reactor; es decir:

- 1) La dispersión axial en la fase acuosa es despreciable,
- 2) Los gradientes radiales de concentración y velocidad son despreciables y
- 3) Las velocidades de flujo en el líquido y gas no varían en la dirección axial.

Con este modelo, el balance de masa a las condiciones iniciales en el reactor son:

oxígeno en fase gaseosa

$$F_g \frac{dC_{g,O_2}}{dz} + (k_{L,a_{L,O_2}}) S (C_{L,O_2}^* - C_{L,O_2}) = 0 \quad (2-53)$$

C^* = concentración del líquido en equilibrio con el gas, mol/cm³
 S = área transversal del reactor, cm²

oxígeno en fase líquida

$$E^* S^* \frac{d^2 C_{L,O_2}}{dz^2} - \frac{F_L dC_{L,O_2}}{dz} + (k_{L,a_{L,O_2}}) S (C_{L,O_2}^* - C_{L,O_2}) - (k_{s,a_s}) S (C_{L,O_2} - C_{s,o_2}) = 0 \quad (2-54)$$

ácido acético en fase líquida

$$E^* S^* \frac{d^2 C_{L,HA}}{dz^2} - \frac{F_L dC_{L,HA}}{dz} - (k_{s,a_s}) S (C_{L,HA} - C_{s,HA}) = 0 \quad (2-55)$$

El coeficiente de dispersión axial, E , se obtiene de la ec. (2-46). Para las ecuaciones (2-53) a (2-55) en términos de los perfiles de concentración se incluye la dispersión axial en la fase líquida y bajo las siguientes condiciones:

a $Z=0$

$$C_{g,O_2} = (C_{g,O_2})^f \quad (2-56)$$

$$-E^* S^* \frac{dC_{L,O_2}}{dz} = F_L ((C_{L,O_2})^f - C_{L,O_2}) \quad (2-57)$$

$$E^* S^* \frac{dC_{L,HA}}{dz} = F_L ((C_{L,HA})^f - C_{L,HA}) \quad (2-58)$$

en $Z=Z_B$

$$\frac{dC_{L,O_2}}{dz} = 0 \quad (2-59)$$

$$\frac{dC_{L,HA}}{dz} = 0 \quad (2-60)$$

La concentración del oxígeno en equilibrio con el líquido es relacionada con la concentración en el gas, por la ley de Henry es igual a $C_{L,O_2}^* = C_{g,O_2} / H_{O_2}$.

Para el agua saturada con aire a 277°C y 67 atm, el H'_{O_2} está dado por:

$$H_{O_2} = 2.87 \text{ [mol/(cm}^3 \text{ de aire a 25°C, 1 atm)] / [mol/(cm}^3 \text{ del líquido a 277°C, 67 atm)]}.$$

Las ecuaciones (2-53) a (2-60) con (2-51) y (2-52) pueden ser resueltas numéricamente para determinar los perfiles de concentración para el oxígeno y ácido acético en la fase líquida y para el oxígeno en la fase gaseosa.

La figura 2.20 indica que (k_{S,a_g}) es más grande que (k_{L,a_L}), la diferencia indica que la resistencia a la transferencia de masa del gas al líquido está fuertemente afectada por la relativamente lenta reacción. Por ejemplo a la entrada del reactor en el lecho catalítico, si (k_{L,a_L})=a, (C_{L,O_2})_f=(C_{L,O_2})_f y Y_{L,O_2} =1.

2.2.2.2 Sección experimental

a) Descripción del equipo

En la figura 2.15 se muestra un esquema del aparato para la operación del reactor de lecho-goteante; el reactor tiene un diámetro interno de 2.54 cm y 30 cm de largo (para las corridas de la velocidad intrínseca, el reactor fue cambiado por uno de DI=0.93 cm y 25 cm de largo, con tubería de acero inoxidable).

El líquido con oxígeno predisuuelto es alimentado por arriba del reactor. El líquido alimentado consiste de una mezcla de ácido acético diluido con agua destilada y un reactivo ácido, se satura con oxígeno por bombeo de aire (mezcla de oxígeno y nitrógeno para las corridas de velocidad intrínseca).

La bomba y el enfriador son empleados para mantener constante la temperatura. La mezcla es calentada a la temperatura de reacción con un precalentador eléctrico (9) y un serpentín.

El lecho catalítico es empacado, ocupando un volumen igual al de una cama de vidrio (70 mesh) localizada dentro del reactor con partículas catalíticas uniformemente distribuidas.

La mezcla es introducida directamente a un distribuidor (figura 2. 15) que consiste de un tubo capilar de 0.5 m de largo y d.i. 0.1 cm. Este reactor contiene cinco tubos capilares colocados a 0.2 cm de la cama catalítica.

b) Condiciones de operación

La tabla 2.16 presenta las condiciones de operación para la oxidación del ácido acético.

Tabla 2.16 Condiciones de operación (Levec, et al, 1976)

Corrida cinética en el reactor líquido	
1.-Masa del catalizador, g	3.0(dp=0.0306) y 3.6(dp=0.238)
2.-Tamaño de la partícula catalítica, dp, cm	0.0304 ^m y 0.238 ^m
3.-velocidad de flujo líquido a 25°C, l atm, cm ³ /s	0.40, 0.65, 0.91
4.- Temperatura, °C	252, 260, 269, 277, 286
5.- Presión, atm	67, 72.5(a 286°C)
6.- Concentraciones de alimentación:	
Oxígeno, (mol/cm ³)x10 ⁷	2.5, 4.0, 7.3, 10.5
Acido acético, (mol/cm ³)x10 ⁷	8.3, 17.0, 26.5, 33.3, 45.8,70.8
Corridas en el reactor de cama goteante	
1.-Masa del catalizador, g reactor diferencial	13(dp=0.0541) y 15(dp=0.238)
2.-Largo de la cama catalítica, cm del reactor diferencial	17.5(dp=238)
Reactor integral	
3.-Tamaño de la partícula catalítica, dp, cm	0.0541 ^m y 0.238 ^m
4.-Velocidad de flujo líquido (a 25°C, 1 atm), cm ³ /s	0.30, 0.52, 0.66, 0.95, 1.32
5.-Velocidad de flujo del gas (a 25°C, 1 atm), cm ³ /s	1.6, 3.5, 5.9
6.-Temperatura, °C	252, 260, 269, 277, 286
7.-Presión, atm	67, 72.5, (a 286°C)
8.-Concentración del líquido alimentado	
Oxígeno, (mol, cm ³)	240x10 ⁻⁷
Acido acético, mol/cm ³	33.3x10 ⁻⁷

^m malla de 35 a 42

+ malla de 20 a 32

^m esferas de 1/8 x 1/8 in.

c) Equipo

El diagrama del equipo empleado se presenta en la Fig. 2.15.

- | | |
|--------------------------------|---------------------------------------|
| 1.-Línea de alimentación | 11.-Batch, temperatura cte. |
| 2.-bomba de circulación | 12.-Reactor de cama goteante |
| 3.-enfriador | 13.-Controlador de presión |
| 4.-válvulas | 14.-Controlador del proceso (presión) |
| 5.-bomba de alimentación | 15.-vaso separador |
| 6.-medidor de presión | 16.-medidor de flujo |
| 7.-Tanque de almacenamiento | 17.-medidor de pruebas |
| 8.-disco de ruptura | 18.-bomba peristáltica |
| 9.-precalentador | 19.-columna de esparido |
| 9a.-Serpentín de calentamiento | 20.-secador (sílica gel) |
| 10.-termopares | |

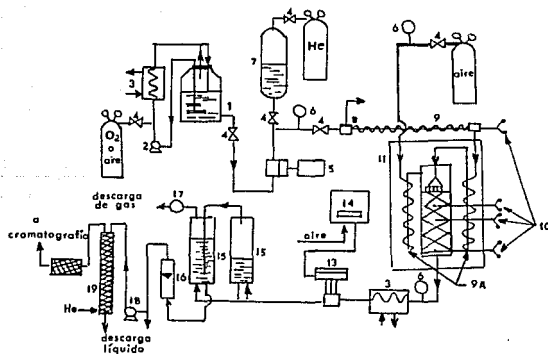


Fig 2.15 Diagrama del equipo empleado para el reactor de cama goteante (Levec, et al., 1976).

d) Análisis

El oxígeno en la corriente de helio de la columna de esparado se determina con un cromatógrafo equipado con una columna empacada de d.o. 0.63 cm y 6 m de largo. El CO₂ se determina con otra columna de 3 m de largo y d.o. 0.63cm, operando ambas a 100°C.

El efluente del reactor se analiza por cromatografía de gases, usando una columna diseñada especialmente para identificar ácidos orgánicos y aldehidos. Esta columna consiste de un tubo de cristal de 3 m de largo (d.o.=0.63 cm) empacada con 5% FFAP (ácido grasos) en cromosorción T (malla de 40 a 60), operando a 130°C con un detector FID a 140°C.

e) Pretratamiento y propiedades del catalizador

El cromo es empleado como promotor del FeO, las partículas son calentadas por 5 horas con 200 mg/L de una solución de ácido acético, el área superficial es de 747 m²/g₃ (adsorción de nitrógeno), una densidad del sólido de 4.14 g/cm³ y densidad de la partícula de 2.05 g/cm³.

Las dos densidades corresponden a una porosidad de 0.51. La estabilidad de la actividad del catalizador se obtiene por un secado durante 10 horas a 277°C con una alimentación de ácido acético (200mg/L) en agua saturada con oxígeno puro (a 1 atm). Durante el pretratamiento, la velocidad de producción del CO₂ es menor que en la estequiométrica equivalente (para la oxidación del CH₃COOH) y que la velocidad de desaparición del oxígeno.

Durante este proceso se observó la oxidación del FeO a Fe₂O₃. La energía de activación del ácido fórmico es de 37 kcal/mol y de 21 kcal/mol (figura 2.17). Los valores de E" y E' son obtenidos por un análisis de regresión lineal en la ec.(2-32).

En la figura 2-17 se muestran los datos obtenidos usando la ec.(2-33), a diferentes concentraciones de ácido acético vs diferentes tamaños de las partículas catalíticas.

Box y Farha (1974) diseñaron una oxidación catalítica, empleando un catalizador de cobre, manganeso y óxidos de lactano sobre aluminato de zinc, obteniéndose altas velocidades y con una difusión retardada por 0.18 cm partículas.

El reactor consiste de una cama empacada, operando a condiciones diferenciales y a una temperatura de 250-280°C. Las concentraciones de oxígeno y ácido acético son de 50-500 mg/L y son predisueltas en agua destilada a presión atmosférica. El líquido es comprimido a 68 atm y después calentado (a la entrada del reactor).

Las condiciones de operación se muestran en la tabla 2.18.

El reactor empleado es de 25 cm de largo, un d.i.= 0.93 cm y construido con acero inoxidable. Los métodos analíticos empleados, el equipo, procedimiento y cinética son los mismos que el experimento anterior.

f) Resultados

La difusividad molecular obtenida es de $2 \times 10^{-2} \text{ cm}^2/\text{s}$, $(D_e)_{\text{O}_2} = 2 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$; la energía de activación es de 17 kcal/mol.

En las siguientes tablas y gráficas se muestran los resultados obtenidos en esta corrida cinética para la degradación del ácido acético.

Tabla 2-17 Propiedades físicas y solubilidad del oxígeno a 67 atm (Levec, et al., 1976)

T, °C	ρ g/cm ³	$\mu \times 10^3$ g/(cm)s	$D' \times 10^4$ cm ² /s	$D'_{HA} \times 10^4$ cm ² /s	$(H'_{O_2} \times 10^3)$ atm	H _{O₂} cm ³ /cm ³
252	0.800	1.178	2.194	1.213	2.595	0.89
268	0.801	1.153	2.154	1.242	2.362	1.05
269	0.780	1.030	2.314	1.334	2.141	1.49
277	0.768	1.045	2.399	1.384	1.951	2.87
286W	0.659W	1.017W	2.472W	1.425W	1.766W	4.95W

* Presión, 72.5 atm

a Lydersen Greenkorn y método de Hougen (1962); Reid y Sherwood (1966)

b método de Stiel y Thodos (1962); Joshi et al. (1962)

c ecuación de Other-Thakar, Reid and Sherwood (1966)

d Himmelblau (1960), basado sobre $P_{O_2} = H'_{O_2} \cdot x_{O_2}$, donde x es la fracción molar del oxígeno en el líquido y P_{O_2} = presión parcial del oxígeno en la fase gaseosa

Tabla 2.18 Condiciones de operación en el reactor (Levec, et al., 1976)

Conversiones 3 a 15% para el ácido acético, 15 a 40% para el oxígeno	
Masa del catalizador, g	1.0 (dp:0.038), 1.0 (dp: 0.054) y 1.2 (Dp:0.18)
Tamaño de la partícula, dp, cm	0.038 μ , 0.054 μ , 0.180 μ
Velocidad del líquido (a 25°C, 1 atm; cm ³ /s)	0.60, 0.80, 0.95, 1.09
Temperatura, °C	250, 260, 270, 280
Presión, atm	60.0
Concentración de la alimentación	
Oxígeno (mol/cm ³)x10 ⁷	2.32, 4.51, 7.00, 10.40
Acido acético (mol/cm ³)x10 ⁷	0.33, 16.66, 33.33, 83.33

* tamaño de la malla 35 a 42

* tamaño de la malla 20 a 32s

** diámetro de la estructura cilíndrica, 0.18 cm, con un corte transversal de 0.18 cm

Tabla 2.19 Propiedades de la partícula catalítica (Levec, et al, 1976)

Composición del soporte, % en peso	
Al ₂ O ₃	51.5
ZnO	48.5
Metales depositados sobre el soporte, % en peso	
Cu	4.00
Mn	2.00
La	1.00
Área superficial (BET) S _g , m ² /g	89.00
densidad del sólido, ρ _s , g/cm ³	4.20
volumen del poro, V _g , cm ³ /g	0.31
Porosidad (de ρ _s y V _g)	0.55
radio del poro	70.00 μ

* después de la calcinación, todos los poros pequeños son convertidos a poros mayores con un radio de 100 Å

Tabla 2.20 Constantes de la velocidad intrínseca
y factores de efectividad (Levec, 1976)

T, °C	$K' \times 10^3$ $\text{cm}^3/\text{mol}^{1.5}(\text{g})(\text{s})$	$K'' \times 10^3$ cm^3/mol	$E_f, \%$
250	1.10	3.69	0.70
260	1.33	5.17	0.70
270	3.22	7.10	0.64
280	5.39	9.76	0.59

* para partículas largas ($d_p=0.10 \text{ cm}$)

Oxidación ácido acético

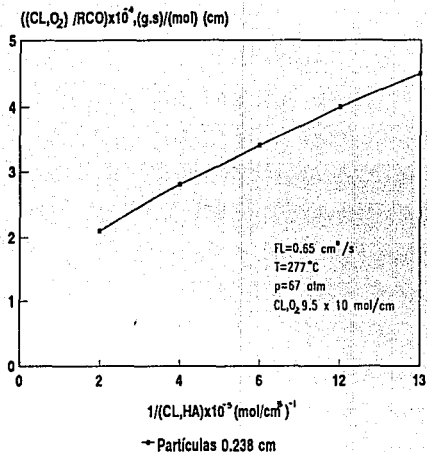


Fig. 2.16 Efecto de la concentración del ácido acético sobre la velocidad (Levec, 1976)

Tamaño de las partículas catalíticas

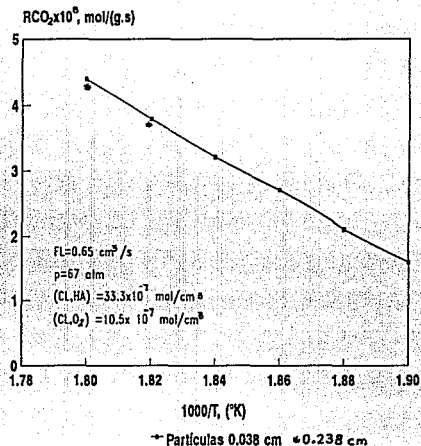
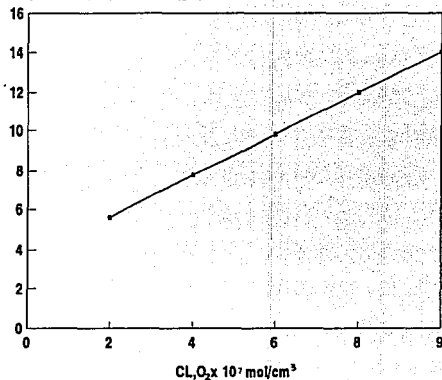


Fig.2.17 Efecto de la temperatura vs. la velocidad global en el reactor diferencial (Levec, 1976)

Acido acético

$(RCO_2/CL,HA) \times 10^3, cm^3/(g.s)$

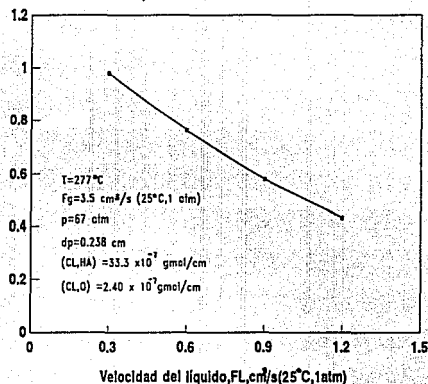


↔ Datos experimentales

Fig.2.18 Efecto de la concentración del oxígeno sobre la velocidad intrínseca (Levec, 1976)

Conversión del ácido acético

conversion ac. ac., XHA



↔ Modelo flujo tapon

Fig.2.19 Efecto de la velocidad de líquido sobre la conversión del ácido acético (Levec, 1976)

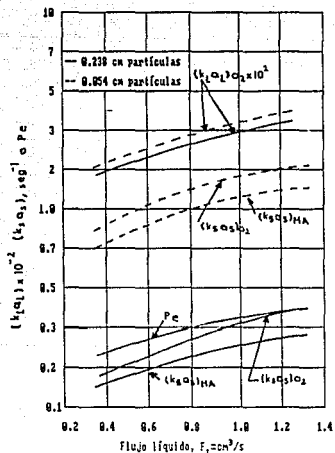


Fig. 2.20 Predicción de los coeficientes de transferencia de masa a $T = 277^\circ\text{C}$ y 67 atm (Levec, 1976)

ESTA TESIS NO DEBE
 SALIR DE LA BIBLIOTECA

2.2.3 Oxidación de compuestos clorados

Los hidrocarburos clorados incluyendo bifenilos policlorados (BPC) e hidrocarburos clorados volátiles, son destruidos por una oxidación que normalmente requiere de altas temperaturas de 468-745°C (900-1400°F) en presencia de un catalizador de óxido de cromo soportado sobre alúmina u otros soportes de tierras alcalinas.

También se emplea óxido de vanadio sobre un soporte y, en este caso los gases calientes pasan sobre el catalizador en presencia de un exceso de oxígeno, promoviendo la oxidación del hidrocarburo. Los productos son agua y CO₂. Esta reacción se realiza a una temperatura de 100-200°C, pero la desventaja que se tiene en el uso de estos catalizadores revestidos es que son volátiles y/o reactivos a 300-500°C.

El catalizador de vanadio reacciona con el HCl o Cl₂ presentes en la solución produciendo VOCl₃. La oxidación como se dijo anteriormente se lleva a cabo a temperaturas elevadas (300-500°C) y, bajo estas condiciones, el catalizador se volatiliza.

Por esta razón, actualmente se emplean nuevos catalizadores para la oxidación catalítica de compuestos clorados, que consisten de una mezcla de una sal metálica alcalina (preferentemente una sal de potasio o una sal de haluro de potasio) con un óxido de vanadio soportados sobre óxidos inorgánicos como alúmina, silicatos, sílica-alúmina, etc.

Con este nuevo catalizador se pretende llevar a cabo la reacción de oxidación sin volatilización, presentando una elevada actividad, selectividad, estabilidad y gran resistencia al envenenamiento por la oxidación completa.

El catalizador se prepara de acuerdo al siguiente procedimiento:

Una sal metálica alcalina con óxido de vanadio precursor preferentemente en un medio acuoso a una razón molar de 7:0.5 a 1:5.

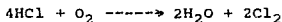
La mezcla se calienta a una temperatura de 85-100°C (este tipo de catalizador podría ser empleado en un reactor tipo gas-sal fundida).

Un segundo proceso de preparación del catalizador consiste en una sal metálica alcalina con un óxido metálico precursor, preferentemente en medio acuoso a un relación molar de 1:0.5 a 1:5 en presencia de un soporte inorgánico; esta mezcla se calienta a una temperatura de 100°C a 160°C y se calcina a una temperatura de 300°C a 600°C.

El proceso de destrucción de hidrocarburos clorados consiste en el contacto entre el compuesto orgánico y el catalizador a una razón molar de 1:0.05 a 1:5 a una temperatura dentro del intervalo de 300-600°C; para cualquier tipo de reactor comercial con un tiempo de oxidación de 0.001-5 segundos

El catalizador preparado es de cloruro de potasio, estabilizado en óxido de vanadio (KCl/V_2O_5), a la temperatura de reacción antes mencionada, con la ventaja de que no existen pérdidas del catalizador debido a la volatilización del mismo y sigue activado después del envenenamiento con H_2S o con azufre contenido en los hidrocarburos.

La adición de agua en la corriente de alimentación es de una cantidad al punto de sobresaturación, a una temperatura y presión determinada, que es capaz de cambiar la concentración en el equilibrio del gas durante la oxidación del HCl , de acuerdo a la siguiente reacción:



El catalizador (KCl/V_2O_5) muestra gran resistencia al envenenamiento de sulfuros, HCl , CO_2 con baja selectividad al fósforo ($COCl_2$) y subproductos de la destrucción térmica de hidrocarburos halogenados. Por la adición del vapor de agua a sobresaturación en la corriente de alimentación, la formación del gas cloruro puede suprimirse.

2.2.3.1 Preparación del catalizador

Método 1

El soporte se prepara en un tubo de 22.9 cm de largo, $di=0.6$ cm y $dext=1.6$ cm que contiene sílica-alúmina con área de aproximadamente $0.4 \text{ m}^2/\text{g}$. Este es calentado a 200°C durante una hora con el fin de deshidratar el soporte y posteriormente se pesa.

Una solución de KCl y NH_4VO_3 a una razón molar de 1:1 es agregada lentamente en el soporte en una cámara de rodillos para asegurar la superficie uniforme del soporte. El tubo es calentado lentamente de 100°C a 150°C por una hora para eliminar el agua. El soporte cubierto con los componentes catalíticos se calienta a 500°C por 12 horas para descomponer el NH_4VO_3 hasta poder obtener el catalizador de KCl/V_2O_5 , posteriormente se enfría y se pesa.

El porcentaje en peso del catalizador se determina por la diferencia entre el peso inicial y el peso final del soporte, este por ciento en peso es de aproximadamente de 0.8% en peso.

Método 2

Se pesa 18.64 gramos (0.25 mol) de cloruro de potasio y 29.245 gramos (0.25 mol) de NH_4VO_3 , se mezclan directamente con 100 mL de agua.

La mezcla es agitada y lentamente deshidratada por calentamiento a una temperatura de 90°C, este calentamiento es continuo hasta obtener una pasta, esta se transfiere a un disco de cerámica y posteriormente es deshidratada y desaminada a 500°C. Finalmente se obtiene una mezcla catalítica que puede estar presente en estado sólido, semi-sólido, semi-fundida o fundida dependiendo de la temperatura que se maneje.

A 500-550°C la mezcla catalítica está fundida o semi-fundida, a temperaturas inferiores de los 500°C el catalizador es sólido o semi-sólido.

2.2.3.2 Condiciones de reacción

El catalizador se introduce a un reactor de lecho fijo con un controlador de temperatura; la reacción se realiza a una temperatura 500°C ($\pm 1^\circ\text{C}$) y una presión de 1 atm (± 1 mmHg). El tiempo de residencia del material es de 0.4 seg (± 0.01 seg); la velocidad de flujo de la corriente de alimentación de aire enriquecida por hidrocarburo clorado es de 500 cm^3/min (± 10 cm^3/min).

Los productos obtenidos son analizados por cromatografía de gases (CG), cromatografía de gases/espectrometría de masas (CG/EM) y espectrometría infrarroja (IR).

2.2.3.3 Selectividad de los productos

El % de Cl a HCl para el CCl_4 se extiende aproximadamente a 100% a una razón alimentada de 0.1 y 0.2; con un 0% para el CCl_4 puro alimentado. Disminuye de manera lineal con el aumento de la razón alimentada.

El % de Cl a HCl para el diclorometano se extiende desde un 70% a una razón alimentada de 0.1, y de un 40-50% para el diclorometano puro alimentado. Decrece en forma no lineal con el aumento de la razón alimentada.

El % para Cl a HCl se mantiene constante entre un 20-25% para el CHCl_3 .

El % de C a CO_2 para el CCl_4 se encuentra entre 95% y 80% cerca del valor medio de la razón alimentada, decreciendo con el aumento de la misma. Por ejemplo, ese es el caso de la razón alimentada para el CCl_4 puro.

El % de C a CO_2 para el diclorometano alimentado es de un 80% a bajas razones alimentadas y aproximadamente a un 50% para el diclorometano puro alimentado.

El % de C a CO_2 para el cloroformo es de aproximadamente del 80% al 70% cerca de la razón alimentada, observándose una conversión elevada a bajas razones de volumen alimentado.

Oxidación de compuestos clorados

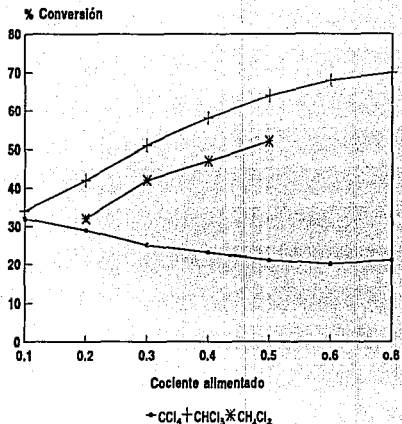


Fig.2.21 Conversión contra corriente alimentada para el CH_2Cl_2 , CHCl_3 , CCl_4 , (Greene, et al. 1991)

Oxidación de compuestos clorados

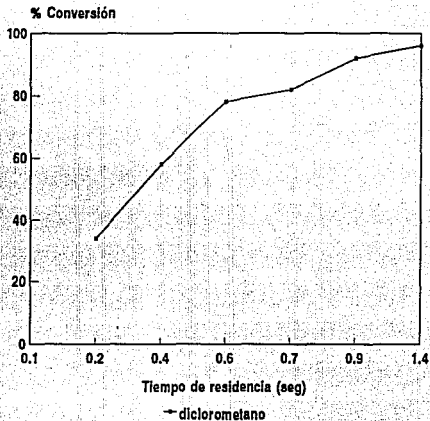


Fig.2.22 Conversión como una función del tiempo de residencia para el dichlorometano (Greene, et al., 1991)

2.3 Autooxidación catalítica

La autooxidación con complejos híbridos de cobalto(II)-ftalocianina es definida como la oxidación de un reductor por oxígeno molecular.

La oxidación de compuestos orgánicos e inorgánicos con oxígeno es frecuentemente acelerada en presencia de cationes metálicos en transición multivalentes, M^{n+} , como: Mn^{2+} , Fe^{2+}/Fe^{3+} , Co^{2+}/Co^{3+} , Ni^{2+} y Cu^{2+} .

Los complejos de metal-ftalocianina son efectivos en la catálisis homogénea para la autooxidación de aldehídos, hidrocarburos aromáticos, ácido ascórbico, hidrazinas, hidroxilaminas, H_2S , mercaptanos, fenoles y SO_2 en disolventes orgánicos y en agua.

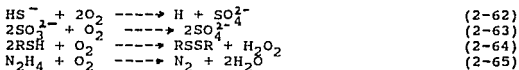
La actividad del catalizador depende de la naturaleza del metal central. Para la autooxidación tienen una tendencia como sigue: $Co^{II} > Fe^{II} > Mn^{II} > Cu^{II} > Ni^{II}$.

La desventaja de esta catálisis homogénea para el control de contaminantes, es la separación del catalizador de los reactantes y de los productos. Esta se evita con un enlace en la superficie catalítica de un sólido inerte que es fácilmente removido de la mezcla de reacción con un reactor de cama fija.

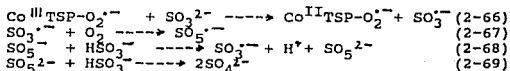
En la figura 2.23 se muestra la síntesis del complejo híbrido catalítico para la autooxidación de compuestos orgánicos tóxicos, en presencia de cobalto (II) como metal central con diferentes soportes.

2.3.1 Mecanismo de la generación de radicales libres

La autooxidación catalítica para H_2S , SO_2 , 2-mercaptanoetanol ($R=CH_2CH_2OH$), cisteína ($R=CH_2CH_2NH_2$) CO_2H e hidrazinas están definidas por las siguientes ecuaciones estequiométricas;



La reacción procede por radicales libres de acuerdo a:



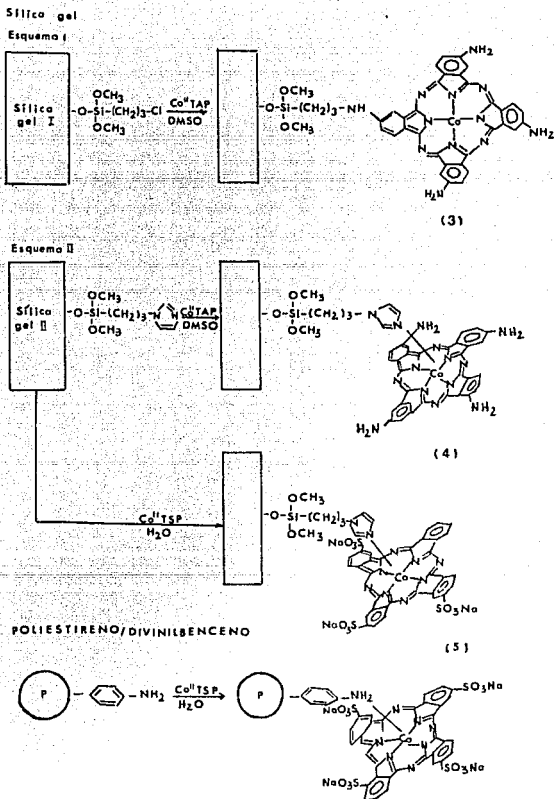


Fig. 2.23 Diagrama de la síntesis del híbrido Co(II)-ftalocianina con soportes de sílica gel 1 y 2, y con copolímeros cruzados de poliestireno/divinilbenceno (Hang, et al., 1989)

2.3.2 Difusividad efectiva del S(IV) en una cama porosa

La difusividad efectiva, D_e , para el SO_3^{2-} en los poros de una cama de polimeros se determina por el volumen vacio de las partículas en equilibrio. La ecuación del balance de masa para el proceso de desorción puede escribirse como sigue:

$$E_p \frac{aCr}{a_t} = D_e \left[\frac{a^2 Cr}{a_r^2} + \frac{2}{r} \frac{aCr}{a_r} \right] \quad (2-70)$$

$$V \frac{dC}{dt} = -D_e A \left[\frac{aCr}{a_r} \right]_{r=a} \quad (2-71)$$

Las condiciones límites para las ecuaciones son:

a $t=0$ $Cr=C_0$ para $0 \leq r \leq a$ y $C=0$; a $t>0$, $\frac{aCr}{a_t} = 0$

para $r=0$ y $C=Cr$ para $r=a$ donde $C=[SO_3^{2-}]$ en solución y $Cr=[SO_3^{2-}]$ en el espacio del poro a tiempo t , $C_0=[SO_3^{2-}]$ es la concentración inicial en el espacio del poro a $t=0$, V es el volumen de la solución en el fluido global, A es el área superficial externa de las partículas y E_p es la porosidad de las partículas.

Si $C_0=0.2M$, la solución en las ecuaciones (2-70) y (2-71), para un sistema de n partículas es:

$$\frac{M_t}{M_\infty} = \frac{1 - \sum_{n=1}^{\infty} \frac{6\psi(\psi+1) \exp(-[D_a t/a^2] \psi^2)}{9+9\psi + \lambda_n^2 \psi^2}}{n} \quad (2-72)$$

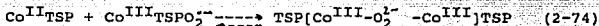
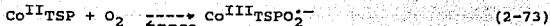
donde M_t es la cantidad de SO_3^{2-} en la solución del fluido global a tiempo t ; M_∞ es la cantidad de SO_3^{2-} en la solución del fluido global en equilibrio; $\psi = E_p V/v$, v es el volumen total de las partículas; $D_a = D_e V(C_0 - C_\infty)/C_\infty$ y λ_n son las raíces diferente de cero para $\tan \lambda_n = 3\lambda_n / (3 + \psi \lambda_n^2)$.

El resultado para la desorción experimental se grafica en términos de M_t/M_∞ vs $t^{1/2}/a$ para una cama de poliestireno con partículas de diámetro de 0.07 a 0.083 cm.

Tomando $[a]=0.032$ cm, la difusividad, D_a , es de 5.5×10^{-6} $cm^2 s^{-1}$ y $D_e = 2.5 \times 10^{-6}$ $cm^2 s^{-1}$. Para diámetros de 0.07 a 0.083 cm, $D_e = 2.5 \times 10^{-6}$ $cm^2 s^{-1}$.

Con estos valores se concluye que De es independiente del tamaño de las partículas.

El catalizador de $\text{Co}^{\text{II}}\text{TSP}$ en un soporte sólido es más activo que el análogo soluble en agua, porque inhibe la formación de un dímero catalíticamente inactivo, $\mu\text{-peroxo-Co(II)}$:



Las reacciones dentro y sobre el sólido normalmente ocurren lentamente, por el acceso del reactante a los sitios activos que son influenciados por los efectos de transferencia de masa, así como por la difusión en los poros (figura 2.24).

2.3.3 Mecanismo de adsorción

Usando la autooxidación del S(IV) como un ejemplo específico para la catálisis de un sistema poroso híbrido se presentan los siguientes procesos:

- 1) Difusión de los reactantes del fluido global a la superficie del sólido,
- 2) difusión de los reactantes a los centros activos del catalizador, localizados sobre la superficie o en los poros del sólido,
- 3) reacción química en los centros activos catalíticos,
- 4) difusión de los productos fuera de los poros a la superficie del catalizador y,
- 5) difusión de los productos de la superficie al fluido global.

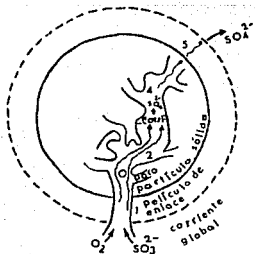


Figura 2.24 Ilustración esquemática de las diferentes resistencias a la difusión en la reacción química en un catalizador de cama porosa

Boyce (1983) y Hoffmann y Hong (1989) postularon un mecanismo para la oxidación de S(IV) en un centro activo catalítico como lo muestra la figura 2.25.

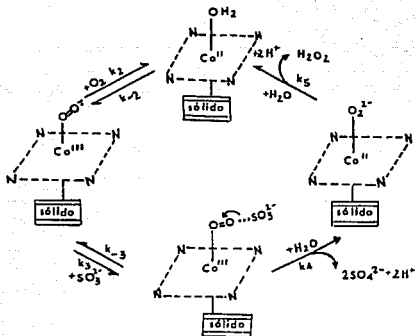


Figura 2.25 Mecanismo de reacción propuesta para la autooxidación homogénea del sulfito (Hong, et al., 1989)

2.3.4 Cinética de reacción

La expresión de velocidad para este mecanismo supone que la etapa k_4 es la que determina la velocidad de reacción y está definida como:

$$v = \frac{d[S(IV)]}{dt} = \frac{k'[*-\text{Co}^{\text{II}}\text{TSP}]_{\text{total}}[O_2][SO_3^{2-}]}{K_A + K_B[O_2] + K_C[SO_3^{2-}] + [O_2][SO_3^{2-}]} \quad (2-74)$$

donde $[*-\text{Co}^{\text{II}}\text{TSP}]_{\text{total}}$ representa la concentración en la superficie del catalizador, $k' = k_4 k_5 / (k_4 + k_5)$, $K_A = k_5 (k_{-2} k_{-3} + k_2 k_4) / k_2 k_3 (k_4 + k_5)$, $K_B = k_5 (k_3 + k_4) / k_3 (k_4 + k_5)$ y $K_C = k_4 k_5 / k_2 (k_4 + k_5)$.

Si se considera que la autooxidación del S(IV) en los poros es isotérmica, la ecuación de difusión convectiva en las coordenadas esféricas para la desaparición de O₂ es:

$$D_{e,O_2} \frac{a^2 [O_2]}{ar^2} + \frac{2}{r} \frac{a [O_2]}{ar} + R_{O_2} = \frac{E_p a (O_2)}{at} \quad (2-75)$$

donde las condiciones limites son:

$$[O_2] = [O_2]_{\text{flujo global a } r=a} \text{ y } \left. \frac{[O_2]}{t} \right|_{t=0}$$

Las condiciones iniciales son; $[O_2] = [O_2]_0$, flujo global a $t=0$.
 $[O_2]$ denota las concentraciones de O_2 en los poros
 R_{O_2} = velocidad de desaparición del O_2
 E_p = porosidad
 a = radio del sólido

La primera condición límite implica que la resistencia externa de difusión es eliminada por agitación y la segunda condición límite proviene de la geometría de la partícula.

La condición inicial corresponde a un sistema saturado con oxígeno en equilibrio. La ecuación de continuidad para SO_3^{2-} puede ser escrita como:

$$D_{e,SO_3^{2-}} \left[\frac{a^2 [SO_3^{2-}]}{ar^2} + \frac{2}{r} \frac{a [SO_3^{2-}]}{ar} \right] + R_{SO_3^{2-}} = E_p \frac{a [SO_3^{2-}]}{at} \quad (2-76)$$

Las condiciones limites son:

$$[SO_3^{2-}] = [SO_3^{2-}]_{\text{flujo global a } r=a} \text{ y } [SO_3^{2-}]/dt = 0 \text{ a } r=0$$

con condiciones iniciales de:

- 1) $[SO_3^{2-}] = 0$ a $t=0$ para $r < a$
- 2) $[SO_3^{2-}] = [SO_3^{2-}]_0$, flujo global a $t=0$ para $r=a$

Estas condiciones iniciales corresponden al inicio de la reacción entre S(IV) y O_2 .

La solución de estas ecuaciones diferenciales pueden encontrarse suponiendo el estado estacionario. Sin embargo, bajo la condición de pseudo-primer orden de $[O_2]$ o $[SO_3^{2-}]$; la velocidad de desaparición de S(IV) puede expresarse como:

$$R_{SO_3^{2-}} = \frac{-K_E [SO_3^{2-}]}{K_F + K_G [SO_3^{2-}]} \quad (2-77)$$

donde $K_E = k' [* - Co_{II} TSP]_{\text{total}} [O_2]$, $K_F = K_A + K_B [O_2]$ y $K_G = K_C + [O_2]$.

K_E , K_G , K_F son esencialmente constantes en presencia de una molécula neutral pequeña. Como el O_2 y el SO_3^{2-} se difunden rápidamente en los poros, la ecuación (2-76) puede expresarse como:

$$D_e \left[\frac{a^2 Cr}{ar^2} + \frac{2}{r} \frac{a Cr}{ar} \right] = \frac{K_E Cr}{K_F + K_G Cr} \quad (2-78)$$

donde $C_r = [\text{SO}_3^{2-}]_{\text{poro}}$ y $C = [\text{SO}_3^{2-}]_{\text{fluido global}}$, las condiciones iniciales son las mismas.

El factor de efectividad, n , se define como la razón de la velocidad de reacción con la resistencia de la difusividad en los poros a la velocidad de reacción con la resistencia de difusividad externa (todos los sitios activos del catalizador están restringidos a la superficie externa de la partícula) que, en términos matemáticos se expresa:

$$n = \frac{\int R(C_r) dV_p}{V_p R(C)} \quad (2-79)$$

donde V_p es el volumen de las partículas. En general el factor de efectividad puede derivarse con la primera solución de la ecuación de continuidad [ec. (2-78)], obteniendo un perfil de concentración del reactante en la partícula. Este perfil es usado en la expresión de velocidad real para la ec. (2-79) y evaluar n .

El valor de n indica la extensión de la limitación de la difusión en la velocidad total.

Para la reacción de primer orden ($R=kC$) y con una longitud de $2L$, n es:

$$n = \frac{\tanh \psi}{\psi} \quad (2-80)$$

$$\psi = L(k/De)^{1/2}$$

La forma simple de n pueda ser extendida a una geometría arbitraria con el módulo de Thiele,

$$\psi = \frac{V_p (k/De)^{1/2}}{S_x} \quad (2-81)$$

donde S_x es el área superficial externa de la cama catalítica.

Modificando ψ para la expresión de velocidad general con una geometría arbitraria, se tiene la siguiente expresión:

$$\psi = \frac{V_p R(C) \left[\int R(C_r') dC_r \right]^{-1/2}}{S_x (2De)^{1/2}} \quad (2-82)$$

Substituyendo la ecuación de velocidad en la ec. (2-77) y aplicando el módulo de Thiele, la ecuación queda de la siguiente forma:

$$\psi = \frac{aK_E^{1/2} C}{3(2De)^{1/2} (K_G + K_G C)} \left\{ \frac{C - K_F}{K_G} \ln \left[\frac{K_G C + 1}{K_F} \right] \right\}^{-1/2} \quad (2-83)$$

La velocidad de reacción real es:

$$R_{\text{real}} = nR(C) = \tanh \frac{\phi * K_E C}{\phi * K_F + K_G C} \quad (2-84)$$

En la tabla 2.21 se comparan los catalizadores híbridos porosos (5 y 6) y los híbridos no porosos (7) para la oxidación de S(IV) a pH=7.

Para el soporte de sílica gel (5), el valor estimado de n es 0.8, en el caso de un soporte polimérico con macroporos n=1. Estos resultados dependen de la porosidad relativa de los soportes.

El sulfuro es catalíticamente oxidado a una mezcla de sulfuros elementales (S_8), $S_2O_3^{2-}$ y SO_4^{2-} en una proporción aproximada de 3:1:5 respectivamente. El S_8 podría precipitar en los poros del catalizador obstruyendo así el acceso a los sitios catalíticos internos.

La oxidación homogénea de RSH procede primeramente por la formación de los dímeros catalíticamente activos en los cuales RS^- sirve como un ligando entre dos monómeros $Co^{II}TSP$.

Las contracciones físicas de la superficie-ligada a $Co^{II}TSP$ impide la formación de un dímero y consecuentemente una baja reactividad y una energía de activación alta.

La oxidación de la hidrazina presenta una limitación de la difusión en los poros.

2.3.5 Preparación del catalizador

El catalizador de cobalto(II) 4,4',4'',4'''-tetrasulfotolalocianina ($Co^{II}TSP$) es sintetizado del 4-sulfotolalato de sodio de acuerdo al método de Weber y Busch (1965).

El cobalto(II) 4,4',4'',4'''-tetraaminofalocianina de potasio se prepara de la siguiente manera; sodio-4-aminofalato (19mmol, ICN farmacéuticos), cloruro de amino (12mmol), molibdato de amonio (6.6 mmol), urea (0.13mol) y sulfato de cobalto (II) heptahidratado (6.6 mmol); la mezcla homogeneizada se calienta a 170°C con reflujo de nitrobenzono (20 mL) por 6 horas. El producto crudo es lavado con metanol a ebullición en 0.5 NHCl (400 mL), después es filtrado y el sólido se disuelve en 250 mL de dimetilsulfóxido (DMSO) y se calienta a 70°C.

El producto precipitado en adición de H_2O (500mL) es colectado en una centrífuga, siguiendo el tratamiento con etanol puro con un reflujo de 5 horas.

2.3.6 Preparación de los soportes catalíticos

Preparación del soporte de sílica gel

Para la preparación del soporte 1, se requiere de una suspensión de sílica gel (22g; Fisher, área específica de $330 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$) con (3-cloropropil)-trimetoxisilano (7.5 g, Aldrich, redestilado) en 150 mL de xileno y se calienta bajo reflujo por 8 horas. La adición de imidazol (3.9 g) al soporte 1 resulta la formación del soporte 2; después se filtra la sílica y se lava con acetona y se seca a vacío. El soporte 2 tiene 1.7×10^{-3} mol de Ng^{-1} como resultado de la síntesis.

Unión de $\text{Co}^{\text{II}}\text{TAP}$ y $\text{Co}^{\text{II}}\text{TSP}$ en la sílica gel

Los métodos empleados para anclar el complejo $\text{Co}(\text{II})$ -ftalocianina en la sílica gel son:

Método 1

El soporte se enlaza con el grupo periférico amino del complejo $\text{Co}^{\text{II}}\text{TAP}$. La mezcla de sílica gel 1 (10g) y $\text{Co}^{\text{II}}\text{TAP}$ (6.7 g) en DMSO (30 mL) se calienta a 80°C durante 4 horas bajo constante agitación.

Catalizador 3

El complejo híbrido $\text{Co}^{\text{II}}\text{TAP}$ es separado por filtración y lavado sucesivamente con DMSO caliente y con una solución de NaOH 0.1 N para remover el exceso de $\text{Co}^{\text{II}}\text{TAP}$ y HCl . El sólido se seca a una temperatura de 100°C .

Método 2

Una sal acuosa de $\text{Co}^{\text{II}}\text{TSP}$ (7.8×10^{-5} M) es agregada a una columna empacada con sílica gel 2 (un proceso similar se sigue para $\text{Co}^{\text{II}}\text{TSP}$ con DMSO como solvente). Los productos 4 y 5 (tabla 2.21) son lavados a diferentes tiempos con DMSO y H_2O respectivamente y, posteriormente con acetona; finalmente estos productos se filtran.

Unión de Co^{II} TSP en poliestireno/divinilbenceno

La preparación del soporte 6 (tabla 2.21) envuelve la adición de una resina de Amberlita IRA-93 (10 g, Rohm y Haas; área específica, $35 \cdot 10^{-5} \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$) a 500 mL de una solución acuosa de Co^{II} TSP ($2.5 \cdot 10^{-5} \text{ M}$). La mezcla es agitada por 1 hora a temperatura promedio (137°C), esta agitación se realiza en un "rotavapor" (evaporador rotatorio) a fin de impedir el daño en la estructura de la partícula. El producto es filtrado y lavado a diferentes tiempos con agua desionizada, la concentración es de $4.8 \cdot 10^{-5} \text{ mol de Co/g del soporte sólido}$.

Unión de Co^{II} TSP en TiO_2

El $(\text{Co}^{\text{II}}(\text{SO}_2\text{Cl})_4\text{P})$ se obtiene por tratamiento de Co^{II} TSP con PCl_5 y TiO_2 , con la adición de (3-aminopropil) trietoxisilano en xileno por 12 horas. La sulfonamida enlazada con $\text{Co}^{\text{II}}(\text{SO}_2\text{Cl})_4\text{P}$ y con los grupos silano sobre la superficie del TiO_2 resultando $\text{TiO}_2\text{-Co}^{\text{II}}(\text{SO}_2\text{Cl})_4\text{P}$ es hidrolizado con $2.5 \text{ M H}_2\text{SO}_4$.

2.3.6 Método experimental

Los amortiguadores son preparados con fosfato de sodio, borato de sodio e hidróxido de sodio y la fuerza iónica se mantiene con perclorato de sodio.

El agua para preparar el amortiguador y las soluciones es tratada con un sistema de purificación Milli-Q y tiene una resistividad de 18 MRcm.

Las soluciones de los reactantes y las soluciones "buffers" son preparadas con agua desionizada obtenida por una purga con N_2 .

Los reactantes son conducidos a un reactor intermitente de teflón a una temperatura constante de $25 \pm 0.1^\circ\text{C}$ y con un sistema de circulación de agua. La reacción inicia con la adición de la solución del sustrato conocido a la mezcla buffer/catalizador.

Los niveles de oxígeno disuelto son establecidos por la dispersión de una mezcla de gases N_2 y O_2 dentro de la suspensión amortiguada antes de la adición del sustrato.

El EDTA se añade como un reactivo aislante para reducir los efectos de los contaminantes en el metal. El cianuro de sodio es utilizado como un inhibidor de la complejación.

2.3.7 Resultados

En las siguientes tablas y figuras se muestran los resultados experimentales obtenidos en la reacción de autooxidación.

Tabla 2.21 Resumen de los resultados cinéticos para la autooxidación de sustratos seleccionados en presencia de un complejo Co(II)-ftalocianina homogéneo-heterogéneo^a (Hong, et al, 1989)

Sustrato	pH	v_0 , $\mu\text{M Min}^{-1}$ solubilidad Co^{II} TSP	3	4	5	6	7
HSO_3^-	4.5	-	-	-	-	-	28.3 ^b
$\text{HSO}_3^-/\text{SO}_3^{2-}$	6.7	16.6	28.3	91.6	3.88	4.58	-
$\text{HSO}_3^-/\text{SO}_3^{2-}$	7.8	-	-	-	-	-	42.2 ^b
SO_3^{2-}	9.2	19.5	2.58	4.85	8.11	8.89	-
SO_3^{2-}	12.3	-	-	-	-	-	4.68 ^b
HS^-	9.2	14.4	8.41	1.26	8.18	8.79	-
HOCH_2SH	9.2	18.8	1.88	1.62	8.18	8.44	-
cisteína	9.2	3.8	8.18	8.73	1.86	8.11	-
N_2H_4	12.9	58.7	8.76	3.88	1.48	2.83	-

a [sustrato]=1.8 mM, $[\text{Co}^{II}]$ =0.17 μM , $[\text{O}_2]$ =0.25 mM, T=25±0.1°C, μ =0.4 M

b [sustrato]=3.8 mM, $[\text{Co}^{II}]$ =0.6 μM , $[\text{O}_2]$ =1.2 mM, T=25±0.1°C, μ =0.4 M

Tabla 2.22 Comparación de la actividad del híbrido catalítico (3) con Co^{II} TSP homogéneo después de ciclos sucesivos (Hong, et al., 1989)

Corrida no.	v_0 , M min^{-1}		corrida no.	v_0 , $\mu\text{M min}^{-1}$	
	3	Co^{II} TSP		3	Co^{II} TSP
1	16.2	4.48	4	15.9	3.81
2	16.8	4.46	5	14.3	3.36
3	16.8	4.11	6	13.3	-

a la velocidad de reacción de cada corrida fue obtenida por medición inicial de la velocidad de agotamiento del O_2 seguida por una purga con una mezcla de gases de O_2/N_2 hasta el completo agotamiento de S(IV). El contenido de O_2 es inicialmente evaluado, después de esta adición del sustrato empieza la corrida subsecuente

b $[\text{S(IV)}]$ =1.8 mM, $[\text{Co}^{II}]$ =0.17 μM , $[\text{O}_2]$ =0.25 mM, pH=9.2, μ =0.4 M, T=25±0.1°C

c $[\text{S(IV)}]$ =0.1 mM, $[\text{Co}^{II}]$ =1 μM , $[\text{O}_2]$ =1 mM pH=6.7, μ =0.4 M, T=25±0.1°C

Tabla 2.23 Cambios drásticos de números del S(IU) en la autooxidación catalítica (Hong, et al., 1989)

pH	Co ^{II} TSP	3	4	5	6	7
4.5	-	-	-	-	-	22
6.7	195	238	1078	45	53	-
7.0	128	-	-	-	-	53
9.2	-	-	28	1.3	10.5	-
12.3	2750	-	-	-	-	18

a El número de cambios drásticos es definido como el número de moléculas del sustrato procedentes de un centro catalítico por minuto

b Estas corridas se hicieron en ausencia de luz. Se podrá notar que el catalizador 7 tiene una actividad fotocatalítica significativa a una $\lambda=398$ nm

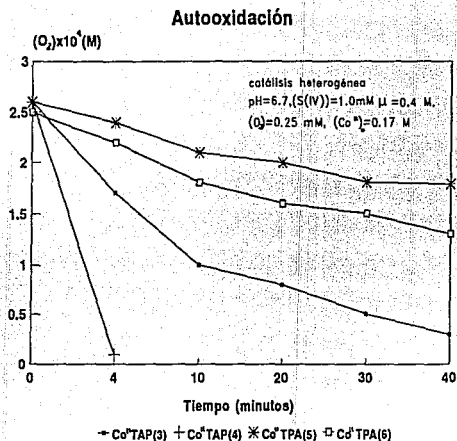


Fig.2.26a Comparación de la actividad catalítica del híbrido Co(II)-ftalocianina para la autooxidación de (FIV) (Hong, et al., 1989)

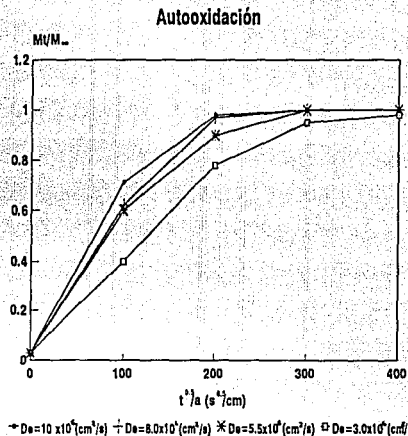


Fig.2.26b Cinética de la desorción del SD_3^{2+} en el lecho de una polímero de acuerdo a la ecuación-2.72 para $v=23 mL$, $v=0.48$, $a=0.032 cm$, $S(IV)=0.2 M$ y $pH=9.6$ (Hong, et al. 1989)

2.4 Fotocatálisis

Este método de degradación envuelve tres etapas en general; determinación de la estequiometría de reacción, descripción de la cinética observada y, finalmente, el posible mecanismo de reacción.

El empleo de la ecuación de Langmuir-Hinselwood (L-H), describe una buena simulación en la cinética de degradación observada. El mecanismo de reacción basado en la estequiometría y la cinética es considerado plausible de acuerdo a las propiedades físicas y eléctricas del sistema iluminado semiconductor-agua.

La velocidad de transformación de varios compuestos orgánicos son similares; se puede predecir que la reacción involucra especies altamente energéticas (por ejemplo electrones fotoexcitados u hoyos).

Los radicales hidroxil sobre la superficie catalítica actúan como intermediarios activos entre el semiconductor excitado y el compuesto orgánico oxidable, la velocidad de reacción podría ser explicada por una etapa limitante en la velocidad, que consiste en la formación del hidroxil o por la relativa velocidad uniforme con la cual los radicales hidroxil atacan a los compuestos orgánicos.

2.4.1 Oxidantes empleados

En los últimos estudios realizados se ha observado que la tendencia al aumento de velocidad es de la siguiente manera: $O_2 < H_2O_2 < (H_2O_2 + O_2)$ y depende de las condiciones de reacción es, decir:

- 1) El peróxido de hidrógeno es mejor aceptor de electrones que el oxígeno molecular. Por lo tanto, aumenta la velocidad de fotocatalización debido a que remueve de la superficie los electrones atrapados y, por esa razón la velocidad de recombinación del hoyo-electrón disminuye y aumenta la eficiencia del hoyo para la reacción ($OH^- + h^+ \rightarrow OH\cdot$).

La reacción anterior es la deseada, porque el radical hidroxil es requerido para la iniciación de la degradación fotocatalítica.

- 2) El peróxido de hidrógeno se puede partir fotocatalíticamente para producir directamente radicales $\cdot OH$ (catálisis homogénea usando $UV/(H_2O_2 + O_2)$), porque la fuente de iluminación de la lámpara, incluyendo luz solar simultáneamente, tiene una longitud de onda corta de $\lambda = 300$ nm. Esta contribución podría depender fuertemente de la lámpara y del material de las paredes del reactor.

3) La solución carece de oxígeno, porque la transferencia de masa del oxígeno es lenta y la adición del peróxido aumenta.

2.4.2 Mecanismo de reacción

El modelo cinético derivado está basado sobre el ataque del radical hidroxil a los reactantes orgánicos, el cual consiste de cuatro etapas:

- i) La reacción ocurre cuando ambas especies son adsorbidas.
- ii) Un radical no enlazado reacciona con una molécula orgánica adsorbida.
- iii) Un radical adsorbido reacciona con una molécula orgánica libre, llegando a la superficie catalítica.
- iv) La reacción ocurre entre dos especies libres en la fase fluida.

La superficie del TiO_2 es fácilmente hidroxilatado cuando el semiconductor está húmedo. El H_2O disociada y molecular son enlazadas en la superficie del catalizador; cuando el H_2O disociada está sobre el TiO_2 , se forman dos grupos hidroxil distintivos.

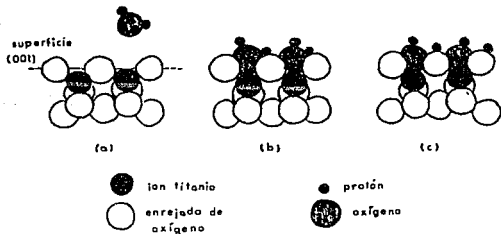


Fig. 2.27 Grupos hidroxil sobre la superficie del TiO_2 : (a) hidroxil libre en la superficie, (b) adsorción física del agua, (c) disociación del agua dando dos grupos distintos de OH^- (Turchi, et al., 1990)

La superficie del TiO_2 enlazada con OH^- y H_2O puede representarse por la densidad superficial, que es de aproximadamente de $7-10 \text{ OH}^-/\text{nm}^2$ a una temperatura promedio.

La secuencia de las etapas del mecanismo se resumen como muestra la tabla 2.24.

Tabla 2.24 Esquema de la reacción fotocatalítica (Turchi, 1990)

Excitación	$TiO_2 \xrightarrow{h\nu} e^- + h^+$	(T1)
	$O_2^{2-} + Ti^{IV} + H_2O \rightleftharpoons O_2 \cdot H^- + Ti^{IV}\text{-OH}^-$	(T2-a)
	$Ti^{IV} + H_2O \rightleftharpoons Ti^{IV}\text{-H}_2O$	(T2-b)
	$\text{sitio} + R_1 \rightleftharpoons R_{1,ads}$	(T3)
	$OH + Ti^{IV} \rightleftharpoons Ti^{IV}\text{-OH}$	(T4)
Recombinación	$e^- + h^+ \rightarrow \text{calor}$	(T5)
Atrapamiento	$Ti^{IV}\text{-OH} + h^+ \rightleftharpoons Ti^{IV}\{OH$	(T6-a)
	$Ti^{IV}\text{-H}_2O + h^+ \rightleftharpoons Ti^{IV}\{OH + H^+$	(T6-b)
	$R_{1,ads} + h^+ \rightleftharpoons R_1^{\cdot}$	(T7)
	$Ti^{III} + e^- \rightleftharpoons Ti^{III}$	(T8-a)
	$Ti^{III} + O_2 \rightleftharpoons Ti^{IV}\text{-O}_2^{\cdot -}$	(T8-b)
Ataque del hidroxil		
Caso I	$Ti^{IV}\{OH + R_{1,ads} \rightarrow Ti^{IV} + R_{2,ads}$	(T9)
Caso II	$OH \cdot + R_{1,ads} \rightarrow R_{2,ads}$	(T10)
Caso III	$Ti^{IV}\{OH + R_1 \rightarrow Ti^{IV} + R_{2,ads}$	(T11)
Caso IV	$OH \cdot + R_1 \rightarrow R_2$	(T12)
Reacción de otros radicales		(T13)
	$e^- + Ti^{IV}\text{-O}_2^{\cdot -} + 2(H^+) \rightarrow Ti^{IV}(H_2O_2)$	(T14)
	$(H_2O_2) + (OH\cdot) \rightarrow (HO^{\cdot -}) + (H_2O)$	(T15)

Nota: Las especies en paréntesis pueden estar adsorbidas o en solución a envuelve un enrejado de oxígeno (ver Fig. 2.27)

Las reacciones T9 a T12 representan los cuatro mecanismos citados anteriormente.

Durante la iluminación UV son formados los pares hoyo-electrón en el semiconductor (reacción T1); estas especies pueden combinarse en los puntos internos del catalizador o emigrar a la superficie donde ellos pueden reaccionar con los adsorbatos. Después, los grupos OH^- y H_2O son los adsorbentes más abundantes y probablemente los hoyos o huecos reaccionan con estas especies.

Para que las reacciones T6-a y T6-b ocurran, el potencial de oxidación debe estar arriba (más negativo) que el del semiconductor, Ev. Los potenciales de los semiconductores son funciones del pH, con la banda de valencia para el "anatase" ubicada en aproximadamente en +2.6V [vs electrodo normal de hidrógeno (NHE)] a pHs neutros y variando -0.059 V/pH.

Los potenciales de oxidación para las reacciones de la ec. (T6) permanecen cerca de Ev (termodinámicamente favorable). La reacción (T6-a) es favorecida a pH alto y (T6-b) a pH bajo.

Bajo las condiciones de acidez y basicidad, la oxidación en la superficie del TiO_2 enlaza OH^- y H_2O para formar $\text{OH}\cdot$ que es termodinámicamente posible. Se espera que los potenciales de oxidación para compuestos orgánicos estén cercanos al Ev "anatase".

Por otro lado estos compuestos son menos favorables termodinámicamente para interactuar con los hoyos en la superficie fotocatalítica.

La presencia de agua o grupos oxidrilos aparecen esencialmente en la destrucción oxidativa completa de compuestos orgánicos.

Cunningham y Srijaranal (1990) han demostrado el efecto cinético de un isótopo $\text{H}_2\text{O}/\text{D}_2\text{O}$ en la oxidación fotocatalítica del isopropanol en TiO_2 y ZnO (los resultados son mostrados en la tabla 2.25). La sustitución del deuterio por el hidrógeno sobre el reactante orgánico no tiene efecto en la velocidad inicial si no que, aparentemente, la reacción directa entre los compuestos orgánicos y la fotocatalisis en la banda de valencia del hoyo no es significativa.

En contraste el reemplazamiento del agua por D_2O conduce a una disminución en la velocidad, la cual implica que la etapa limitante de la velocidad es la formación de especies de oxígeno activadas ($\text{OH}\cdot$ o $\text{DO}\cdot$) en la reacción del solvente. La disminución de la velocidad por el solvente D_2O , induce a un aumento en la energía requerida para la formación de los radicales debido a que el enlace O-D tiene un nivel de energía menor que el enlace O-H.

Las especies foto-generadas subsecuentemente atacan y degradan al reactante orgánico. Los intermediarios detectados en la degradación fotocatalítica de compuestos aromáticos son estructuras hidroxilatadas.

Lastly (1990) en sus estudios ha verificado la existencia de OH• en soluciones acuosas con la iluminación del TiO₂, con una trampa compleja de radical-espín (no es posible distinguir si la reacción ocurre sobre la superficie del semiconductor o en la solución).

La ruta de Likely (1979) para la formación de •H₂O incluyendo la protonación del peróxido y la reacción de OH• con el peróxido de hidrógeno (reacción (T15)) fotogenerado.

2.4.3 Generación de radicales libres

En resumen, la evidencia experimental que soporta el concepto de OH• como una especie primeramente oxidada incluye:

- * Detección de radicales OH• por espectroscopia, es decir por resonancia de spin electrónico (ESR) como la especie más abundante.
- * Necesidad de la hidroxilación en la superficie fotocatalítica para la degradación orgánica.
- * Efecto cinético del isótopo demostrando la importancia que tiene en la formación del OH•.
- * Formación de intermediarios altamente hidroxilatados y sumamente reactivos.

El OH• es claramente producido en la superficie fotocatalítica en el momento de la reacción.

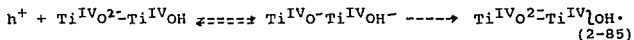
La etapa de iniciación en la fotocatalisis, es la excitación del semiconductor por la radiación altamente energética ($\lambda < 380$ nm por "anatase") produciendo pares hoyo-electrón (reacción (T1)).

El bajo rendimiento cuántico de la reacción fotocatalítica es debido a la velocidad de recombinación alta (reacción (T5)). Esta recombinación se puede evitar si estas especies móviles son separadas y posteriormente "atrapadas", por superficies adsorbentes u otros sitios. En partículas semi-conductoras suficientemente grandes, esta separación es ayudada por la formación de un gradiente potencial o una región espacial cargada cerca de la interfase sólido-líquido.

En las trampas de hoyos son comunmente adsorbidos iones hidróxidos o moléculas de agua (reacción (T2)), las cuales proceden con la formación de radicales hidroxil (reacción (T6)).

Grätzel, et al., (1985) recientemente propusieron que la "trampa de hoyos" es fundamentalmente una sub-superficie de oxígeno generada directamente por hidróxido adsorbido.

A altas temperaturas estos hoyos móviles en la superficie forman los •OH de acuerdo a la siguiente expresión:



La formación de la superficie de OH· requiere de la abstracción de un electrón del adsorbato, inmediatamente después de que el radical hidroxil queda inmóvil, asociado con el sitio Ti^{IV} por su aproximación; esta asociación es mostrada en la tabla 2.24 por $Ti^{IV}OH\cdot$. En este punto el radical es adsorbido, presentando tres posibilidades:

- i) El radical hidroxil puede interactuar con el sólido por la reacción (T6-) o equivalentemente por la reacción de la ec. (2-85).
- ii) El radical puede ser atacado por una molécula adyacente adsorbida o en la solución (reacción (T9) o (T11)).
- iii) el radical puede difundirse lejos de la superficie formada y después reaccionar con la molécula adsorbida o en solución (por ejemplo reacción (T10) o T(12)).

2.4.4 Velocidad de reacción y difusión

Las velocidades de reacción o difusión se pueden determinar si (iii) es plausible, definiendo δ como el módulo de reacción-difusión para OH·, donde :

$$\delta = \frac{\text{vel. de reacción}}{\text{vel. de difusión}} = \frac{k_6-}{D/L^2} \quad (2-86)$$

Rothenberge (1985) determinó la velocidad de desaparición de los electrones atrapados, siguiendo completamente una cinética de primer orden, con una constante de velocidad de $5.5 \times 10^5 \text{ s}^{-1}$. Los resultados de la desaparición de los electrones atrapados por la recombinación con los hoyos son mostrados en las ecuaciones ((T6-), (T8-), (T5)).

Posteriormente los hoyos atrapados se recombinan lentamente con los electrones libres o atrapados (reacción (T8)) y se estima $k_6 = 5.5 \times 10^3 \text{ s}^{-1}$.

El coeficiente de difusión del líquido, D, generalmente es de $10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$. El valor de $\delta \sim 10^{-4}$ implica que la velocidad promedio de la reacción entre la fotogeneración de OH· y la superficial en el semiconductor (reacción (T6-a y b)) es más lenta que la velocidad de difusión.

La reacción de interés que ahora es entre el OH· y todos los reactantes [S] (por ejemplo, orgánicos, otros radicales, H_2O_2) está expresada como:

$$\delta = \frac{k_{OH}[S]}{D/L^2} \quad (2-87)$$

Las constantes para la expresión de velocidad de segundo orden para el $\cdot\text{OH}$ son generalmente de $10^9 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$. Si $\delta=1$ la velocidad de reacción es igual a la velocidad de difusión, se logra resolver para L y obtener un estimado en la velocidad promedio de la difusión molecular antes que el de reacción.

Si la concentración de los reactantes $[S]$ aumenta, la distancia disminuye. Usando para $[S]=10^{-3} \text{ M}$, $L_{10^{-6}} \text{ m}$ (100 \AA) y para $[S]=10^{-6} \text{ M}$, $L_{10^{-6}} \text{ m}$.

En base a estos resultados, se espera que el $\text{OH}\cdot$ se difunda más en la solución a bajas concentraciones del reactante oxidable.

El grado de separación envuelve una fotocatalisis inmovilizada, que podría limitar la reacción de degradación en la película delgada del fluido cerca de la superficie fotocatalítica.

La reacción directa orgánico-hoyo (reacción (T7)), es frecuentemente posible termodinámicamente.

Los electrones foto-excitados son atrapados por centros Ti^{IV} para formar Ti^{III} como en la reacción (T8-a). En presencia de O_2 la superficie de Ti^{III} es fácilmente oxidada por el oxígeno molecular para formar el ion superóxido reacción (T8-b); el superóxido puede ser reducido a H_2O_2 (reacción (T13)). En condiciones ácidas, el H^+ puede prótonar al superóxido para formar el radical perhidroxil (reacción (T14)), $\text{p}K_a=4.8$.

La interacción entre $\text{OH}\cdot$, HO_2 y H_2O_2 es mostrada en la reacción (T15). Estas tres especies son detectadas en la iluminación de soluciones acuosas con TiO_2 . El $\text{O}_2^{\cdot-}$ es identificado en el sistema gas- TiO_2 y en soluciones iluminadas de conductores de baja foto-actividad.

Se considera que la concentración del oxígeno disuelto (DO) permanece constante y la dependencia de la velocidad de degradación fotocatalítica sobre la concentración de DO sigue el modelo de la isoterma de Langmuir.

$$r \propto \frac{K_{\text{O}_2} [\text{O}_2]}{1 + K_{\text{O}_2} [\text{O}_2]} \quad (2-88)$$

Las reacciones T9-T12 representan cuatro diferentes caminos posibles para el ataque de $\text{OH}\cdot$ en los compuestos orgánicos, dependiendo de la reactividad de las especies sobre la superficie fotocatalítica o en la fase fluida (tabla 2.24).

Si la reacción del hoyo atrapado forma un radical hidroxil libre, las condiciones representadas por la ecuación (T4) difiere solo por el tiempo disponible de difusión.

2.4.5 Parámetros cinéticos

Las formas algebraicas de los parámetros son resumidos en la Tabla 2.26. Los mecanismos difieren entre los casos I y II y entre III y IV. La expresión para r_{R_1} tiene la forma del modelo cinético de Langmuir-Hinshelwood.

$$r_i = - \frac{dC_i}{dt} = \frac{k_{obs} K_{obs} C_i}{1 + K_{obs} C_i} \quad (2-89)$$

r = velocidad de degradación, mol*s⁻¹ partícula⁻¹

k = constante de velocidad

K = parámetro cinético, razón de reacción del radical hidroxil, m³mol⁻¹

obs= valor observado en los experimentos de degradación

Esta ecuación describe la velocidad inicial fotocatalítica de un sistema de un solo componente, k_{obs} es considerada como una función solo de las propiedades del catalizador y de las condiciones de operación. Sin embargo, este valor es independiente del reactante orgánico degradado.

Un método usual para la determinación de K_{obs} y k_{obs} , es el trazo de una gráfica entre $1/r_i^0$ vs $1/C_i^0$, donde r_i^0 es la velocidad inicial de desaparición del reactante i , y C_i^0 es la concentración inicial del reactante i .

Esta gráfica tiene una forma lineal de acuerdo a la ec. de Langmuir-Hinshelwood. La intercepción de esta línea representa a $1/K_{obs}$ y la pendiente es $1/(k_{obs} K_{obs})$.

Las velocidades derivadas en la tabla 2.26 son iguales para todos los reactantes degradados en el mismo reactor y bajo las mismas condiciones de operación.

El desarrollo de modelos cinéticos no requieren de k_{obs} similares para diferentes modelos catalíticos, entonces k_{G+} , k_1 y k_2 podrían ser funciones de las propiedades físicas y eléctricas del semiconductor.

En la tabla 2.26, los casos III y IV son proporcionales a la velocidad de reacción de segundo orden para dos especies reactantes.

En los casos II y III, dependen de las propiedades de adsorción de los compuestos orgánicos. Si los casos II y IV representan los mecanismos verdaderos, entonces es posible correlacionar el parámetro K con la constante de segundo orden para la reacción del OH \cdot y de los compuestos orgánicos.

Para el caso III se podría suponer que la constante de velocidad para la superficie asociada con los radicales $\cdot\text{OH}$, es proporcional al valor de la constante de velocidad en un sistema homogéneo; y de acuerdo al modelo derivado, $k_{\text{OH}}=k_{12}$.

En los casos I o II, la afinidad para la adsorción de cada compuesto orgánico se puede ver afectada por K y por la proporcionalidad directa con K_{OH} .

El modelo predice que k_{obs} es inconexo con las constantes de velocidad del hidroxil y esta constante de pseudo-orden es frecuentemente una función de la concentración del reactante (para valores grandes de K_{R} o $[R]$).

Rothenberger (1985) estimó que el valor de $k_6=5.5 \times 10^5 \text{ s}^{-1}$ en el caso III, la comparación de K_{est} ($\text{est}=\text{valor estimado basado sobre el modelo supuesto}$) y K_{obs} son mostrados en la figura 2.29. La correlación entre las dos constantes de reacción del radical hidroxil y las constantes de degradación están determinadas por radical adsorbido y la reacción de un radical libre cerca de la superficie catalítica.

Se considera una catálisis simple de partículas bajo una iluminación uniforme en una solución acuosa. Un resumen de las reacciones posibles que pueden ocurrir en la degradación fotocatalítica son mostradas en la figura 2.27.

Los cuatro casos presentes en la tabla 2.26 usan una reacción selecta, el caso II es el que presenta un mecanismo más complejo en la generación de $\cdot\text{OH}$ sobre la superficie (es más difusa dentro de la solución y en los reactantes orgánicos; estos radicales se originan desde la solución).

Las reacciones de interés son (T1)-(T6), (T8) y (T10) (tabla 2.25).

Para la fotocatalisis individual de partículas, la velocidad de desaparición de los reactantes de interés, R_i , está expresada como:

$$r_{\text{II}}=k_{10}[\text{OH}\cdot][R_{1,\text{ads}}]a_s \quad (2-90)$$

a_s =área superficial de la partícula, m^2

Aplicando las condiciones de estado estacionario para la concentración de OH \cdot .

$$\frac{d[\text{OH}\cdot]_t}{dt} = ak_{6+}[\text{h}^+][\text{Ti}^{\text{IV}}(\text{OH})]a_s - k_{6-}[\text{Ti}^{\text{IV}}\text{OH}\cdot]a_s - k_{10}[\text{OH}\cdot][R_{1,\text{ads}}]a_s - \sum_{i=2}^n k_{\text{Ri}}[\text{OH}\cdot][R_{i,\text{ads}}]a_s = 0$$

Para la ecuación anterior, n, representa el número de especies orgánicas diferentes presentes; $[\text{Ti}^{\text{IV}}(\text{OH})]$, es la concentración superficial del enlace OH^- o H_2O , los cuales pueden reaccionar con un hoyo, h^+ , en la banda de valencia. Esta concentración podría permanecer constante en un sistema acuoso, es decir, en el equilibrio de la reacción (T2) y se podría definir como $k'_{6+} = k_{6+}[\text{Ti}^{\text{IV}}(\text{OH})]$.

Es necesario evaluar a por la posible formación de radicales libres y por la reducción de O_2 en la banda de conducción de electrones (ecs.(T13)-(T15)). La restricción de la electroneutralidad de una partícula catalítica mantiene que un e^- podría reaccionar por h^+ reaccionado.

La reducción de O_2 conduce a la formación neta del radical, aumentando proporcionalmente el número de radicales fotogenerados en la velocidad de producción por la reacción (T6).

El término a es una constante de proporcionalidad, cuyo valor está comprendido entre $1 < a < 2$ con consideraciones estequiométricas y de reacciones redox. Esta constante indica que el electrón atrapado en la banda de conducción resulta de un máximo de un solo radical.

Existen dos métodos de generación de $\text{OH}\cdot$ en la superficie. Estos radicales pueden aparecer en la solución global, si la trampa de hoyos produce un radical hidroxil. Esta especie solo presenta difusión lejos de la superficie. El radical tiene el mismo tipo de enlace residual con el titanio (ec. (2-87)) si primero se desorbe; esta condición está gobernada por la reacción (2-88).

Estos dos mecanismos se describen con dos etapas en el proceso de reacción (T6+) y (T4-) y la diferencia entre estas dos posibilidades es la presencia o ausencia de la constante de equilibrio de adsorción, K_4 (donde $K_4 = k_4/k_{4-}$ en la expresión derivada de velocidad).

De manera general:

$$[\text{Ti}^{\text{IV}}\text{OH}\cdot] = K_4[\text{OH}\cdot][\text{Ti}^{\text{IV}}].$$

$$ak_{6+}[\text{h}^+] - k_{6-}K_4[\text{OH}\cdot][\text{Ti}^{\text{IV}}] - k_{10}[\text{OH}\cdot][R_{1,\text{ads}}] - \sum_{i=2}^n k_{\text{Ri}}[\text{OH}\cdot][R_{i,\text{ads}}] = 0$$

(2-91)

es decir,

$$[\text{OH}\cdot] = \frac{ak_{6+}[\text{h}^+]}{k_{6-}K_4[\text{Ti}^{\text{IV}}] + K_{10}[\text{R}_i, \text{ads}] + \sum_{i=2}^n k_{\text{Ri}}[\text{R}_i, \text{ads}]} \quad (2-92)$$

De manera similar, se hace una aproximación en el estado-estacionario para la concentración de hoyos:

$$\frac{d[\text{h}^+]}{dt} = k_1 I_{\text{ac}} - k'_{6+}[\text{h}^+]a_s + k_{6-}[\text{Ti}^{\text{IV}} \text{OH}\cdot]a_s - k_s[\text{h}^+][e^-]v_p = 0 \quad (2-93)$$

v_p = volumen de la partícula, m^3
 h^+ = banda de valencia del hoyo en el semiconductor
 I = intensidad de iluminación, einstein $m^2 s^{-1}$
 a_s = área normal de la partícula fotocatalítica en la iluminación, m^2

Las velocidades de la fotogeneración de h^+ y e^- son iguales, porque la densidad del portador semiconductor intrínseco es comparablemente baja, suponiendo que $[h^+] = [e^-]$:

$$k_1 I_{\text{ac}} = k'_{6+}[\text{h}^+]a_s - k_{6-}[\text{Ti}^{\text{IV}} \text{OH}\cdot]a_s + k_s v_p [h^+]^2 \quad (2-94)$$

Estudios con pulsaciones de laser muestran que las constantes de velocidad para los portadores libres, recombinando (k_s) y los electrones atrapados son mucho más grandes que las trampas de hoyos (k_{6+} , k_{6-}).

Cuando $[h^+]$ es alto se espera que:

$$k_s v_p [h^+]^2 \gg k'_{6+}[\text{h}^+]a_s - k_{6-}[\text{Ti}^{\text{IV}} \text{OH}\cdot]a_s.$$

bajo estas condiciones, la ecuación (2-94) se simplifica a:

$$(\text{h}^+)_{\text{alto}} = \frac{(k I_{\text{ac}})^{1/2}}{k_s v_p} \quad (2-95)$$

Si bien $k_s \gg k'_{6+}$, la reacción de hoyos-atrapados es capaz de competir efectivamente con la recombinación en concentraciones muy bajas, por la dependencia de recombinación de $[h^+]^2$, a velocidades bajas de fotogeneración del electrón-hoyo.

Rothenberger (1985) muestra la desaparición de los electrones atrapados, los cuales siguen una cinética de primer orden completamente. Este postulado es debido a la existencia de la etapa limitante de velocidad en la reacción entre los hoyos y los electrones atrapados (secuencia de reacciones (T6-), (T8-), (T5)). Para bajos $[h^+]$, la ecuación (2-94) se simplifica a:

$$[h^+]_{\text{bajo}} = \frac{(k_{\text{Iac}} + k_{6-}[\text{Ti}^{\text{IV}} \text{OH}]\text{as})}{k'_{6+} \text{as}} \quad (2-96)$$

Las densidades elevadas del portador son creadas por un elevado flux de fotones. Las ecuaciones (2-96) y (2-97) corresponden a las altas y bajas intensidades de iluminación. Experimentalmente se ha observado la dependencia de la velocidad de degradación fotocatalítica sobre la intensidad de iluminación, observándose una transición de una cinética de primer orden a una de medio orden conforme aumenta la intensidad.

La dependencia de primer orden es obtenida si $k_1 \text{Iac} \gg k_{6-}[\text{Ti}^{\text{IV}} \text{OH}]\text{as}$.

La sustitución de la ec. (2-95) en la ec. (2-92) se obtiene:

$$[\text{OH}\cdot] = \frac{ak'_6 \left(\frac{k_{\text{Iac}}}{k_5 \text{VP}}\right)^{1/2}}{k_{6-}K_4[\text{Ti}^{\text{IV}}] + k_{10}[\text{Ri}_{\text{ads}}] + \sum_{i=2}^n k_{\text{Ri}}[\text{Ri}_{\text{ads}}]} \quad (2-97)$$

Finalmente, combinando las ecuaciones (2-90) y (2-97), y considerando la reacción (T3) que describe la adsorción de especies orgánicas, $[\text{Ri}_{\text{ads}}] = K_3[\text{Ri}][\text{sitio}]$, se obtiene:

$$r_{11} = \frac{k_{\text{obs}} K_{\text{Ri}}[\text{Ri}]}{1 + K_{\text{Ri}}[\text{Ri}] + \sum_{i=2}^n K_{\text{Ri}}[\text{Ri}]} \quad (2-98)$$

donde

$$k_{\text{obs}} = a \text{as } k'_{6+} \left(\frac{k_{\text{Iac}}}{k_5 \text{VP}}\right)^{1/2}$$

$$K_{\text{R1}} = \frac{k_{10} K_3 [\text{sitio}]}{k_{6-} K_4 [\text{Ti}^{\text{IV}}]}$$

$$K_{\text{Ri}} = \frac{k_{\text{Ri}} K_{\text{Ri}} [\text{sitio}]}{k_{6-} K_4 [\text{Ti}^{\text{IV}}]}$$

Para compuestos orgánicos que se adsorben sobre los sitios de Ti^{IV} , el cociente $[\text{sitio}]/[\text{Ti}^{\text{IV}}]$ en las expresiones anteriores para K_{R1} y K_{Ri} podría tener el valor de uno.

Tabla 2.25 Efecto del isótopo en la cinética para la velocidad de fotodegradación inicial (Turchi, et al., 1998)

Sistema	Velocidad relativa
$TiO_2/O_2/(CH_3)_2CHOH/H_2O$	1.0
$TiO_2/O_2/(CD_3)_2CDOH/H_2O$	1.0
$TiO_2/O_2/(CD_3)_2COOD/H_2O$	0.36

Tabla 2.26 Expresiones de las velocidades cinéticas derivadas (Turchi, et al., 1998)

$$r_{21} = \frac{k_{OBS} r_{21}[R_1]}{1 + r_{21}[R_1] + \Sigma r_{21}[R_1]}$$

$k_{OBS} = \alpha k_c k_1$ (baja I)

$k_{OBS} = \alpha k_2 k_1' + \left(\frac{k_1^2 k_1'}{k_2 k_3} \right)^{1/2}$ (alta I)

Caso	Descripción	r_{21} (nM ⁻¹)	r_{21} (nM ⁻¹)
I	$Ti^{IV}OH^+, R_{ads}$	$\frac{k_2 k_3 [silio]_a}{k_c}$	$\frac{k_2 k_3 [silio]_a}{k_c}$
II	OH^+, R_{ads}	$\frac{k_1 k_2 [silio]}{k_c k_4 [Ti^{IV}]}$	$\frac{k_2 k_3 [silio]}{k_4 k_4 [Ti^{IV}]}$
III	$Ti^{IV}OH^+, R$	k_1/k_c	k_2/k_c
IV	OH^+, R	$\frac{k_1 k_2}{k_c k_4 [Ti^{IV}]_a}$	$\frac{k_2 k_3}{k_c k_4 [Ti^{IV}]_a}$

Tabla 2.27 Estimación de la constante k para el caso III (Turchi, et al., 1998)

Compuesto	k_{obs} (M^{-1})	$k_{est}(M^{-1})$	k_{obs}/k_{est}
Cloroformo	5.7×10^2	9.1×10^4	63
Diclorometano	9.7×10^2	1.0×10^2	9.7
Ac. cloroacético	3.9×10^2	1.5×10^2	2.6
Percloroetileno (PCE)	5.4×10^2	3.1×10^3	1.7
Percloroetileno (PCE)	1.0×10^2	-	3.2
Tricloroetileno (TCE)	1.5×10^2	4.7×10^3	0.832
Benceno	2.4×10^2	9.1×10^3	2.6
Cloruro de vinilo	5.2×10^2	1.2×10^4	0.48

Degradación fotocatalítica

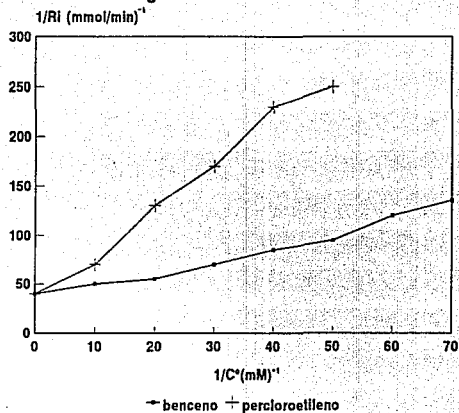


Fig. 2.28 Inverso de la velocidad inicial vs. concentración inicial, catalizador, 1 g/L óxido de titanio (Turchi, et al., 1990)

Fotooxidación

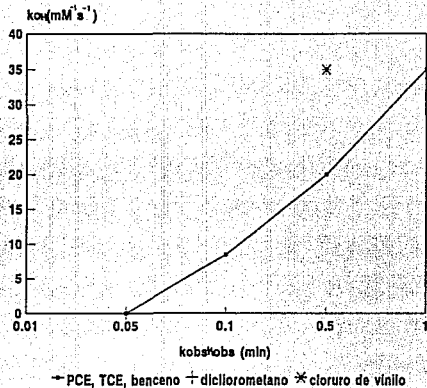


Fig. 2.29 Comparación de los constantes de velocidad de degradación fotocatalítica observada con la constante de velocidad de segundo orden para la reacción con OH^\bullet (Turchi, et al., 1990)

2.4.1 Fotocatálisis de compuestos aromáticos

La degradación de compuestos orgánicos con TiO_2 sigue una isoterma de adsorción de Langmuir. La velocidad de destrucción no es directamente proporcional a la concentración. El soluto fuertemente adsorbido sufre una destrucción a velocidades significativas, expresada en concentraciones de partes por millón.

2.4.1.1 Cinética y mecanismo de reacción

La estimación de la velocidad de destrucción puede ser expresada por el modelo cinético de Langmuir-Hinshelwood:

$$R = \frac{Kk_1[S]^0}{1+k_1[S]^0} \quad (2-99)$$

donde:

R= velocidad de oxidación del soluto a CO_2
K y k_1 son constantes de proporcionalidad para el soluto
[S]⁰= concentración inicial del soluto

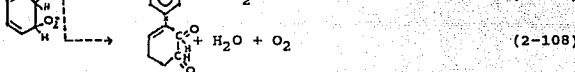
El mecanismo de reacción para la oxidación de hidrocarburos aromáticos sobre TiO_2 suspendido en soluciones acuosas aeradas envuelve la producción de radicales $\text{OH}\cdot$ por la reacción de hoyos fotogenerados con adsorción de agua o iones hidroxil y/o peróxidos; O_2^- o perhidroxil, HO_2 son producidos por reacciones del foto-electrón con el oxígeno adsorbido.

Hashimoto (1984) propuso que la oxidación directa del benceno y hoyos fotogenerados producen radicales $\text{OH}\cdot$, estos se adicionan al anillo aromático formando un radical hidroxiciclohexadienil. Si esta reacción es significativa para el benceno también lo es para otros compuestos aromáticos.

Okamoto (1985) supone que los radicales hidroxiciclohexadienil son formados por la adición del radical $\cdot\text{OH}$ al anillo aromático o por una oxidación directa por la fotogeneración de hoyos. Ellos reaccionan rápidamente con el oxígeno y forman radicales peroxihidroxiciclohexadienil, primero con la formación simultánea del fenol y un componente del anillo abierto (mucondialdehído).

La descomposición del fenol a agua por radiación inducida y la descomposición del mucondialdehído a CO_2 y agua, ocurren posteriormente.

El mecanismo de reacción para la foto-oxidación de compuestos aromáticos en la superficie del TiO_2 es;



La ecuación (2-107) corresponde al fenol y es la de menor trayectoria de reacción.

Posteriormente, es atacada por radicales $\cdot\text{OH}$ u hoyos positivos en la superficie en una serie de reacciones paralelas a las ecuaciones (2-104) a (2-109). Eventualmente termina en CO_2 .

Se postula que el oxígeno y el soluto orgánico son adsorbidos en diferentes puntos de la superficie del catalizador de TiO_2 , los radicales $\text{OH}\cdot$ reaccionan rápidamente con los solutos orgánicos (si aparecieran los hoyos podrían tener una reactividad similar).

El oxígeno reacciona con los foto-electrones y podría inhibir la reacción de recombinación del electrón-hoyo (reacción 2-101).

La reacción de fotodescomposición de solutos orgánicos podría ser favorecida con concentraciones altas de soluto y oxígeno.

La etapa que determina la velocidad de reacción entre la oxidación primaria de las especies y el soluto orgánico, la forman las reacciones (2-104) y (2-105).

En términos de la cinética de Langmuir-Hinshelwood, la velocidad de descomposición corresponde a una de segundo orden en la superficie, formando CO_2 y puede ser expresada como :

$$R = k' \theta_{\text{O}_2} \theta_s \quad (2-110)$$

donde θ_{O_2} y θ_s son las fracciones de los sitios cubiertos por el oxígeno y el soluto orgánico respectivamente.

La presión inicial del oxígeno es de 1 atm y permanece constante; entonces la expresión (2-110) puede escribirse como:

$$R = k'' \theta_s \quad (2-111)$$

La fracción de los sitios cubiertos por el soluto orgánico, θ_s puede ser expresada como:

$$\theta_s = \frac{k_1 [S]}{1 + k_1 [S] + \sum_i k_i [I_i]} \quad (2-112)$$

donde k_1 y k_i son las constantes de equilibrio de adsorción, $[S]$ es la concentración del soluto en equilibrio y $[I_i]$ son los productos intermedios de la descomposición.

Si se supone que las constantes de adsorción para la descomposición de productos intermedios son las mismas que para el soluto original, entonces:

$$k_1 [S] + \sum_i k_i [I_i] = k_1 [S]^\circ \quad (2-113)$$

Esta suposición se hizo solo como una etapa de simplificación y substituyendo la expresión (2-113) en (2-112) se obtiene:

$$\theta_s = \frac{k_1 [S]}{1 + k_1 [S]^\circ} \quad (2-114)$$

o expresado de la siguiente manera:

$$R = \frac{k'' k_1 [S]}{1 + k_1 [S]^\circ} \quad (2-115)$$

Los valores de R se estiman con un 50% de descomposición, esto es, cuando $[S]=0.5[S]^{\circ}$. Entonces:

$$R = \frac{K k_1 [S]^{\circ}}{1+k_1 [S]^{\circ}} \quad (2-116)$$

donde $K=0.5k''$ (para los datos de velocidad de oxidación a CO_2 están bien correlacionados con la expresión (2-116)).

El tiempo para el equilibrio es un factor que envuelve un período constante de inducción (este período se observa en la figura 2.31); en este caso el período aumenta con el aumento de la concentración del soluto y sugiere que la descomposición de los productos intermedios compiten con el soluto original por el radical fotogenerado oxidado.

En los datos de la tabla 2.30 se presentan la descomposición de diferentes soluciones de fenol y el tiempo empleado calculado por dos diferentes métodos a un 50% de descomposición. En la columna 3 el tiempo fue calculado con la expresión de velocidad de la ecuación (2-116), con la concentración inicial y los valores para el fenol de la tabla 2.29 (el tiempo se multiplica por 0.5).

En la columna 5 de la tabla 2-30; el tiempo es calculado por la expresión integrada de (2-116).

$$t_{0.5} = \frac{0.5[S]^{\circ}}{K} + \frac{0.693}{k_1 K} \quad (2-117)$$

El aumento del período de inducción a grandes concentraciones es reflejado por la desviación entre el tiempo experimental y el calculado.

Para el ácido fórmico e hidrocarburos alifáticos clorados no se muestra un aumento en el tiempo de inducción con el aumento de la concentración (esto es por la conversión directa a CO_2).

La tabla 2.30 muestra el régimen en el cual R es aproximadamente proporcional a $[S]$, cuando $k_1 K [S]^{\circ} \ll 1$. Otro caso es el de R aproximadamente igual a K, cuando $k_1 [S]^{\circ} \gg 1$. Los valores de K están en la tabla 2.29, sin embargo, presenta una limitante en la velocidad de oxidación para los solutos a altas concentraciones (los compuestos más resistentes a la oxidación son nitrobenzeno y 2-propanol).

El valor de k_1 muestra la tendencia del soluto a ser adsorbido en el TiO_2 , los valores altos indican una velocidad de oxidación rápida a bajas concentraciones.

Matthews (1988) indica en los resultados obtenidos en su trabajo experimental, que los valores altos para k_1 corresponde al nitrobenzono y los valores bajos corresponden al tricloroetileno y cloroformo (tabla 2.29) y, por lo tanto, el nitrobenzono es más resistente a la oxidación.

Las velocidades bajas a una concentración de 1mg L^{-1} (columna 4) corresponde a la acetona y dicloroetano y el valor alto es para el ácido salicílico.

Estas velocidades de oxidación (tabla 2.29) fueron calculadas a condiciones idénticas de operación.

2.4.1.2 Método experimental

a) Procedimiento

El fotocatalizador de TiO_2 (75 mg, área superficial $50 \pm 15 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$) es cubierto en el interior de un tubo en forma de espiral de borosilicato con un $\text{dext}=6\text{mm}$, un espesor de 1mm y un volumen de 90 cm^3 .

Un tubo de 32.5 mm de diámetro para luz fluorescente es insertado en el centro de la espiral con una lámpara de fluorescencia de 20W . Se requiere de un conductímetro Alpha 800, el cual es calibrado por adición de volúmenes medidos de CO_2 bajo condiciones idénticas en este experimento.

La solución del compuesto orgánico se circula directamente en el tubo en espiral y se bombea aire que pasa alrededor del mismo. El mezclado de la fase líquida y del gas se separa por un orificio de carga y pasa directamente a una celda de conductividad, el equilibrio del CO_2 es rápidamente establecido y la conductividad del agua en la celda aumenta con la concentración de CO_2 . El CO_2 liberado en la fase líquida y gaseosa del sistema es constante.

Las concentraciones del soluto pueden variar de acuerdo al volumen del agua inicialmente presente en el tubo en espiral sujeto a la fotooxidación, el volumen total de soluto es de 400 mL .

La cantidad de agua presente en el tubo en espiral es acidulada con ácido perclórico y después se adiciona el soluto orgánico, el pH es de aproximadamente de 3.6 (la cantidad de agua acidulada en una corrida fue de 39 mL); el equilibrio se alcanza a una temperatura de 40°C en el agua.

La lámpara se conecta con 1 mL de soluto orgánico, el orificio se cierra y se enciende la luz; la reacción inicia y es monitoreada por intervalos de 1 min durante 10 minutos .

El avance de la reacción se verifica con el análisis de la concentración del soluto.

b) Resultados

En la figura 2.30 se muestra una gráfica de la conductancia específica contra la cantidad de CO_2 expresada en microgramos.

En la figura 2.31 son graficados los datos experimentales (análisis de regresión lineal) de CO_2 (mg) vs tiempo de iluminación a diferentes concentraciones del sustrato, la pendiente de esta gráfica representa la velocidad de oxidación expresada en miligramos de fenol por litro por minuto (en esta figura se observa que hay un período de inducción en la reacción).

Las velocidades fueron calculadas con las concentraciones iniciales de fenol (figura 2.32), los valores de k_1 y K son de $0.024 \pm 0.004 \text{ mg}^{-1}\text{-litro}$ y $10.2 \pm 0.9 \text{ mg l}^{-1}\text{min}^{-1}$, respectivamente.

En la tabla 2.28 se muestran los resultados cinéticos para el fenol, a partir de su concentración inicial y la de otros solutos, que fueron tratados de manera similar (tabla 2.29).

Tabla 2.28 Velocidades de oxidación para el fenol obtenidas por un análisis de regresión lineal de la figura 2.31 (Matthews, 1988)

[fenol] inicial (mg litro ⁻¹)	Velocidad de oxidación	
	Experimental	Calculada
0.58	0.17±0.02	0.14
1.46	0.44±0.07	0.34
2.91	0.81±0.04	0.66
5.83	1.46±0.01	1.25
14.60	2.32±0.07	2.63
29.19	4.24±0.09	4.18
43.78	5.28±0.09	5.20
58.38	5.89±0.12	5.92

Condiciones de operación: lámpara 20 W, temperatura de la solución 40°C, circulación de 300 mL min⁻¹

Tabla 2.29 Parámetros de Langmuir y velocidades calculadas para solutos a diferentes concentraciones (Matthews, 1988)

S	K_1 (mg ⁻¹ L)	K (mg/min*L)	Velocidad ^a (mg litro ⁻¹ min ⁻¹)			
			1 ^b	10 ^b	50 ^b	100 ^b
Ac. benzoico	0.0303±0.007	0.1±0.5	0.30	2.24	5.33	6.43
ac. salicílico	0.036±0.008	11.3±1.1	0.39	2.99	7.26	8.84
fenol	0.24 ± 0.004	10.2± 0.9	0.24	1.97	5.56	7.20
biftalato	0.021±0.003	11.0± 0.7	0.24	2.06	5.08	7.67
2-clorofenol	0.010±0.003	18.4±4.1	0.18	1.67	6.13	9.20
4-clorofenol	0.030±0.003	10.2±0.3	0.37	2.81	6.68	8.10
clorobenceno	0.030±0.003	6.4±0.5	0.23	1.77	4.21	5.10
nitrobenceno	0.062±0.012	4.7± 0.3	0.27	1.79	3.55	4.00
metanol	0.014±0.002	11.5± 0.8	0.16	1.41	4.73	6.70
etanol	0.021±0.003	10.1± 0.6	0.21	1.75	5.17	6.80
n-propanol	0.020±0.003	10.2± 0.4	0.20	1.70	5.10	6.80
2-propanol	0.035±0.007	4.3± 0.4	0.14	1.11	2.74	3.34
acetona	0.0165±0.004	5.6± 0.6	0.09	0.79	2.53	3.50
etil acetato	0.0150±0.002	9.1± 0.6	0.14	1.24	4.02	5.60
ac. acético	0.0265±0.005	7.9± 0.5	0.20	1.65	4.50	5.70
ac. fórmico	0.0166±0.003	21.4±1.7	0.35	3.05	9.70	13.3
sacarosa	0.0270±0.002	8.5± 0.3	0.22	1.01	4.08	6.20
cloroformo	0.0090±0.003	16.5± 0.2	0.15	1.36	5.12	7.80
tricloroetileno	0.0091±0.003	17.0± 0.8	0.16	1.40	5.56	8.50
dicloroetileno	0.0110±0.002	7.9± 0.5	0.09	0.84	2.94	4.30

a cálculo de la expresión $R=K_1[S]^2/(1+K_1[S]^2)$

b concentración en miligramos por litro

Tabla 2.30 Comparación entre los tiempos calculados y experimentales para la conversión de fenol a CO_2 (Matthews, 1988)

[fenol] inicial (mg/L)	R mg/L.min	t^a (min)	t^b (min)	t^c (min)
0.58	0.140	2.07	1.80	2.06
1.46	0.345	2.12	2.05	2.90
2.91	0.664	2.18	2.30	2.99
5.83	1.250	2.33	2.65	3.13
14.60	2.640	2.76	3.00	3.55
29.10	4.190	3.47	4.55	4.26
43.70	5.210	4.19	5.70	4.98
59.30	5.940	4.91	6.60	5.70

a calculada con la expresión (2-99)

b experimental

c calculada con la expresión (2-117)

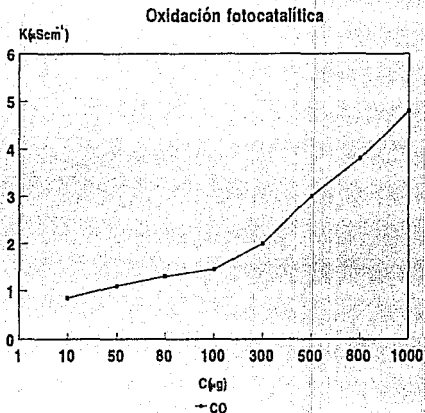


Fig. 2.30 Curva de calibración con la medición de diferentes volúmenes de dióxido de carbono (Matthews, 1988)

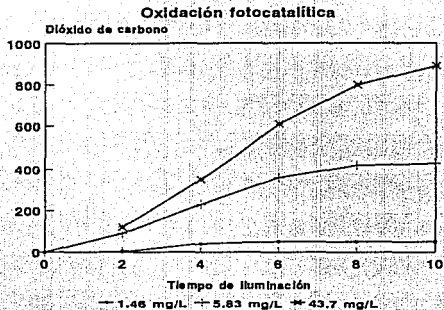


Fig. 2.31 Peso del carbón oxidado a CO_2 vs tiempo de iluminación lámpara: 20W ; velocidad de circulación 300 mL ; temperatura 40°C ; (Matthews, 1988)

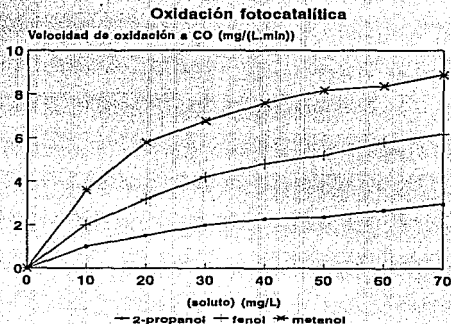


Fig. 2.32 Velocidades de oxidación vs concentración inicial del soluto (Matthews, 1988)

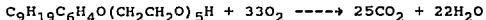
2.4.2 Fotocatálisis de agentes surfactantes

Los agentes de superficie activa, como los surfactantes aniónicos y no-iónicos, han aumentado significativamente en aguas residuales por tres aspectos importantes en el uso doméstico e industrial.

- i) La biodegradación de estas sustancias es una de las más importante limitación es en la formulación de detergentes.
- ii) El comportamiento metabólico de los surfactantes no-iónicos del tipo alquilfenol polietoxilato es dependiente de las condiciones de las aguas residuales o tratamiento de lodos.
- iii) Frecuentemente conduce a la formación de metabolitos más persistentes y más tóxicos.

El nonilfenol etoxilato (NPE-n con n=6, 7, 17, 50) es una sustancia tóxica y persistente, que puede ser degradada con una reacción fotocatalítica en presencia de TiO_2 .

La reacción estequiométrica que siguen los surfactantes es del tipo:



(2-118)

Los productos presentes son mezclas de etóxidos y derivados. La cadena del compuesto etoxilado es envuelta por una oxidación que consiste en el ataque de radicales libres $\text{OH}\cdot$ y, subsecuentemente, la formación de compuestos que poseen pocas unidades de etoxi.

La cadena del grupo etoxi (EO) del anillo aromático y la cadena de grupos alquil son atacadas por los radicales $\text{OH}\cdot$, la adición de este radical al anillo es generalmente más rápida que la abstracción del hidrógeno.

Los radicales $\text{OH}\cdot$ no son muy selectivos; estudios de radiólisis de pulso muestran que menos del 10% de $\text{OH}\cdot$ pueden arrancar un hidrógeno ya sea en el benceno metilado, en el benceno metoxilado o en ácido fenilacético, mientras que los $\text{OH}\cdot$ remanentes se suman al anillo aromático.

En la figura 2.33 se muestra un esquema de degradación fotocatalítica para el nonilfenol polietoxilato (NPEs), la secuencia de reacción eleva la formación de radicales oxidados, como consecuencia de la interacción de la luz con las partículas del semiconductor.

2.4.2.1 Cinética y mecanismo de reacción

El esquema cinético de la figura 2.34 esta basado en el mecanismo propuesto en la figura 2.33.

Una molécula de RPhoxO(EO).H está definida como A_{ij}, donde RPhox es un fragmento de difenil oxidado en la etapa j-esima, la cual conduce al rompimiento del anillo aromático.

Cada especie A_{ij} puede estar sujeta a un ataque en la cadena en todas las posiciones i, con la probabilidad de que cada suceso ocurra por k_{cij}, produciendo especies A_{iz} con z < i. La adición de las especies A_{ji} pueden causar un cambio en el anillo aromático (por ejemplo existen tres posibles isómeros que están unidos a un radical OH• en el ácido benzoico).

Las constantes de velocidad especifica [min⁻¹] incluyen la concentración de radicales •OH. Se supone que la concentración de OH• es constante durante el proceso de reacción.

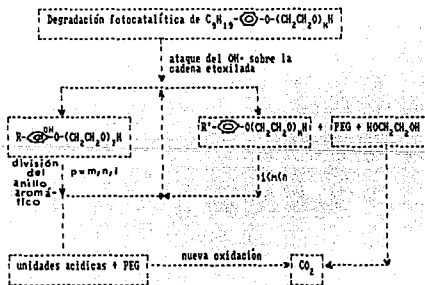


Fig. 2.33 Ruta de fotodegradación para el NPE, omitiendo la degradación de la cadena alifática por claridad (Pelizzetti, 1989)

Otros mecanismos (por ejemplo la adición del oxígeno en el radical hidroxilo ciclohexadiel, el cual es probablemente el primer intermediario que se da en el rompimiento del anillo) no son considerados por simplicidad.

Un factor que puede cambiar la velocidad global de degradación es probablemente la adsorción sobre la superficie del semiconductor, donde la concentración global del $\cdot\text{OH}$ es alta y en solución es baja.

Bajo la hipótesis de que $k_{cij}=k_c$ (para toda i) y $k_{Rij}=k_R$ (para toda j), la ecuación diferencial general para las especies A_{ij} de la figura 2.33 es:

$$\frac{dC_{ij}}{dt} = -((i-1)k_c + k_R)C_{ij} + k_R C_{ij-1} + \sum_{w=i+1}^N k_c C_{jw} \quad (2-119)$$

El sistema de la ecuación diferencial es de primer orden para todas las especies i y j (2-119), y se puede resolver por medio de la transformada de Laplace, obteniendo finalmente:

$$C_{ij} = \frac{(k_R t)^j}{j!} (C_{oi})_0 \exp(Kit) + k_c \sum_{r=0}^j \sum_{z=0}^r \frac{(k_R)^r (t)^z}{z! (r-z)!} * \quad (2-120)$$

$$\exp(Kit) \int_0^t \left(\sum_{w=i+1}^N (w_j - r) (-t)^{(r-z)} \exp(-kit) \right) dt$$

donde $1 < i < n$ y $0 < w < j_{\max}$, y j_{\max} se refiere al máximo número de especies j determinando la velocidad.

C_{ij} es la concentración de A_{ij} ; $(C_{oi})_0$ es la concentración de A_{oi} a $t=0$ y $K_i = -(i-1)k_c - k_R$. Para la ecuación (2-120) se requiere de una evaluación de tres incógnitas, k_R , k_c y j_{\max} (estos resultados se observan en la tabla 2.31).

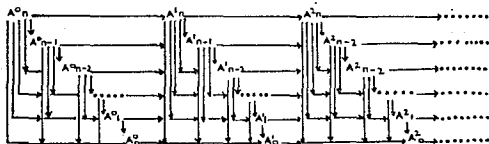


Fig.2.34 Esquema cinético usando las ecuaciones (2.119) y (2.120), las líneas horizontales indican el ataque del grupo hidroxil sobre el anillo aromático y las líneas verticales muestran el ataque sobre la cadena polioxieliladas (Pelizzetti, 1989)

2.4.2.2 Método experimental

a) Procedimiento

Se emplearon soluciones de 4-nonilfenol polioxiethylado con un número común de 2, 5 y 12 unidades etoxi; Igepal CO-210, CO-520, CO-720, respectivamente, en la reacción de fotocatalisis (el término Igepal se debe al número de unidades etoxi que posee el surfactante (Kirk, 1965)).

El Igepal CO-210 y CO-520 son preparados en hexano, para el Igepal CO-720 se emplea agua bidestilada.

Las soluciones de fenol, 4n-propilfenol y nonilfenol son preparadas por peso en agua bidestilada y filtradas con acetato de etilo y hexano, respectivamente.

El catalizador de TiO_2 tiene una área $\text{ca}=55 \text{ m}^2/\text{g}$ (BET), las radiaciones son cargadas a una celda de vidrio Pyrex ($\text{di}=40 \text{ mm}$ x 25 mm de alto) usando una lámpara de Xenón 1500-W equipada con un filtro obturador de 340 nm y simultáneamente irradiada con luz solar.

A 5 mL de una solución acuosa de compuestos orgánicos se le agregan polvos de semi-conductor (los compuestos orgánicos poco solubles son depositados sobre polvos de un semiconductor).

Posteriormente se realiza la eliminación del solvente con un "rotavapor" (evaporador rotatorio), alimentando una corriente de N_2 .

Las mezclas son agitadas con un agitador magnético durante la irradiación, el flujo fotónico total en la celda es medido por actinometría del ferroxilato por la fracción de luz adsorbida. El rendimiento cuántico del actinómetro en el rango de $340\text{-}546 \text{ nm}$ es de $5.8 \times 10^{-9} \text{ Einstein min}^{-1}$.

Los oligómeros con diferentes números de unidades etoxi son separados por CLAR (HPCL); la fase móvil es la siguiente: eluyente A iso-octano/2-propanol/metanol, 94.5/5/0.5 por ciento en volumen; eluyente B, 2-propanol/metanol, 80/20 por ciento en volumen.

Las muestras irradiadas son extraídas con tres alícuotas de 5 mL de diclorometano, posteriormente se le agrega NaCl (100 gL^{-1}).

La extracción del disolvente se realiza con una purga en la solución con N_2 y el residuo se vuelve a disolver en el eluyente A para un análisis subsecuente.

La cantidad de CO_2 es detectada por cromatografía de gas, las condiciones analíticas son: He como gas acarreador a una razón de 30 mL/min y una temperatura de 110°C , la temperatura del inyector es de 150°C ; temperatura del filamento 250°C .

Después de la irradiación se agrega 0.5 mL de H_2SO_4 1M a las muestras directamente con una jeringa.

Se usa como solución estándar Na_2CO_3 disuelto con agua bidestilada.

b) Resultados

Las muestras irradiadas durante 3 horas contienen una cantidad de 0.6 a 0.7 $mmol \cdot L^{-1}$ de CO_2 .

En la figura 2.35, el área de los picos es proporcional a la concentración y presenta un período de inducción en el cual el anillo aromático aún permanece cerrado.

La evidencia de la formación de etilenglicol y ácido acético en RMN (NRM) durante períodos largos de irradiación, eleva el contenido de protones en la solución, y dando productos de bajo peso molecular durante la degradación fotocatalítica.

La presencia de la cadena alifática aumenta la adsorción y la velocidad global en el proceso en un factor de 2-3 para la adsorción.

La figura 2.36 bajo las condiciones de operación muestra al fenol, p-n-propil fenol y al nonilfenol adsorbidos a <2%, -4% y >95, respectivamente.

En esta figura se muestra la evolución del CO_2 para estos fenoles confirmando la completa mineralización.

Tabla 2-31 Valores de los parámetros k_1 y k_c de la ecuación (2-120), (min) (Pelizzetti, 1989)

		número de etapas para el anillo abierto (J max)		
Componente		3	4	5
CO-510	k_c	0.019 ± 0.002	0.020 ± 0.002	0.020 ± 0.002
	k_1	0.150 ± 0.020	0.200 ± 0.03	0.230 ± 0.02
CO-720	k_c	0.020 ± 0.002	0.020 ± 0.03	0.020 ± 0.002
	k_1	0.11 ± 0.010	0.13 ± 0.02	0.15 ± 0.02

Surfactantes

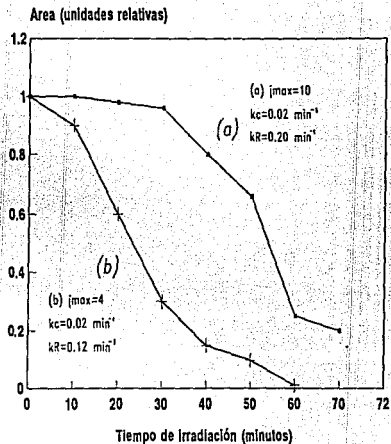


Fig.2.35 Area acumulada (detectada por UV a 277 nm) vs. tiempo de irradiación (min) (Pelizzetti, 1989)

Surfactantes

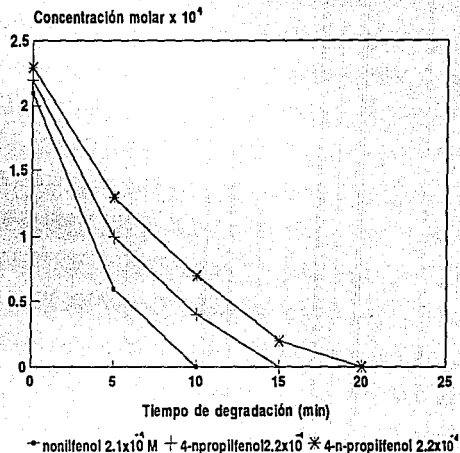


Fig.2.36 Degradación fotocatalítica de alquilfenoles como una función del tiempo de irradiación (Pelizzetti, 1989)

2.3.4 Fotocatálisis con fotoasistencia para herbicidas

Los herbicidas del tipo del ácido 2,4-diclorofenoxiacético (2,4-D) y ácido 2,4,5-triclorofenoxiacético (2,4,5-T) son degradados en soluciones aeradas en presencia de H_2O_2 y Fe^{2+} , Fe^{3+} .

La condición principal para la completa mineralización es la existencia de Fe^{3+}/H_2O_2 en solución; la transformación de los herbicidas con este compuesto es sensible al pH (pH óptimo 2.7-2.8) e inhibida con la presencia de metanol o cloruros debido a la actividad oxidativa y por el sulfato que produce la formación de un complejo con el Fe^{3+} .

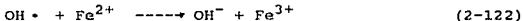
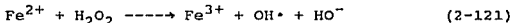
La reacción es acelerada con la irradiación de luz visible (cerca del UV). La conversión completa del herbicida a CO_2 se lleva a cabo en menos de dos horas, usando H_2O_2 a razones molares de menos de 5 de herbicida.

El peróxido de hidrógeno con sales de Fe^{II} y Fe^{III} produce radicales hidróxidos ($HO\cdot$) reactivos y posiblemente otras especies activas, representando una ruta de eliminación de residuos acuosos que contienen plaguicidas.

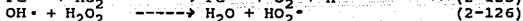
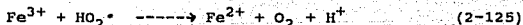
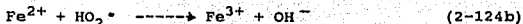
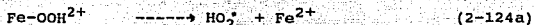
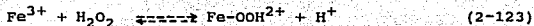
2.4.3.1 Generación de radicales libres

Esta reacción de fotoasistencia sigue un mecanismo clásico de formación de intermediarios, como los radicales oxil que pueden atacar a los compuestos orgánicos.

La reacción de Fe^{II} con H_2O_2 es conocida como la reacción de Fenton, que consiste en la generación de $OH\cdot$. En esta etapa limitante de velocidad (ec. 2-121), el $OH\cdot$ puede estar entre los residuos por la reacción con otro Fe^{2+} (ec. 2-122) o reaccionar con un compuesto orgánico:



El Fe^{III} descompone catalíticamente al H_2O_2 a O_2 y H_2O , el mecanismo propuesto para la "cadena del radical" para un sistema simple de $Fe^{3+}(aq)$ envolviendo al $OH\cdot$ y al radical hidroperoxil ($HO_2\cdot$) esta dado por las siguientes etapas, incluyendo a las ecuaciones (2-121) y (2-122):



En presencia de un exceso de peróxido, el $[\text{Fe}^{2+}]$ es relativamente pequeño en comparación del $[\text{Fe}^{3+}]$; la reacción (2-124a) es la etapa más lenta de la degradación. La reacción (2-126) es un mecanismo adicional para el OH^\bullet presente en los residuos.

Los reactantes hidroxil son rápidos y no selectivos con los compuestos orgánicos por la abstracción del H y la adición al C-C con enlaces insaturados. El OH^\bullet es menos reactivo y su base conjugada $\text{O}_2^{\bullet-}$ (pka=4.8) prácticamente no es reactiva como radical libre (comparandola con el H_2O_2). Los radicales con carbón en el centro (generados por el ataque de radicales) pueden reaccionar con O_2 si está presente o tomar radicales organoperoxi (ROO^\bullet), los cuales se pueden descomponer en OH^\bullet , o en último caso dar productos no oxigenados (los organo-radicales pueden ser reducidos por el Fe^{II} u oxidados por el Fe^{III}).

Un camino adicional para las reacciones de $\text{Fe}/\text{H}_2\text{O}_2$, envuelve a otro potencial oxidante como intermediario. La reacción de Fenton sugiere que toma un radical OH^\bullet enlazado al Fe^{III} que es capaz de la oxidación intramolecular de un organo-ligando.

Numerosos estudios tienen propuesta la existencia de intermediarios con una elevada valencia de hierro, así como FeO^{3+} (generalmente Fe^{V}) y complejos ferrilos, $(\text{L})\text{Fe}^{\text{IV}=\text{O}}$ y $(\text{L}^\bullet)\text{Fe}^{\text{IV}=\text{O}}$, donde L es un organoligando y L^\bullet es un organoligando electrón oxidado. El $(\text{L})\text{Fe}^{\text{IV}=\text{O}}$ aparece como un oxidante débil (comparándolo con el OH^\bullet); sin embargo, $(\text{L}^\bullet)\text{Fe}^{\text{IV}=\text{O}}$ donde L=fosfín que es un complejo activo en el citocromo P-450 acarreado una apoxidación e hidroxilaciones en los compuestos aromáticos y alifáticos.

2.4.3.2 Reacción en ausencia de luz

(A) Transformación de herbicidas por $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$

La transformación de 2,4-D (0.1 M) con el reactivo de Fenton en una solución ácida saturada con aire, es rápida cuando el $[\text{Fe}^{2+}]$ y $[\text{H}_2\text{O}_2]$ son mayores que 1 mM. El 2,4 D es transformado completamente en menos de 3 minutos (a bajas concentraciones de $[\text{Fe}^{2+}]$ y $[\text{H}_2\text{O}_2]=0.25$ mM, la reacción se efectúa en 2 minutos aproximadamente y tiene una transformación del 78-88% (tabla 2.32). La transformación es prácticamente independiente al pH inicial y disminuye el rendimiento con el aumento del mismo.

Inicialmente el pH es de 4.5 y 6.0 y cambia en unos segundos a 3.2 y 3.4 con la adición del peróxido debido a los protones sueltos por la hidrólisis del producto Fe^{3+} .

(B) Transformación del herbicida por Fe^{3+}/H_2O_2

La reacción inicia con la adición de Fe^{3+} en vez de Fe^{2+} , la extinción del herbicida aparentemente es lenta y mucho más sensible al pH. La mineralización aparece por el manejo del proceso con Fe^{3+} -catalizado, especialmente con luz y por esta razón se hace énfasis en el estudio de la reacción con Fe^{3+}/H_2O_2 .

La velocidad de transformación del 2,4-D con Fe^{3+}/H_2O en soluciones de perclorato tiene un máximo a pH 2.7-2.8. La transformación del 2,4,5-T a pH 2.8 es lenta.

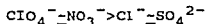
La reacción se inhibe agregando una cantidad menor de 1000 mg/L (31 mM) de metanol por la competencia que tiene con el herbicida en la oxidación.

Los policlorofenoles (PCF) y triclorofenoles (TCF) tienen un rendimiento bajo, ya que presentan intermediarios transitorios. La producción y desaparición del PCF es paralela a la reactividad del componente principal.

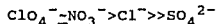
La transformación del 2,4-D ocurre evidentemente en el enlace del herbicida con el H_2O_2 . Se supone que cuando el $[H_2O_2] \gg [Fe^{3+}]$, la descomposición del peróxido es de primer orden y el pH depende de la constante de velocidad de pseudo-primer orden k_{obs} (figura 2.38).

Las reacciones son sensibles a los aniones de los electrolitos remanentes en la solución original y al Fe^{3+} o H^+ opuestos.

Las constantes de velocidad de pseudo-orden cero y las fuerzas iónicas muestran una tendencia como sigue (tabla 2.33):



La descomposición del peróxido de hidrógeno en presencia de Fe^{3+} -catalizado también es sensible al anión y a la constante de pseudo-primer orden en ausencia de 2,4-D. La tendencia que presentan es la siguiente (tabla 2.33):



C) Mineralización por Fe^{3+}/H_2O_2

La mineralización del 2,4-D (figura 2.37) y 2,4,5-T (figura 2.38) a un pH óptimo de 2.8 y en presencia de Fe^{3+}/H_2O_2 se efectúa rápidamente.

En el curso de la reacción la suma entre el cloro del herbicida, el policlorofenol y el Cl^- , está entre el 90 y 100% del Cl total para el 2,4-D y entre el 93% y 115% del Cl total para el 2,4,5-T (la descloración es prácticamente completa).

El tratamiento del herbicida con $\text{Fe}^{3+}/\text{H}_2\text{O}_2$ a un pH de 2.7-2.8 da como resultado una conversión substancial a CO_2 (tabla 2.34); la evolución del $^{14}\text{CO}_2$ se suspende después de 2-3 horas. En este tiempo, el peróxido es descompuesto por el aire.

La mineralización del anillo del 2,4-D aumenta de 45% a 69% con el aumento del $[\text{H}_2\text{O}_2]$. El Fe^{3+} no afecta a la reacción y a valores altos (5 a 20 mM), la ausencia de 2,4-D y H_2O_2 en solución es persistente, tomando una tonalidad rojiza que es característica de los complejos oxihidroxidos férricos polinucleares. Estos complejos polinucleares son menos reactivos (el Fe^{III} es considerado no reactivo para el H_2O_2).

Con una solución de NaClO_4 1M, la razón molar del carboxi CO_2 en la transformación del 2,4-D es de 0.15-0.25 y para una solución del cloruro 1M esta razón se aproxima a 1.

La sustitución del Fe^{2+} a Fe^{3+} no afecta substancialmente a la velocidad de mineralización del [anillo- ^{14}C]-2,4-D (excepto durante los primeros minutos de reacción), ni la concentración del herbicida.

Una adición lenta del peróxido, acompañado por una separación con un embudo durante 38 minutos del Fe^{2+} , favorece la reacción del 2,4-D más que una adición directa del peróxido, ya que minimiza el cambio de OH a HO_2 para muchos reactivos.

2.4.3.3 Reacción de fotoasistencia

La transformación y mineralización del herbicida por $\text{Fe}^{3+}/\text{H}_2\text{O}_2$ es promovida por irradiación con luz visible, el espectro de adsorción muestra tres etapas de reacción:

- i) En el tiempo cero (el espectro de H_2O_2 y $\text{Fe}^{3+}+2,4\text{-D}$ son tomados separadamente).
- ii) La reacción finaliza con ausencia de luz y,
- iii) terminación de la reacción de fotoasistencia.

Las muestras se refieren a una luz brillante de 0.034-0.036 mW/cm^2 (cerca del UV 290-385 nm) y 1.2-1.3 mW/cm^2 en la región visible (400-700 nm) en la superficie de la solución.

La actinometría del ferroxilato indica que la intensidad del fotón es de $9.2 \times 10^{17} \text{ L}^{-1}\text{s}^{-1}$ en la región donde la solución adsorbe luz (~300-480 nm).

Con poca intensidad de luz, la mineralización del anillo continúa a velocidades bajas de ~80% después de 10 horas (95% después de 24 horas).

a) Reacción en ausencia de luz

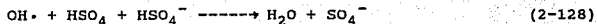
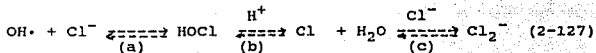
La extensión y velocidad de reacción en la mineralización es independiente del estado de oxidación del Fe; esta reacción depende del pH, la reacción retardada del 2,4-D a pH bajo tiene mayor probabilidad debido a la inhibición del complejo principal de Fe^{3+} por H_2O_2 en la ec. (2-123).

A pH alto la velocidad se retarda debido a la precipitación del Fe^{3+} a oxihidróxidos amorfos ($Fe_2O_3 \cdot nH_2O$) a pH=3. La baja reactividad del Fe^{3+}/H_2O_2 en soluciones de perclorato o nitratos se debe a:

- i) Complejación del anión de Fe^{3+}/H_2O_2 , el cual inhibe la actividad de uno o más peróxidos en la reacción principal (ejemplos, ecuaciones (2-123) y (2-124a)).
- ii) Aniones encontrados en los desechos del oxidante.

En soluciones sin formación de complejos de los iones del perclorato o nitrato, el Fe^{III} existe primeramente como iones acuosos Fe^{3+} y $FeOH^{2+}$; en soluciones de cloruros o sulfatos el Fe^{III} existe principalmente como complejos mono y dianiones (tabla 2.35).

El hidroxil puede reaccionar con Cl^- (ec. 2-127) y HSO_4^- (ec. 2-128), potencialmente con competencia con el 2,4-D (ec. 2-129); sin embargo el $OH\cdot$ no reacciona con el SO_4^{2-} , ClO_4^- o NO_3^- .



Con los datos de la tabla 2.33 se puede ver que el sulfato retarda la transición del 2,4-D y descomposición del H_2O_2 en un orden de magnitud de 1. Estas reacciones son una evidencia de la dependencia del pH, seguida por una inhibición del sulfato debido al efecto de complejación del ion metálico reactivo.

Bajo estas condiciones, la reacción (2-128) es más lenta que la reacción (2-129).

El cociente de velocidad está dado por:

$$R_9/R_{10} = k_9[HSO_4^-]/k_{10}[2,4-D]$$

el valor de k_9 es de $8 \times 10^5 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$, $k_{10} = 2.7 \times 10^9 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$.

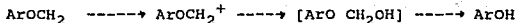
El cloruro inhibe ligeramente la descomposición del peróxido de hidrógeno (a $[\text{Cl}^-] = 1 \text{ M}$), pero inhibe fuertemente la transformación del 2,4-D. Esto sugiere que el ligando cloruro tiene un mínimo efecto sobre la reactividad del Fe^{III} y que la inhibición de la transformación del 2,4-D es principalmente por el OH^\bullet remanente (ec. 2-127).

La reacción (2-127) es reversible ($k_8 = 2 \times 10^{11} \text{ M}^2$) y depende del $[\text{H}^+]$ y $[\text{Cl}^-]$. La etapa limitante de la velocidad para la formación del $\text{Cl}_2^{\bullet -}$ es la reacción (2-127-b) ($k_{8b} = 2.1 (\pm 0.7) \times 10^{10} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$) es decir:

$$R_8/R_{10} = k_{8b}[\text{Cl}^-]/k_{10}[2,4\text{-D}]$$

Los compuestos como quinona y benceno dan como productos un anillo hidroxilado y anillos abiertos, la descloración ocurre por un ataque del OH^\bullet sobre el anillo y subsecuentemente el anillo es abierto por reacciones hidrolíticas.

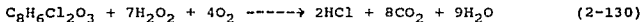
La trayectoria para la oxidación-hidrólisis-eliminación para el fenol es:



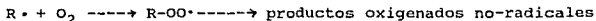
Reacción con fotoasistencia:

La irradiación con una intensidad de luz de 300 nm acelera fuertemente la degradación del 2,4-D a CO_2 en dos horas con solo 5 mol de peróxido/mol de herbicida. El dióxigeno y el Fe^{3+} sirven como un oxidante suplementario, el Fe^{3+} es reducido a Fe^{2+} durante la reacción. La proporción de 2,4-D reaccionado: Fe^{3+} reducido:peróxido consumido es de aproximadamente de 1:4:5 empleando 2 moles adicionales de peróxido por Fe^{2+} oxidado.

La reacción tiene la siguiente estequiometría:



el dióxigeno consumido resulta de la incorporación directa dentro de los intermediarios por la reacción con organo-radicales:



La autooxidación del Fe^{2+} , genera H_2O_2 que es incorporado a los orgánicos.

Una reacción importante se presenta en la fotorreducción del $\text{Fe}^{3+}(\text{aq})$ para dar $\text{OH}\cdot$, la forma más importante es el complejo mono hidroxilo, con un rendimiento cuántico de 0.14 a una longitud de onda de 313 nm y 0.017 a $\lambda=360$ nm:



El producto Fe^{2+} de la reacción (2-132) en presencia de peróxido, da un OH adicional en la reacción de Fenton (ec. 2-121).

La reacción fotoquímica podría ocurrir primero por:

- 1) La desaparición del herbicida principal por $\text{Fe}^{3+}/h\nu$ (no es rápida) por la intensidad en el sistema $\text{Fe}^{3+}/\text{H}_2\text{O}_2/h\nu$, la velocidad observada en el sistema $\text{Fe}^{3+}/h\nu$ es doble por la producción del $\text{OH}\cdot$ con el reactivo de Fenton (la proporción de la velocidad inicial es de alrededor de $2(\text{Fe}^{3+}/\text{H}_2\text{O}_2/h\nu):1(\text{Fe}^{3+}/h\nu):0.1$ ($\text{Fe}^{3+}/h\nu$)).
- 2) La degradación de fotoiniciación no es mediante el $\text{OH}\cdot$.

2.4.3.4 Método experimental

a) Análisis

El 2,4-D, 2,4,5-T, 2,4-diclorofenol(DCF) y 2,4,5-triclorofenol(TCF) son analizados en CLAR (HCLC), con una columna de 25 cm, 5 μm (Spherisorb ODS-2 C-18 (Alltech)), equipada con un detector de UV a 230 nm.

La fase móvil (1.5 mL/min) es de metanol/agua/ácido trifluoroacético (TFA) a una razón de 60:40:0.08 por 2,4-D y DCF a 70:30:0.064 para 2,4,5-T y TCF. Los estándares son preparados en 60:40 metanol/agua (Aldrich, $\geq 98\%$ de pureza).

Las muestras (2 mL) de la mezcla de reacción son agregadas a 0.13% TFA en metanol (3 mL), el cual detiene la degradación (el DCF y TCF en extractos de CH_2Cl_2 son detectados por, (CG/EM)).

El Fe^{2+} y el Fe^{3+} son analizados por espectrometría, el peróxido de hidrógeno es detectado por yodometría en presencia de fluoruro (100:razón molar) que impide la interfase del Fe^{3+} .

El cloruro es medido por potenciometría (electrodo de orion-96-17B) usando un estándar de NaCl, las muestras (5 mL) son tratadas con 0.5 mL de NaHCO_3 1M como "buffer", 0.1 mL de un reactivo de Orión ISA y 0.05 mL de metanol.

Las soluciones de las sales ferrosas y férricas (0.1-1 M) deben ser frescas en 0.1 o 0.01 de un ácido mineral, comunmente se emplea $\text{Fe}(\text{ClO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (Aldrich, 98% pureza) o $\text{Fe}(\text{ClO}_4)_3$ (GFS Chemicals, Columbus, Oh) en HClO_4 .

Las soluciones de herbicidas (0.03-0.14 M) se preparan con agua añadiendo NaOH hasta obtener un pH de 6-7. Los reactivos [anillo-U- ^{14}C]-2,4-D (10 mCi/mmol), [carboxi- ^{14}C]-2,4-D (9.0 mCi/mmol) y [anillo-U- ^{14}C]-2,4,5-T (7.1 mCi/mmol) son comprados en Sigma (>98% pureza).

Los experimentos se realizan a una temperatura de $21 \pm 1^\circ\text{C}$ (si se calienta en un baño de agua la temperatura es de $21 \pm 0.2^\circ\text{C}$), el pH se ajusta con la adición de un ácido (usualmente es HClO_4) o una cantidad predominante de NaOH; la solución se estabiliza durante 15 minutos.

La reacción principia con la adición del H_2O_2 , las soluciones de fierro y peróxido se agregan rápidamente, la mezcla se agita vigorosamente con un agitador magnético manteniendo la saturación del oxígeno constante.

Las muestras con $^{14}\text{CO}_2$ se monitorean, se cargan en frascos Erlenmeyer de 50 mL con 0.3 mL de etanolamina que se usa como una trampa para absorber el CO_2 , los frascos se agitan a 100 rpm. La transferencia de masa del $^{14}\text{CO}_2$ ocurre en unos minutos. Las muestras de la solución de ^{14}C (1 mL) son mezcladas con agua (1 mL) y metanol (0.5 mL) y, posteriormente, son purgadas con una corriente de argón durante 2 minutos.

2.4.3.5 Fotólisis

Las reacciones se llevan a cabo con 100 mL de solución contenida en un matraz Erlenmeyer Pyrex de 250 mL, las muestras son irradiadas -30 cm de luz en un rack de 4 a 200-W de luz fluorescente. La intensidad en la región de 400-700 nm es medida con un radiómetro cuántico de Li-Cor (modelo LJ 185B) y en la región de 290-385 nm con un radiómetro Eppley UV.

La intensidad del fotón es determinada por actinometría del ferrioxilato en 0.15 de ferrioxilato de potasio.

En las siguientes tablas y figuras se muestran los resultados de la reacción fotocatalítica con fotoasistencia para la degradación de herbicidas. En la tabla 2.32 se muestra el efecto del pH sobre la mineralización del 2,4-D.

En la tabla 2.33 se muestran las constantes cinéticas y la fuerza iónica en presencia de diferentes electrólitos.

Tabla 2.32 Reacción del 2,4-D con reactivos de Fenton ($\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$) (Pignatello, 1992)

pH inicial	pH final	% de pérdida 2,4-D	% de rendimiento DCP
1.0	1.0	79	34.0
2.0	2.0	88	16.0
3.0	3.0	76	12.0
4.5	3.2	86	7.5
6.0	3.4	85	7.5

a Condiciones: $[\text{Fe}^{2+}] = [\text{H}_2\text{O}_2] = 0.25 \text{ mM}$; $[2,4\text{-D}] = 0.1 \text{ mM}$; fuerza iónica: 0.2 (NaClO_4)

Tabla 2.33 Influencia del anión sobre la reactividad del Fe^a (Pignatello, 1992)

electrolito	fuerza iónica, M	transformación del 2,4-D		descomposición del H_2O_2	
		cte. de pseudo-primero orden k ($2\text{ES})^b 10^{-4} \text{ M/h}$	DCP, máximo rendimiento, %	cte de pseudo-primero orden, $k_{0.95}$ ($2\text{ES})^c, \text{ h}^{-1}$	
NaClO_4	1	3.3(0.3); 4.3(0.4) ^d	9.7	0.67(0.04)	
NaNO_3	1	3.6(0.6)	8.9	0.56(0.02); 0.49(0.04) ^d	
NaCl	1	0.39(0.09); 0.36(0.05) ^d	43; 25 ^d	0.31(0.01)	
Na_2SO_4	1	0.36(0.04)	13	0.033(0.001)	
NaClO_4	0.1	3.5(0.8)	11	-	
NaCl	0.1	0.65(0.13)	28	-	
Na_2SO_4	0.1	0.57(0.09)	14	-	
NaCl	0.01	3.0(0.3)	18	-	

a condiciones: $[\text{Fe}(\text{ClO}_4)_2] = 1.0 \text{ mM}$, $[2,4\text{-D}] = 0.1 \text{ mM}$, pH 2.7-2.8 (HClO_4)

b $[\text{H}_2\text{O}_2] = 10 \text{ mM}$; intervalo de r^2 para mínimos cuadrados en la gráfica de C vs t, 0.963-0.996, n=5,7; ES, error estándar de la pendiente

c intervalo de r^2 para mínimos cuadrados de la gráfica de $\ln C/C_0$ vs t, es de 0.991-0.998, n=9-11
d corrida duplicada

Tabla 2.34 Extensión de la mineralización del herbicida en ausencia de luz con (Fe^{II}/H_2O_2) a pH 2.7-2.8, $M=0.2 M (NaClO_2)$ (Pignatello, 1992)

Compuesto	$[H_2O_2]$	$[Fe^{II}]$	% inicial de $^{14}C^a$ remanentes en solución como ^{14}C	
mM	mM	mM		
anillo 2,4-D	0.1	0	100	0
	0.1	10	1	45
	0.1	100	1	56
	0.1	500	1	69
	0.1	10	0.2	na
	0.1	10	1	na
	0.1	10	5	na
	0.1	10	20	na
	0.1	100	1	na
	0.5	100	1	na
carboxi 2,4-D	0.1	10	1	37
anillo 2,4,5-T	0.1	10	1	41

^a na, no analizado.

Tabla 2.35 Especies de Fe^{II} en solución acuosa con varios aniones a pH 2.75 (20°C) calculadas por MINTEQA2 (EPA, 1989)

X^{n-}	fuerza iónica, M	% del Fe^{II} total disuelto				complejo total
		Fe^{2+}	$FeOH^{2+}$	$FeX^{(1-n)+}$	$FeX_2^{(2-2n)+}$	
ClO^- o $NO_2^-^b$	1.0	47	50	0	0	0
ClO^- o $NO_2^-^b$	0.1	41	53	0	0	0
Cl^-	1.0	7.6	8.1	46	37	84
Cl^-	0.1	20	36	26	5.0	31
SO_4^{2-}	1.0	1.8	1.9	50	46	96
SO_4^{2-}	0.1	3.6	4.6	68	24	92

^a ligandos acuosos omitidos por simplicidad. El total agregado no es el 100% porque en las corridas la formación de $Fe(OH)_2$ o $FeCl_3$ son pequeñas

^b El $NaNO_2$ usado como un sustituyente del $NaClO_2$ en los cálculos

Herbicidas anillo-¹⁴C-2,4-D

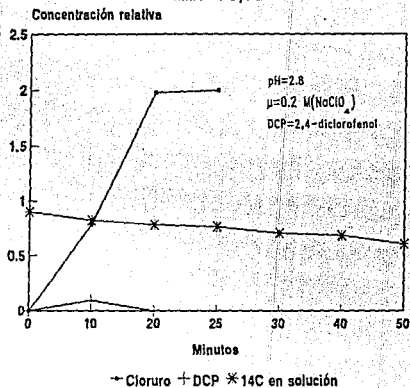


Fig.2.37 Mineralización con Fe^{+3}/H_2O_2 del anillo aromático 14-C 2,4-D, (2,4-d)=0.20 mM (1×10^4 dpm/mL), (Fe) = 1 mM, (H_2O_2) = 10 mM (Pelizzetti, 1989)

Descomposición de herbicidas anillo-¹⁴C-2,4,5-T

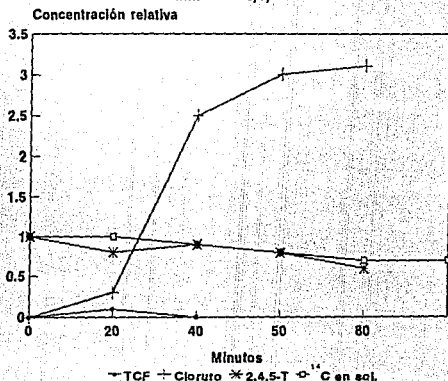


Fig.2.38 Mineralización con Fe^{+3}/H_2O_2 [anillo-¹⁴C]-2,4,5-T ; [2,4,5-T] = 0.175 mM (1×10^4 dpm/mL), [Fe^{+3}] = 1 mM, [H_2O_2] = 10.2 , pH = 2.75 , μ=0.2 M (NaClO₄) ; TCF, 2,4,5-triclorofenol (Pelizzetti, 1989)

Herbicidas

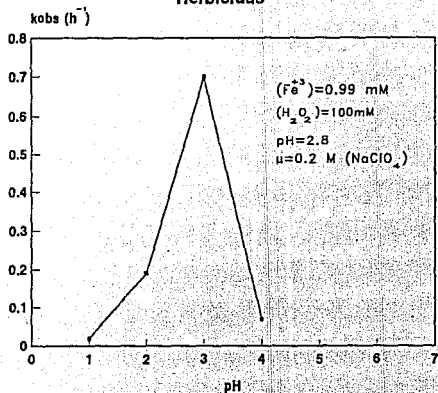


Fig.2.39 Descomposición del Fe-catalizado del H_2O_2 (Pelizzetti, 1989)

Herbicidas

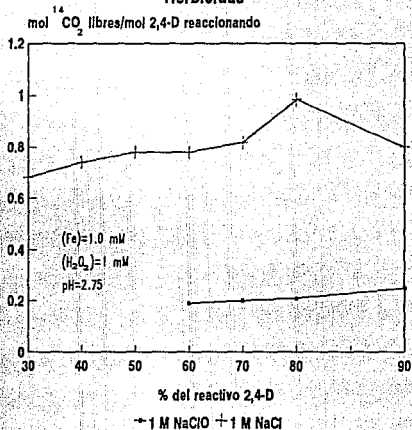


Fig.2.40 Comparación de la transformación del CO_2 en forma de [carboxi-C]-2,4,-D en una solución: $[2,4-D] = 0.2 \text{ M}$ (1×10^4 dpm/mL) (Pelizzetti, 1989)

2.4.4 Fotocatálisis con fotoasistencia para compuestos clorados

La degradación catalítica heterogénea con fotoasistencia en la mineralización completa del tricloroetileno (TCE), y cloroformo consiste en la formación de CO_2 y HCl , en presencia de dióxido de titanio (TiO_2) e iluminación.

La cinética observada en este tipo de eliminación es considerada primeramente como una "superficie activa" cuando la iluminación inicia, el tiempo de vida de los hoyos generados son aproximadamente de 10^{-19} a 10^{-3} segundos; el tiempo de difusión de los hoyos fotogenerados a través de la región atacada del TiO_2 es del orden de 10^{-14} segundos.

La transferencia de masa del compuesto orgánico a la superficie fotoactivada es considerada como una etapa limitante de velocidad; bajo ésta consideración la concentración del compuesto orgánico cerca de la superficie es prácticamente cero (limitante de la reacción rápida).

2.4.4.1 Modelo cinético

La velocidad específica para la descomposición superficial es de primer orden con respecto al TCE a una intensidad constante de iluminación, con competencia del cloruro por los sitios activos. Esta velocidad de reacción puede ser expresada por simplicidad como el modelo cinético de Langmuir-Hinshelwood:

$$-r_{\text{TCE}} = k_{\text{TCE}} \theta_{\text{TCE}} \quad (2-133)$$

donde θ_{TCE} es la superficie cubierta por el TCE y está definida por:

$$\theta_{\text{TCE}} = \frac{K_{\text{TCE}} \theta_{\text{TCE}}}{1 + K_{\text{TCE}}[\text{TCE}] + K_{\text{Cl}}[\text{Cl}]} \quad (2-134)$$

Los coeficientes de adsorción K_{TCE} y K_{Cl} son funciones de la temperatura (y quizá de la intensidad de la fotoasistencia en reacciones heterogéneas). Estos términos son considerados constantes en el reactor isotérmico.

La constante de velocidad superficial, k_{TCE} (es función de la temperatura e intensidad) está definida por la ecuación (2-133).

El inverso de la velocidad de las ecuaciones (2-133) y (2-134) son evaluados con los datos de la tabla 2.37.

$$\frac{1}{r_{TCE}} = \frac{1}{k_{TCE}} \left[\frac{1}{K_{TCE}} + \frac{K_{Cl}[Cl]}{K_{TCE}} \right] \frac{1}{[TCE]} + \frac{1}{k_{TCE}} \quad (2-135a)$$

Y

$$\frac{1}{r_{TCE}} = \frac{1}{k_{TCE}} \left[\frac{K_{Cl}}{K_{TCE}[TCE]} \right] * (Cl) + \left[\frac{1}{k_{TCE}K_{TCE}[TCE]} + \frac{1}{k_{TCE}} \right] \quad (2-135b)$$

Para los niveles de cloruro en 6.3 ppm, la tabla 2.37 muestra las constantes de velocidad de primer orden, independiente de la concentración del cloruro ($K_{Cl}[Cl]$ es menor que 1), la pendiente de la ecuación (2-135a) puede ser expresada como:

$$\text{pendiente} = \frac{1}{k_{TCE}K_{TCE}}$$

las constantes k_{TCE} y K_{TCE} pueden ser calculadas con la pendiente de la figura 2.42. Los valores de las constantes de la ec. (2-134) y (2-135) son $k_{TCE} = 830 \text{ ppmTCE}/(\text{min-g. cat.})$, $K_{TCE} = 4.0 \times 10^{-4} \text{ ppm}^{-1}$ y $K_{Cl} = 5 \times 10^{-3} \text{ ppm}^{-1}$ (semejante al del yoduro a las mismas condiciones de iluminación y con TiO_2 , $K_1 = 2.5 \times 10^{-3} \text{ ppm}^{-1}$).

Para los intermediarios, DCA, la expresión es la siguiente:

$$\text{velocidad} = \frac{k_{DCA}K_{DCA}[DCA]}{1 + K_{DCA}[DCA] + K_{Cl}[Cl]} \quad (2-136)$$

con una pendiente e intercepción de acuerdo a la figura 2.42, la cual está definida por:

$$\frac{1}{\text{velocidad}} = \frac{1}{k_{DCA}} \left[1 + \frac{1}{K_{DCA}[DCA]} \right] + \left[\frac{K_{Cl}}{K_{DCA}[DCA]} \right] [Cl^-] \quad (2-137a)$$

$$= (\text{intercepción}) + (\text{pendiente}) [Cl^-] \quad (2-137b)$$

La pendiente y la intercepción provienen de dos ecuaciones relacionadas con tres variables k_{DCA} , K_{DCA} y K_{Cl} , a una concentración de $[DCA]=13.8$ ppm (área máxima de 11.1 unidades/2 μ L muestra). Los valores obtenidos son $k_{DCA}=4.44 \times 10^3$ μ mol DCA/(min-g.cat.), $K_{DCA}=0.25$ ppm⁻¹.

La inhibición por el ion cloruro es sumamente fuerte para el DCA ($K_{Cl}=0.145$ ppm) vs TCE ($K_{Cl}=5 \times 10^{-3}$ ppm). Está constante sugiere que otro DCA es convertido en diferentes sitios, en contraste con el TCE, y que el cloruro es enlazado fuertemente en los sitios activos o que el producto resultante inhibe la reacción, especialmente para (H⁺).

La superficie del TiO₂ posee sitios ácidos (asociados con la insaturación coordinativa del metal en la superficie) y sitios básicos (asociados con los aniones superficiales o con los aniones vacantes).

Las olefinas con enlaces π y con cloruros enlazados a Ti(III) siguen una reacción de polimerización de Ziegler-Natta cerca del sólido TiO₂. El tricloroetileno puede adsorberse en los sitios del metal por interacción de los electrones- π con la superficie metálica (el cloruro también puede adsorberse en la superficie por catálisis de Ziegler-Natta dando como resultado una elevada inhibición a la adsorción).

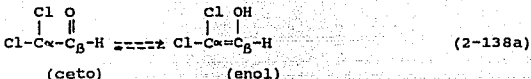
El equilibrio de la estructura ceto-enol del aldehído tiende más a la izquierda (ecuación 2-138a). El α -hidrógeno es un ácido débil, por la naturaleza de la configuración electrónica del oxígeno carbonil sobre el β -carbón y de los cloruros en el α -carbón.

La adsorción del DCA requiere de dos sitios vacíos, con el α -hidrógeno ácido atraído en un sitio básico y el fragmento restante a un sitio ácido.

Esta adsorción en dos sitios activos es propuesta para especies con un hidrógeno ácido bajo las siguientes hipótesis:

- (1) Adsorción disociativa del agua sobre la superficie del metal,
- (2) La adsorción del hidrógeno, sobre el "anatase", incluye al hidrógeno del alcohol enlazado a los iones superficiales de O²⁻ y los fragmentos restantes están enlazados en los sitios del metal (sugerencia basada en el espectro de adsorción y experimentos de desorción a una temperatura determinada),
- (3) Los alcóxidos (RO⁻, para R=CH₃, C₂H₅) son formados sobre la superficie del TiO₂ iluminada, para el metano y el etano,
- (4) El mecanismo para la deshidratación del alcohol en los dos sitios activos en la fotocatalisis gas-sólido concuerda con el modelo cinético propuesto, mientras que para un solo sitio ocupado no es satisfactorio y

- (5) Los productos predominantes RH sobre otros productos como R₂ o H₂ en la descarboxilación de ácidos orgánicos con TiO₂ en la fotoasistencia acuosa sugiere una descomposición del ácido y la formación de alcanos en sitios adyacentes.



La hipótesis de dos sitios activos ocupados para la degradación del DCA implica una competencia en la reacción entre los cloruros y los protones en los sitios ácidos y básicos respectivamente, la cual inhibe la reacción del DCA (intermediario).

La degradación fotocatalítica del cloroformo (CHCl₃) también puede describirse por adsorción en dos sitios catalíticos.

2.4.4.2 Mecanismo de reacción

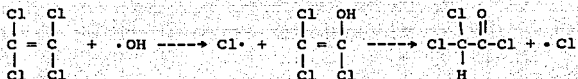
Formación del dicloroacetaldehído

La naturaleza de la fotoasistencia catalítica heterogénea del TCE a DCA sugiere una ruta con la formación de intermediarios de acuerdo a la tabla 2.39

El mecanismo propuesto consiste en los siguientes pasos:

- (1) El evento fundamental en la fotoactivación del sólido es la reacción (4-1).
- (2) En la solución acuosa, la superficie del TiO₂ es cubierta por grupos hidroxil o por agua molecular. Los grupos hidroxil pueden reaccionar con los hoyos fotogenerados produciendo radicales hidroxil.
- (3) La sustitución del OH· por Cl en hidrocarburos clorados ocurre cerca del óxido catalítico a elevadas temperaturas. Las especies activadas, así como los radicales hidroxil pueden atacar al enlace C-Cl; con una tautomería ceto-enol y, posteriormente la formación de un alcohol vinílico.

En presencia de oxígeno y con una iluminación solar ($\lambda=300$ nm) no se realiza la conversión del tetracloroetileno. Sin embargo, en presencia de radicales hidroxil, se forma el dicloroacetilcloruro (Cl₂HCCOCl) (ecuación 2-138b), y es análogo a la desaparición del DCA² propuesto (ecuación 2-139 a,b):



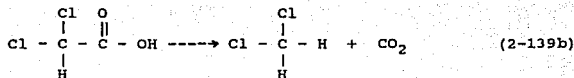
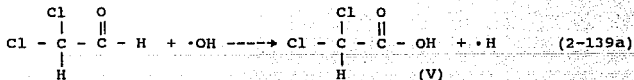
(2-138b)

- (4) La adsorción de iones cloruros como HCl sobre el TiO_2 presenta una disminución en la capacidad fotoadsorptiva para el hidrógeno, el cual se adsorbe como el O_2^- para reaccionar con el electrón fotoproducido.

Se sugiere que en los sitios (sitios del metal) por los que compiten el cloruro y el oxígeno, el cloruro atómico puede reaccionar con un electrón como lo muestra la tabla (2.39) en la reacción (4-7). Las reacciones (4-4) y (4-7) cierran el ciclo fotocatalítico en la producción de intermediarios. Los hoyos y los electrones deben ser consumidos.

La estabilidad del dicloroacetaldehído en la solución con TiO_2 en ausencia de luz, es opuesta a la degradación completa bajo continua iluminación implicando la generación de especies con una nueva degradación.

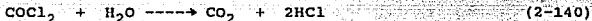
Una ruta posible para el rompimiento del enlace C-C incluye la formación del ácido dicloroacético (V), con esta descomposición subsecuente:



Krauetler y Bard (1980) han realizado la descomposición de ácidos orgánicos a CO_2 y el correspondiente alcano en suspensiones acuosas desaeradas de TiO_2 bajo iluminación UV.

Los alcoholes hidroxil están enlazados más fuertemente con el TiO_2 que los aldehidos o cetonas.

El fósgeno (COCl_2) y el cloroformo (CHCl_3) son degradados en una reacción en fase vapor con la presencia de $\cdot\text{OH}$ y tetracloroetileno. El fósgeno se descompone rápidamente en agua de acuerdo a la siguiente reacción:



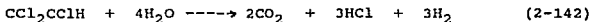
La degradación de cloroformo se realiza bajo las mismas condiciones que el TCE dando como productos iones cloruros y CO_2 .

La estequiometría de la mineralización del tricloroetileno a CO_2 y HCl está dada por:



El aire no es eliminado directamente del líquido, el oxígeno molecular entra en el tiempo de adición del líquido fresco o del catalizador, el helio en el elemento de volumen del reactor es reemplazado por aire (figura 2.41). La adición del oxígeno molecular se realiza en la tubería de teflón, de donde se disuelve el oxígeno molecular.

El balance de masa para la mineralización del tricloroetileno usando agua como oxidante puede ser escrito de la siguiente manera:



La conversión de 50 ppm de TCE de acuerdo a la ecuación (2-142) podría producir 2.25 ppm de H_2 , correspondiendo a cerca de 16 mL para este gas insoluble.

2.4.4.3 Método experimental

a) Procedimiento

Las reacciones se realizan en un reactor intermitente (radio=1.65 cm) de vidrio y teflón con dióxido de titanio (0.1% en peso, área superficial=7 m^2/g adsorción de nitrógeno BET (método de Brunauer-Emmett, Teller (1938) para la determinación del área superficial del catalizador).

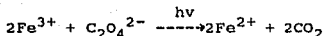
Se alimenta al reactor una corriente de agua desionizada destilada a ebullición con helio (la cantidad de oxígeno en el agua es menor que 7 ppm).

La mezcla de reacción es circulada directamente a un reactor anular iluminado con luz fluorescente (GE BLB-15W), figura 2.41. El efluente gaseoso es bombeado directamente a una solución saturada de hidróxido de bario (trampa para el CO₂) formando un precipitado de carbonato de bario (solubilidad de 0.002 g/100 mL a 20-80°C), confirmando la formación de CO₂ en la reacción.

El volumen total del fluido es de aproximadamente 40 cm³/s y un tiempo de reacción de 30 minutos bajo condiciones de iluminación.

El espectro de adsorción UV para el TCE muestra un coeficiente molar de extinción, E, de menos de 10 litros/mol.cm a 260 nm y <4.5 x 10⁻³ a una concentración de 50 ppm a una logitud de 1.3 cm.

La actinometría del ferroxilato de potasio en soluciones de TiO₂ es usada frecuentemente para medir la intensidad de UV en el reactor, la reacción fotoquímica es:



El ion ferroso forma un complejo con el o-fenantrolina y la adsorbancia es medida a 510 nm.

El rendimiento cuántico y el coeficiente de extinción molar para el ion ferroso del complejo son de 1.21 y 1.11 x 10⁴ litros/mol.cm respectivamente.

Las mezclas son estandarizadas con soluciones de 1.2 M K₂C₂O₄ y 0.2 M Fe₂(SO₄)₃ para formar 0.02 M K₃Fe(C₂O₄)₃, el cual es irradiado y circulado directamente al reactor. La velocidad de absorción del fotón es calculado como 6.6 x 10⁻⁴ Einstein/min.

La eficiencia de absorción en el reactor es definida como el cociente de fotones absorbidos (medición actinométrica/fotones emitidos por la lámpara*100, el valor es de 22%).

La adición del TCE al reactor con agua se realiza por inyección en una cantidad comprendida entre 5-50 µL, la solución saturada de TCE a 20-25°C y 1 atm. contiene 1.1 x 10³ mgTCE/L o cerca de 1100 ppm.

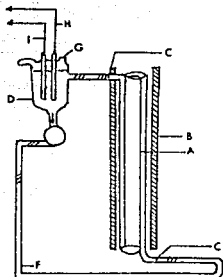


Figura 2.41 Conversión diferencial del fotorreactor. (a) fotorreactor anular de cuarzo; (b) fotorreactor en ausencia de luz (7 GEHLB(15W)); (c) termopar; (d) recipiente de vidrio para el muestreo; (e) bomba centrífuga de recirculación; (f) tubería de teflón; (g) orificio de muestreo con tapa de teflón; (h) electrodo de ion-cloruro; (i) electrodo de referencia; (j) milivoltímetro (Pruden, et al., 1983)

El análisis de los reactantes y productos se realiza con un equipo de cromatografía de gases equipado con una columna (con una malla de 60/80, 1m x d.o.=1/8, níquel) continua con un detector de flama ionizada a 120°C (isotérmico), el reactante volátil, TCE, es determinado por un análisis del gas en el elemento de volumen del reactor.

El equilibrio líquido-vapor se logra después de 45 minutos, la composición de la fase vapor es constante durante 12 horas. El análisis en la fase líquida no es posible debido a la evaporación del TCE en el elemento de volumen.

Los productos orgánicos son monitoreados en GC (cromatografía de gases), seguida por una centrifugación de las partículas suspendidas de TiO_2 . La producción del ion cloruro es analizada con un electrodo de cloruro y calibrado con soluciones de HCl, el pH desciende durante la evolución del ion cloruro.

La solución es titulada de acuerdo al método de Mohr (Kolthoff y Sandel, (1951)) con nitrato de plata obteniendo un valor del 2%.

La temperatura del fluido es medida dentro y fuera del recipiente de cuarzo iluminado con un termómetro y un termopar de hierro, la diferencia de temperatura arriba y abajo del reactor es de 5°C.

b) Resultados

La concentración inicial del TCE es de ~10 ppm (a concentraciones altas 24 y 47 ppm se verifica la producción y consumación de un intermediario [Cl_2HCCHO], este intermediario, DCA, es soluble en agua y estable en soluciones en ausencia de luz que contiene partículas de TiO_2).

Durante la degradación, el pH se mantuvo entre 4.0-6.8 dependiendo de la cantidad de TCE convertida. El CO_2 es detectado por el carbonato de bario espreando una corriente de helio a la mezcla de reacción dentro del fotorreactor y burbujeando el CO_2 producido a una solución de hidróxido de bario.

En la tabla 2.37 se muestran los resultados para las corridas cinéticas realizadas; la actividad específica de la fotoasistencia está basada en los fotones a la entrada del reactor, los números de cambios drásticos (columna 6) son calculados a partir de las velocidades iniciales (pendiente inicial x concentración inicial), las constantes de velocidad son mostradas en la última columna (pendiente inicial de $\ln(\text{TCE})$ vs tiempo). Esta constante eventualmente decrece con la concentración inicial de TCE.

La adición de cloruros como HCl en la mezcla de reacción inicial produce una disminución aparente en las constantes de velocidad (tabla 2.37).

La desaparición del intermediario, DCA, sigue una cinética de primer orden después del TCE consumido.

Tabla 2.36 Conversión del TCE a cloruro (Pruden, 1983)

Corrida	TCE inicial (ppm)	Cl ⁻ equivalente alimentado (ppm)	Máximo Cl ⁻ observado	Conversión (%)
1	18.3	8.3	5.8	-
2	23.6	19.1	16.3	-
3	46.7	37.8	42.3	-
	88.6	65.2	63.3	-
4	45.9	37.2	36	98
5	45.4	36.8	37	100.5

Tabla 2.37 Velocidades para la conversión del TCE (36-38 °C) (Pruden, 1983)

Corrida No.	Concentración inicial del TCE (ppm)	concentración inicial del Cl ⁻ (ppm)	actividad ^a específica (μmol)cm ² .min x10 ⁻¹
	1	18.3	1.5
2	23.6	6.3	9.4
3	46.7	20.7	10.9
4	45.4	2.5	10.0
5	45.9	126.0	9.7

Corrida No.	número de cambios ^b bruscos (moleculas)sitios	(vel.especifica)/(fotón adsorbido) (μmol/(cm.min.μmol fotón)) ^c x10 ⁻²	Constante de velocidad de primer orden aparente K _{TCE} (min)
1	0.9	0.6	0.365
2	1.9	1.4	0.352
3	2.3	1.9	0.214
4	3.7	2.7	0.353
5	2.0	1.5	0.198

a basado en el área superficial, 7 m²/g

b basado en la concentración de los sitios ocupados, 5x10¹¹ sitio/cm²

c basado en los fotones absorbidos en la actinometría, 660 μmol/min

Tabla 2.38 Velocidades de conversión del dicloro-acetaldehído (36-38 °C) (Pruden, 1983)

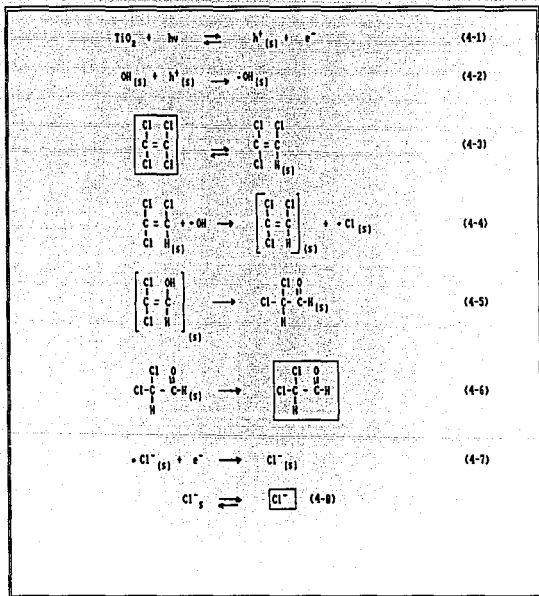
Corrida No.	Concentración DCE (P.E. cantidades) ^a	Concentración Cl ⁻ (ppm)	velocidad P.E. cantidades/g-cat/(min)	Actividad específica (μmol/cm.min) ^b x10 ⁻³
1	1.1764	35	0.1361	2.3
2	1.1110	45	0.1104	2.0
3	1.0546	158	0.0447	0.8

Corrida No.	número de cambios bruscos (moléculas) sitio.s x10 ⁻²	(vel.específica)/(fotón adsorbido) (μmol/(cm.min.μmol fotón)) x10 ⁻⁴	Constante de velocidad de primer orden aparente K _{pca} (min) ⁻¹
1	2.9	3.5	0.059
2	2.4	3.0	0.058
3	1.0	1.2	0.026

^a A un tiempo cuando se detecta (TCE); P.E. cantidades=Área del pico/2σL inyección

^b Estimado del factor de calibración: 10:20 ppm DCE=1.6 P.E. cantidades

Tabla 2.39 Ruta propuesta para la fotocatalisis de dicloroacetaldehido (Pruden, 1983)



a Las especies en el rectángulo son observadas en solución

CAPITULO III

Capítulo III

Propuesta experimental

3.1 Selección del contaminante

El desarrollo de este capítulo III, estará enfocado a presentar una ruta de degradación de un compuesto xenobiótico de acuerdo o con ayuda de la tabla 1.2 del capítulo I; con el fin de presentar o mostrar experimentalmente las ventajas enunciadas y lo factible que resulta el montar un equipo para la detoxificación de cualquier sustancia tóxica en fase acuosa de acuerdo a sus características y propiedades, empleando uno de los procesos mencionados previamente (capítulo II).

Se ha seleccionado como contaminante a un surfactante aniónico del tipo dodecibencenosulfonato sódico, de acuerdo a los siguientes criterios, pero cabe mencionar que se puede realizar un diseño para cualquier contaminante según la problemática que se presente.

- 1.-Debido a las propiedades de limpieza (agente sintético de superficie activa que muestra la propiedad de atraer moléculas no polares (grasas) hacia el centro no polar de la micela) que actualmente se usa como base para la elaboración de una gran variedad de productos. Por ejemplo, jabones de baño, cremas dentales, "shampoo", etc.
- 2.-La ventaja que presenta este agente sintético con respecto al jabón (biodegradable) es que funciona con aguas duras (concentraciones significativas de iones calcio y magnesio).
- 3.-De acuerdo a los puntos 1 y 2 su empleo es elevado y, por consiguiente, la cantidad de este surfactante en efluentes industriales y en aguas cloacales es exuberante.
- 4.-La lenta biodegradación de este compuesto (en pruebas de laboratorio para la degradación de estos surfactantes muestran que se requiere de un mínimo de 15 días para una conversión significativa, ver apéndice II) debido a su elevado peso molecular y en otros casos por la cadena ramificada alquílica (poco biodegradable) que posee, hace que la concentración de este compuesto aumente progresivamente en aguas residuales, así como el efecto de la "espuma".
- 5.-Aunque este compuesto no es tóxico a bajas concentraciones (toxicidad semejante a la del NaCO_3 y NaCl), debido a los puntos 3 y 4 se considera como un contaminante tóxico. En empresas privadas y gubernamentales se han iniciado estudios sobre posibles efectos como un nuevo factor en el medio ambiente y los riesgos que se tienen al ser ingerido por humanos y animales.

- 6.-Esta substancia posee una gran cantidad de aditivos inorgánicos, por lo cual resulta atractivo determinar el efecto que presentan estos compuestos en la degradación fotocatalítica.
- 7.-Este compuesto está constituido por dos estructuras, una cadena lineal o ramificada y un anillo aromático; por lo que se desea determinar la velocidad del ataque de los radicales libres a estas especies, así como los intermediarios generados en esta reacción.

El deterioro del agua en ríos y lagos se inicia en forma desmedida en 1930. En ese año la síntesis de los detergentes se hacía a partir del propileno, dando como producto final un compuesto muy ramificado. En 1965 estos detergentes ramificados duros, son reemplazados por detergentes lineales blandos. Estos alquilbencenosulfonatos se derivan de 1-álquenos de cadena recta.

3.2.1 Sistema a emplear

La degradación del dodecibencenosulfonato sódico puede realizarse por una descomposición fotocatalítica, de acuerdo al capítulo II.

El sistema consiste de un fotorreactor en presencia de un semiconductor o fotocatalizador (TiO_2), iluminado con luz blanca de intensidad suficiente para excitar los electrones de las moléculas, es decir, la promoción de las moléculas desde sus estados fundamentales hasta estados electrónicamente excitados. El sistema opera a régimen permanente con diferentes tiempos de residencia.

El límite energético superior asequible para la mayoría de procesos fotoquímicos es de cerca de 143 kcal/mol (589 kJ/mol). Esto corresponde a un límite inferior de longitud de onda de cerca de 200 nm para la transmisión efectiva de luz a través del aire.

El primer paso de una reacción fotoquímica es la excitación de una molécula mediante la absorción de un fotón. El hecho de que esta molécula excitada dé lugar a una reacción química o retorne al estado original depende de su vida media y de las posibles interacciones intramoleculares o intermoleculares en el sistema. Tales procesos pueden ser explicados mediante relaciones energéticas entre las moléculas y mediante reglas mecánico-cuánticas.

El proceso de fotoexcitación es muy rápido, más rápido que una vibración molecular. Así, una molécula tendrá inicialmente en el estado excitado exactamente las mismas distancias interatómicas que tenía en el estado fundamental u original principio de Franck-Condon (en referencia Pine, S., Química orgánica).

En esta reacción unimolecular, una molécula electrónica excitada experimenta un cambio químico sin que intervengan otras moléculas. La reacción química pueda considerarse como un tipo de proceso de decaimiento no radiante.

La trayectoria de reacción es monitoreada directamente por cromatografía de gases, así como la evolución del CO_2 , como carbón orgánico disuelto (COD) y partículas de carbón orgánico en un medidor ad hoc.

Se espera que la completa mineralización ocurra en menos de dos horas y media, ya que en este periodo el peróxido de hidrógeno se descompone.

Se supone que el ataque de los radicales ocurren en la cadena del alquil y en el anillo aromático simultáneamente, con la recuperación estequiométrica del sulfato, cuando éste se adsorbe sobre la superficie del TiO_2 .

Se piensa que el ataque al anillo aromático por los radicales es relativamente más fácil y más rápido que en la cadena larga alquílica.

Se emplea como oxidante la mezcla de $(\text{H}_2\text{O}_2 + \text{O}_2)$, ya que se generan radicales libres más reactivos, asegurando la conversión a CO_2 y agua.

3.2.2 Equipo necesario

3.2.2.1 Reactivos

- Dodecilsulfonato sódico
- agua destilada
- H_2SO_4 conc.
- yoduro de potasio 0.01M
- solución de almidón
- HCl 0.1M
- etanol aislado al 1%
- solución de cloruro de bario 0.1 M
- sílica gel
- $\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_8$ 1.2 M
- $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ 0.2 M
- azul de metileno
- solución de sulfato de sodio 0.1 M
- cloroformo
- fotocatalizador de TiO_2 (BET área superficial $55 \text{ m}^2/\text{g}$, tamaño de las partículas 30 nm)

3.2.2.2 Equipo

- 6 agitadores magnéticos
- 6 fotorreactores de vidrio Pyrex de 500 mL
- 2 lámparas de luz blanca 1500-W
- 2 lámparas de luz blanca de 20-W
- 6 termómetros
- 6 frascos de muestreo
- 6 vasos de precipitado de 10 cm³
- cronómetros
- 6 vidrios de reloj
- 2 matraces aforados de 500 mL
- 2 matraces aforados de 100 mL
- un recipiente con hielo
- cromatógrafo de gases
- detector de conductividad térmica
- resinas de acetato de celulosa
- monitor de carbón orgánico total
- espectrómetro
- radiómetro (400-700 nm)

Descripción de los fotorreactores

Los reactores empleados son de vidrio blando, la mayoría de la radiación UV por debajo de los 360 nm es adsorbida por el vidrio, de manera que la energía máxima práctica es de cerca de 80 kcal/mol (355kJ/mol). El vidrio Pyrex transmite mejor la luz, aunque el cuarzo es el más transparente de los materiales comunes utilizados en aparatos fotoquímicos.

La intensidad de luz es medida por un radiómetro cuántico (Li-Cor Li85B) para la región de 400-700 nm, y para la región de 290-385 nm con un radiómetro Eppley UV.

3.2.3 Metodología a emplear

3.2.3.1 Técnica experimental

-Preparar 600 mL de una solución de dodecilsulfonato sódico (DBSNa) con agua destilada a una concentración de 10×10^{-4} M (Nota 1).

-Preparar 600 mL de una solución de peróxido de hidrógeno a una concentración de 0.019 M (Nota 1).

-Montar un equipo como se muestra en la figura 3.1.

-Mezclar 100 mL de la solución de (DBSNa) con 100 mL de H₂O₂ en el fotorreactor y agregar 10 mg de TiO₂.

-Añadir a la mezcla anterior una solución de K₃Fe₂(C₂O₄)₃ (ver análisis de productos, actinometría).

- Agitar la mezcla con una velocidad de agitación de 600-1300 rpm.
- Encender las lámparas de luz blanca en el momento en que todo el TiO_2 se encuentre suspendido uniformemente.
- Alimentar una corriente de oxígeno a la mezcla de reacción, manteniendo la presión cercana a la atmosférica.
- Mantener la temperatura constante a 20°C.
- Fijar los tiempos de residencia para cada fotorreactor, se sugieren que estos sean de:

reactor No.	tiempo (min)
1	30
2	60
3	90
4	120
5	150
6	180

El propósito de esta corrida es de determinar el tiempo para la completa mineralización del detergente.

- Al finalizar la corrida, iniciar el análisis de productos para cada fotorreactor.
- Una vez determinado el tiempo de mineralización, realizar las siguientes corridas con la finalidad de identificar las variables que afectan la velocidad de degradación y obtener las condiciones óptimas de operación para asegurar la conversión a CO_2 y agua.

Corrida I

reactor No.	concentración de DBSNa $\times 10^4$ mol/L	concentración de H_2O_2 mol/L	vol. de DBSNa mL	vol. de H_2O_2 mL
1	10	0.019	100	50
2	10	0.019	100	100
3	10	0.019	100	150
4	50	0.10	100	50
5	50	0.10	100	100
6	50	0.10	100	150

carga del catalizador=10 mg; T=20°C; P=1 atm; alimentación O_2 =2.7-13.21 mL/min; dos lámparas de 1500-W

Con esta corrida se podrá observar el efecto que tiene la cantidad del peróxido como reactivo limitante, estequiométricamente y en exceso sobre la velocidad de degradación del surfactante.

Corrida II

reactor No.	concentración del DBSNa x 10 ⁴ mol/L	concentración del H ₂ O ₂ mol/L
1	10	0.019
2	20	0.038
3	30	0.057
4	40	0.076
5	50	0.095
6	60	0.110

volumen de DBSNa=100 mL; volumen del H₂O₂=150 mL; T=25°C; P=1 atm; carga del catalizador=10 mg; dos lámparas de 1500-W; alimentación del O₂=2.64-16 mL/min

En esta corrida se determinará el efecto que tiene la concentración del sustrato con el tiempo de degradación.

Corrida III

reactor No.	concentración del DBSNa x 10 ⁴ mol/L	Temperatura °C*
1	30	20
2	30	25
3	30	30
4	30	35
5	30	40
6	30	45

carga del catalizador=10 mg; volumen del DBSNa=100 mL; volumen del H₂O₂=150 mL; [H₂O₂]=0.057 M; P=1 atm; dos lámparas de 1500-W; velocidad de alimentación del oxígeno=8.7 mL/min

* enfriar las muestras a temperatura ambiente y después realizar los análisis correspondientes

Se podrá observar con esta corrida el efecto que tiene la temperatura en la velocidad de degradación y se determinará la energía de activación.

Corrida IV

reactor No.	carga del TiO_2 mg
1	25
2	50
3	75
4	100
5	150
6	200

(DBSNa)= 30×10^{-4} M; $[\text{H}_2\text{O}_2]=0.057$ M; volumen del DBSNa=100 mL; volumen del $\text{H}_2\text{O}_2=150$ mL; $T=25^\circ\text{C}$ (o la mejor temperatura de degradación de acuerdo a la corrida anterior); $P=1$ atm; dos lámparas de 1500-W; vel. del $\text{O}_2=8.7$ mL/min

Corrida V

reactor No.	Intensidad W
1	20
2	40
3	1500
4	3000
5	sin luz

carga del catalizador=100 mg; (DBSNa)= 30×10^{-4} M; $[\text{H}_2\text{O}_2]=0.057$ M; volumen del DBSNa=100 mL; volumen del $\text{H}_2\text{O}_2=150$ mL; presión=1 atm; $T=20^\circ\text{C}$; velocidad de alimentación del $\text{O}_2=8.7$ mL/min

3.2.3.2 Análisis de productos y reactivos

Identificación del dodecilmencensulfonato sódico

Preparar un reactivo de azul de metileno por adición de 50 g de sulfato de sodio y 6.8 mL de ácido sulfúrico concentrado a 30 mL de una solución de azul de metileno al 0.1%, aforar a 1L con agua destilada.

Preparar una solución acuosa del surfactante y agregar una pequeña cantidad de etanol aislado soluble en agua al 1%. Tomar una alícuota de 5 mL de esta solución y mezclar con 25 mL de la solución de azul de metileno y 10 mL de cloroformo. La presencia de color azul en la fase del cloroformo indica la presencia del detergente.

Análisis del producto

La trayectoria de reacción es seguida por cromatografía de gases bajo las siguientes condiciones:

columna	150 ft x 0.01 in di tubular abierto
fase estacionaria	DC-550 aceite fenil silicón
temp. de inyección	300°C
columna	75°C
detector	250°C
gas acarreador y vel. de flujo	helio, 4 mL/min
detector	ionizador de flama
vol. de la muestra	0.2 µL

a) Prueba de compuestos no surfactantes

Los detergentes contienen pequeñas cantidades de blanqueadores orgánicos ópticos, estos materiales son fluorescentes en luz ultravioleta.

Estos compuestos pueden detectarse por exposición de una pequeña porción en luz ultravioleta.

b) Agentes oxidantes

Se identifican al disolver una porción de la muestra en 50 mL de agua acidificada con ácido sulfúrico 1:9, agregando cerca de 0.5 g de yoduro de potasio y agitar. El cambio de color de amarillo a azul después de la adición de una solución de almidón indica la presencia de un detergente oxidante.

c) Bicarbonatos y carbonatos

Son identificados al colocar una pequeña porción en un vidrio de reloj y agregando ácido clorhídrico. La fluorescencia indica la presencia de bicarbonatos o carbonatos.

d) Sulfatos

Disolver una porción de la muestra en etanol insoluble en agua y acidular con ácido clorhídrico 1:1 usando como indicador naranja de metilo; calentar la mezcla, agregar 10% de una solución de cloruro de bario y agitar. La presencia gradual de un precipitado fino indica la existencia de sulfatos inorgánicos.

e) Determinación del dióxido de carbono y carbón orgánico total

La evolución del CO_2 durante la irradiación es determinada por cromatografía de gases (Carlo Erba Modelo 4600 cromatógrafo de gases equipado con una malla Hayesep Q 80/100, una columna empacada de 2m x 6 mm d.i. y un detector de conductividad térmica.

Las condiciones del análisis son las siguientes:

gas acarreador He, 30 mL/min; temperatura de la columna, 110°C; temperatura del inyector, 120°C; temperatura del filamento, 250°C.

Otra forma de determinar la existencia o la formación del CO_2 es por medio de una trampa con una solución acuosa de $\text{Ba}(\text{OH})_2$.

El CO_2 se burbujea directamente a la solución, formando un precipitado de carbonato de bario (solubilidad de 0.002 g/100 mL a 18-20°C).

f) Análisis de las partículas con carbón orgánico (PCO) y carbón orgánico disuelto (COD).

El POC y el COD se determinan en una membrana de 0.45 μm de acetato de celulosa (tipo HA, Millipore). Los sólidos son desecados sobre sílica gel y medidos con un analizador elemental (Carlo Erba, Modelo 1106).

Las determinaciones en los líquidos son cargadas a un monitor de carbón total, como el Maihak TOCOR 2, modelo 710134).

h) Actinometría

La energía luminosa es adsorbida por las moléculas en forma de unidades cuantizadas denominadas fotones (o cuantos), los cuales constituyen las cantidades de energía requerida para excitar electrones específicos. Un número de Avogadro de fotones se denomina un Einstein.

La relación entre el número de moléculas que experimentan una reacción fotoquímica particular y el número de fotones adsorbidos es el rendimiento cuántico $\bar{\phi}$:

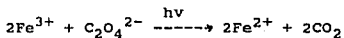
$$\bar{\phi} = \frac{\text{número de moléculas que experimentan un proceso particular}}{\text{número de fotones adsorbidos}}$$

El número de moléculas que experimentan un proceso particular es una medida del rendimiento químico.

El número de fotones adsorbidos por el sistema puede determinarse mediante un actinómetro químico o instrumental.

El método analítico de Hatchard y Parcker con una solución de ferroxilato de potasio es usada para medir el flux fotónico (Hatchard, et al., 1956).

El ferroxilato de potasio en solución con TiO_2 libre mide la intensidad cerca del UV en el reactor. La reacción fotoquímica es:



El ion ferroso forma un complejo con o-fenantrolina y la adsorbancia se mide a 510 nm con un espectrofotómetro.

El rendimiento cuántico y el coeficiente de excitación molar es establecido con el complejo de fenantrolina.

Para la actinometría química se preparan soluciones estandarizadas de 1.2 M $K_2C_2O_4$ y 0.2 M $Fe_2(SO_4)_3$ para formar 0.02 M $K_3Fe(C_2O_4)_3$ y se circula directamente en el fotorreactor.

La actinometría mide la velocidad total de fotones en el reactor.

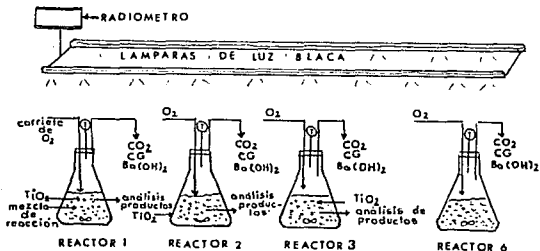
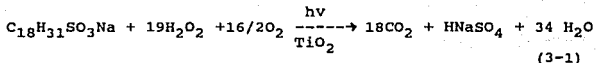


Figura 3.1 Equipo empleado para la degradación fotocatalítica del dodecibencensulfonato de sodio

3.3 Análisis de resultados

3.3.1 Mineralización del dodecilbenceno sulfonato de sodio

La ecuación de mineralización para el dodecilbencensulfonato de sodio puede expresarse como sigue:



Se supone que ocurre el aumento del CO_2 durante el transcurso de la reacción y simultáneamente la disminución del carbón orgánico disuelto (COD). La cantidad de CO_2 formada es relativa a la ecuación estequiométrica (ec. 3-1).

Durante la degradación fotocatalítica, el producto de reacción es poco soluble, disminuyendo así el DCO y aumentando el POC.

Los productos formados (monitoreados por cromatografía de gases) durante la irradiación continua muestran un cambio substancial en la concentración del sustrato original formando productos de bajo peso molecular y desapareciendo los de alto peso molecular por el ataque de los radicales libres $\text{OH}\cdot$ en la cadena larga y en el anillo aromático.

Se supone que existe un período de inducción en el momento que el anillo aun no es abierto. Cinéticamente, este período es resultado de la competencia del ataque del radical sobre la cadena y el aromático.

Se considera que el principal factor que podría cambiar la velocidad global de degradación, es la adsorción en la superficie del semiconductor, donde la concentración de $\text{OH}\cdot$ es alta y en solución es baja.

3.3.2 Variables que afectan la velocidad de mineralización del surfactante

Se propone el trazo de las siguientes gráficas para una mejor interpretación de resultados.

1) Efecto de la concentración

Trazar una gráfica de $[\text{DBSNa}] \times 10^{-4} \text{ M}$ vs tiempo de iluminación (min); degradación fotocatalítica del DBSNa en función del tiempo. Se supone que habrá un decaimiento en la concentración del sustrato con el transcurso del tiempo.

Considerando que la presión del sistema es constante y cercana a la atmosférica, la expresión de velocidad de reacción corresponde a una de primer orden del tipo de Langmuir:

$$\frac{\ln [\text{DBSNa}]_0}{[\text{DBSNa}]} = k't \quad (3-2)$$

La pendiente de esta gráfica representa a la constante de velocidad.

2) Efecto de la concentración del H_2O_2

Trazar una gráfica de la fracción de carbón disuelto vs tiempo (minutos) a diferentes volúmenes de H_2O_2 . Se supone que, a mayor concentración del peróxido menor es la cantidad del carbón disuelto aproximándose a cero y decreciendo en forma no lineal.

3) Carga del catalizador

Trazar una gráfica $[\text{DBSNa}] \times 10^{-4} \text{ M}$ vs tiempo de iluminación a diferentes cargas del catalizador. Al aumentar la cantidad de TiO_2 aumenta la velocidad de degradación debido a que se aumenta el área superficial del catalizador y, con ello, la generación de más radicales libres o de especies excitadas.

4) Efecto de la temperatura

Trazar una gráfica $\ln k'$ vs $1/T (\times 10^3) \text{ K}^{-1}$. Los valores de $\ln k'$ son obtenidos por el método de mínimos cuadrados usando la ecuación logarítmica o curva de Arrhenius, es decir;

$$\ln k = -\frac{E}{Rg} \frac{1}{T} + \ln A \quad (3-3)$$

donde E es la energía de activación; $Rg = \text{cte}$ de los gases ideales y A=factor de frecuencia o preexponencial.

5) Concentración del CO₂

Concentración del CO₂ se determina al trazar una gráfica CO₂ (cm³) vs tiempo de iluminación (min). La velocidad de formación del R(CO₂) sigue el modelo de la isoterma de adsorción de Langmuir:

$$R[\text{CO}_2] = \frac{k_1 k_2 [\text{DBSNa}]}{1 + k_1 [\text{DBSNa}]} \quad (3-4)$$

donde k_1 y k_2 son las constantes de adsorción y de reacción del soluto, respectivamente.

La forma integrada de la ec.(3-4) es:

$$t_1 = \frac{1}{k_1 k_2} \ln \frac{[\text{DBSNa}]^\circ}{[\text{DBSNa}]} + \frac{1}{k_2} ([\text{DBSNa}]^\circ - [\text{DBSNa}]) \quad (3-5)$$

t_1 es el tiempo en minutos para pasar de la concentración inicial del $[\text{DBSNa}]^\circ$ al decremento $[\text{DBSNa}]$.

La ecuación (3-5) puede expresarse como sigue bajo las siguientes condiciones $t_{0.5}$ cuando $[\text{DBSNa}]/[\text{DBSNa}]^\circ = 0.5$

$$t_{0.5} = \frac{0.5 [\text{DBSNa}]^\circ}{k_2} + \frac{0.693}{k_1 k_2} \quad (3-6)$$

$k_1 = \text{M}^{-1}$ y $k_2 = \text{M min}^{-1}$, la constante k_1 refleja la razón de las moléculas que se adhieren a la superficie y k_2 refleja la velocidad limitante de reacción.

6) Mecanismo de reacción

Los detalles del mecanismo de reacción fueron ya explicados en el capítulo II (fotocatalisis). Las moléculas aromáticas son adsorbidas en la superficie del TiO₂ excitado por la luz blanca. Este esquema de reacción envuelve hoyos positivos y radicales libres generados que reaccionan directamente con las moléculas del anillo aromático. La oxidación procede por la hidroxilación del anillo.

7) Determinación de la eficiencia de la adsorbancia en el reactor

$$\text{adsorción en el reactor} = \frac{\text{fotones adsorbidos (actinometría)}}{\text{fotones emitidos por la lámpara}} * 100$$

8) Efecto de la intensidad de luz

Trazar una gráfica fracción DBSNa vs tiempo de iluminación (min) en presencia de luz blanca a 20-W, 40-W, 1500-W, 3000-W y con ausencia de luz (reacción oscura).

Estudios hechos sobre la velocidad de fotocatalización vs intensidad de luz en sistemas que no presentan limitación de transporte de masa, permiten observar un aumento en la velocidad de reacción con la raíz cuadrada de la intensidad.

Un nivel débil de iluminación (dependencia catalítica) presenta una velocidad de primer orden por la adsorbancia de fotones. Esta baja intensidad trae como consecuencia una deficiencia cuántica (número de moléculas transformadas por fotón adsorbido) y en niveles altos, éste decrece como $I^{0.5}$ indicando que la intensidad decrece y con ello la velocidad volumétrica de reacción, presentando una limitación en la transferencia de masa.

Así, la eficiencia cuántica $\bar{\alpha}$ varía con la intensidad como sigue:

Baja I

variación de la velocidad como I; $\bar{\alpha} = \text{cte}$

intermedia I

variación de la velocidad como $I^{0.5}$; variación de $\bar{\alpha}$ como $I^{0.5}$

Alta I (limitación en la transferencia de masa)

variación de la velocidad como $I^{0.0}$ (cte); variación de $\bar{\alpha}$ como $I^{-1.0}$

Nota 1

Las soluciones deben ser frescas, para evitar errores cinéticos de reacción fotocatalítica.

CAPITULO IV

Capítulo IV

Conclusiones

La creciente demanda por el reuso de agua y el aumento estricto de leyes de regulación de la calidad del agua conduce a la necesidad de tratamientos para diferentes tipos de corrientes residuales que contienen contaminantes sintéticos tóxicos.

Los efluentes gaseosos, sólidos, líquidos e inclusive metales pesados son fácilmente degradados por sistemas catalíticos dando como productos compuestos inocuos expresados en concentraciones de menos de 30 ppb y condiciones de operación relativamente más suaves.

Las ventajas que presenta estos métodos son las siguientes:

- Disminución del costo de tratamiento de compuestos tóxicos en efluentes industriales o aguas cloacales.
- Independencia de la naturaleza o composición química del sustrato tóxico. No hay selectividad en estos tratamientos para un sustrato xenobiótico determinado.
- No hay generación de efluentes tóxicos a la atmósfera. En algunos casos existe la generación de gases ácidos (deshidrohalogenación), pero estos gases pueden ser lavados a contracorriente con una solución caústica que puede ser retratada.
- Bajo consumo de energía en comparación a sistemas de incineración común de efluentes gaseosos o líquidos.
- El período de degradación es de menos de 3 horas para más de 126 compuestos xenobióticos clasificados como de "prioridad" o precursores de cáncer.
- Facilidad del diseño del sistema catalítico a emplear, en función a las características del contaminante que se desea eliminar y fácil manejo de variables que influyen en la velocidad de degradación.
- La trayectoria de reacción es seguida por medio de métodos analíticos factibles y confiables, teniendo así un control cualitativo y cuantitativo de los productos que se desean.
- Los efluentes generados por estos sistemas son de fácil control e inclusive se pueden recuperar los metales catalíticos de estos procesos por medio de una reacción fotocatalítica.

- Elevada conversión y eficiencia en estos procesos en un tiempo mínimo.
- Evolución de los catalizadores empleados en estos procesos catalíticos de degradación, mostrando facilidad de regeneración y de pretratamiento para la resistencia a la desactivación, no volatización y/o reacción de estas partículas a las condiciones de operación del sistema.
- Pruebas desarrolladas aplicando estos procesos reportan fracciones significativas de compuestos orgánicos degradados. Por ejemplo; 100% de conversión para el bromoformo, 75% para el cloroformo, 80% para los difenilos policlorados, 85% para bencenos, 100% para el tricloroetileno, etc.

Se concluye que de acuerdo a las características químicas del contaminante y a la trayectoria de degradación que siguen estos compuestos se dividen en dos grupos, para facilitar la identificación del tipo de procesos que se requiere:

Grupo I

Contaminantes orgánicos múltiples en los cuales se espera el contenido de los siguientes sustratos; gasolinas (benceno, tolueno, xilenos), solventes como el percloroetileno, tricloroetileno y otros compuestos halogenados.

Grupo II

Contaminantes orgánicos, en los cuales su oxidación envuelve una serie de intermediarios con el aumento de la razón de oxígeno a carbón para formar CO_2 con solo un contaminante alimentado.

La oxidación de compuestos orgánicos que contienen fósforo, sulfuros, halógenos pueden ser oxidados cuantitativamente a fosfatos (PO_4^{3-}), sulfatos (SO_4^{2-}) y haluros (X^-) respectivamente.

Compuestos aromáticos que contienen un solo átomo de nitrógeno son fotooxidados a nitrógeno inorgánico en la forma de amonio y posteriormente como nitratos.

En el caso de las atrazinas, que contienen tres átomos de nitrógeno en un anillo heterocíclico, son muy estables lográndose solo la mineralización parcial a HCN, que es menos tóxico que el contaminante inicial.

La completa mineralización de cadenas largas de alcanos como, dodeceno, dodecilsulfonato, 1-bromo decano, 1-decanol y ácido decanoico se obtienen estequiométricamente como productos finales sulfatos y bromuros adsorbidos sobre la superficie del fotocatalizador.

Los métodos más eficientes para el tratamiento de contaminantes sintéticos tóxicos disueltos en agua desarrollados potencialmente son:

1.- Catálisis directa (deshidrohalogenación)

Compuestos halogenados lineales, ramificados y aromáticos de elevado peso molecular presentes en aguas residuales son degradados fácilmente en menos de 3 horas con un 90% de conversión como mínimo a productos gaseosos inocuos, usando reactores comerciales y catalizadores compuestos de metales nobles u óxidos metálicos dispersos sobre una tierra alcalina.

Las condiciones de operación son suaves, a excepción del caso de $\text{NiMo}/\text{f-Al}_2\text{O}_3$ para compuestos clorados aromáticos.

La adsorción de los compuestos orgánicos tóxicos en el soporte de carbón activado juega un papel importante en la velocidad de deshidrohalogenación más que la adsorción directa sobre el metal catalítico (este efecto se debe al tamaño de los poros del soporte).

El mecanismo de adsorción de los compuestos orgánicos tóxicos siguen los pasos: 1) migración de los hidrocarburos tóxicos sobre la superficie del soporte de carbón a la superficie del metal catalítico, donde ocurre la reacción con el hidrógeno adsorbido; 2) reacción sobre el soporte de carbón con el hidrógeno que se está desorbiendo y, posteriormente, ocurre la adsorción disociativa sobre el metal noble.

La trayectoria de reacción es seguida por métodos analíticos basados sobre la generación de iones cloruro y por la cantidad de hidrógeno consumido en la reacción; ocasionalmente se mide el contenido del hidrocarburo halogenado en la solución.

La velocidad de reacción es de primer orden dependiente de la concentración del sustrato tóxico sobre la superficie del soporte, correlacionadas por el modelo cinético de Langmuir.

Las velocidades son independientes de la presión del hidrógeno debido a que se mantiene la solución saturada con este gas.

En la deshidrohalogenación de los compuestos aromáticos en presencia de un catalizador de $\text{NiMo}/\text{f-Al}_2\text{O}_3$ la expresión cinética es de acuerdo al modelo de Langmuir-Hinshelwood. En este caso las variables que controlan la velocidad de deshalogenación son el parámetro θ y la temperatura.

2.- Oxidación

Los compuestos orgánicos resistentes a la biodegradación pueden ser oxidados catalíticamente siguiendo tres pasos fundamentales: 1) oxidación primaria, en la cual ocurre un cambio de estructura del contaminante; 2) oxidación intermedia, reducción de la toxicidad del contaminante; 3) oxidación completa, ocurre la destrucción total del contaminante a los productos CO_2 y agua.

Los oxidantes más empleados en este tipo de tratamiento son; oxígeno, ozono, permanganato y peróxido de hidrógeno. Las condiciones de operación dependen de la estabilidad física y química del catalizador.

La reacción de oxidación en solución acuosa envuelve un mecanismo de radicales libres homogéneo-heterogéneo. Estos radicales probablemente son formados sobre la superficie del catalizador.

La velocidad de desaparición para el fenol es parecida a la velocidad de autooxidación autocatalítica. La velocidad en el sistema agitado es proporcional a la presión parcial del oxígeno, y directamente proporcional a la concentración del catalizador y a la concentración inicial del fenol.

La formación de un producto polimérico a partir del glioxal desactiva al catalizador. Por ello, la etapa que controla la velocidad es la adición del fenol al polímero.

Para compuestos del tipo ácido acético se requiere de presiones y temperaturas elevadas, bajas velocidades del líquido y de profundas camas catalíticas para obtener una conversión significativa.

El modelo cinético se basa en la difusividad del gas al líquido, líquido-partícula y difusión intrapartícula, obteniéndose una expresión adecuada de la velocidad intrínseca y del factor de efectividad.

La oxidación de compuestos clorados requiere de catalizadores de elevada actividad y selectividad con la presencia de H_2S . La composición del catalizador es esencialmente una mezcla de sal de haluro metálico con potasio y un óxido de vanadio.

Los catalizadores operan a temperaturas moderadas de 300°C a 600°C y sin la pérdida aparente del vanadio.

Este proceso puede ser aplicado a compuestos como; fenoles, nitro fenoles, 2-clorofenoles, alcohol butílico terciario, vinil metilcetona, naftaleno sulfonato de sodio, acetaldehído, ácido fórmico, ácido acético, etc.

3.- Autooxidación

Este sistema envuelve la activación del oxígeno molecular y complejación de los sustratos, así como la transferencia del electrón. Este mecanismo es análogo a los sistemas homogéneos.

En general, las reacciones sobre el sólido ocurren lentamente, por el acceso de los reactivos a los sitios activos influenciados por el efecto de la transferencia de masa, así como por la difusión dentro del poro.

En la oxidación del S(IV) de la catálisis homogénea enlazada a soportes sólidos dan como resultado un aumento en la actividad catalítica debido en parte a la iniciación de una reacción en cadena de los radicales libres y a la inhibición de la formación del dímero μ -peroxo Co(III), los cuales son catalíticamente inactivos.

Este proceso puede ser aplicado potencialmente para efluentes procedentes del lavado de gases SO_2 , H_2S en la planta de post-Klaus, de industrias de refinación de petróleo y eliminación de excesos de combustibles residuales, etc.

4.- Fotocatálisis

La irradiación a soluciones acuosa tóxicas en presencia de un semiconductor resulta en la formación de tres especies altamente reactivas. Estas especies son: electrones solvatados (e^-_{aq}), radicales hidrogenados ($H\cdot$) y radicales hidroxil ($OH\cdot$). En agua oxigenada se reducen las especies e^-_{aq} y los $H\cdot$ reaccionan con el O_2 .

Los electrones fotoexcitados (e^-) y los hoyos (h^+) pueden emigrar a la superficie del óxido y participar en las reacciones de semicelda.

Los compuestos orgánicos aparentemente son más reactivos con $OH\cdot$ en soluciones oxigenadas, en las cuales la concentración del oxígeno es baja, reduciendo así las especies que reaccionan directamente con los contaminantes.

La cinética de degradación fotocatalítica es definida de acuerdo al modelo cinético de Langmuir-Hinshelwood, si se supone que el radical hidroxil es el primer oxidante en el sistema. Adicionalmente, la correlación entre la constante de velocidad de segundo orden del radical hidroxil y la constante de degradación observable (κ) parece plausible. En este punto no es posible distinguir entre la reacción de un radical adsorbido y la reacción de un radical libre cerca de la superficie del fotocatalizador.

La comparación entre la velocidad de reacción y la de difusión es factible si se supone que el radical $\text{OH}\cdot$ está presente como un radical móvil debido a su alta reactividad y porque es capaz de difundirse rápidamente desde la superficie antes de reaccionar.

Por la generación de radicales libres en la superficie, la adsorción de los sustratos orgánicos podrían ayudar a la reacción pero no es requerido.

Estudios de fotólisis de pulsaciones de láser han comprobado que la rapidez de recombinación y de atrapamiento ocurren dentro y fuera del semiconductor.

El mecanismo de reacción para la oxidación de compuestos aromáticos y la velocidad de reacción debe ser propuesto para cada soluto.

Se supone que la velocidad de descomposición de productos intermediarios es igual a la de los compuestos iniciales en el equilibrio de adsorción para dar como producto final CO_2 .

La degradación de surfactantes tiene como ruta inicial el ataque del radical a la cadena etoxilada en el caso de un surfactante nonilfenolpolietoxilado o en la cadena alquílica para el dodecilsulfonato de sodio y al anillo aromático.

La oxidación de surfactantes lleva a productos de bajo peso molecular, con una serie de intermediarios formando finalmente CO_2 y agua, acompañado por la disminución de COP y COD.

Este proceso puede aplicarse a todo tipo de surfactantes o detergentes no deseados en aguas residuales.

La degradación de los herbicidas y plaguicidas requiere de un reactivo adicional, como el de Fenton ($\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$ o $\text{Fe}^{3+}/\text{H}_2\text{O}_2$), la reacción requiere de un exceso de peróxido.

La reacción con $\text{Fe}^{3+}/\text{H}_2\text{O}_2$ es sensible al pH y se inhibe con metanol o cloruro, por la búsqueda de un oxidante activo. El sulfato retarda la reacción por la complejación del Fe^{3+} .

La completa mineralización se realiza en menos de 1 hora, pero es incompleta en ausencia de luz.

En el anillo aromático con carbono 14 la mineralización ocurre después de dos horas y solo se requiere de 5 mol de H_2O_2 /mol del sustrato.

La fotorreducción del Fe^{3+} es parte, pero no exclusivamente responsable, de la fotooxidación.

En la reacción de fotoasistencia para compuestos clorados, el enlace carbón-carbón es roto en la etapa determinante de reacción; las condiciones de reacción son suaves, el tiempo de degradación es moderado con generación de productos de reacción inorgánicos inocuos.

Los compuestos que pueden ser degradados por este método son cloroaromáticos, DDT, surfactantes, herbicidas, plaguicidas, aqoil-fenoles, ácido benzoico, alcoholes, etc.

De acuerdo a la enunciado al inicio, esta revisión bibliográfica logró cumplir con los objetivos dados en este trabajo.

Con base en ella, se presentan a continuación algunas recomendaciones.

Recomendaciones

La elaboración de esta monografía está basada en la recopilación bibliográfica de tratamientos catalíticos para la degradación de compuestos tóxicos disueltos en aguas residuales, editadas en los últimos 5 años.

En algunos casos esta información fue solicitada a las universidades de Akron, Ohio, E.E.U.A., University of Ljubljana y artículos provenientes de Japón y Rusia.

El contenido de esta monografía podría ser de utilidad para las empresas que generan compuestos tóxicos, empresas de protección ambiental o para aquellas personas que se interesan en el tema de ingeniería ambiental.

Es recomendable la recopilación de información sobre los tratamientos catalíticos para efluentes gaseosos, sólidos o para la remoción de metales pesados para presentar un método alternativo de detoxificación y compararlo con otros métodos convencionales evaluando las ventajas que se derivan al emplearlos.

El sistema propuesto para la degradación del detergente (capítulo III) es original y puede ser adaptado o modificado según los resultados obtenidos o la problemática que se tenga.

Este proceso podría rediseñarse una vez determinado el tiempo de mineralización y las condiciones de operación, siguiendo un régimen continuo, semicontinuo o intermitente.

De preferencia se debe de realizar la corrida experimental propuesta completa, es decir, desde las pruebas de biodegradación hasta la reacción fotocatalítica, con el fin de apreciar experimentalmente las ventajas que se tienen en este tratamiento de innovación.

Se propone para aquellas personas interesadas en el tema, realicen una corrida adicional para la degradación catalítica de un plaguicida que posee una estructura química de tres átomos de nitrógeno heterocíclica de gran estabilidad y solubilidad en aguas residuales y con las características principales de ser sumamente tóxico y resistente a la degradación, como la atrazina, ya que aun con la reacción fotocatalítica se obtiene solamente una mineralización parcial a HCN, que es menos tóxico que la misma atrazina.

Para este diseño preliminar se recomienda que el sistema opere a régimen permanente debido a la naturaleza tóxica del producto (HCN).

De acuerdo al contexto de esta monografía es necesaria la actualización de estos procesos o la generación de otros sistemas como fuente alterna de destoxificación de substancias xenobióticas, así como la búsqueda de catalizadores más activos, selectivos, métodos de pretratamiento para la resistencia a venenos generados por el mismo sistema y que su costo sea mínimo.

Por último, se recomienda la instalación de un sistema adicional de fotocatalisis para la recuperación de los metales nobles catalíticos empleados en estos procesos para enfatizar, sobre todo, las ventajas que representan estos sistemas catalíticos de destoxificación.

El tema queda abierto, y se espera el interés de los lectores para que estos métodos sean potencialmente desarrollados en los laboratorios de investigación del país.

BIBLIOGRAFIA

BIBLIOGRAFIA

1. ASTM D 501-67. Chemical Analysis of alkaline detergents, American Society for testing and materials. Philadelphia, Pa., 1968.
2. Bischoff, K.B. "Effectiveness factors for general reaction rate forms". *AlChE J.*, March, 11 (2), 351 (1965).
3. Box, E.O. y Floyd F. Jr. "Polluted water purification". U.S. Patent No. 3,828,083 (July 9, 1974).
4. Boyce, S.D.; Hoffmann, M.R.; Hong, A.P. y Maberly, L.M. *Environm. Sci. Technol.*, 17, 602 (1983).
5. Cunningham, J. y Srijanarai, S.J. *Photochem. Photobio. A: Chem.* 43, 329 (1988).
6. Day, R.A. Jr. Química analítica cuantitativa. Prentice Hall Hispanoamericana, S. A. 5a. edición. México D.F., México (1989).
7. Dowden, D.A. *Research*, 1, 239 (1948).
8. Dowden, D.A. y Reynolds, P. W. *Disc. Faraday Soc.*, 8, 187 (1950).
9. Foust. A. S. Principios de operaciones unitarias. CECSA, novena edición, México D.F., México (1990).
10. Goto, S. y Smith J. M. "Trickle-bed reactor performance. Part I. Holdup and mass transfer effect". *AlChE J.*, 21, 714 (1975a).
11. Goto, S. "Trickle-bed reactor performance. Part II. Reaction studies". *AlChE J.*, 21, 714 (1975b).
12. Grätzel, M. *Ann. Chim. (Rome)* 77, 411 (1987).
13. Greene H.L. "Catalyst for destruction of hazardous chlorined wastes and process for preparing the catalyst". Appl. No. 442,0631; Filed Nov. 28, 1989, Assignee, University of Akron, Ohio, EE.UU.A.
14. Haggin J. "Hong Kong plans new generation chemical waste plant for 1993". *Science Technology*, November 7, 27 (1988).
15. Hang B. F. y Allen D.T., "Catalytic hydroprocessing of chlorobenzene and 1, 2- Dichlorobenzene". *AlChE J.* May, 36(5), 773 (1990).

16. Hang A. P.; Boyce S. D. y Hoffmann M. R. "Catalytics of chemical contaminants by hybrid complexes of cobalt (II)-Phtalocianine". Environm. Sci. Technol. 23(5), 533 (1989).
17. Hashimoto, K., Kawai, T., y Sakata, T. J. Phys. Chem. 88, Pat. 4 083 (1984).
18. Hatchard, G. C. y Parker, C. A., Proc. R. Soc. London Ser. A 235, 518 (1956).
19. Hoffmann, M. R. y Hong, A. P. Sci. Total Envirom., 64, 99 (1987).
20. Hummel D. Identification and analysis of surface active agents. Interscience Publisher, Inc., New York, EE.UU.A. (1960).
21. Kirk Othmer Encyclopedia of Chemical Technologie, Vol. 62, segunda edición, Interscience Publishers, John Wiley, Inc., New York, EE.UU.A. P. 853 (1965)
22. Kolthoff, I. M. y Sendel, E. B. Chemistry Quantitative Analysis. Tercera edición, New York, EE.UU.A. P. 54 (1951).
23. Kortland, C. y Dammers, H.F., J. Am. Oil Chem. Soc. 32, 58 (1955).
24. Kovenklioglu, S.; Cao, Z. y Shah, D. "Direct catalytic hydrodechloration of toxic organics in wastewater". AlChE J., July, 38(7), 1003 (1992).
25. Kravetler y Bard. Comunicación personal (1985).
26. Krieger, J. "Hazardous waste management data base stars to take shape". Government (Februaury 6), 19 (1989).
27. Lastly, A., Jaeger, C.D. y Bard, A., J. Phys. Chem. 83, 652 (1979).
28. Lankford, P. W.; Eckenfelder, W. W.; Torrens, K. D. "Reducing wastewater toxicity". Chemical Engineering, November 7, 1988.
29. Levec, J. "Catalytic oxidation of toxic organic in aqueous solution". Applied Catalysis, 63, L1-L5. Elsevier Science Pub. Amsterdam, Holanda.
30. Levec, J., Herkowitz, M. y Smith, J. "An active catalyst for the oxidation of acetic acid solutions". AlChE J., January, 22(5), 919 (1976).
31. Levec, J. y Smith, J. M. "Oxidation of acetic acid solutions in a trickle-bed reactor". AlChE J., January, 22(1), 159 (1976).

32. Levenspiel, O. Chemical reaction engineering. J. Wiley & Sons. Segunda edición, New York EE.UU.A. (1972).
33. Likely, M., Harbour, J. R., y Hair, M. J. Phys. Chem. 83, 652 (1979).
34. Lydersen y Greenkorn, en Hougen, Reid y Sherwood (1966).
35. McCutcheon J. M. Detergents and emulsifiers, J. M. McCutcheon Inc., Morristown, N. J., 1968.
36. Mackerron, C. B. "Industry, E.P.A. Grapple with water rules". Chemical Engineering, August 15, 47 (1989).
37. Manku G. S. Principios de química orgánica, Mc. Graw Hill, primera edición en español, México D.F., México (1983).
38. Matthews, R. W. "Kinetics of photocatalytic oxidation of organics over titanium dioxide". J. Catalysis, 111; 264(1988).
39. Matthews, R. W. "Photooxidation of organics impurities in water using thin films of titanium dioxide". J. Phys. Chem., 9, 3328 (1987).
40. MINTEQA2, modelo específico para el equilibrio del metal; U. S. EPA, investigación en el laboratorio del medio ambiente: Athens, G.A, 30613, 1989.
41. Mitsui, K. "Treatment of water by catalysis wet oxidation". 31 Agosto. Japan Kakkai Tokio Koh 89, 218, 685 (1989).
42. Morrison R. T. y Boyd, R. N. Química orgánica. Segunda edición español fondo educativo interamericano, México D.F., México (1985).
43. Okamoto, K. J.; Yamamoto, Y.; Tanaka, H.; Tanaka M. y Haya, A., Bull. Chem. Soc. Japan 58, 2015 (1985).
44. Ollis D.F.; Pelizzetti E.; Serpone N. "Destruction of water contaminants". Environm. Sci. Technol., 25 (9), 1523 (1991).
45. Pelizzetti E. "Dark and photoassisted Fe³⁺-catalized degradation of chorophenoxi herbicides by hydrogen peroxide". Environm. Sci. Technol.; a29, 944 (1992).
46. Pelizzetti E.; Minero C.; Maurino V. "Photocatalytic degradation of nonylphenol ethoxylated surfactans". Environm. Sci. Technol., 23, 1380 (1989).
47. Perry R. H. Chemical Engineers Handbook. Mc. Graw Hill, sexta edición, EE.UU.A. (1988).
48. Pignatello J.J. Environm. Sci. Technol. 26, 944 (1992).

49. Pine S. H. Química orgánica. Mc. Graw Hill; cuarta edición, segunda edición en español, México D.F., México (1987).
50. Pintar A. "Catalytic liquid-phase oxidation of refractory organics in wastewater". Chemical Engineering Science, 47 (9-11); 2395 (1992).
51. Pruden A. L. "Photoassisted heterogeneous catalysis: the degradation of trichloroethylene in water". J. Catalysis, 82, 404 (1983).
52. Rosen M. J. y Goldsmith H. A., Systematic analysis of surface active agents, Interscience Publisher, Inc., New York, 1960.
53. Rothenberger G.; Moser J.; Grätzel, M. Serpone, N. y Sharma, D. K. J. Amer. Chem. Soc. 107, 8054 (1985).
54. Reid y Sherwood. Comunicación personal (1966).
55. Schwartz A. M. y Perry J. W. , Surface active agents, Interscience Publisher, Inc., New York, 1949.
56. Schwartz A. M., Perry J. W. y Berch J. Surface active agents and detergents, Vol. 2 , interscience Publishers, Inc., New York, 1958.
57. Simonov A. A. "Catalytic purification of effluents". Zhurnal Vses. Khim. Ob-va im D. I. Mendeleeva, 35 (5), 173 (1980).
58. Smith J. M. Ingeniería de la cinética química. CECSA, sexta edición, México D.F., México (1991).
59. Stork W. "Electron-beam system could treat wastewater". Science Technology (October 2), 32 (1989).
60. Turchi, C. S. y Ollis D.F. "Photocatalytic degradation of organic water contaminants: Mechanisms involving hydroxylradical attack". J. Catalysis, 122, 178 (1990).
61. Weber J.; Bush D. H. Inorg. Chem. 1965, 4, 469 (1965).
62. Wilke C. R. y Chang, P. AlChE J. 1: 264 (1965).

APENDICE I

Apéndice I

Medición de la toxicidad

La técnica estándar para la determinación de toxicidad de aguas residuales es por medio del bioensayo, el cual evalúa el efecto de una sustancia sobre organismos vivos.

Los tipos más comunes de bioensayo son el crónico y el agudo.

En el bioensayo crónico se observa el efecto que tiene una sustancia tóxica sobre la reproducción, desarrollo y comportamiento de un organismo durante un período prolongado de experimentación.

El bioensayo agudo determina los mismos efectos que el bioensayo crónico, pero en un período de observación corto.

La toxicidad de las muestras es generalmente expresada como concentración letal a 50% de los organismos, denotada por el término LC_{50} , que corresponde a los residuos más tóxicos.

El valor de L_{50} es determinado por un análisis estadístico de los datos de tiempo de mortalidad.

Varios organismos son empleados para la medición de toxicidad.

La precisión de las pruebas de toxicidad disminuye significativamente con el aumento de L_{50} .

Fraccionamiento del efluente

El fraccionamiento del efluente está determinado por la causa y especificación del efluente tóxico, este fraccionamiento se realiza por métodos físicos y químicos.

Los resultados de las pruebas de toxicidad son comparados con el efluente no tratado, la diferencia indica el o los tipos de sustancias que producen la toxicidad.

Los métodos más empleados para determinar la existencia de compuestos tóxicos en aguas residuales son los siguientes:

Filtración.- La filtración es el primer paso para determinar la toxicidad para los compuestos que no son solubles en agua.

Cambio de ión.- Se realiza en resinas de intercambio aniónico o catiónico, moviendo potencialmente tóxicos inorgánicos.

Clasificación del peso molecular.- Evaluación de la distribución de compuestos tóxicos por medio del peso molecular determinando los compuestos que constituyen al efluente.

Biodegradación.- Es una oxidación completa de una porción de compuestos biodegradables, reduciendo la concentración de residuos peligrosos.

Este fraccionamiento presenta cuatro categorías:

Clase A: Los efluentes industriales que pertenecen a esta clase requieren de un tratamiento físico o químico, ya que no son biodegradables.

Clase B: Las corrientes residuales de este tipo presentan velocidades de biodegradación rápidas y requieren de un tratamiento adicional para remover significativamente la toxicidad, es decir, un tratamiento biológico.

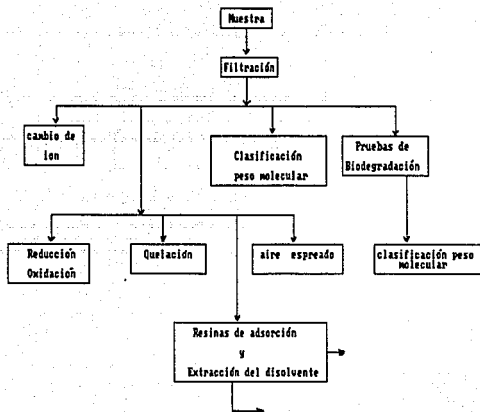
Las clase C y D presentan baja probabilidad de reducir los efectos tóxicos, la clase C es generalmente tratada en un reactor biológico.

Reducción-Oxidación.-La reducción de los oxidantes usados en el proceso de desinfección (cloro y cloraminas) en presencia de un agente como tiosulfato de sodio.

Quelación del metal.-La toxicidad por metales catiónicos (a excepción del mercurio) es determinada por la quelación de muestras usando diferentes concentraciones de EDTA.

Espreado de aire.- El aire esreado en soluciones ácidas, básicas o neutras remueven esencialmente orgánicos volátiles.

Resinas de adsorción y extracción del disolvente.- Identifica compuestos orgánicos no polares tóxicos, los orgánicos son re-extraídos de la resina con un disolvente (metanol) y se determina la toxicidad por bioensayo.



Esquema 4.1 Técnica para el fraccionamiento de efluentes tóxicos

Análisis de las fuentes y especies tóxicas

Se clasifican de acuerdo al siguiente criterio:

- a) Determinación de la toxicidad por bioensayo, en términos de mg/L del componente químico clave.
- b) Flujo, en % del efluente total.
- c) Concentración del componente químico clave (expresado como carbón orgánico total [COT]).
- d) Biodegradación de corrientes residuales, es el punto más importante de esta clasificación.

Programa propuesto para reducir la toxicidad

- 1.- Medición de la toxicidad
- 2.- Facilidad del tratamiento existente
- 3.- Si el problema persiste, identificación de las fuentes de proceso de toxicidad.
- 4.- Simultáneamente se realizan:
 - 4a.- Implantación de mejores métodos de manejo de aguas residuales (control de investigadores y separación de residuos de origen habitacional).
 - 4b.- Evaluación individual de la tecnología de tratamiento.
 - 4c.- Existencia de sistemas de tratamiento de aguas residuales.

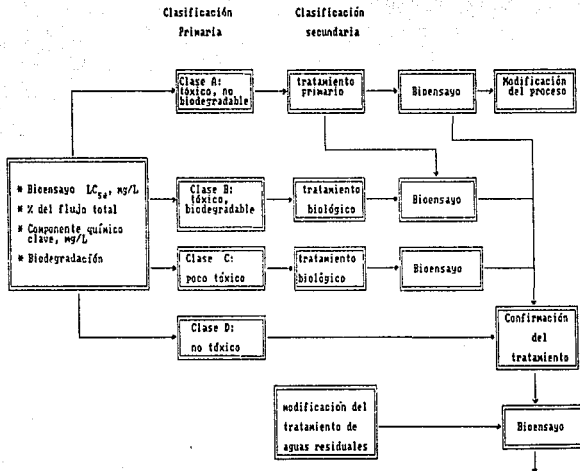


Figura 4.2 Análisis y clasificación del proceso aplicado a cada corriente de aguas residuales xenobióticos

APENDICE II

Apéndice II

Prueba de biodegradabilidad del alquil aril sulfonato

Este método mide la biodegradabilidad del alquil bencen-sulfonato. En general, este análisis distingue entre los surfactantes de cadena alquílica larga o los de cadena ramificada.

El muestreo inicialmente está sujeto a una prueba presuntiva basada sobre un cultivo agitado. Los organismos son inoculados dentro de un frasco. Este contiene lodos microbianos (medio basal) y el surfactante es muestreado.

La aeración en este sistema es acompañada por una continua agitación del frasco, siguiendo dos transferencias adaptativas. La biodegradación es determinada por la medición de la reducción del surfactante durante el período de prueba.

Cuando es necesario, la muestra está sujeta a una prueba de confirmación a régimen semicontinuo con lodos activados obtenidos de una planta de tratamiento de aguas residuales que proporcionan energía.

Si la reducción del surfactante en la prueba presuntiva es igual o excede de 90% en 23 horas, el material es considerablemente biodegradable.

En caso contrario, esto es, que reporte un 80% y 90% de remoción en el mismo lapso (23 horas), se realiza una prueba adicional de confirmación; si permanece el valor anterior se considera a este surfactante como no biodegradable.

Procedimiento

En esta prueba se usa agua destilada o desionizada (agua libre de materiales bacteriológicos y tóxicos). Por ejemplo, el agua proveniente de un condensador en algunos casos contiene aminas, las cuales inhiben el cultivo microbiano y, por ende, es inadecuada para esta prueba.

El medio basal se prepara a partir de los siguientes componentes:

NH ₄ Cl	3.0 g
K ₂ HPO ₄	1.0 g
MgSO ₄ ·7H ₂ O	0.25 g
KCl	0.25 g
FeSO ₄ ·7H ₂ O	0.002 g
extracto de levadura	0.30 g
agua	1L

Se disuelven los ingredientes secos en agua o agregando las soluciones preparadas de las sales, se agrega el extracto de la levadura en seco o, alternativamente, la solución.

Esta mezcla se esteriliza por calentamiento durante 8 horas, después se inician las pruebas.

Colocar este medio dentro de un matraz Erlenmeyer ocupando un volumen de 500 mL si el matraz es de 1L, 1000 mL en un recipiente de 2L o 1500 mL en uno de 4L, agitándose y tapadas con algodón para reducir la contaminación o la evaporación.

Cultivo microbiano

Obtener la inoculación microbiana de las siguientes fuentes;

- 1) Fuentes naturales (aguas residuales, lodos activados, etc).
- 2) Laboratorios de cultivo (lodos activados).
- 3) Cultivos comerciales disponibles.

Si se desea, el cultivo puede mantenerse en los frascos agitados por transferencia semanal, usando 10 mL de cultivo de 7 días por cada litro de medio basal fresco y 30 mg/L del detergente. Después el material es usado como un control en el cultivo a las condiciones de muestreo. La prueba es inválida si el resultado es de menos de 97.5% del detergente removido en un lapso de 23 horas.

Agregar 30 mg/L del surfactante al frasco que contiene el medio basal. Usar 1 mL de inoculado por cada 100 mL de medio basal en el frasco, este frasco contiene un medio basal, surfactante e inoculado en una máquina de aeración agitada a 225-250 rpm con una amplitud de de 1-2 in; manteniendo la temperatura del sistema en $25 \pm 3^{\circ}\text{C}$.

Hacer dos tranferencias adaptativas de 72 horas previa a las pruebas de 8 días; introducir 1 mL del cultivo de 72 horas dentro de cada 100 mL de surfactante.

Las pruebas para los 8 días, en el tiempo cero (inmediatamente después de la inoculación y mezclado del contenido de los frascos) y en el séptimo y octavo día se analizan.

Los análisis se realizan inmediatamente, agregando 1 mL de formaldehído/100 mL de muestra testigo que actúa como agente preservativo.

Calcular el % de remoción desde la reducción de la concentración del surfactante como sigue:

$$\% \text{ de surfactante removido (día x)} = \frac{(S_0 - B_0) - (S_x - B_x) * (100)}{S_0 - B_0}$$

S₀=concentración del surfactante en el tiempo cero

B₀=concentración del surfactante testigo

S_x=concentración de la muestra en el día x

B_x=concentración del testigo en el día x

Los resultados reportados corresponden a los días 7 y 8 en % de remoción.

Confirmación de la prueba

Para la prueba inicial, coleccionar lodos activados de una planta de tratamiento de aguas domésticas. Ajustar la concentración del sólido suspendido por dilución con agua a 2500 mg/L al empezar la muestra.

Se debe mantener la concentración de los sólidos suspendidos del licor mezclado en 2500±500 mg/litro por descarga del sólido si es necesario directamente de la prueba.

Se debe realizar la aclimatación de los lodos del laboratorio (aclimatar las aguas residuales sintéticas según el calendario de alimentación).

Preparar una solución de aguas residuales sintéticas usando los siguientes componentes:

glucosa	13.0 g
caldo de nutrimentos	13.0 g
extracto de res	13.0 g
HK ₂ PO ₄	13.0 g
sulfato de amonio	2.5 g

Diluir los compuestos a 1L con agua de la llave, disolver por calentamiento a ebullición y posteriormente enfriar a menos de 7°C en un refrigerador. Descartar la solución stock si aparece evidencia del crecimiento de "lodos".

Construir una cámara de aeración similar como se muestra en la figura 6.1, usar una tubería de metacrilato de metilo de 83 mm di.

Las condiciones de la cámara de aeración son:

Volumen del líquido de operación es de 1500 mL, volumen del efluente y de la alimentación, 1000 mL diario (500 mL de lodo requerido y líquido remanente en la unidad después de la remoción del efluente); temperatura, 25±3°C; velocidad del aire, 500 mL/min (1 ft³/h).

Filtrar el aire comprimido directamente con fibra de vidrio u otro medio apropiado que remueva la contaminación.

El período de aeración es de 23 horas/día con desviaciones individuales no más de 1 hora, y para el período mínimo es de 1/2 hora. El exceso de espuma desaparece usando una pequeña cantidad de desespumante de silicón.

Para evitar la acumulación de sólidos y surfactantes arriba del líquido, limpiar periódicamente las paredes de la unidad. Después de la alimentación raspar y enjuagar los sólidos residuales.

En cada corrida mantener una unidad testigo sobre la alimentación e incluir una unidad de abastecimiento del surfactante como un control sobre los lodos disponibles de operación.

La composición de la alimentación es la siguiente:

glucosa, caldo de nutrimentos,	
extracto de res	130 mg/litro cada uno
HK ₂ PO ₄	25 mg/L
suifato de amonio	20 mg/L
surfactante	(cero para el testigo)

Quando es necesario el análisis del influente cambiar, a las siguientes condiciones: 10 mL de solución stock de aguas residuales sintéticas, 20 mg de surfactante y agregar suficiente agua de la llave a 1000 mL; tapar mezclar perfectamente e introducir directamente a la cámara. Cuando el análisis no es necesario, introducir esta mezcla directamente a la cámara; agregar 10 mL de solución stock de agua residual sintética, 20 mg de surfactante y aforar con agua de la llave a 1500 mL.

Si el lodo es aclimatado, usar el siguiente incremento del surfactante para la prueba de biodegradación del detergente:

día 0	alimentación 4 mg/L surfactante
día 1	alimentación 8 mg/L surfactante
día 2	alimentación 12 mg/L surfactante
día 3	alimentación 16 mg/L surfactante
día 4	alimentación final 20 mg/L surfactante

Tomar una muestra para la determinación de sólidos suspendidos 2-3 horas después de la alimentación. Si es necesario remover el licor mezclado para mantener los sólidos suspendidos entre 2000 y 3000 mg/L. Suspender la aeración para permitir el asentamiento por 30 min. y determinar el volumen de lodo requerido.

Tomar otra muestra de 1000 mL (efluente para el análisis subsecuente dejando 500 mL de lodos y licor en la cámara de aeración.

Disminuir la aeración y añadir 1000 mL de alimentación a la cámara. El tiempo mínimo para la prueba de un nuevo surfactante es de 15 días distribuido como sigue:

Cinco días para el incremento del surfactante, 3 días de equilibrio para 20 mg de surfactante, 7 días del nivel de operación.

El nivel de operación está determinado separadamente para cada unidad y está definido como un período de 7 días, en el cual la diferencia en el % de remoción de cualquiera de los dos días consecutivos no es mayor del 5%, y la diferencia en el % de remoción promedio para los primeros tres días es mayor que 3%.

Analizar el influente y el efluente de cada unidad para surfactantes aniónicos, muestreando como se indica a continuación:

Analizar diariamente las muestras del efluente; el influente se analiza cada 5 días (no incluyendo el aumento del surfactante). Al menos tres de las muestras del influente deben caer dentro del período de operación. Preservar todas las muestras con 1 mL de solución de formaldehído al 37% por 100 mL de muestra a menos que los análisis sean hechos inmediatamente.

Calcular el % de remoción de surfactante diariamente comenzando con el día 4 en el cual la alimentación del surfactante es de 20 mg/L:

$$\% \text{ de remoción del surfactante (día } x) = \frac{(S_i - S_e)}{S_i} 100$$

S_i = promedio de los 5 análisis del influente corregidos por su sustracción del análisis del influente del testigo
 S_e = análisis del efluente menos el análisis del testigo del efluente para el día x

El resultado reportado es de % de remoción promedio sobre un período de 7 días del nivel de operación.

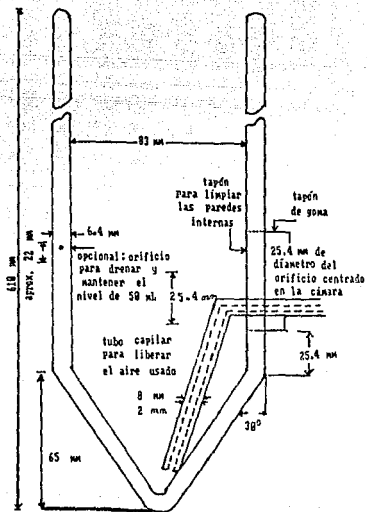


Fig. 6.1 Cámara de aeración para la prueba de biodegradación del aril alquil sulfonato