

00578



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

PROGRAMA DE MAESTRÍA Y DOCTORADO EN  
INGENIERÍA

**Degradación de dodecibencensulfonato de sodio  
en agua usando reactivo de Fenton fotoasistido:**

**Obtención de las mejores condiciones de  
operación**

TESIS QUE

PARA OBTENER EL GRADO DE

**MAESTRO EN INGENIERÍA**

PRESENTA

**IQ LUIS GERARDO LÓPEZ ATAMOROS**

Dra. en Ing. María del Carmen Durán Domínguez de Bazúa  
PIQAYQA, Facultad de Química, UNAM, tutora principal

México D.F. 2004

Matriz : 339207

0339207



Universidad Nacional  
Autónoma de México



**UNAM – Dirección General de Bibliotecas**  
**Tesis Digitales**  
**Restricciones de uso**

**DERECHOS RESERVADOS ©**  
**PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL**

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

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

**ESTA TESIS NO SALE  
DE LA BIBLIOTECA**

Autorizo a la Dirección General de Bibliotecas de la UNAM a difundir en formato electrónico e impreso el contenido de mi trabajo recepcional.

NOMBRE: Luis Gerardo López Atamoros

FECHA: 19 de Noviembre 2004

FIRMA: 

## Jurado designado

Presidente	Dra. María Teresa Orta Ledesma
Vocal	Dra. María del Carmen Durán Domínguez de Bazúa
Secretario	M en C María Teresa Leal Ascencio
Primer suplente	Dra. Rosa María Ramírez Zamora
Segundo suplente	Dr. Thangarasu Pandiyan Sarasvathi

## Comité Tutorial

Dra. María del Carmen Durán Domínguez de Bazúa  
M en C María Teresa Leal Ascencio  
Dra. María Teresa Orta Ledesma

## Lugar donde se realizó el trabajo de investigación:

Programa de Ingeniería Química y Química Ambiental, Facultad de Química, UNAM, Laboratorios 301, 302 y 303. Conjunto E.

Sustentante



Luis Gerardo López Atamoros

Tutor Principal



María del Carmen Durán Domínguez de Bazúa



UNIVERSIDAD NACIONAL  
AVENIDA DE  
MEXICO

# UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

## PROGRAMA DE MAESTRÍA Y DOCTORADO EN INGENIERÍA

### VOTOS APROBATORIOS

**DR. WILFRIDO RIVERA GÓMEZ FRANCO**

Coordinador del Programa de Posgrado  
en Ingeniería, U N A M  
Presente

Por este medio comunico a usted que he leído la tesis titulada: **"DEGRADACIÓN DE DODECILBENCENSULFONATO DE SODIO EN AGUA USANDO REACTIVO DE FENTON FOTOASISTIDO: OBTENCIÓN DE LAS MEJORES CONDICIONES DE OPERACIÓN"** para obtener el grado de MAESTRO EN INGENIERÍA en el campo del conocimiento **INGENIERÍA AMBIENTAL**, que presenta el alumno **LUIS GERARDO LOPEZ ATAMOROS**.

Al mismo tiempo me permito informarle mi decisión de otorgar o no el voto aprobatorio.

JURADO		VOTO APROBATORIO	FIRMA	FECHA
PRESIDENTE	DRA. MARIA TERESA ORTA LEDESMA	(X) (NO)		09/Sept/04
VOCAL	DRA. MA. DEL CARMEN DURAN D. DE BAZUA	(X) (NO)		08/Jul/04
SECRETARIO	M. EN C. MA. TERESA LEAL ASCENCIO	(X) (NO)		06 03 04
SUPLENTE	DRA. ROSA MARIA RAMIREZ ZAMORA	(X) (NO)		07/10/04
SUPLENTE	DR. THANGARASU PANDIYAN SARASVATHI	(X) (NO)		06/Sept/04

---

## **Agradecimientos**

Por ser un espacio abierto para los mexicanos, a la Universidad Nacional Autónoma De México.

Por ser una oportunidad de desarrollo académico y personal, al Programa de Maestría y  
Doctorado en Ingeniería.

Por brindar generosamente los medios que permiten desarrollo personal e institucional, al  
Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología, CONACYT.

Por sus recursos para lograr mejores resultados, a la Dirección General de Estudios de Posgrado,  
DEGEP.

Por ser pionero y una diferencia, a todos sus miembros, al Programa de Ingeniería Química  
Ambiental y Química Ambiental, PIQAyQA.

Por su orientación, esfuerzo, recursos, paciencia, consejos, guía, revisiones, correcciones, interés,  
ánimo, sugerencias, ...

a los miembros del comité tutorial y del jurado de tesis:

Dra. María Teresa Orta Ledesma

Dra. María del Carmen Durán Domínguez

M en C María Teresa Leal Ascencio

Dra. Rosa María Ramírez Zamora

Dr. Thangarasu Pandiyan Sarasvathi

## **Dedicatoria**

A mi Padre

A mi Madre

Alicia

Fernando y Benita

Mike

Todos quienes saben que están en mi mente y mi corazón

**Gracias**

---

---

## Índice

RESUMEN .....	4
ABSTRACT.....	5
<b>CAPÍTULO I.....</b>	<b>10</b>
INTRODUCCIÓN.....	10
I.1 Problemática .....	11
I.2 Propuesta de solución .....	12
I.3 Hipótesis .....	12
I.4 Objetivos.....	13
I.5 Metas .....	14
<b>CAPÍTULO II.....</b>	<b>16</b>
FUNDAMENTOS.....	16
II.1. Reactivo de Fenton.....	17
II.2. Radicales hidroxilo: Producción y reactividad.....	19
II.2.1. Producción de radicales hidroxilo .....	19
II.2.2. Reactividad de los radicales hidroxilo.....	21
II.2.3. Reacciones de propagación de radicales .....	22
II.2.4. Reacciones de terminación de radicales.....	23
II.3. Sustancias inhibidoras en los procesos tipo Fenton.....	24
<b>CAPÍTULO III .....</b>	<b>25</b>
METODOLOGÍA.....	25
III.1. Construcción de la cámara concentradora de radiación UV-Vis.....	25
III.2. Verificación de la metodología analítica y obtención de la curva de calibración .....	27
III.2.1. Determinación de la concentración del DBSS mediante espectrofotometría ultravioleta – visible.....	27
III.2.2. Medidas de precaución experimental.....	29
III.3. Planteamiento del diseño experimental con radiación artificial.....	30
III.3.1. Matriz del diseño experimental.....	31
III.4. Procedimiento de experimentación .....	32
III.4.1. Preparación de la muestra problema .....	32
III.4.2. Preparación del experimento.....	33
III.4.3. Degradación del DBSS con radiación artificial .....	34
III.4.4. Análisis de concentración del tensoactivo DBSS.....	34
III.4.5. Seguimiento en la degradación del tensoactivo DBSS.....	35
III.4.6. Materiales y reactivos .....	37

III.5. Planteamiento del diseño experimental con radiación solar.....	37
III.5.1. Procedimiento de experimentación.....	39
III.5.2. Degradación del DBSS con radiación natural.....	40
III.5.3. Materiales y reactivos (radiación solar).....	40
III.6. Análisis estadístico.....	41
<b>CAPÍTULO IV .....</b>	<b>42</b>
<b>RESULTADOS Y DISCUSIÓN .....</b>	<b>42</b>
IV.1. Degradación del DBSS con radiación artificial: Determinación de condiciones óptimas a escala de laboratorio .....	42
IV.2. Degradación de DBSS con radiación natural.....	48
IV.3. Cálculo de la cinética aparente de la degradación de DBSS.....	54
IV.3.1. Cálculos cinéticos de la degradación del DBSS con luz artificial.....	54
IV.3.2. Datos obtenidos durante la reacción con luz solar.....	58
IV.4. Discusión final.....	61
<b>CAPÍTULO V .....</b>	<b>62</b>
<b>CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES.....</b>	<b>62</b>
V.1. Conclusiones.....	62
<b>BIBLIOGRAFÍA.....</b>	<b>65</b>
<b>Anexo 1: Reacción de Fenton .....</b>	<b>73</b>
<b>Anexo 2: Matriz de Doehlert .....</b>	<b>81</b>
<b>Anexo 3: Resultados experimentales .....</b>	<b>88</b>

---

## RESUMEN

Se presentan los resultados obtenidos en la degradación del agente “tensoactivo” (surfactante) dodecilbencensulfonato de sodio (DBSS) disuelto en agua destilada, empleando reactivo tipo Fenton fotocatalizado (foto-Fenton),  $\text{Fe(III)/H}_2\text{O}_2/h\nu$ , a un tiempo total fijo de irradiación con luz artificial (60 minutos con una lámpara de 400 W en un intervalo de 300 a 500 nm, UV-Vis, de aditivos metálicos empleando un concentrador de luz construido para facilitar la experimentación) y con luz solar (105 minutos con luz solar directa y difusa sin concentración). La concentración de hierro (sulfato férrico) se varió en un intervalo entre 1.5 y 2.5 mg/L de Fe(III) (medido como hierro total) y la de  $\text{H}_2\text{O}_2$  (adicionada en un solo paso, como agua oxigenada al 30%) en un intervalo entre 3.3 y 9.9 mg/L (medido como peróxido de hidrógeno neto) empleando un reactor de un litro de capacidad. La determinación del DBSS oxidado durante el desarrollo de la reacción se realizó mediante espectrofotometría ultravioleta-visible, midiendo las muestras recién tomadas sin adicionar inhibidores para la reacción. La concentración inicial fue de 10 mg de DBSS/L. Las mediciones se realizaron cada 5 minutos en el experimento con radiación artificial y cada 15 minutos en el experimento con radiación solar. Se empleó un diseño experimental de superficie de respuesta conocido como matriz de Doehlert para localizar un máximo en la degradación del compuesto en los intervalos en estudio. La degradación se midió directamente como absorbancia, calculándola mediante la curva de calibración previamente realizada. La validez del método se discute brevemente. Las concentraciones de reactivo foto-Fenton encontradas para la máxima degradación (75%), a las condiciones de estudio, fueron de 2.12 mg Fe(III)/L y de 6.77 mg  $\text{H}_2\text{O}_2$ /L con una mayor sensibilidad al parámetro peróxido de acuerdo con el estudio estadístico realizado. La degradación empleando luz artificial presentó una tendencia de primer orden con una constante de velocidad de reacción de  $0.0158 \text{ min}^{-1}$  durante los primeros 30 minutos. Con la concentración óptima encontrada se realizaron experimentos con luz solar. Se obtuvo en ellos una constante de velocidad de primer orden de  $0.0023 \text{ min}^{-1}$  en los primeros 45 minutos. Dado que la fuente de radiación fue diferente, las dos constantes de rapidez de reacción no son comparables. En experimentos subsecuentes se buscará realizar la fotocatalisis estableciendo una equivalencia en las dos fuentes de radiación.

---

## ABSTRACT

Results obtained from the degradation of an initial 10 mg/L surfactant sodium dodecylbenzenesulfonate (SDBS) dissolved in distilled water using Fenton type reagent photocatalyzed (photo-Fenton) are presented. Experiments were carried out using Fe(III)/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, at a fixed irradiation time with artificial light (60 minutes using a 400 W lamp -300 to 500 nm-, UV-Vis, with metal additives and a light concentrator) and with solar light (105 minutes with direct and diffuse solar light without concentration) in a 1 Liter working volume reactor. Iron concentration (ferric sulfate) varied within 1.5 and 2.5 mg/L of Fe(III) (measured as total iron). Hydrogen peroxide, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> was added in a single sep at a rough concentration of 30%, that ranged between 3.3 and 9.9 mg/L (measured as pure hydrogen peroxide). The analytical follow-up was done by spectrophotometry UV-Vis absorbance of fresh samples taken from the reactor without the addition of reaction inhibitors. Measurements were performed every 5 minutes for the artificial radiation experiments and every 15 minutes in the solar radiation experiments. A surface response analysis experimental design was carried out, using the Doehlert matrix to locate a maximum for target compound degradation within the study range. The concentrations for photo-Fenton reagent found to give the maximum SDBS degradation (75%), were 2.12 mg Fe(III)/L and 6.77 mg H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/L with a higher sensitivity for hydrogen peroxide, according to statistical results. Artificial light degradation gave a first order kinetics with a reaction rate constant of 0.0158 min<sup>-1</sup> during the first 30 minutes. With the optimum concentration found solar radiation experiments were carried out. For these experiments the reaction rate constant of 0.0023 min<sup>-1</sup> in the first 45 minutes. Of course, as the energy source is different the reaction rate constants are not comparable. In subsequent experiments, a comparison between the two radiation sources will be carried out.

## Listado de Tablas:

Tabla 4.1. Resultados obtenidos en la degradación de 10 mg/L de DBSS con luz artificial, variables de estudio $x_1$ y $x_2$ , lectura de absorbancia, concentración calculada y porcentaje de degradación.....	45
Tabla 4.2. Valores obtenidos con el programa estadístico usando radiación artificial para la degradación de 10 mg/L de DBSS, desviación estándar y regresión de ajuste del modelo .....	45
Tabla 4.3. Valores obtenidos con el programa estadístico usando radiación artificial para la degradación de 10 mg/L de DBSS, constantes del modelo matemático y su significancia .....	46
Tabla 4.4. Diferencia entre los resultados predichos por el modelo matemático calculado y los obtenidos experimentalmente, que indica el sentido de la desviación de cada parámetro.....	46
Tabla 4.5. Resultados obtenidos en la degradación de 10 mg/L de DBSS con luz natural, adición de alcoholes, lectura de absorbancia, concentración calculada y porcentaje de degradación .....	51
Tabla 4.6. Valores obtenidos con el programa estadístico usando radiación natural para la degradación de 10 mg/L de DBSS, constantes del modelo matemático y su significancia .....	52
Tabla 4.7. Diferencia entre los resultados predichos por el modelo matemático calculado y los obtenidos experimentalmente, que indica el sentido de la desviación de cada parámetro.....	52
Tabla 4.8. Valores obtenidos con el análisis estadístico usando radiación solar para la degradación de 10 mg/L DBSS, desviación estándar y regresión de ajuste del modelo .....	52
Tabla 4.9. Valores reportados por Lin y col. (1999) para constantes de velocidad de degradación térmica de tensoactivos ABS y LAS en diferentes proporciones de reactivo de Fenton.....	57
Tabla 4.10. Valor reportado por De-la-Cabada y col. (2000), para la constante de velocidad de degradación de tensoactivos DBSS con reactivo de Fenton fotocatalizado.....	57
Tabla 4.11. Cinéticas aparentes de reacción de pseudo primer orden obtenidas con los resultados de los primeros 45 minutos con radiación natural para evaluar el efecto de la presencia de etanol e isopropanol .....	60
Tabla A 3. 1 Curva de calibración: valores obtenidos de absorbancia vs. concentración de DBSS.....	88
Tabla A 3. 2 Concentrado de resultados experimentales obtenidos empleando radiación artificial medidos como absorbancia en función del tiempo .....	88
Tabla A 3. 3 Concentrado de resultados experimentales obtenidos empleando radiación artificial medidos como concentración calculada de DBSS en mg/L en función del tiempo .....	89
Tabla A 3. 4 Concentrado de todos los resultados experimentales obtenidos empleando radiación natural y adición de interferentes etanol e isopropanol, valores de absorbancia en función del tiempo .....	89
Tabla A 3. 5 Concentrado de resultados experimentales obtenidos en concentración calculada de DBSS empleando radiación natural y adición de alcoholes etílico e isopropílico.....	90

---

## Listado de Figuras:

Figura 3.1. Esquema de la cámara concentradora de perfil elíptico para la degradación de DBSS con reacción de Fenton fotoasistida y sus componentes principales .....	26
Figura 3.2. Imagen de la cámara concentradora de radiación artificial empleada (40 x 35 x 55 cm), izquierda: diagrama de diseño, derecha: fotografía de cámara abierta en operación.....	27
Figura 3.3. Diseño experimental "matriz de Doehler" de superficie de respuesta, con diseño equirradial hexagonal de distribución uniforme; abscisas: $[H_2O_2]$ , ordenadas: $[Fe(III)]$ .....	32
Figura 3.4. Espectros de muestra obtenidos durante la degradación del DBSS, se destaca la permanencia de la curva característica del compuesto .....	36
Figura 3.5. Acercamiento a los espectros de muestra seleccionados obtenidos durante la degradación del DBSS, es apreciable la tendencia hacia la curva agua - hierro sin DBSS.....	36
Figura 3.6. Diseño experimental de superficie de respuesta con radiación solar y adición de sustancias competidoras etanol/isopropanol en mg/L en las cantidades tabuladas .....	39
Figura 4. 1. Imagen de las curvas obtenidas por espectrofotometría UV-Vis del DBSS a diferentes concentraciones, de 0 a 10 mg/L en agua destilada, base de la curva de calibración.....	42
Figura 4.2. Curva de calibración para cuantificar el DBSS en agua destilada, de 0 a 10 mg/L, ecuación de ajuste ( $C = 9.765625(A) - 0.31543$ ) y valor de regresión (0.9937) .....	43
Figura 4.3. Esquema del diseño experimental y resultados obtenidos en la degradación del DBSS a una concentración inicial de 10 mg/L con radiación artificial en agua destilada.....	44
Figura 4.4. Representación gráfica de los resultados de la degradación de DBSS con luz artificial y concentración inicial de 10 mg/L: gráfico de contorno y superficie de respuesta, donde se muestra el máximo en la degradación predicho por el modelo y la sensibilidad relativa .....	47
Figura 4. 5. Comparación de la degradación de DBSS con luz artificial y luz natural empleando una concentración óptima de 2.12 mg/L $Fe(III)$ y de 6.77 $H_2O_2$ para una concentración inicial de 10 mg/L de DBSS.....	49
Figura 4. 6. Esquema del diseño experimental y resultados obtenidos en la degradación del DBSS a una concentración inicial de 10 mg/L con radiación natural en agua destilada.....	51
Figura 4. 7. Representación gráfica de los resultados de la degradación de DBSS con luz natural, concentración inicial de 10 mg/L y adición de competidores etanol e isopropanol: superficie de respuesta y gráfico de contorno, se muestra la influencia relativa de ambos parámetros.....	53
Figura 4. 8. Degradación de DBSS registrada en los ensayos con radiación artificial, los puntos 1, 2 y 3 (+) con 2 mg/L de $Fe(III)$ y 6.6 mg/L de $H_2O_2$ y el óptimo (x), son las secuencias inferiores .....	55
Figura 4. 9. Cinética aparente de degradación en el punto óptimo cuando las concentraciones estudiadas son 2.12 mg/L $Fe(III)$ y 6.77 $H_2O_2$ para una concentración inicial de 10 mg/L DBSS.....	56
Figura 4. 10. Concentración de DBSS vs. tiempo, degradación con radiación natural, concentración óptima de reactivo de Fenton fotoasistido, 2.12 mg/L $Fe(III)$ y 6.77 $H_2O_2$ para concentración inicial de 10 mg/L DBSS .....	58
Figura 4. 11. Gráfica con resultados de degradación de DBSS en mg/L con luz solar y con adición de alcoholes (2.12 mg/L $Fe(III)$ y 6.77 $H_2O_2$ para una concentración inicial de 10 mg/L DBSS), las 5 secuencias inferiores muestran la adición de etanol - isopropanol en diferentes proporciones, la secuencia superior (o) no se realizó con competidores .....	59

---

## Listado de Abreviaturas:

A: absorbancia	min: minutos
Abs: absorbancia	min <sup>-1</sup> : uno sobre minutos
ABS: alquilbencensulfonato	mm: milímetro
b <sub>0</sub> , b <sub>1</sub> , ..., b <sub>12</sub> : coeficientes del modelo estadístico	mM: milimolar
C = concentración de DBSS en el tiempo	N: normalidad
C <sub>0</sub> = concentración inicial de DBSS	NEMROD: programa estadístico
CE: comunidad europea	nm: manómetros
cm: centímetro	°C: grados Celsius
COT: carbono orgánico total	OH <sup>-</sup> : anión hidróxido
<sup>1</sup> D: oxígeno en estado singulete	OH <sub>ad</sub> <sup>-</sup> : anión hidróxido adsorbido
DBSS: DodecilBencenSulfonato de Sodio	pH: potencial hidrógeno
E <sup>o</sup> : potencial eléctrico	PIQAYQA: Programa de Ingeniería Química Ambiental y Química Ambiental
g/mol: gramos sobre mol	PM: peso molecular
g: gramos	POA: Procesos de Oxidación Avanzados
h <sup>+</sup> : hueco electrónico	R.A.: reactivo analítico
H <sup>+</sup> : protón	R <sup>•</sup> : radical orgánico
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> : peróxido de hidrógeno	R <sup>2</sup> : coeficiente de regresión
Hierro (II), (III), (IV), (V) o (VI): hierro en estado de oxidación (2, 3, 4, 5 o 6)	R-O-O <sup>•</sup> : radical orgánico peróxido
HO <sup>•</sup> : radical hidroxilo.	R-O-O-O-O-R: tetróxido orgánico
HO <sub>2</sub> <sup>•</sup> : radical perhidroxilo	SAAM: sustancias activas al azul de metileno
HO <sub>ad</sub> <sup>•</sup> : radical hidroxilo adsorbido	STATISTICA: programa estadístico
hν: energía del fotón con longitud de onda ν	t = tiempo [=] min
k' = constante aparente de velocidad [=] min <sup>-1</sup>	TiO <sub>2</sub> (h <sup>+</sup> ): TiO <sub>2</sub> con hueco electrónico
L: litros	TiO <sub>2</sub> : dióxido de titanio
L: materia orgánica, ligandos	UV-Vis: luz con longitud de onda en el intervalo UltraVioleta-VISible
LAS: alquilsulfonato lineal	V: voltios
Lmol <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup> : litros sobre mol y segundo	W: Watts
L <sub>ox</sub> : materia orgánica oxidada	x <sub>1</sub> : variable estadística 1
M: molaridad	x <sub>2</sub> : variable estadística 2
mg/L: concentración en miligramos sobre litro	
mg: miligramos	
Caracteres griegos: π: electrones Pi	

---

## Glosario de términos

hipótesis	(Del lat. <i>hypothēsis</i> , y este del gr. ὑπόθεσις). 1. f. Suposición de algo posible o imposible para sacar de ello una consecuencia
hipótesis de trabajo	1. f. La que se establece provisionalmente como base de una investigación que puede confirmar o negar la validez de aquella
singulete	Un átomo en estado singulete se puede interpretar como un electrón de un par presente en un orbital dado que mediante energía es promovido a un orbital vacante de energía superior. Cuando el giro (o espín) del electrón se conserva se tiene un estado singulete, si el giro se invierte se tiene un estado triplete (Manahan, 1998)
surfactante	(Del ingl. <i>surfactant</i> , y este acrón. de <i>surface</i> , superficie, <i>active</i> , activo, y <i>-ant</i> , <i>-ante</i> ). 1. m. <i>Tecnol.</i> Sustancia que reduce la tensión superficial de un líquido, y que sirve como agente humectante o detergente. U. t. c. ad. Comentario del autor: En México, se usa la palabra “tensoactivo” que, aunque no está reconocida por la Real Academia Española resulta más apropiada que el anglicismo o barbarismo “surfactant”

---

# CAPÍTULO I

## INTRODUCCIÓN

En México, la contaminación del agua es un problema reconocido que atañe a toda la población. Se han realizado amplia variedad de estudios para tratar aguas residuales, entre los que destaca el tratamiento de sustancias de baja biodegradabilidad y persistentes en el agua, mediante procesos de oxidación avanzada. Uno de estos procesos se realiza a través de la oxidación empleando el reactivo de Fenton, reacción que ha dado buenos resultados en la degradación de compuestos orgánicos tóxicos y tensoactivos (ahora conocidos como surfactantes); además, es capaz de atacar ciertos grupos químicos como ácidos, alcoholes, aldehídos, anillos aromáticos, aminas y colorantes. El reactivo de Fenton (1894) consiste en una sal de hierro ( $\text{Fe}^{2+}$ ) y peróxido de hidrógeno que, de acuerdo a la interpretación clásica, genera radicales libres hidroxilo que oxidan a los contaminantes presentes en el agua a tratar (Kang y Hwang, 2000; Legrini y col., 1993; Ollis y Al-Ekabi, 1993; Schiavello, 1985).

La reacción de Fenton puede acelerarse fotocatalíticamente mediante la irradiación con luz ultravioleta-visible, UV-Vis. Esta combinación recibe el nombre de foto-Fenton y presenta algunas características distintivas comparada con el proceso Fenton tradicional, conocido como “en fase oscura” o “térmico”. Entre estas características destaca el empleo de cantidades significativamente menores de reactivos. En esta reacción, el hierro funciona como un catalizador en un proceso redox por lo que, al regenerarse constantemente la especie de interés mediante la radiación electromagnética, se requiere adicionarlo en cantidades menores. El proceso foto-Fenton posee, además, con respecto a las reacciones foto-asistidas, la ventaja de presentar absorción de luz no solamente en el intervalo ultravioleta, sino también en el visible, lo que aumenta sus posibilidades de aplicación.

---

Una de las principales ventajas del empleo de la radiación electromagnética en el intervalo ultravioleta cercano – visible, para la degradación de especies contaminantes en aguas residuales es que se encuentra naturalmente en la radiación del sol, por lo que en países con una insolación alta, como México (Alonso y Rodríguez, 1985), permite un tratamiento considerando un costo por energía más reducido. Lo anterior permite gran factibilidad, incluso para zonas geográficas relativamente aisladas donde los tratamientos con otras fuentes de energía podrían resultar económicamente inaccesibles.

En el Programa de Ingeniería Química Ambiental y de Química Ambiental, PIQAYQA, se ha desarrollado desde 1992 el estudio de procesos fotocatalíticos empleando varios agentes oxidantes y catalíticos, como el dióxido de titanio (De la Cabada y col., 2000; Vargas-Hernández, 1993) y el reactivo de Fenton, para degradar y descomponer compuestos aromáticos (Chora y Menéndez, 2002; Ríos-Enríquez, 2004). Éstos son estudiados por ser uno de los principales grupos funcionales químicos presente en una gran variedad de aguas residuales y por su resistencia al tratamiento con métodos biológicos, así como por su capacidad de contaminar las reservas de agua y dañar a los seres vivos.

En los laboratorios del PIQAYQA se dispone de un reactor fotocatalítico para degradar compuestos persistentes en disolución. Este reactor, que cuenta con una lámpara comercial de diodos metálicos a media presión de 400 W como fuente de radiación UV-Visible con intervalo entre 300 y 500 nm, ya ha sido empleado para reproducir valores reportados para la descomposición del agente tensoactivo dodecibencensulfonato de sodio (DBSS) con reactivo de Fenton y determinar su eficiencia de degradación a diferentes concentraciones de los reactivos (Chora y Menéndez, 2002).

## **I.1 Problemática**

La contaminación de las aguas nacionales con agentes “tensoactivos” (surfactantes) es un fenómeno común, especialmente en las cercanías de los principales núcleos de población. La contaminación por tensoactivos representa serios inconvenientes al momento de dar tratamiento a las aguas residuales que los contienen, para reutilizarla o reintegrarla a los cursos naturales o al

---

subsuelo después de que ha sido aprovechada. De la extensa gama de surfactantes (agentes que modifican la tensión superficial) que se encuentran disponibles comercialmente, uno de los más utilizados es el DBSS (Villalobos-Hiriart, 2002), que se encuentra presente en prácticamente la totalidad de las aguas residuales provenientes de asentamientos humanos y, que representa una forma particularmente insidiosa de contaminación. Esto especialmente, porque forma espuma, modifica las características del agua al disminuir la tensión superficial, disminuye la difusión de oxígeno en el ambiente acuático (Dojlido y Best, 1993) y posee cualidades tóxicas por las que puede envenenar a los organismos, dañando así la biodiversidad y, en general, al ambiente (Manahan, 1998).

## **1.2 Propuesta de solución**

La propuesta que presenta este trabajo es el empleo del proceso de tratamiento de oxidación avanzada conocido como reactivo de Fenton fotoasistido ( $\text{Fe(III)/H}_2\text{O}_2/h\nu$ , o foto-Fenton) que oxide, parcial o totalmente, el tensoactivo DBSS a moléculas más fácilmente biodegradables, sulfatos inorgánicos en disolución,  $\text{CO}_2$  y agua.

En este proceso, que involucra la adición de una sal de hierro (sulfato de hierro (III), como catalizador), peróxido de hidrógeno (como fuente de radicales libres) y luz ultravioleta (como fuente de energía), se busca la oxido-reducción, del DBSS en sus constituyentes más simples.

## **1.3 Hipótesis**

Con base en los resultados reportados para la reacción de foto-Fenton con diferentes compuestos, en los que se registra en algunos casos un comportamiento de máximo en diferentes concentraciones de los reactivos, se propone la siguiente hipótesis: Existe una relación de reactivos para el proceso foto-Fenton ( $\text{Fe(III)/H}_2\text{O}_2/h\nu$ ), a un tiempo fijo de reacción de una hora y a una concentración inicial constante de DBSS de 10 mg/L en agua destilada, que permite obtener un máximo de degradación. La degradación puede medirse a través de espectrofotometría UV-Vis, en presencia de luz en el intervalo UV-Visible y empleando bajas concentraciones de los reactivos.

---

## I.4 Objetivos

Para corroborar la hipótesis se plantearon dos objetivos:

Determinar, con un reactor fotocatalítico a escala de laboratorio adecuado al efecto, los valores de relación de reactivos Fe(III) y H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> en el proceso foto-Fenton que permitan obtener un resultado máximo dentro de la región estudiada, en la degradación del agente tensoactivo dodecilbencensulfonato de sodio, DBSS, calculada por medio de espectrofotometría ultravioleta-visible, UV-Vis, empleando una concentración de hierro cercana a la máxima permisible para la descarga en agua en la Comunidad Europea, de 2 mg/L, y valores mínimos de peróxido de hidrógeno.

Realizar pruebas de factibilidad de la degradación empleando radiación natural. Se adicionarán dos sustancias susceptibles de oxidación que presenten competencia por los reactivos.

### Alcance

La reacción se desarrolla a un tiempo fijo de una hora, empleando una concentración inicial del agente tensoactivo DBSS disuelto en agua de 10 mg/L. La adición del peróxido de hidrógeno se realiza en un solo paso.

En el presente desarrollo experimental se determina la cantidad residual de DBSS durante la reacción mediante la técnica no específica de espectrofotometría ultravioleta-visible. A la diferencia entre la concentración inicial de tensoactivo y la concentración final calculada mediante espectrofotometría se le llama “degradación” en este trabajo. El empleo de esta técnica se encuentra justificado por los trabajos de Chora y Menéndez (2002) y de Weber y Morris (1962).

---

Con el valor óptimo de reactivo de Fenton fotoasistido obtenido empleando radiación artificial se realizan experimentos con radiación solar. Se hace un experimento adicional en el que se incluyen dos alcoholes a fin de verificar la factibilidad de la reacción con luz natural en presencia de otros compuestos susceptibles de oxidación, con los que se presente un efecto de competencia por las especies oxidantes generadas.

Los experimentos se desarrollan en todos los casos con agua destilada adicionada con reactivos puros (“agua sintética”), en condiciones de laboratorio.

No se realizan experimentos de actinometría para cuantificar la radiación recibida ya que no es un objetivo de esta investigación.

## **I.5 Metas**

Para alcanzar los objetivos planteados se establecieron las siguientes metas:

- Construir una cámara concentradora de radiación para el reactor fotoquímico de laboratorio que simplifique y mejore la operación y la reproducibilidad de los experimentos, a la vez que permita un aprovechamiento máximo de la energía lumínica proporcionada por la fuente artificial de radiación.
- Determinar las concentraciones de sulfato de hierro (III) y peróxido de hidrógeno que permitan, con un mínimo de reactivos, obtener un comportamiento máximo en la degradación del tensoactivo DBSS, medida como absorbancia empleando espectrofotometría UV-Vis, con el proceso foto-Fenton, en condiciones de laboratorio y luz artificial, con la cámara concentradora.
- Emplear la metodología que propone la medición de la concentración del contaminante con espectrofotometría ultravioleta-visible (Chora y Menéndez, 2002; Weber y Morris, 1962), para lograr resultados rápidos y sencillos que indiquen el progreso de la reacción.

- 
- Localizar puntos susceptibles de mejora en la metodología de laboratorio previamente establecida, considerando detalles como la manipulación, y la adición de sustancias competidoras o la rapidez de las mediciones.
  - Realizar experimentos de degradación fotocatalítica de DBSS con luz solar con el fin de evaluar su eficacia.
  - Realizar experimentos de degradación fotocatalítica de DBSS con luz solar evaluando el efecto de la presencia de dos compuestos competidores susceptibles de oxidación en la rapidez de degradación del DBSS.

---

## CAPÍTULO II

### FUNDAMENTOS

En la presente investigación se propone la descomposición química del contaminante, no sólo su transferencia de un medio a otro, por lo que se puede considerar una verdadera ganancia en términos ambientales. Una vez eliminados los tensoactivos de las aguas residuales se obtiene, adicional a la reducción de los principales inconvenientes que provocan en las plantas de tratamiento, una mejora en cuanto a la capacidad de oxigenación de las aguas y su productividad (entendida como su capacidad de mantener y generar materia viva), además de otras cualidades ambientales como estética, calidad de vida, biodiversidad, etc.

El tratamiento propuesto es uno de los llamados procesos de oxidación avanzados, POA, que presentan la característica de degradar sustancias, orgánicas o inorgánicas, que usualmente resisten los sistemas de tratamiento biológico convencionales. En los POA se favorece la oxidación mediante la adición o generación de agentes oxidantes fuertes a través de métodos físicos, químicos o una mezcla de ambos (Davis y Cornwell, 1991).

Algunos de los procesos de oxidación avanzada más empleados en el tratamiento de agua son: irradiación con luz ultravioleta, adición de peróxido de hidrógeno, ozonación, oxigenación por aireación, reactivo de Fenton (térmica) y combinaciones varias de las anteriores, como la propuesta en la presente investigación: reactivo de Fenton fotoasistido (o foto-Fenton), donde además de la presencia de la sal de hierro y el agua oxigenada de la reacción de Fenton térmica, se emplea radiación electromagnética para acelerar y catalizar la reacción.

---

## II.1. Reactivo de Fenton

La reacción de oxidación con reactivo de Fenton es conocida desde fines de 1800 (Fenton, 1894), pero, aunque sus propiedades oxidantes son muy conocidas y se han empleado para degradar una amplia variedad de compuestos, su mecanismo de reacción no se encuentra completamente dilucidado. El mecanismo global de reacción generalmente aceptado implica la formación de radicales hidroxilo a partir del peróxido de hidrógeno, catalizado mediante hierro (II) agregado en forma de sulfato (Haber y Weiss, 1934).

Para explicar el mecanismo de reacción (ver Anexo 1) se han propuesto diferentes hipótesis que involucran conceptos como:

- la oxidación del hierro por transferencia de electrones a hierro (IV)
- la formación de complejos (hidratados o no) de hierro (II y III, inclusive IV, V o VI) (Bossmann y col., 1998)
- la oxidación de los compuestos degradados mediante sustitución electrofílica
- el uso de catalizadores semiconductores, mediante oxidación y reducción directa por contacto con el par hueco - electrón generado por ejemplo, en el dióxido de titanio, cuando se usa éste como catalizador
- y una amplia gama de variantes a las propuestas anteriores.

Las investigaciones parecen coincidir en que la oxidación a hierro (III) y su reducción posterior a hierro (II) forma especies oxidantes capaces de atacar los compuestos de interés, donde la reducción a hierro (II) es el paso determinante de la reacción por ser éste el que posee una menor constante cinética de formación (Sahin, 2002; Ríos-Enríquez, 2004).

Para subsanar la lentitud en la regeneración del catalizador se han empleado dos enfoques principales, la adición de exceso de hierro (II) y la reacción fotoasistida. En el primer caso se han obtenido buenas degradaciones de tensoactivos, >95% en 50 min (Lin y col., 1999), con exceso de sal de hierro, agregando al inicio de la reacción el equivalente a 20 moles de hierro (II) por

---

cada mol del sustrato. De acuerdo al autor, en este caso particular, se puede tener una reacción no catalítica, ya que el hierro (II) funge como reactivo y no es probable que cada mol reaccione más de una vez con el sustrato, como sería requerido, por definición, por una catálisis (Serpone y Pelizzetti, 1989). En el segundo caso, con la irradiación electromagnética, el catalizador se regenera (y se potencia, gracias a la energía excedente que lleva a la molécula a un estado excitado) mediante la adición de fotones de la longitud de onda apropiada, que aceleran la reacción de reducción de hierro (III) a hierro (II), a la vez que aceleran su oxidación (Ríos-Enríquez, 2004).

En la presente investigación se emplea una versión que considera ambas variantes, la adición de un exceso de sal de hierro (III), hasta un valor cercano al límite de la concentración permitida en las descargas de aguas residuales por la legislación ambiental más estricta, la de la Comunidad Europea de 2 mg/L de hierro (Sabhi y Kiwi, 2001) y la irradiación con luz artificial con miras en la irradiación solar, que acelere la formación de especies oxidantes y la recuperación del catalizador.

Es importante destacar que la elección del tipo de reacción que se desea aplicar, ya sea Fenton térmica o reacción foto-Fenton, obedece a múltiples factores, siendo de primordial importancia la composición del agua a tratar y los requisitos de descarga. Como ejemplo basta mencionar que con la aplicación de exceso de sal de hierro se obtiene una remoción adicional de contaminantes debida al arrastre y a la coagulación que este exceso provoca. Generalmente, sin embargo, es necesario considerar la remoción posterior del hierro excedente aún cuando la legislación mexicana no lo contempla. Por otro lado, la reacción foto-Fenton depende de la irradiación y que ésta alcance al catalizador, por lo que en aguas con una alta concentración de sólidos o con alta turbidez se reduce su efectividad.

En el Anexo 1 se discute a detalle la química de la reacción de Fenton térmica, la posible presencia de complejos de hierro (IV) que intervienen en la reacción y la variante fotoasistida de la reacción de Fenton.

---

## II.2. Radicales hidroxilo: Producción y reactividad

(Tomado de Ríos-Enríquez, 2004)

### II.2.1. Producción de radicales hidroxilo

Una de las ventajas de los llamados “Procesos Avanzados de Oxidación”, PAO, como ya se ha mencionado antes, se encuentra en que durante su aplicación es posible que sustancias tóxicas disueltas o dispersas en agua puedan ser convertidas en bióxido de carbono, agua y compuestos químicamente más sencillos ( $\text{NH}_3$ ,  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{HCl}$ , etc.).

Los radicales libres  $\text{OH}^\bullet$  poseen un potencial de oxidación más alto ( $E^\circ = 2.80 \text{ V}$ ) frente a otros reactivos oxidantes comúnmente empleado como son el oxígeno molecular ( $E^\circ = 2.42 \text{ V}$ ) o el permanganato ( $E^\circ = 1.68 \text{ V}$ ) (Legrini y col., 1993). Los radicales hidroxilo pueden ser producidos, en el contexto de los llamados PAO, por diferentes vías (Legrini y col., 1993; Muszkat, 1998). La Tabla 2.1 presenta algunas de las reacciones de producción de radicales  $\text{OH}^\bullet$ .

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

Si los procesos arriba mencionados (empleando ozono, peróxido de hidrógeno o peróxido de hidrógeno con ozono) se combinan con luz, la producción de radicales hidroxilo puede ser más

eficiente (Ruppert y col., 1994; Wolfrum y col., 1994). El peróxido de hidrógeno absorbe luz en la región ultravioleta (UV,  $\lambda \leq 200$  nm) y forma dos radicales hidroxilo (reacción 2.2) (Nicole y col., 1990).

Tabla 2.1 Reacciones de producción de radicales hidroxilo

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

(<sup>1</sup>D); oxígeno molecular en estado *singlete*\* (Legrini y col., 1993)

<sup>1)</sup> Se numera en la sección 2.2.2

Cuando se irradian partículas de dióxido de titanio (TiO<sub>2</sub>) con luz en longitudes de onda por debajo de los 380 nm ( $E \approx 3.2$  eV un electrón se promueve de la banda de valencia a la banda de conducción generando, así, una deficiencia de electrones (*hueco*,  $h^+$ ) sobre la superficie de las partículas del TiO<sub>2</sub> (reacción 2.3a). Esta deficiencia de electrones hace posible la reacción con el agua u OH<sup>-</sup> para producir radicales hidroxilo (adsorbidos sobre la superficie del TiO<sub>2</sub>), según la reacciones 2.3b y 2.3c (Bahnemann, 1999).

\*Un átomo en estado *singlete* se puede interpretar como un par presente en un orbital dado que mediante energía es promovido a un orbital vacante de energía superior. Cuando el giro (o espín) del electrón se conserva se tiene un estado *singlete*, si el giro se invierte se tiene un estado *triplete* (Manahan, 1998)

---

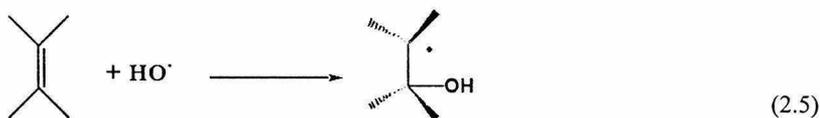
## II.2.2. Reactividad de los radicales hidroxilo

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

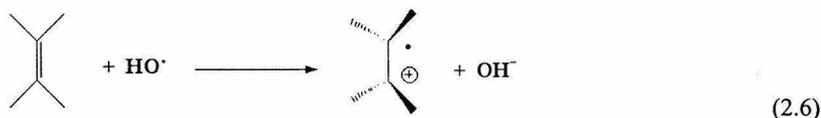
I) Sustracción de hidrógeno de un enlace C-H en un compuesto orgánico produce una molécula de agua y un radical orgánico R<sup>•</sup> (reacción 2.4)



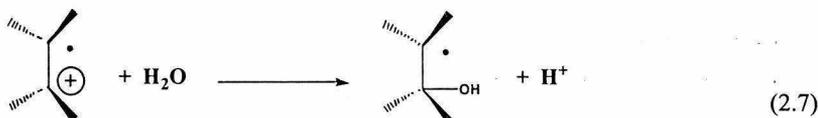
II) Adición a dobles enlaces ( $\pi$ )



III) En una reacción de transferencia de electrones el radical OH<sup>•</sup> actúa como aceptor de electrones y el compuesto orgánico como donador de los mismos produciéndose así un ión OH<sup>-</sup> y un radical catión (reacción 2.6):



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

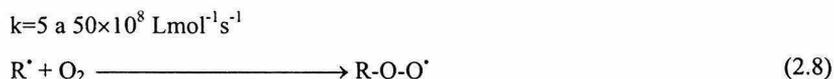


---

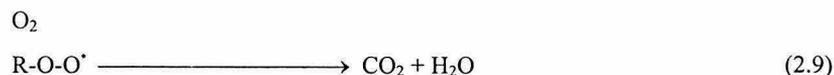
De ahí que un análisis de los productos de la reacción no sea suficiente para diferenciar entre los productos generados por reacciones de adición de radicales  $\text{OH}^\cdot$  a enlaces  $\pi$  (reacción 2.5) y los generados por reacciones de transferencia de electrones (reacciones 2.6 + 2.7).

### II.2.3. Reacciones de propagación de radicales

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

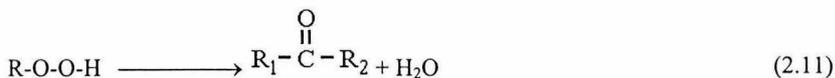


Por último, los radicales peróxido ( $\text{R-O-O}^\cdot$ ) sirven como portadores de radicales libres para la continuación de las reacciones consecutivas de oxidación (reacciones en cadena), con el consumo respectivo de oxígeno, durante las cuales, el sustrato orgánico (C, H, O) puede ser convertido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



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





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



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

#### II.2.4. Reacciones de terminación de radicales

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

Recombinación de radicales  $\text{OH}^\bullet$  y producción de peróxido de hidrógeno

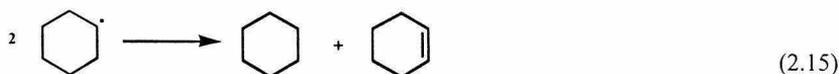


b) Combinación de radicales  $\text{OH}^\bullet$  con radicales orgánicos primarios ( $\text{R}^\bullet$ )



---

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



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

### II.3. Sustancias inhibidoras en los procesos tipo Fenton

En los procesos de oxidación avanzados en los que se generan oxidantes se presentan reacciones de competencia entre las sustancias susceptibles de degradación. Este fenómeno ocurre por la falta de especificidad de los oxidantes fuertes. Como norma general las moléculas más fácilmente degradables son las primeras en ser oxidadas, y son consideradas como competidores en la reacción. Existen otro tipo de reacciones en las que los oxidantes son inhibidos o capturados por sustancias afines a ellos que pueden ralentizar o detener la reacción.

La reacción de Fenton puede inhibirse mediante la adición de sustancias que interfieran con el mecanismo de reacción (De la Cabada y col., 2000; Ríos-Enríquez, 2004). Durante los estudios de la reacción de Fenton y foto-Fenton se suele emplear una disolución que detenga la reacción, conocida como “reactivo inhibidor”, mediante la mezcla y adición de yoduro de potasio, sulfito de sodio y fosfato de sodio, 0.1 M, que, de acuerdo a la explicación aceptada, interfiere en diferentes etapas de la reacción: la adición del fosfato de sodio causa la precipitación de los iones de hierro al formar la especie poco soluble de fosfato de hierro, el yoduro de potasio provoca la reducción del peróxido de hidrógeno, el yodo puede reducir los radicales peróxido y peroxilo y el sulfito de sodio reduce al peróxido de hidrógeno (Baumeister, 1997).

---

## CAPÍTULO III

### METODOLOGÍA

Con el fin de facilitar el trabajo desarrollado, la presente investigación se subdivide en varios pasos que se enumeran y describen a continuación:

- Construcción de la cámara concentradora de radiación UV-Vis
- Verificación de la metodología analítica y obtención de la curva de calibración
- Planteamiento del diseño experimental con radiación artificial
- Procedimiento de experimentación con radiación artificial
- Planteamiento del diseño experimental con radiación solar
- Procedimiento de experimentación con radiación solar

#### III.1. Construcción de la cámara concentradora de radiación UV-Vis

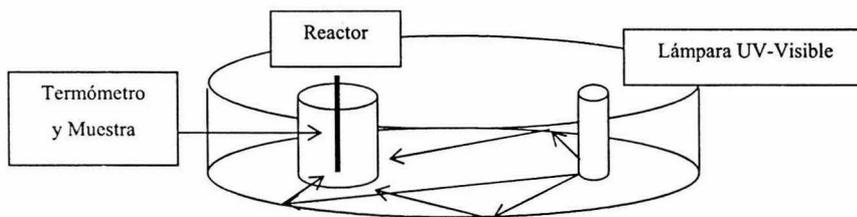
Como primer paso se construyó una cámara concentradora basada en un diseño original para el reactor fotocatalítico del laboratorio. El objeto de este nuevo diseño (una variación sobre el reactor que normalmente se usa en el laboratorio sede de la investigación que, entre otros, emplea 3 bombas peristálticas, un serpentín de enfriamiento con agua y un recipiente externo al reactor donde se toma la muestra) fue optimizar la energía que consume la lámpara emisora de radiación UV-Vis (400W, aditivos metálicos). Adicionalmente se simplifica el mecanismo de extracción de la muestra (con una abertura que permite la toma directamente del reactor) y se eliminan las bombas que mantienen en circulación la disolución en tratamiento. Se elimina también el serpentín de enfriamiento con agua y se sustituye por un sistema de ventilación que simultáneamente controla la temperatura y extrae los subproductos gaseosos del reactor.

---

Este reactor, de un litro de capacidad, se agita magnéticamente y se enfría por medio del sistema de ventilación que impide que el calor generado por la lámpara emisora de radiación UV-Vis eleve tanto la temperatura que afecte la eficiencia de la reacción (debido a la descomposición térmica del peróxido y la consiguiente pérdida de O<sub>2</sub> en forma gaseosa). Con este nuevo diseño se hizo más sencilla la operación, se simplificó la toma de muestra y se tuvo un control más sencillo sobre los parámetros iniciales.

La cámara concentradora se diseñó con el fin de aprovechar al máximo la potencia de la fuente emisora de radiación UV-Vis; como la lámpara emite en forma radial, en el equipo anteriormente usado gran parte de la radiación emitida por ésta nunca incidía sobre la disolución a tratar, resultando así en una pérdida de energía.

La mejor forma de aprovechar esta energía al máximo (exceptuando la inmersión de la lámpara en la disolución, que se descarta, entre otros, por la dificultad del control en la transferencia de energía térmica), consistió en diseñar la cámara de forma tal que toda la radiación emitida en la lámpara UV-Vis fuera dirigida al reactor. El diseño que mejor se adaptó a este requerimiento (después del de un elipsoide de revolución) fue el de prisma elíptico, Figura 3.1, en el que todo rayo que se emana de uno de sus focos incide sobre el otro. Así, el diseño para la cámara resultó en un prisma elipsoidal con focos en la lámpara UV-Vis y en el reactor, con todo el interior forrado con un material que permite la reflexión de la radiación considerada (plástico espejo metalizado y aluminio, en este caso particular).



**Figura 3.1. Esquema de la cámara concentradora de perfil elíptico para la degradación de DBSS con reacción de Fenton fotoasistida y sus componentes principales**

La Figura 3.2 presenta la cámara concentradora modificada, contenida en un prisma rectangular de 40 x 35 x 55 cm que se acopla a la lámpara, que se construyó para efectuar los experimentos de determinación de las condiciones óptimas de relación de reactivo de Fenton fotoasistido. La pared interior reflejante es de un material plástico metalizado que mantiene la radiación en el interior y la guía hacia el reactor que contiene la disolución. La pared interior se encuentra soportada sobre bloques de poliestireno espumoso que mantienen la estructura y la aíslan térmicamente del exterior. La cubierta exterior de la cámara es de cartón grueso pintado como protección.

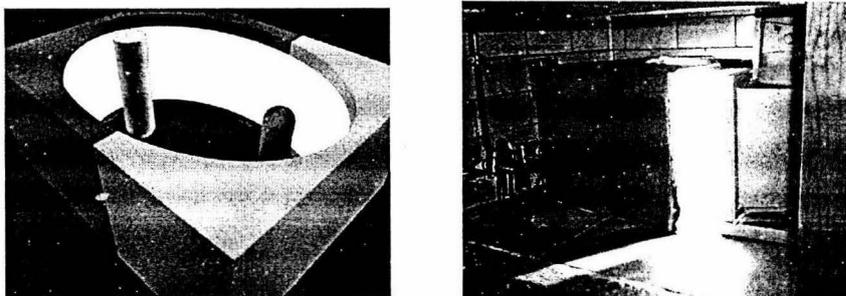


Figura 3.2. Imagen de la cámara concentradora de radiación artificial empleada (40 x 35 x 55 cm), izquierda: diagrama de diseño, derecha: fotografía de cámara abierta en operación

## III.2. Verificación de la metodología analítica y obtención de la curva de calibración

### III.2.1. Determinación de la concentración del DBSS mediante espectrofotometría ultravioleta – visible

La metodología analítica se desarrolló con base en los resultados de Chora y Menéndez (2002), que muestran que de entre las dos metodologías evaluadas por ellos, la técnica conocida como Sustancias Activas al Azul de Metileno, SAAM y la técnica espectrofotométrica ultravioleta-visible, UV-Vis, esta última resulta ser la más adecuada a pesar de su falta de especificidad al tensoactivo (con algunas consideraciones que se discuten en el punto III.4.4).

---

La técnica UV-Vis permite rapidez en la obtención de los resultados (que se tienen en pocos minutos) y sencillez en el procedimiento (que sólo requiere colocar la muestra a evaluar en las celdas adecuadas del espectrofotómetro). Chora y Menéndez (2002) determinaron la validez del método analítico realizando comparaciones entre los resultados con ambas técnicas. Los fundamentos teóricos de la determinación analítica de tensoactivos mediante la técnica de medición en UV-Vis se discute con mayor detalle por Weber y Morris (1962).

De acuerdo con el trabajo de Weber y Morris (1962) la determinación de la concentración de tensoactivos con diferente longitud de cadena puede ser realizada con espectrofotometría UV-Vis. Este método ha sido incorporado a los “Standard Methods” (APHA, 1998) como una forma de determinación analítica. Cabe aclarar que existen restricciones en su aplicación, entre las que destaca la necesidad de que no existan sustancias interferentes que puedan aumentar o disminuir la absorción en la longitud de onda determinada para la medición. Así mismo, se prevé un cambio en la localización del pico de absorbancia conforme es atacada la cadena alifática por el extremo hidrófobo (Weber y Morris, 1962).

Se realizaron experimentos preliminares para verificar que la técnica analítica permitiera medir la concentración del DBSS en el intervalo de estudio y que los resultados presentaran una tendencia de regresión lineal. Se realizaron aquí algunos ajustes a la metodología estandarizada por Chora y Menéndez (2002), como la sustitución de celdas de 10 mm por otras de 40 mm de recorrido óptico que resulta más adecuado para medir la cantidad de tensoactivo con que se trabaja.

El siguiente paso consistió en obtener la curva de calibración de diferentes concentraciones de DBSS contra absorbancia, usando la metodología propuesta (Chora y Menéndez, 2002; Weber y Morris, 1962), que permitió establecer la cantidad del tensoactivo en la muestra problema una vez que comenzó la experimentación; es necesario tener en cuenta que en la elaboración de la curva de calibración se tomó una concentración conocida del agente tensoactivo DBSS y se realizó la lectura de absorbancia en ausencia de subproductos de reacción que pueden o no presentar lectura, dependiendo de su ruta de degradación, de su mecanismo, su concentración y su estructura química.

---

Cabe aclarar que no es alcance de este trabajo determinar el destino final de los productos del tensoactivo DBSS, la verificación de su total degradación o la formación de productos secundarios de reacción. El objeto de la determinación analítica es registrar la disminución de la absorbancia en una longitud de onda específica con el fin de cuantificar la descomposición del tensoactivo estudiado a subproductos, llamada “degradación” en este trabajo.

La cuantificación de la sustancia tensoactiva se realizó empleando espectrofotometría ultravioleta-visible, UV-Vis. La determinación de la longitud de onda para la lectura se realizó mediante un barrido que confirmó la longitud reportada en la literatura para el compuesto DBSS de 224 nm (Chora y Menéndez, 2002; Weber y Morris, 1962), de acuerdo con el equipo empleado (Espectrofotómetro UV-Vis GBC Instrumentación). Con ese barrido se determinó que la lectura se realizara a 223 nanómetros (esta variación está dada por la precisión de cada equipo).

Una vez determinada la longitud de onda para realizar la lectura del DBSS, se construyó la curva de calibración empleando diferentes concentraciones del tensoactivo. El intervalo se escogió con base en las concentraciones máxima probable y mínima requerida, de 10 mg/L y 0.5 mg/L respectivamente. Los valores empleados fueron los siguientes: 0, 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9 y 10 mg/L de DBSS.

En la metodología analítica aquí desarrollada se descartó la adición de sustancias que tuvieran el propósito de detener la reacción de oxidación. Esta resolución se tomó considerando que el transcurso ocurrido entre la extracción de la muestra y su determinación analítica (de aproximadamente 30 segundos) tuvo un efecto despreciable y con un valor que permaneció aproximadamente constante. En investigaciones futuras esto podrá corroborarse.

### **III.2.2. Medidas de precaución experimental**

Un resultado importante verificado experimentalmente fue la necesidad de realizar el lavado previo de todo el material, con la disolución de enjuague descrita en III.4.5, que entró en contacto con la disolución problema, para evitar la presencia de tensoactivo adherido a las superficies que

---

pudiera resultar en la pérdida de material y en la obtención de resultados inexactos. Se utilizó, además, otra precaución que considera la necesidad de realizar el análisis espectrofotométrico con la presencia de un testigo con la misma concentración de hierro que se esté estudiando con el fin de restar la señal producida y obtener el valor de lectura real. Cabe mencionar que después de varias pruebas se pudo comprobar que realizando el ajuste anterior, todas las curvas de calibración, obtenidas a diferentes concentraciones de hierro, en el intervalo estudiado resultaron similares. Lo anterior indica que, al menos en el intervalo de trabajo y en particular con la sal de hierro, es posible realizar la diferencia de señales en el espectrofotómetro en forma lineal. Para ahondar en lo anterior se puede ejemplificar con lo siguiente: si la medición se realiza con una muestra problema con una concentración de hierro de 2 mg/L entonces se debe colocar un testigo con igual concentración. Cuando se cambia la concentración de hierro de la muestra problema se debe cambiar también la concentración de hierro en el testigo.

Cuando se lleva a cabo la reacción, no es adecuado restar directamente la lectura atribuible a la especie férrica del hierro. La resta de la señal debe ser menor, ya que en la disolución durante la reacción existe una mezcla de sales ferrosa y férrica que no presentan la misma absorción de luz. Se puede calcular la magnitud de la señal que se ha de restar considerando que de todo el hierro presente, el 40% se encuentra en su forma ferrosa y el 60% en la forma férrica después de 10 minutos de reacción (Sahin, 2002). Conociendo la absorbanza de ambas especies es posible ponderar su absorción y restar adecuadamente la señal de los resultados.

### **III.3. Planteamiento del diseño experimental con radiación artificial**

Para obtener la máxima degradación del tensoactivo DBSS efectuando la menor cantidad de pruebas se realizaron los experimentos siguiendo el método de superficie de respuesta llamado “matriz de Doehlert”, con la sal de hierro y el peróxido de hidrógeno como variables. Se consideraron 9 experimentos con 3 repeticiones centrales para obtener el polígono de respuesta explicado más adelante. La obtención de la superficie de respuesta se realizó mediante el programa estadístico Nemrod y los datos utilizados para la obtención de dicha superficie corresponden a la fracción de degradación de cada punto de la matriz de Doehlert (Ríos-Enríquez, 2004).

El modelo utilizado, que al resolverse brinda la superficie de respuesta, corresponde a la siguiente ecuación cuadrática:

$$Y = b_0 + b_1 * x_1 + b_2 * x_2 + b_{11} * (x_1 * x_1) + b_{22} * (x_2 * x_2) + b_{12} * (x_1 * x_2)$$

El modelo consta de las siguientes características:

Número de factores	2	$x_2 = [\text{Fe(III)}]$ y $x_1 = [\text{H}_2\text{O}_2]$ en mg/L
Número de ensayos	9	Reacciones 1, ..., 9
Número de coeficientes del modelo	6	$b_0, b_1, b_2, b_{11}, b_{22}, b_{12}$
Número de respuestas	1	Y = Lectura obtenida (A)

Una revisión más profunda de los fundamentos matemáticos de esta técnica se incluye en el Anexo 2.

### III.3.1. Matriz del diseño experimental

Las dosis de los reactivos se variaron de acuerdo con la Figura 3.3, que representa los valores de las variables en un plano, donde la degradación del DBSS es representada por el eje perpendicular a éste, generando así la superficie de respuesta. Se puede observar que el diseño experimental consta de 9 puntos, 3 de los cuales se realizan sobre el mejor valor tomado como predeterminado en ensayos preliminares, y los restantes se ubican equidistantemente del primero.

Con el diseño anterior se puede obtener una superficie de respuesta que indique la localización del punto de máxima eficiencia o, en su defecto, la dirección en la que se localiza repitiendo, de ser necesario, la matriz desplazada lateralmente, pudiendo utilizar algunos de los resultados de los experimentos realizados en el diseño anterior.

### III.4. Procedimiento de experimentación

Para efectuar los experimentos de degradación del DBSS propuestos con el diseño experimental se tuvo control sobre las siguientes dos variables de estudio: concentración de sulfato de hierro (III) y concentración de agua oxigenada. A la vez se mantuvo control sobre las variables: concentración inicial de la sustancia problema (10 mg/L), pH inicial (3), temperatura inicial (20°C) y tiempo de reacción.

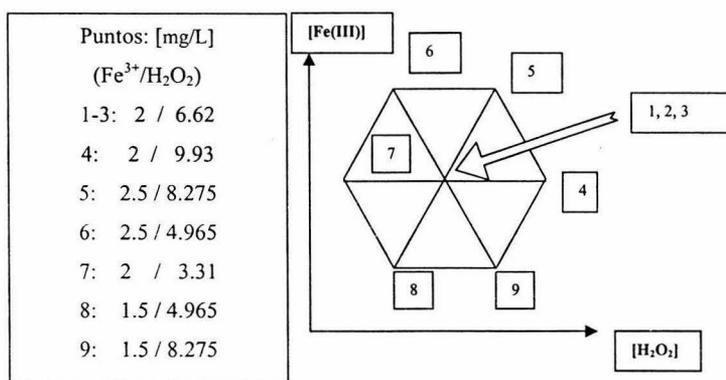


Figura 3.3. Diseño experimental “matriz de Doehlert” de superficie de respuesta, con diseño equirradial hexagonal de distribución uniforme; abscisas: [H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>], ordenadas: [Fe(III)]

#### III.4.1. Preparación de la muestra problema

La preparación de todas las muestras problema se realizó disolviendo DBSS en agua destilada, partiendo de una disolución madre y diluyendo para obtener una concentración 0.010 g/L, de acuerdo con los autores Lin y col. (1999). Dicha concentración tiene la propiedad de inhibir hasta en un 70% el crecimiento de vegetación sensible, como el girasol (UANL, 1999).

La preparación de las muestras para la curva de calibración y para las muestras problema se realizó a partir de una misma disolución madre, con una concentración de DBSS de 1,000 mg/L conservada en refrigeración. Se hace énfasis en que es necesaria la precaución de emplear

---

material, todo el que tenga contacto con la disolución del tensoactivo, previamente enjuagado en disolución 0.1 milimolar de fosfato diácido de potasio (Weber y Morris, 1962), con el fin de minimizar pérdidas debidas a la fuerte tendencia del detergente a fijarse sobre las superficies.

Las soluciones para llevar a cabo la degradación se prepararon de la siguiente forma: la solución madre de DBSS se preparó en agua destilada; para obtener 2 L de ésta con 1,000 mg/L de concentración se pesaron 2.0833 g de DBSS (PM: 348 g/mol a un 96% de pureza) y se disolvieron en 2,000 mL de agua destilada, aforada en un matraz previamente tratado con la disolución de enjuague. Las disoluciones posteriores, de calibración y de experimentación, se obtuvieron tomando los mililitros deseados, en este caso 10, equivalentes a los miligramos, aforando a 1L. Si se requería una disolución con 10 mg/L de DBSS se tomaron 10 mL de la disolución madre y, después de adicionar los reactivos restantes, se aforó a 1 litro.

#### III.4.2. Preparación del experimento

Los dos parámetros de estudio fueron la sal de hierro (III) y el peróxido de hidrógeno. Los valores de experimentación fueron los siguientes: DBSS, 10 mg/L; sal de hierro, de 1.5 a 2.5mg Fe(III)/L (sulfato férrico, R.A., marca Merck); peróxido de hidrógeno (30% JT Baker), 3.31 a 9.93 mg H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/L; valor de pH, 3 (ajustando con H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> JT Baker 1 M); temperatura ambiente (20 °C). Los valores iniciales de experimentación son los siguientes: DBSS, 10 mg/L; hierro, 2 mg/L; peróxido de hidrógeno, 6.6 mg/L; pH inicial, 3; temperatura inicial, 20 °C. Se plantea, para una evaluación posterior, la adición de una mezcla de sales, ferrosa y férrica, considerando que la concentración a régimen estacionario de ellas bajo irradiación, con la presencia de un compuesto orgánico y de agua oxigenada, es 60% férrica y 40% ferrosa, por lo que se iniciaría con una concentración estacionaria del catalizador. Lo anterior puede no representar una ventaja práctica debido a que los datos reportados indican que el régimen estacionario se alcanza pronto, en menos de 10 minutos (Ríos-Enríquez, 2004). El empleo de una sal u otra, ferrosa o férrica, sería determinado finalmente por el costo de los reactivos.

Para cada ensayo se agregan los siguientes reactivos en el reactor de 1L: disolución problema de DBSS, 10 mg/L, sulfato de hierro (III), variable de estudio  $x_2$ , 1.5 – 2.5 mg de Fe (III), peróxido

---

de hidrógeno, variable de estudio  $x_1$ , 3.3 – 9.9 mg, en una adición que han de consumirse durante la reacción y ácido sulfúrico 2N, para ajustar el pH inicial a un valor de 3.

#### **III.4.3. Degradación del DBSS con radiación artificial**

Con el sistema físico funcionando, el sistema de ventilación y la agitación magnética, se colocó la disolución de agua sintética con DBSS, reactivo tipo Fenton ajustado a pH =3 en el reactor y dentro del concentrador de UV-Vis. La disolución fue agitada magnéticamente y la temperatura medida con un termómetro.

Una vez que se puso en funcionamiento la lámpara UV-Vis para llevar a cabo la degradación, se tomaron muestras de 10 mL en intervalos de 5 minutos y hasta los 60 minutos para su análisis instantáneo que permitió conocer el comportamiento de la reacción. La toma de muestras se realizó introduciendo una pipeta graduada (10 mL) y succionando hasta alcanzar el volumen deseado, vertiendo directamente a la celda espectrofotométrica, cuidando de colocar la pipeta en el agua de enjuague; todo lo anterior sin detener el proceso foto-Fenton de degradación.

El volumen total de muestras extraído del reactor fue de 130 mL, lo que representa un 13% del volumen total de trabajo del reactor. Se considera que la extracción no poseyó efecto alguno sobre la reacción debido a que la mezcla es homogénea y no hubo adiciones de reactivos posteriores a la inicial.

#### **III.4.4. Análisis de concentración del tensoactivo DBSS**

El análisis para determinar la degradación del DBSS al inicio del proceso se realizó llevando la muestra recién tomada al espectrofotómetro UV-Vis, donde se midió la absorbancia. La lectura permitió, con base en la información de la curva de calibración, establecer una relación entre la absorbancia y el valor de la concentración en forma directa o mediante interpolación.

Una vez iniciada la reacción, la medición de absorbancia es menos confiable para determinar la concentración de DBSS ya que se generan subproductos que pueden presentar absorción en el

---

intervalo medido. Aunque la lectura con espectrofotometría UV-Vis es un método no específico, se consideró que existe una proporcionalidad directa mínima entre la absorbancia y la concentración de DBSS y sus subproductos de reacción, esto es, ya sea que los subproductos de la descomposición del DBSS presenten o no lectura en el espectrofotómetro, la disminución neta de la absorbancia implica la reducción en la concentración del reactivo original o del reactivo y sus subproductos. Así que, aunque la concentración no sea conocida con precisión, los resultados en cuanto a la degradación del tensoactivo, medida mediante absorbancia, son aplicables (aunque no precisamente cuantificables).

Adicional a lo antes expuesto, se realizaron no solamente medidas puntuales de absorbancia en el pico de absorción de la sustancia sino que, además, fueron realizados barridos sobre un intervalo de longitud de onda con el fin de hacer un seguimiento sobre la curva característica de absorción del tensoactivo, considerando que, al mantenerse dicha curva, se puede afirmar con una mayor confianza que se está midiendo efectivamente la sustancia de interés.

#### **III.4.5. Seguimiento en la degradación del tensoactivo DBSS**

En las Figuras 3.4 y 3.5 se presentan algunos de los espectros obtenidos al realizar la determinación de la absorbancia en el intervalo de longitud de onda estudiado durante la degradación del DBSS para los experimentos con radiación artificial. Las abscisas de la gráfica representan la longitud de onda (nanómetros) y las ordenadas la absorbancia (A). Cada curva representa la determinación realizada con intervalos de 5 minutos durante una de las degradaciones.

Al realizar un seguimiento de la forma del barrido es posible determinar si se forman otros compuestos que absorban radiación UV en el intervalo medido y su permanencia. En la curva superior se puede apreciar la forma distintiva que presenta el DBSS, siguiendo los barridos realizados durante las siguientes determinaciones es notoria la permanencia de la curva característica del DBSS aunque con una menor señal, como es de esperar en el caso de una degradación. En ella se aprecia la permanencia del pico de absorbancia de interés y la disminución progresiva de la señal en conjunto. Cabe resaltar la aparición y desaparición

progresiva de pequeños picos que indican la formación y degradación de otros compuestos conforme avanza la reacción. La degradación del DBSS se ve confirmada por la tendencia de la curva del barrido hacia la forma que presenta el agua con hierro, sin reacción y sin la presencia del tensoactivo DBSS, ilustrado en las figuras con el trazo discontinuo más grueso; es apreciable la semejanza con la curva de calibración, así como la desaparición paulatina de la curva característica del tensoactivo DBSS en los diferentes barridos espectrofotométricos con intervalos de 5 minutos.

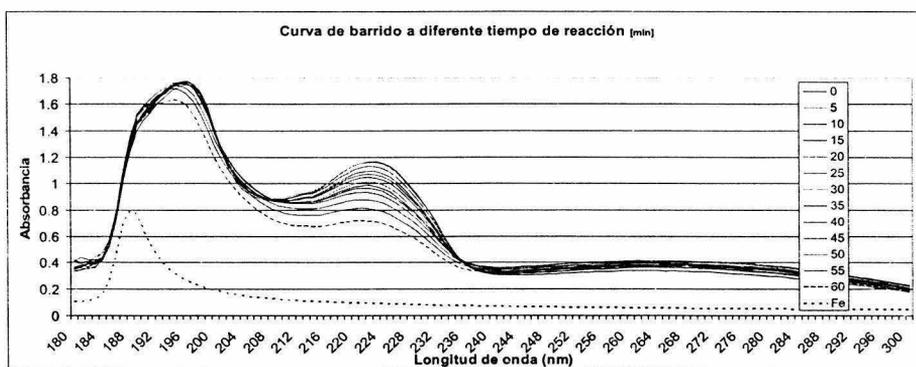


Figura 3.4. Espectros de muestra obtenidos durante la degradación del DBSS, se destaca la permanencia de la curva característica del compuesto

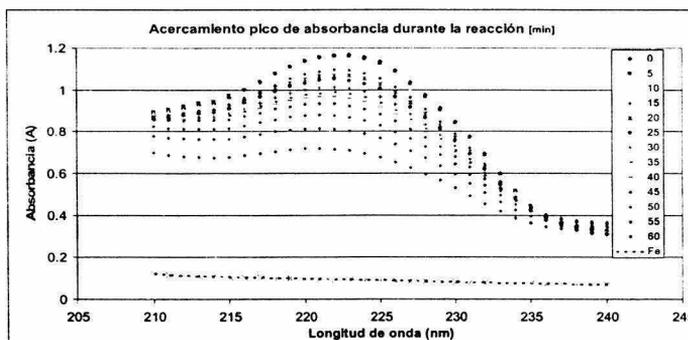


Figura 3.5. Acercamiento a los espectros de muestra seleccionados obtenidos durante la degradación del DBSS, es apreciable la tendencia hacia la curva agua - hierro sin DBSS

---

### **III.4.6. Materiales y reactivos**

Para el proceso se emplean los siguientes equipos, materiales y reactivos:

#### **Materiales**

Como fuente de radiación UV-Visible se empleó una lámpara de luz UV-Vis de 400 W de aditivos metálicos (de 300 – 500 nm), se emplearon también un ventilador, un termómetro y una cámara elíptica concentradora de luz (cámara modificada). Como reactor se empleó un recipiente transparente de vidrio Pyrex de 1 litro de capacidad.

#### **Reactivos**

Se emplearon los reactivos: peróxido de hidrógeno al 30% marca JT Baker, DBSS (dodecilbencensulfonato de sodio), R.A., al 96% marca Colgate; agua destilada; sulfato de hierro (III) marca Sigma; ácido sulfúrico en disolución, 2N, marca J.T. Baker; agua sintética problema con DBSS con concentración de 10mg/L; y disolución de enjuague con fosfato diácido de potasio al 0.100 mM.

#### **Equipo**

Para el análisis, la determinación de la absorbancia, se empleó el siguiente equipo: espectrofotómetro UV-Vis, Marca GBC Instrumentación, de acuerdo con las instrucciones de uso del fabricante; y celdas de cuarzo de 40 mm de camino óptico.

### **III.5. Planteamiento del diseño experimental con radiación solar**

Con base en los resultados obtenidos de la degradación empleando el reactor de laboratorio, la fuente de radiación artificial, la cámara concentradora y el tratamiento estadístico, presentados en el siguiente capítulo, se prosiguió con los experimentos empleando radiación solar.

---

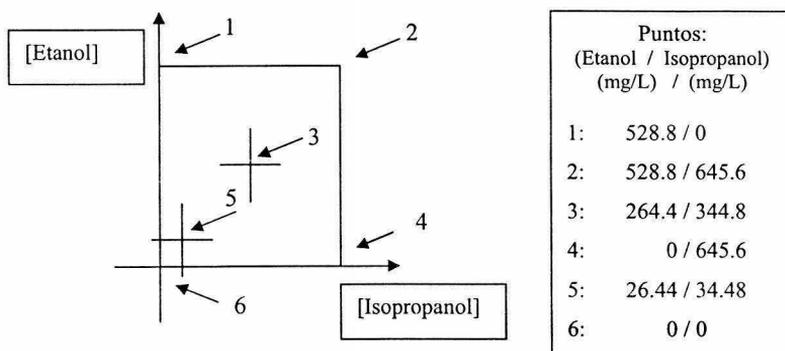
El empleo de luz solar como fuente natural de radiación conlleva varias ventajas entre las que destacan la amplitud del espectro de irradiación, su intensidad y el bajo costo que el sistema representa; permite además, si la conveniencia técnica y económica lo respalda, su uso en zonas aisladas en las que cualquier otra fuente de energía es prohibitiva.

Además de evaluar la degradación del DBSS con luz solar, en la experimentación con esta radiación se evaluó el efecto de dos sustancias, alcoholes etílico e isopropílico que de acuerdo con la literatura (Ríos-Enríquez, 2004) compiten con las reacciones tipo Fenton, en diferentes concentraciones que van, en relación molar, desde 0 hasta 400 (se evaluaron los valores 0, 20, 200 y 400 veces la concentración molar inicial de DBSS, con una masa de 0, 26.4, 264.4 y 528.8 mg/L de etanol y, 0, 34.5, 345.4 y 690.8 mg/L de isopropanol, respectivamente). Con lo anterior se pudo apreciar, aunque en forma cualitativa, el efecto que representa la presencia de sustancias que, se sabe, pueden reducir mediante competencia por el oxidante la reacción de oxidación.

Se planteó para esta etapa un diseño experimental simplificado en el que la superficie de respuesta posee un contorno cuadrangular y no hexagonal, como en el experimento anterior, en el que se reducen los 9 puntos experimentales a solamente 6, 2 en el interior y 4 en los vértices. El motivo de esta simplificación se debe al incremento de fuentes de variación, como son la intensidad de radiación, el régimen discontinuo de ésta, los cambios ambientales en general y a la necesidad de realizar los experimentos en forma simultánea con el fin de reducir al mínimo estas fuentes de error (Montgomery, 1991).

Las dos sustancias interferentes estudiadas en la degradación fueron el alcohol etílico y el alcohol isopropílico. Su elección respondió a varios factores, como su sencillez molecular, su transparencia al método analítico (que no presentan señal en el intervalo estudiado con el espectrofotómetro) y, principalmente, al hecho de que el etanol y el isopropanol actúan como agentes competidores por los radicales libres (Walling y Kato, 1971). El mecanismo con radicales libres es la forma por la cual la interpretación clásica explica que se lleva a cabo el mecanismo de reacción tipo Fenton, por lo que su presencia reduce la reacción de degradación, debido a la competencia por las especies oxidantes. Se empleó la misma concentración constante de reactivo de Fenton fotoasistido obtenida como óptima (2.12 mg/L de hierro (III) y 6.77 mg/L de peróxido)

en el experimento con luz artificial. Los experimentos se condujeron en forma similar a los realizados con radiación artificial, aunque con el diseño experimental simplificado y con una de las repeticiones del interior del cuadrado, excéntrica (el ensayo con la concentración molar de los alcoholes 20:20). Los valores de ambos reactivos, etanol e isopropanol, se variaron de acuerdo a la Figura 3.6.



**Figura 3.6. Diseño experimental de superficie de respuesta con radiación solar y adición de sustancias competidoras etanol/isopropanol en mg/L en las cantidades tabuladas**

### III.5.1. Procedimiento de experimentación

El procedimiento experimental fue similar al empleado en la reacción con luz artificial, exceptuando que no se empleó la cámara concentradora y que los ensayos se debieron realizar simultáneamente para cada región estudiada (con el fin de reducir las diferencias en las condiciones experimentales). Se empleó así, un arreglo de seis parrillas de agitación sobre el que se colocaron matraces con las disoluciones ya preparadas conteniendo DBSS, peróxido de hidrógeno, hierro (III), ácido sulfúrico (para ajustar el pH hasta valor de 3), etanol, isopropanol y agua, todos con las cantidades marcadas por el diseño experimental. La preparación de las muestra problema y del experimento se realizó en forma semejante al desarrollo con luz artificial, con la salvedad de la fuente de radiación y la adición de los dos alcoholes.

---

### III.5.2. Degradación del DBSS con radiación natural

La degradación se realizó simultáneamente para las seis disoluciones previamente preparadas que se colocaron sobre el arreglo de parrillas de agitación y bajo la luz del sol. El experimento se realizó a alrededor del mediodía, en época de invierno, a una latitud de aproximadamente 20° norte (Ciudad de México). Se consideró aquí que las condiciones de irradiación específicas y sus variaciones no interfirieron en los resultados del experimento por el hecho de que los valores de los puntos del diseño experimental se obtuvieron simultáneamente y bajo las mismas condiciones.

Se consideró el momento en que se colocó todo el arreglo bajo el sol como el momento de inicio de la reacción (la adición de los reactivos se realizó con menos de 15 minutos de antelación). La toma de muestras se realizó cada 15 minutos durante dos horas con un desfase de dos minutos para cada disolución para permitir la lectura inmediata en el espectrofotómetro. La toma de muestra y la determinación de la absorbancia se realizaron en forma similar a los experimentos efectuados con radiación artificial con tomas de 10 mL que se vertieron inmediatamente a las celdas del espectrofotómetro en el que se realizó la medición.

### III.5.3. Materiales y reactivos (radiación solar)

#### Materiales

Se empleó una parrilla de seis agitadores magnéticos con arreglo lineal; un termómetro; seis pipetas de 10 mL de capacidad; y como reactores 6 matraces transparentes de vidrio Pyrex de medio litro de capacidad.

#### Reactivos

Como reactivos se emplearon los siguientes: peróxido de hidrógeno comercial al 30% marca JT Baker; DBSS (dodecilsulfonato de sodio), R.A., al 96% marca Colgate; agua destilada; sulfato de hierro (III) marca Sigma; ácido sulfúrico, 2N; agua sintética problema con DBSS a una concentración de 10mg/L; alcohol etílico absoluto anhidro marca JT Baker; alcohol isopropílico, grado R.A., marca JT Baker; disolución de enjuague con fosfato diácido de potasio al 0.100 mM.

---

### Equipo

Para el análisis, la determinación de la absorbancia, se empleó el siguiente equipo: espectrofotómetro UV, Marca GBC Instrumentación; y celdas de cuarzo de 40 mm de camino óptico.

### III.6. Análisis estadístico

Para la realización del análisis estadístico se empleó el paquete estadístico NEMROD. Este programa resuelve el sistema de ecuaciones cuadráticas que permiten ajustar el modelo matemático más apropiado a los valores experimentales obtenidos. El programa realiza también las gráficas de contorno y de superficie de respuesta. Se empleó también el paquete STATISTICA para corroborar los resultados y obtener algunas de las gráficas. Las ecuaciones que los programas resuelven y su matemática se revisan a mayor profundidad en el Anexo 2.

El programa presenta los resultados del tratamiento estadístico en forma tabulada brindando los parámetros de desviación estándar, correlación de ajuste entre el modelo teórico y el experimental, número de grados de libertad, las constantes y los coeficientes que satisfacen al modelo matemático (valores que se presentan en la ecuación del modelo matemático propuesto), la desviación estándar de cada uno de ellos así como su cociente (relacionado con la precisión del modelo en cada uno de sus parámetros así como el sentido en la desviación) y la significancia (que puede interpretarse como el grado de sensibilidad de cada combinación de las variables estudiadas y su influencia en el modelo).

## CAPÍTULO IV

### RESULTADOS Y DISCUSIÓN

#### IV.1. Degradación del DBSS con radiación artificial: Determinación de condiciones óptimas a escala de laboratorio

Se obtuvo la curva de calibración que permitió (con las reservas discutidas en el punto III.4.4) relacionar la concentración del agente tensoactivo con la absorbancia registrada en el espectrofotómetro. En las mediciones se puede apreciar la presencia del pico de absorción (Figura 4.1), donde la longitud de onda es 223 nm, y la relación lineal en el intervalo estudiado (Figura 4.2).

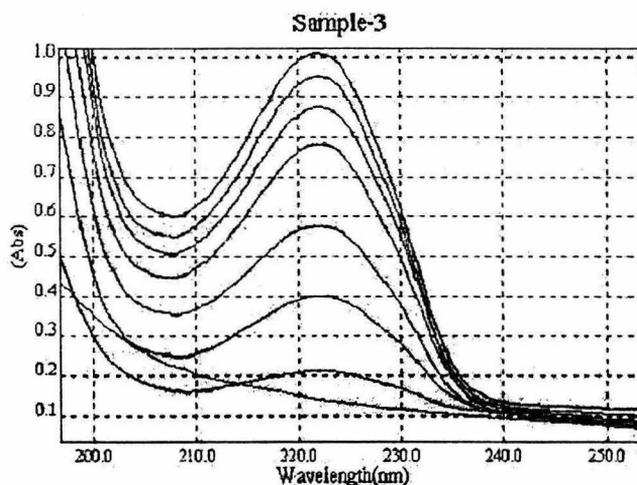


Figura 4. 1. Imagen de las curvas obtenidas por espectrofotometría UV-Vis del DBSS a diferentes concentraciones, de 0 a 10 mg/L en agua destilada, base de la curva de calibración

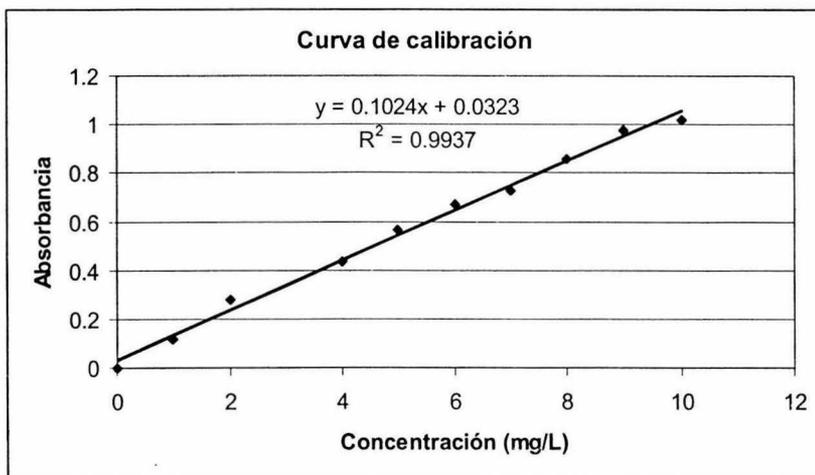


Figura 4.2. Curva de calibración para cuantificar el DBSS en agua destilada, de 0 a 10 mg/L, ecuación de ajuste ( $C = 9.765625 (A) - 0.31543$ ) y valor de regresión (0.9937)

Se obtuvo así la siguiente ecuación que relaciona la concentración del tensoactivo (ver el punto III.4.4.) con la absorbancia:

$$C = 9.765625 (A) - 0.31543 \quad (4.1)$$

donde: C= Concentración de DBSS [mg/L] A= Absorbancia

y el coeficiente de regresión lineal obtenido es:  $R^2 = 0.9937$

Los experimentos finales, variando las concentraciones del reactivo tipo Fenton, sal de hierro III y peróxido de hidrógeno, permitieron obtener la superficie de respuesta esperada que fue tratada estadísticamente con el método de la matriz de Doehlert (ver Anexo 2). Los resultados de los experimentos realizados se presentan en la Figura 4.3. De acuerdo con este tratamiento se obtuvo la predicción de un máximo (ya que ningún método permite descartar la existencia de otros valores que pudieran ser mejores fuera de la región estudiada), el cual fue confirmado por nueva experimentación.

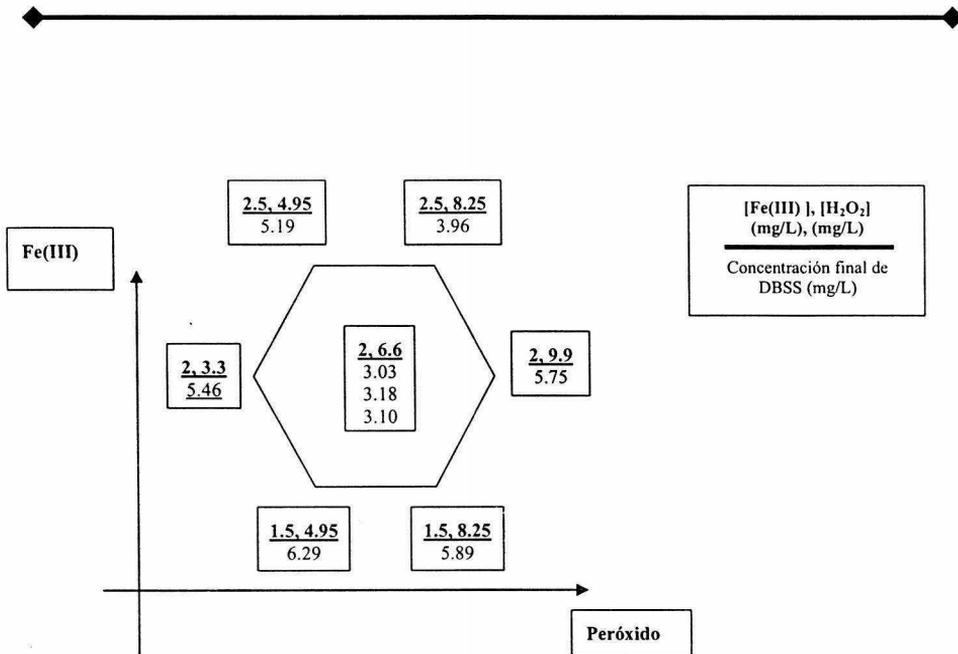


Figura 4.3. Esquema del diseño experimental y resultados obtenidos en la degradación del DBSS a una concentración inicial de 10 mg/L con radiación artificial en agua destilada

Los valores de degradación en función de la relación de reactivo de Fenton fotoasistido, los resultados obtenidos por el tratamiento estadístico y el óptimo predicho se presentan a continuación en las Tablas 4.1, 4.2, 4.3 y 4.4. La Figura 4.4 presenta los gráficos obtenidos del método de superficie de respuesta. En ella se muestran la gráfica de contorno y la superficie de respuesta obtenidas.

En las tablas arriba mencionadas se presentan los valores de los coeficientes del modelo ajustado (Anexo 2), los valores obtenidos para la desviación estándar de cada uno, el cociente de ambos resultados y la significancia (términos mencionados en el punto III.6).

Tabla 4.1. Resultados obtenidos en la degradación de 10 mg/L de DBSS con luz artificial, variables de estudio  $x_1$  y  $x_2$ , lectura de absorbancia, concentración calculada y porcentaje de degradación

Punto experimental	Fe <sup>3+</sup> (x <sub>2</sub> ) mg/L	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (x <sub>1</sub> ) mg/L	Absorbancia después de 60 min	Concentración de DBSS mg/L	Degradación de DBSS (%)
1	2	6.6	0.3424	3.03	69.7
2	2	6.6	0.3583	3.18	68.2
3	2	6.6	0.3502	3.1	69.0
4	2	9.9	0.6211	5.75	42.5
5	2.5	8.25	0.4384	3.96	60.4
6	2.5	5	0.5635	5.19	48.1
7	2	3.3	0.5910	5.46	45.4
8	1.5	5	0.6765	6.29	37.1
9	1.5	8.25	0.6353	5.89	41.1
Confirmación	2.12	6.77	0.3403	3.01	69.9

Tabla 4.2. Valores obtenidos con el programa estadístico usando radiación artificial para la degradación de 10 mg/L de DBSS, desviación estándar y regresión de ajuste del modelo

desviación estándar de la respuesta [A]	0.00778
R <sup>2</sup> (regresión)	0.955
número de grados de libertad (Fe (III) y H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> )	2

**Tabla 4.3. Valores obtenidos con el programa estadístico usando radiación artificial para la degradación de 10 mg/L de DBSS, constantes del modelo matemático y su significancia**

Nombre de la constante	Valor de la constante	Desviación estándar [A]	Cociente	Significancia
$b_0$	0.35016	0.00449	77.91	0.0178 (a)
$b_1$	-0.01740	0.00449	-3.87	5.9 (d)
$b_2$	-0.08947	0.00449	-19.91	0.154 (b)
$b_{11}$	0.25542	0.00711	35.94	0.0514 (a)
$b_{22}$	0.21921	0.00711	30.85	0.0667 (a)
$b_{12}$	-0.04837	0.00899	-5.38	2.95 (c)

(a) representa el máximo nivel de significancia

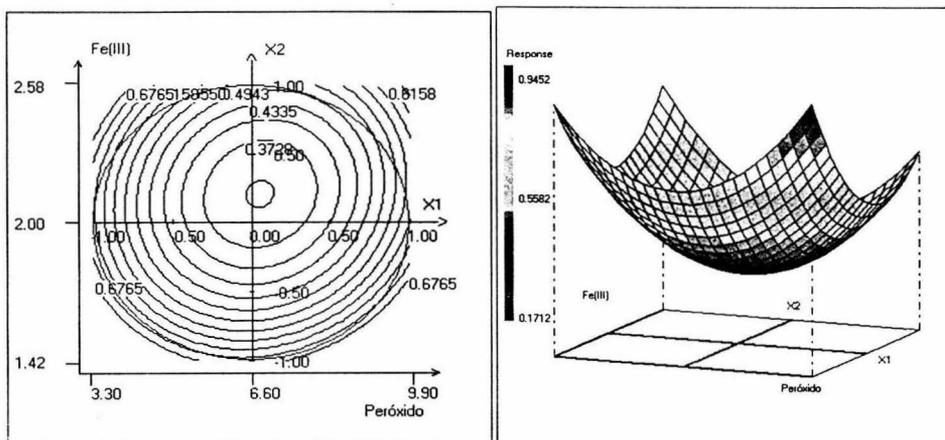
(c): valor de significancia bajo

(b) representa un valor de significancia intermedio

(d): valor de significancia mínimo

**Tabla 4.4. Diferencia entre los resultados predichos por el modelo matemático calculado y los obtenidos experimentalmente, que indica el sentido de la desviación de cada parámetro**

Experimento	[A] experimental	[A] calculada	Diferencia
1	0.62106	0.58818	0.03288
2	0.59010	0.62298	-0.03288
3	0.43842	0.47129	-0.03288
4	0.67652	0.64364	0.03288
5	0.63526	0.66814	-0.03288
6	0.56345	0.53057	0.03288
7	0.34238	0.35016	-0.00778
8	0.35795	0.35016	0.00778
9	0.35016	0.35016	-0.00000



**Figura 4.4. Representación gráfica de los resultados de la degradación de DBSS con luz artificial y concentración inicial de 10 mg/L: gráfico de contorno y superficie de respuesta, donde se muestra el máximo en la degradación predicho por el modelo y la sensibilidad relativa**

De los valores de la Figura 4.4 se puede resaltar que se presenta un máximo en la degradación del agente tensoactivo DBSS cerca del valor límite propuesto en esta investigación como aceptable de hierro (III), que es 2 mg/L en disolución (2.12 mg/L). Del análisis estadístico se destaca la importante significancia de la interacción de ambas variables de estudio con ellas mismas (coeficientes  $b_{11}$  y  $b_{22}$ ). Adicionalmente, aunque el peróxido ( $b_1$ ) aparenta tener una menor relevancia que el hierro ( $b_2$ ) en la reacción, esto ocurre posiblemente debido al exceso relativo del primer reactivo. Los resultados sugieren que puede existir una interacción entre las moléculas de peróxido ( $b_{11}$ ), probablemente la sustitución de moléculas de agua en los complejos de hierro formados, que resultan relevantes para el desarrollo de la reacción (Bossmann y col., 1998).

En el caso del hierro se sugiere de los resultados que asignan una alta significancia a la interacción de esta variable con ella misma ( $b_{22}$ ) aunque con un valor de coeficiente positivo (0.21921), que pudiera deberse a la formación de alguna especie estable de hierro o a la

---

coagulación, por lo que la degradación se ve disminuida. En el caso de los coeficientes de las variables sin interacción (Fe(III) y H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) se observa una tendencia favorable hacia la degradación (hierro: -0.08947, peróxido: -0.01740) y de su interacción (interacción hierro - peróxido obtenida: -0.04837). Este resultado es congruente con lo que se conoce acerca del reactivo de Fenton fotoasistido, ya que el hierro es el que cataliza la reacción de degradación con el peróxido de hidrógeno.

Se obtiene también del análisis anterior que la sensibilidad es mayor respecto a la concentración de hierro ( $b_2 = 0.154$ ) que a la de peróxido ( $b_1=5.9$ ), por lo que parece resultar más importante el control de esta última variable. En términos generales, gracias al resultado estadístico y al valor de la diferencia entre la respuesta experimental y la calculada, se puede afirmar que se obtiene un adecuado modelo de la respuesta experimental, dado por la ecuación:

$$[A] = 0.35016 - 0.01740 * [H_2O_2] - 0.08947 * [Fe(III)] + 0.25542 * ([H_2O_2] * [H_2O_2]) + 0.21921 * ([Fe(III)] * [Fe(III)]) - 0.04837 * ([H_2O_2] * [Fe(III)]) \quad (4.2)$$

donde el valor de regresión obtenido, 0.955, conlleva la precisión suficiente que se puede esperar de un experimento de las características del presente.

## IV.2. Degradación de DBSS con radiación natural

### IV.2.1. Degradación de DBSS con radiación solar vs. artificial

Los datos experimentales de la degradación de DBSS con luz natural versus aquéllos obtenidos con luz artificial se presentan en la Figura 4.5. Es posible observar una diferencia significativa en los resultados de la reacción al cambiar de la fuente artificial a la solar de radiación. Mientras que en los experimentos con luz artificial se obtuvieron reducciones cercanas al 70% en la primera hora de irradiación, en los efectuados con luz solar se reduce este valor hasta menos del 30% tras casi dos horas de irradiación (en el experimento sin adición de alcoholes) (Tabla 4.2). Al no ser realizados experimentos de actinometría para determinar la cantidad de energía incidente en el reactor para los experimentos con luz artificial y luz solar, dado que esto no está contemplado en

el alcance de esta fase de la investigación, la única conclusión que se puede desprender de los resultados es la verificación cualitativa de la factibilidad del desarrollo de la reacción de foto-Fenton con ambas fuentes de radiación. Los estudios para evaluar si existen diferencias cuantitativas entre ambas formas de energía quedan pendientes para estudios posteriores.

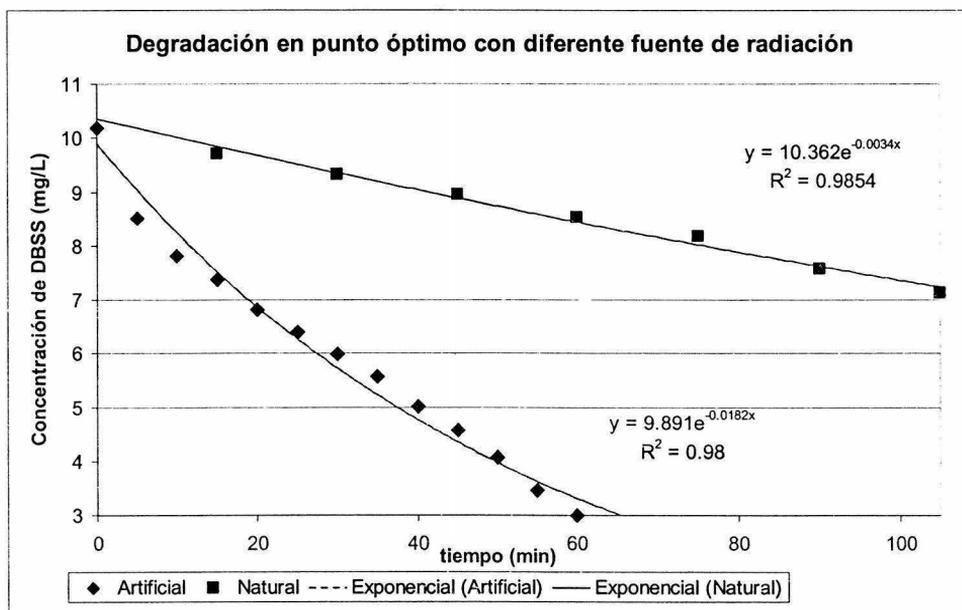


Figura 4. 5. Comparación de la degradación de DBSS con luz artificial y luz natural empleando una concentración óptima de 2.12 mg/L Fe(III) y de 6.77 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> para una concentración inicial de 10 mg/L de DBSS

---

#### IV.2.2. Degradación de DBSS con radiación solar y alcoholes

Los experimentos con radiación solar y con la presencia de sustancias competidoras (etanol e isopropanol), con un diseño experimental semejante, aunque simplificado, que consta de 6 puntos por superficie de respuesta (no de 9 como en el caso anterior) dan resultados que no presentan un comportamiento que indique la presencia de un valor máximo, como los obtenidos en el experimento anterior con radiación artificial.

La variación se puede deber a la mayor cantidad de variables incontrolables, comenzando con la fuente de radiación y a que, para subsanar éstas en parte, los experimentos se corrieron en paralelo por lo que fue necesario disminuir el número y la frecuencia en la toma de muestras.

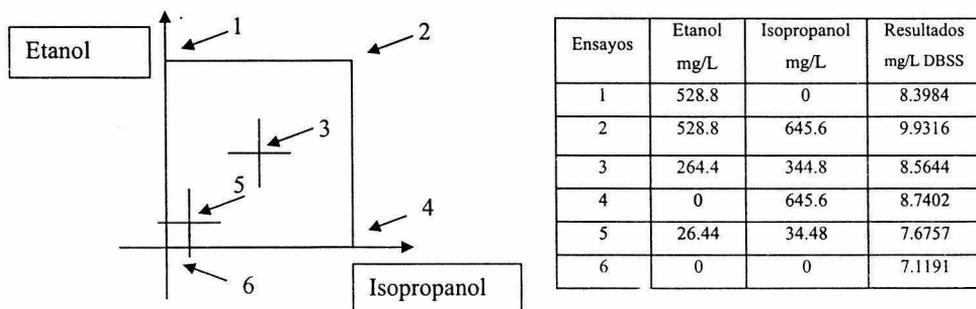
Los valores de relación de reactivo tipo Fenton fueron los obtenidos en el punto óptimo en el experimento de irradiación con luz artificial (2.12 mg/L Fe(III) y 6.77 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> para una concentración inicial de 10 mg/L DBSS). Como sustancias competidoras por las especies químicas oxidantes se eligieron los alcoholes etílico e isopropílico debido a su sencillez de degradación y a que no impiden la lectura del DBSS mediante espectrofotometría. Los resultados permiten confirmar la factibilidad de la degradación con radiación solar y el efecto interferente de la matriz compleja de sustancias competidoras (Tabla 4.5), aunque como es de esperar, existe mayor degradación al disminuir la concentración de sustancias susceptibles de oxidación.

Para obtener resultados congruentes se realizó un ajuste en la curva de calibración con el fin de compensar el incremento obtenido en las lecturas, las concentraciones calculadas se ajustan a la siguiente ecuación:

$$[\text{DBSS}] = 9.765625 (A) - 1.71875 \quad (4.3)$$

En la Tabla 4.5 se muestran los valores con los que se obtiene un modelo experimental de respuesta adecuado,  $([A] = 1.056 - 0.058 * [\text{H}_2\text{O}_2] - 0.075 * [\text{Fe(III)}] + 0.003 * ([\text{H}_2\text{O}_2] * [\text{Fe(III)}]))$  donde el valor de regresión obtenido, 0.980, tiene la precisión que se puede esperar del

presente experimento. En la Figura 4.6 se presentan los resultados empleados para el tratamiento estadístico. Las Tablas 4.5, 4.6, 4.7 y 4.8 y la Figura 4.7 muestran los resultados y la representación gráfica de las superficies y líneas de respuesta de la degradación del DBSS en presencia de las dos sustancias interferentes.



**Figura 4. 6. Esquema del diseño experimental y resultados obtenidos en la degradación del DBSS a una concentración inicial de 10 mg/L con radiación natural en agua destilada**

**Tabla 4.5. Resultados obtenidos en la degradación de 10 mg/L de DBSS con luz natural, adición de alcoholes, lectura de absorbancia, concentración calculada y porcentaje de degradación**

Etanol [mg/L]	Isopropanol [mg/L]	Absorbancia después de 105 min	Conc. final DBSS [mg/L]	Degradación de DBSS (%)
0	0	0.905	7.119	28.81
26.44	34.48	0.962	7.676	23.24
264.4	344.8	1.053	8.564	14.36
0	645.6	1.071	8.740	12.60
528.8	0	1.036	8.398	16.02
528.8	645.6	1.193	9.932	0.68

### III.4. Procedimiento de experimentación

Para efectuar los experimentos de degradación del DBSS propuestos con el diseño experimental se tuvo control sobre las siguientes dos variables de estudio: concentración de sulfato de hierro (III) y concentración de agua oxigenada. A la vez se mantuvo control sobre las variables: concentración inicial de la sustancia problema (10 mg/L), pH inicial (3), temperatura inicial (20°C) y tiempo de reacción.

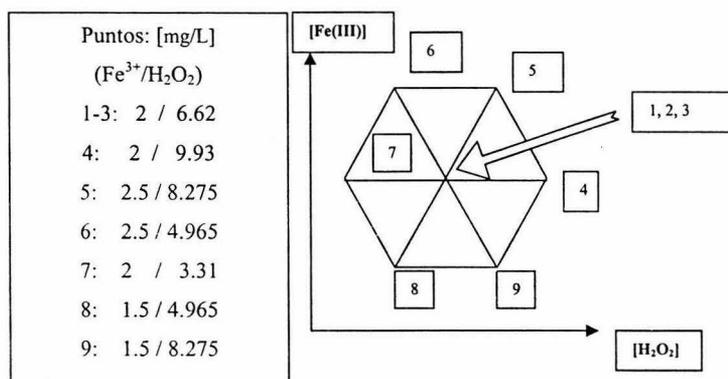
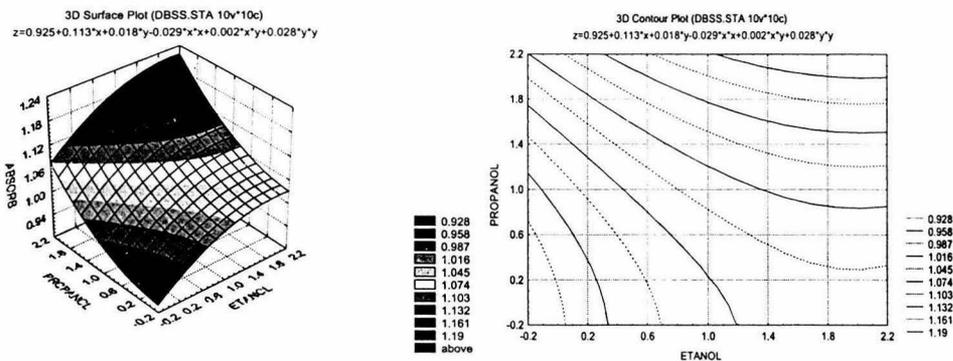


Figura 3.3. Diseño experimental “matriz de Doehlert” de superficie de respuesta, con diseño equirradial hexagonal de distribución uniforme; abscisas: [H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>], ordenadas: [Fe(III)]

#### III.4.1. Preparación de la muestra problema

La preparación de todas las muestras problema se realizó disolviendo DBSS en agua destilada, partiendo de una disolución madre y diluyendo para obtener una concentración 0.010 g/L, de acuerdo con los autores Lin y col. (1999). Dicha concentración tiene la propiedad de inhibir hasta en un 70% el crecimiento de vegetación sensible, como el girasol (UANL, 1999).

La preparación de las muestras para la curva de calibración y para las muestras problema se realizó a partir de una misma disolución madre, con una concentración de DBSS de 1,000 mg/L conservada en refrigeración. Se hace énfasis en que es necesaria la precaución de emplear



**Figura 4. 7. Representación gráfica de los resultados de la degradación de DBSS con luz natural, concentración inicial de 10 mg/L y adición de competidores etanol e isopropanol: superficie de respuesta y gráfico de contorno, se muestra la influencia relativa de ambos parámetros**

Con los resultados anteriores se verificó la existencia de un efecto de competencia por las especies oxidantes producidas debido a la presencia de moléculas diferentes, en este caso los alcoholes, con el DBSS. Hay una ligera diferencia entre los dos competidores. Aparentemente, el etanol ejerce un efecto menor de competencia con el DBSS que el isopropanol. La principal diferencia radica en el tamaño de la molécula de isopropanol que, al ser más grande, consume más de las especies oxidantes. El etanol, por otro lado, se convierte más rápidamente en portador del radical  $\text{OH}^{\bullet}$  (Hoigné y Bader, 1983) que el isopropanol y acelera la reacción en las primeras etapas. Que la reacción con isopropanol sea menos favorecida que la reacción con etanol se puede explicar por la ramificación y también por su tamaño, lo que le confiere al isopropanol la propiedad de sencillez de extracción del hidrógeno en la molécula y de reacción con el radical libre (Sahin, 2002). El etanol también comparte esta propiedad pero, al ser más pequeña la molécula, la extracción se ve menos favorecida. La presencia de sustancias interferentes o competidoras por la oxidación en la disolución puede reducir la eficiencia de la reacción fotocatalítica que se desea realizar (29% sin adición de alcoholes versus 16% con etanol, 12.5% con isopropanol y <1% con la mezcla de ambos).

---

### IV.3. Cálculo de la cinética aparente de la degradación de DBSS

Con el fin de calcular la cinética aparente (ya que se midió la disminución en la lectura de absorbancia considerándola como degradación sin ahondar en el mecanismo y no se tomaron en cuenta todos los factores de la reacción) de degradación del DBSS, se utilizaron los valores de tiempo y concentración del reactivo de Fenton del punto óptimo obtenido en el experimento con radiación artificial. Los valores presentados indican la absorbancia obtenida en la lectura realizada inmediatamente después de extraída la muestra.

La ecuación general de velocidad de reacción de primer orden que se ha de ajustar a los datos experimentales es la siguiente:

$$C = C_0 e^{-k't} \quad (\text{ecuación general de primer orden}) \quad (4.4)$$

donde:

C = Concentración de DBSS en el tiempo

$C_0$  = Concentración inicial de DBSS

$k'$  = Constante aparente de velocidad [=]  $\text{min}^{-1}$

t = Tiempo [=] min

#### IV.3.1. Cálculos cinéticos de la degradación del DBSS con luz artificial

Se presenta, en la Figura 4.8, la gráfica con los 10 ensayos realizados, los puntos inferiores representan las repeticiones en el punto central (+) y la degradación en el punto óptimo experimental (x), los puntos restantes representan los ensayos realizados para obtener la superficie de respuesta. Los valores se tabulan en el Anexo 3.

En las curvas de absorbancia contra tiempo de las 10 corridas experimentales realizadas (Figura 4.8), se observa que hay una disminución en la concentración del DBSS comparada con la concentración inicial. Las degradaciones correspondientes a los puntos 6, 7 y 9 del polígono se realizaron dos veces para verificar la reproducibilidad de los datos experimentales. El orden de ejecución de estos puntos fue seleccionado aleatoriamente con el programa estadístico Nemrod. El valor final de absorbancia de DBSS de cada punto se determinó con base en el promedio de las dos degradaciones realizadas en cada uno de ellos. La reacción correspondiente al valor central del polígono hexagonal de distribución uniforme se realizó tres veces, ensayos 1, 2 y 3 (Figura 4.8, marcado con (+)), considerando el diseño experimental seleccionado.

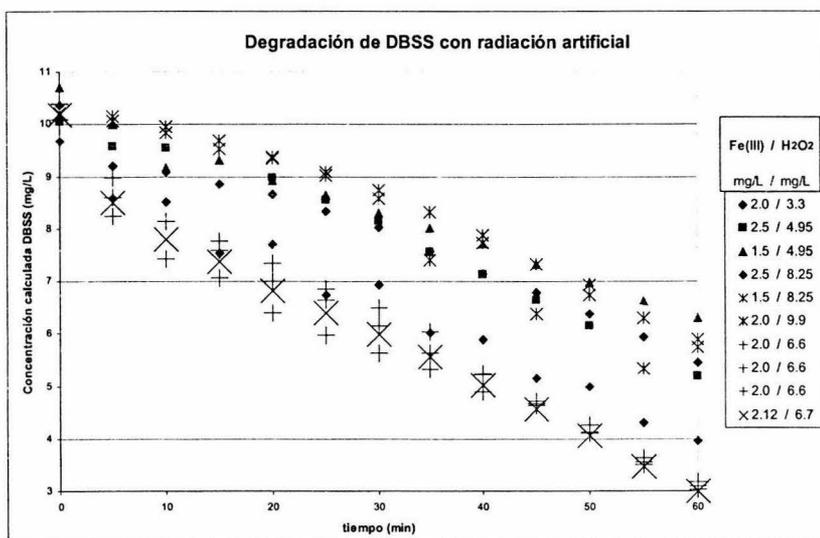


Figura 4. 8. Degradación de DBSS registrada en los ensayos con radiación artificial, los puntos 1, 2 y 3 (+) con 2 mg/L de Fe(III) y 6.6 mg/L de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> y el óptimo (x), son las secuencias inferiores

Para evaluar la cinética de reacción se emplea el ensayo realizado en el punto óptimo experimental. La gráfica que ilustra esta degradación se muestra en la Figura 4.9. Los valores se encuentran tabulados en el Anexo 3.

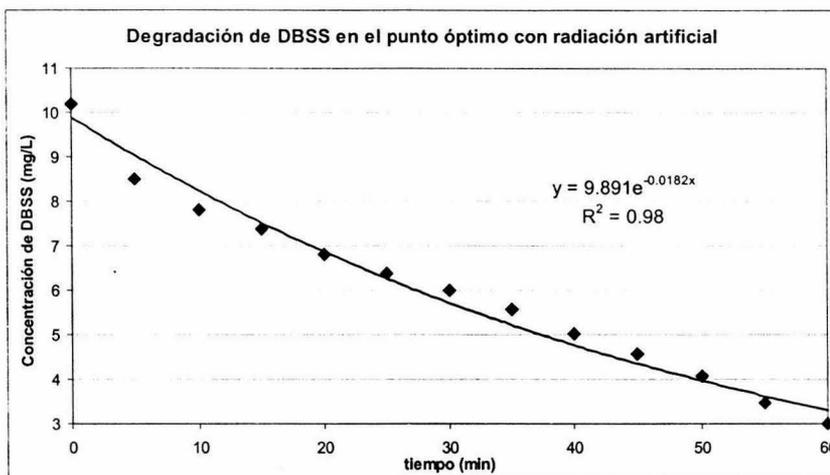


Figura 4. 9. Cinética aparente de degradación en el punto óptimo cuando las concentraciones estudiadas son 2.12 mg/L Fe(III) y 6.77 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> para una concentración inicial de 10 mg/L DBSS

Se considera, en forma global, una reacción de pseudo-primer orden debido a que el valor de la regresión exponencial ( $R^2 = 0.9817$ ), aunque ligeramente, es mejor que el lineal ( $R^2 = 0.9743$ ), donde la velocidad de reacción medida como concentración final de DBSS (mg/L) contra tiempo (t) se encuentra dada por la ecuación:

$$A = 9.891 e^{-0.0182t} \quad (4.5)$$

Por lo tanto, se puede decir que la degradación del DBSS sigue una cinética de pseudo-primer orden, con el valor de la constante aparente de velocidad de reacción igual a 0.0182 min<sup>-1</sup>.

Este resultado se puede considerar razonable si se le compara con los valores publicados por Lin y col. (1999) (obtenidos gráficamente) que reportan para una relación en masa de reactivo tipo Fenton (Fe(III)/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) de 15:60 (1:4) un valor de 0.0074 min<sup>-1</sup> para alquilbencensulfonato (10 mgABS/L) y de 0.0202 min<sup>-1</sup> para alquilsulfonato lineal (10 mgLAS/L); y para una relación 30:60 (1:2) un valor de 0.0152 min<sup>-1</sup> para ABS y de 0.0253 min<sup>-1</sup> para LAS (Tabla 4.9). En los resultados aquí obtenidos se trabajó con una relación de reactivo tipo Fenton de 2.12:6.77 (1:3)

(todos las relaciones en masa), con 10 mgABS/L, de donde se desprende que el resultado obtenido presenta similitud (cabe aclarar que los autores Lin y col. (1999) describen una reacción de Fenton térmica, por lo que emplean una cantidad mayor de reactivos, casi diez veces mayor). Los resultados concuerdan también con los obtenidos por De la Cabada y col. (2000), que obtuvieron para la degradación de DBSS con reactivo de Fenton fotoasistido, empleando 35 mg/L de carbono orgánico total (COT) iniciales (equivalentes a 54.3 mg DBSS/L) y una dosificación paulatina de peróxido, una constante de velocidad de reacción de  $0.0034 \text{ min}^{-1}$  (obtenido gráficamente). Los resultados obtenidos por De-la-Cabada y col. (2000) se presentan en la Tabla 4.10.

**Tabla 4.9. Valores reportados por Lin y col. (1999) para constantes de velocidad de degradación térmica de tensoactivos ABS y LAS en diferentes proporciones de reactivo de Fenton**

Selección (extraídos del artículo)	Cinética de primer orden				Esta investigación (ABS)
	ABS		LAS		
Relación (Fe(III):H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> )	1:4	1:2	1:4	1:2	1:3
Valor ( $\text{min}^{-1}$ )	0.0074	0.0152	0.0202	0.0253	0.0182

**Tabla 4.10. Valor reportado por De-la-Cabada y col. (2000), para la constante de velocidad de degradación de tensoactivos DBSS con reactivo de Fenton fotocatalizado**

	Cinética de primer orden	
	De-la-Cabada y col. (2000)	Esta investigación
Valor inicial de DBSS	35 mg COT/L	6.44 mg COT/L
	54.28 mg DBSS/L	10 mg DBSS/L
Constante cinética: ( $\text{min}^{-1}$ )	0.0034	0.0182

#### IV.3.2. Datos obtenidos durante la reacción con luz solar

Para calcular la cinética de reacción se emplea el ensayo realizado sin adición de alcoholes orientado a la comparación entre ambas fuentes de radiación. La gráfica que ilustra esta degradación se muestra en la Figura 4.10. Los valores se encuentran tabulados en el Anexo 3.

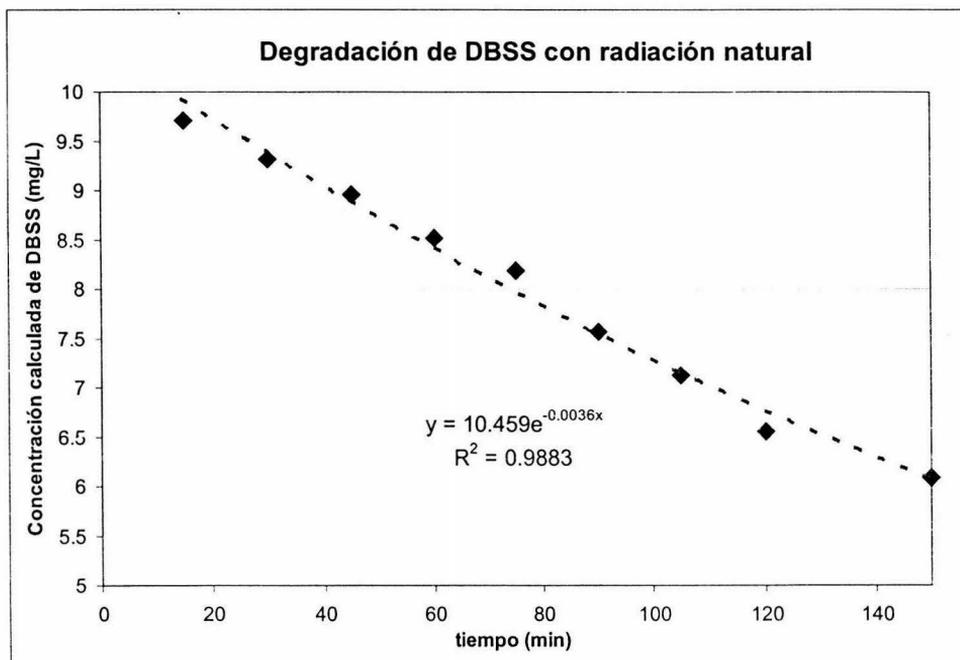


Figura 4. 10. Concentración de DBSS vs. tiempo, degradación con radiación natural, concentración óptima de reactivo de Fenton fotoasistido, 2.12 mg/L Fe(III) y 6.77 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> para concentración inicial de 10 mg/L DBSS

Se considera, en forma global, una reacción de pseudo-primer orden debido a que aunque el valor de la regresión exponencial ( $R^2 = 0.9883$ ), es menor que el lineal ( $R^2 = 0.9912$ ), es conocido el orden de la reacción, donde la velocidad de reacción medida como concentración final de DBSS (mg/L) contra tiempo (t) se encuentra dada por la ecuación:

$$A = 10.459 e^{-0.0036 t} \quad (4.6)$$

Por lo tanto, se puede considerar que la degradación del DBSS sigue una cinética de pseudo-primer orden con el valor de la constante de velocidad de reacción igual a  $0.0036 \text{ min}^{-1}$ . Es destacable que este resultado quede también dentro del orden de magnitud reportado por Lin y col. (1999), haciendo énfasis en que en el desarrollo experimental de estos autores se emplea la reacción de Fenton térmica y que en los aquí presentados, obtenidos con foto-Fenton, se emplean menores cantidades de reactivos. Las diferencias en el comportamiento de la reacción efectuada con radiación natural, con una menor velocidad aparente de reacción comparada con la reacción con luz artificial, pueden explicarse únicamente con base en la diferente fuente de radiación, ya que los parámetros restantes se mantuvieron constantes. En futuros experimentos, que quedan fuera del alcance de esta investigación, se verificarán estos resultados. Se presenta en la Figura 4.11 la gráfica con los 6 ensayos realizados con la adición de los alcoholes. Los valores se tabulan en el Anexo 3.

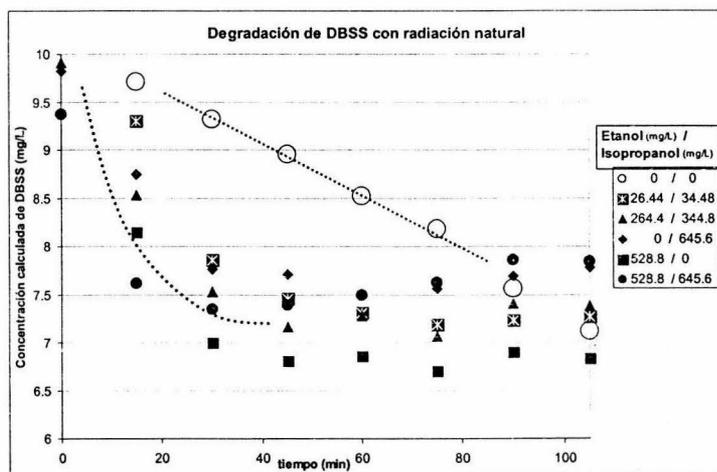


Figura 4. 11. Gráfica con resultados de degradación de DBSS en mg/L con luz solar y con adición de alcoholes (2.12 mg/L Fe(III) y 6.77 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> para una concentración inicial de 10 mg/L DBSS), las 5 secuencias inferiores muestran la adición de etanol - isopropanol en diferentes proporciones, la secuencia superior (o) no se realizó con competidores

La Tabla 4.11 presenta las cinéticas aparentes de reacción de pseudo primer orden obtenidas con los resultados de los primeros 45 minutos con radiación natural para evaluar el efecto de la presencia de etanol e isopropanol.

**Tabla 4.11. Cinéticas aparentes de reacción de pseudo primer orden obtenidas con los resultados de los primeros 45 minutos con radiación natural para evaluar el efecto de la presencia de etanol e isopropanol**

Etanol / isopropanol (mg/L) / (mg/L)	0 min [DBSS]	15 min	30 min	45 min	Constante cinética aparente	Ecuación	R <sup>2</sup>
0 / 0	-	9.711	9.319	8.961	k' = 0.0032	C = 10.032 $e^{-0.0025 t}$	0.995
26.44 / 34.48	-	9.307	7.858	7.462	0.0070	C = 10.057 $e^{-0.0070 t}$	0.9579
264.4 / 344.8	9.91	8.534	7.531	7.161	0.0073	C = 9.6918 $e^{-0.0073 t}$	0.959
0 / 645.6	9.823	8.752	7.763	7.709	0.0056	C = 9.6161 $e^{-0.0056 t}$	0.9079
528.8 / 0	-	8.147	6.999	6.813	0.0087	C = 9.5993 $e^{-0.0087 t}$	0.9122
528.8 / 645.6	9.372	7.621	7.351	7.39	0.0050	C = 8.8307 $e^{-0.0050 t}$	0.699 *

\*El ajuste es poco preciso (regresión menor de 0.7), los valores de k' pueden ser mayores si se tiene una mejor regresión

En todos los experimentos realizados se puede observar que la cantidad de DBSS disminuye con el tiempo, en forma exponencial durante los primeros 45 minutos. Esto es congruente con los experimentos realizados antes, en los que la reacción sigue una cinética de pseudo-primer orden, al menos, hasta que la concentración de subproductos, como podrían ser aldehídos y ácidos carboxílicos (Hidaka y col., 1992), es tal, que cambia el comportamiento de la reacción llevándola al agotamiento del peróxido de hidrógeno. En las siguientes fases de investigación, se hará un seguimiento de estos productos de degradación, ya que el alcance de esta tesis no tiene contemplado este seguimiento.

La mayor duración de esta primera etapa en la degradación, comparada con el mismo comportamiento que se observa en los resultados del experimento con radiación artificial, se puede explicar por la menor velocidad de reacción debida al cambio en la fuente de radiación y a la presencia de los alcoholes.

---

Es destacable mencionar que la presencia de los alcoholes da constantes aparentes con valores mayores que cuando no se adicionan, aún cuando las degradaciones reales de DBSS sean menores (Tabla 4.5). La explicación puede radicar en la formación de compuestos intermediarios, como los ácidos carboxílicos, tomando como ejemplo el ácido acético, a partir de los alcoholes etanol e isopropanol, los cuales pueden mejorar la reacción al interactuar con los complejos de hierro (III) fotosensibilizados y ser responsables de la mayor velocidad (Oliveros y col., 1997). Adicionalmente, es posible que los alcoholes aceleren la reacción en las primeras etapas al convertirse rápidamente en portadores de radicales libres (Hoigné y Bader, 1983). Los subproductos de reacción de los alcoholes favorecerían así la velocidad de reacción aunque a costa del mayor consumo del compuesto oxidante obteniendo un resultado neto menor, como en el caso presente. Los valores de los que fueron obtenidas las curvas de concentración de DBSS contra tiempo en todos los experimentos realizados se presentan en el Anexo 3.

#### **IV.4. Discusión final**

La búsqueda de soluciones a la problemática representada por la presencia de DBSS en cuerpos de agua, especialmente de aquellos que representan fuentes superficiales de agua (ríos, arroyos, lagos y estanques) podría abordarse mediante el aprovechamiento de la luz solar.

Esta investigación planteó el uso del sistema conocido como Fenton foto-asistido, encontrándose las concentraciones óptimas para los reactivos usados de 2.12 mg/L Fe(III) y 6.77 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (relación 1:3), para una concentración inicial de 10 mg/L DBSS, cuando la fuente de energía radiante fue una lámpara de 400W, con aditivos metálicos. Las constantes de velocidad de reacción que se han encontrado en la literatura son del mismo orden de magnitud que la obtenida en esta investigación (0.0074 min<sup>-1</sup> para una relación 1:4 y de 0.0152 min<sup>-1</sup> para una relación 1:2 versus la obtenida en esta investigación de 0.0182 min<sup>-1</sup> para una relación 1:3 y en otra investigación, de 0.0034 y 0.0182 min<sup>-1</sup> para 54.3. mg DBSS/L con respecto a 10 mg DBSS/L).

---

## CAPÍTULO V

### CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

#### V.1. Conclusiones

Como resultado de los experimentos realizados en la presente investigación se pueden obtener las siguientes conclusiones:

1. Se logró la realización de los experimentos de degradación de DBSS con reactivo de Fenton fotoasistido (foto-Fenton) mediante el empleo de irradiación con luz artificial y una cámara concentradora construida al efecto, simplificando la metodología experimental y obteniendo resultados con el valor inicial propuesto de 10 mg/L del tensoactivo DBSS, logrando una eficiencia depurativa de 75% después de una hora.
2. Las concentraciones de reactivo de Fenton fotoasistido encontradas para la máxima degradación del DBSS (75%) durante una hora de exposición, fueron de 2.12 mg Fe(III)/L y de 6.77 mg H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/L con una mayor sensibilidad al parámetro peróxido de acuerdo con el estudio estadístico realizado. Dado que se busca cumplir con el límite máximo permitido por la Comunidad Europea para hierro en agua, de 2 mg/L, la concentración óptima encontrada da un valor interesante a estos experimentos.
3. Se confirma la posibilidad de emplear espectrofotometría ultravioleta-visible para la determinación de la concentración aproximada (punto III.4.4) del agente tensoactivo DBSS y sus subproductos de reacción (en caso de presentar lectura a la misma longitud de onda) considerando, como se hizo en este trabajo, que la disolución se encuentre libre de otros compuestos con esta característica. Para aumentar la certeza de los resultados de degradación fueron realizados espectros en un intervalo de longitud de onda y no mediciones circunscritas al pico de absorción.

---

4. El tratamiento se encuentra sujeto a restricciones particulares, como la ausencia de sólidos suspendidos que impidan el paso de la luz y por consiguiente la fotocatalisis, o la ausencia de materia más fácilmente degradable (que consuma los compuestos oxidantes formados y reduzca la reacción de interés) que implicarían más tiempo de reacción o mayor consumo de reactivos.

5. Se determinó la presencia de un máximo en cuanto a la degradación del DBSS en la región estudiada, considerando una concentración inicial de 10 mg/L del tensoactivo, mediante la adición en una sola etapa del reactivo tipo Fenton y sometiendo a irradiación la disolución para permitir el desarrollo de la reacción fotoasistida con un tiempo fijo.

6. La constante de velocidad de reacción aparente obtenida en los diferentes experimentos con agua sintética es de  $0.0182 \text{ min}^{-1}$  en el caso con concentración de radiación artificial y de  $0.0036 \text{ min}^{-1}$  en el caso de irradiación solar sin concentración. Los resultados concuerdan en órdenes de magnitud con los reportados en la literatura por otros autores.

7. Debido a las características del diseño experimental, que contemplaba concentraciones de Fe(III) y  $\text{H}_2\text{O}_2$  relativamente bajas (para reducir costos y cumplir con reglamentaciones ambientales estrictas sobre descargas de hierro como las de la Comunidad Europea), no se descarta la existencia de valores en otras regiones que presenten un comportamiento de “máximo en la degradación”, algunas de las cuales pudieran ser incluso mayores. La búsqueda de estos máximos se debe realizar con nueva experimentación para otras regiones.

8. Con los valores de reactivo de Fenton fotoasistido con que se obtiene el máximo en la eficiencia de degradación en la presente investigación se obtiene también un consumo mínimo de hierro(III), permitiendo así evitar el tratamiento posterior de la corriente para eliminarlo debido a que se excede por poco el valor máximo permitido por la norma europea (la más estricta y por esto considerada aquí como parámetro) sobre el hierro en el ambiente (2.12 mg/L obtenidos contra los 2.00 mg/L permitidos en la CE).

---

9. Se confirma la posibilidad de efectuar la reacción de foto-Fenton irradiando con luz natural, inclusive en presencia de compuestos que compitan por las especies oxidantes, aumentando así la versatilidad del tratamiento propuesto y mejorando su asequibilidad. Se logra así contribuir a la amplia gama de alternativas que se presentan actualmente para beneficio del ambiente.

---

## BIBLIOGRAFÍA

Alonso, A. C., Rodríguez, V. L. 1985. Alternativas energéticas; Fondo de Cultura Económica, México.

APHA. 1998. Standard methods for the examination of water and wastewater. 20<sup>a</sup> Ed AWWA-WEF, Washington, D.C., EEUUA.

Bahnmann, D. 1999. Photocatalytic detoxification of polluted waters, en The Handbook of Environmental Chemistry, vol. 2, parte L: Reactions and Processes. Editor Boule, P. Springer-Verlag, Berlin-Heidelberg, RFA.

Baumeister, B. 1997. Tesis profesional (Diplomarbeit). Universidad de Karlsruhe, Alemania.

Bossmann, S., Oliveros, E., Göb, S., Siegwart, S., Dahlen, E., Payanwan, L. Jr., Straub, M., Wörner, M., Braun, A. 1998. New evidence against hydroxyl radical as reactive intermediates in the thermal and photochemical enhanced Fenton reactions. *J. Phys. Chem. A*, **102**, 5542-5550.

Chora, A., Menéndez, V. 2002. Degradación de dodecilbencensulfonato de sodio. Tesis profesional (Ingeniería Química). Facultad de Química, UNAM, México D.F. México.

Davis, M. L., Cornwell, D.A. 1991. Introduction to environmental engineering. Mc Graw-Hill, New York, EEUUA.

De-la-Cabada, F., Durán-de-Bazúa, M.C., Estrada-Gasca, C., Geissler, G., Ríos-Enríquez, M.A. 2000. Estudio comparativo para las reacciones de oxidación con TiO<sub>2</sub> y el reactivo de Fenton en la degradación de dodecilbencensulfonato de sodio. *Tecnol. Ciencia Ed.*, **15**(1), 23-31.

Dojlido, J., Best, G. 1993. Chemistry of water and water pollution. Ed. Ellis Horwood, N.Y., EEUUA.

---

Fenton, H. J. H. 1894. Oxidation of tartaric acid in the presence of iron. *J. Chem. Soc.*, 65, 899-910.

Haber, F., Weiss, J. J. 1934. The catalytic decomposition of hydrogen peroxide by iron salts. *Proc. Roy. Soc.(London)*, A147, 332-351.

Hidaka, H., Zhao, J., Pelizzetti, E., Serpone, N. 1992. Photodegradation of surfactants. Comparison of photocatalytic processes between anionic sodium dodecylbenzenesulfonate and cationic benzyltrimethylammonium chloride on the TiO<sub>2</sub> surface. *J. Phys. Chem.* 96, 2226-2230.

Hoigné, J., Bader, H. 1983. Rate constants of reaction of ozone with organic and inorganic compounds in water. Part II. Dissociating organic compounds. *Wat. Res.*, 17, 185-186.

Kang, Y. W., Hwang, K. Y. 2000. Effects of reaction conditions on the oxidation efficiency in the Fenton process. *Wat. Res.*, 34, 2786-2790.

Kadiiska, M. B.; Maples, K. R., Mason, R. P. 1989. A Comparison of cobalt(II) and iron(II) hydroxyl and superoxide free radical formation. *Archives of Biochemistry and Biophysics*, 275, 1, 98-111.

Legrini, O., Oliveros, E., Braun, A. M. 1993. Photochemical processes for water treatment. *Chem. Rev.*, 93, 671-698.

Lin, S. H., Lin, C. M., Leu, H. G. 1999. Operating characteristics and kinetic studies of surfactant wastewater treatment by Fenton oxidation. *Wat. Res.*, 33, 7, 1735-1741.

Manahan, S. E. 1998. *Química Ambiental*. Lewis Pub. Co. Boca Raton, EEUA.

Montgomery, D. C. 1991. *Diseño y análisis de experimentos*. Grupo Editorial Iberoamericana. México D.F.

---

Muszkat, L. 1998. Photochemical Processes, en Pesticide Remediation in Soils and Water. Kearne, P.C. y Roberts, T, editores. John Wiley & Sons, Nueva York, EEUUA.

Nicole, I.; De Laat, J.; Dore, M. ; Duguet J. P., Bonnel, C. 1990. Use of U.V. radiation in water treatment: Treatment: Measurement of photonic flux by hydrogen peroxide actinometry. *Wat. Res.*, 24, 157-168.

Oliveros, E.; Legrini, O; Hohl, M.; Müller, T., Braun M. A. 1997. Large scale development of a light-enhanced Fenton reaction by optimal experimental design. *Wat. Sci. Tech.*, 35, 4, 223–230.

Ollis, D. F., Al-Ekabi, H. Editores. 1993. Photocatalytic Purification and Treatment of Water and Air. Elsevier Pub. Co. Ámsterdam, Holanda.

Ríos-Enríquez, M.A. 2004. Descomposición de compuestos modelo con el empleo de la reacción de Fenton. Disertación doctoral. Facultad de Química, UNAM, México. (En impresión).

Ruppert, G.; Bauer, R., Heisler, G. 1994. UV-O<sub>3</sub>, UV-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, UV-TiO<sub>2</sub> and the Photo-Fenton Reaction – Comparison of Advanced Oxidation Processes for Water Treatment. *Chemosphere*, 28, 8, 1447-1454.

Sabhi, S., Kiwi, J. 2001. Degradation of 2,4-dichlorophenol by immobilized iron catalyts. *Wat. Res.*, 35, 1994-2002.

Sahin, A.J. 2002. Heterogene solare Photokatalyse zum oxidativen Abbau von Modellschadsstoffen in wassrigen Systeme. Disertación doctoral. Universidad Técnica de Karlsruhe. Karlsruhe, RFA

Sawyer, D. T; Sobkowiak, S., Matsushita, T. 1996. Metal [ML<sub>x</sub>; M = Fe, Cu, Co, Mn]/Hydroperoxide-induced activation of dioxygen for oxygenation of hydrocarbons: Oxygenated Fenton chemistry. *Acc. Chem. Res.*, 29, 409-416.

---

Schiavello, M. 1985. Photoelectrochemistry, Photocatalysis, and Photoreactors. D. Reidel Publishing Company. pp. 218-236. Dordrecht, Holanda.

Serpone, N., Pelizzetti, E. 1989. Fotocatálisis, Fundamentos y aplicaciones. Wiley, New York, EEUUA.

Staelin, J., Hoigné, J. 1982. Decomposition of ozone in water: Rate of initiation by hydroxide ions and hydrogen peroxide. Environ. Sci. Technol., 16, 676-681.

Staelin, J., Hoigné, J. 1985. Decomposition of ozone in water in the presence of organic solutes acting as promoters and inhibitors of radical chain reactions. Environ. Sci. Technol., 19, 1206-1213.

Stuten, H. C. 1989. Formate oxidation induced by a copper peroxo complex produced in Fenton like reactions. J. Chem. Soc. Faraday Trans. 85, 4, 883-893.

UANL. 1999. Jabones y detergentes. <http://jabonesydetergentes.tripod.com/> Impacto\_Ambiental.html

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

Villalobos-Hiriart, A. 2002. Importaciones de dodecilsulfonato de sodio y su uso en México. Comunicación personal. Petróleos Mexicanos e Instituto Mexicano del Petróleo. México D.F. México.

Walling, C., Kato, S. 1971. The oxidation of alcohols by Fenton's reagent: the effect of copper ion. J. Am. Chem. Soc., 93, 4275-4281.

---

Watts, R. J., Jones, A. P.; Chen P. H., Kenny, A. 1997. Mineral-catalyzed Fenton-like oxidation of chlorobenzenes. *Wat. Environ. Res.*, 69, 3, 269-275.

Weber, W.J., Morris, J.C. 1962. Determination of alkylbenzenesulfonates by ultraviolet spectrophotometry. *Anal. Chem.*, 34(13),1844-1845.

Wolfrum, E. J.; Ollis, D. F.; Lim, P. K., Fox, M. A. 1994. The UV-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> Process: Quantitative EPR determination of radical concentrations. *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, 78, 259-265.

#### **BIBLIOGRAFÍA CONSULTADA (SIN CITA EN TEXTO)**

Adams, C. D., Scanlan, P. A., Secrist, N. D. 1994. Oxidation and biodegradability enhancement of 1,4-dioxane using hydrogen peroxide and ozone. *Environ. Sci. Technol.* 28, 1812-1818.

Adams, C. D., Spitzer, S. S., Cowan, R. M. 1996. Biodegradation of nonionic surfactants and effects of oxidative pretreatment. *J. Environ. Eng. ASCE*, 122, 477-483.

Anónimo. 2000. Redes internacionales (Internet): <http://psaxp.psa.es>

Anónimo. 2001. *Era Solar-Energías Renovables*. 2001(103), 9.

Barb, W. G., Baxendale, J. H., George, P., Hargrave, K. R. 1951. Reactions of ferrous and ferric ions with hydrogen peroxide. Part 1. The ferrous ion reaction. *J. Chem. Soc.*, 46, 462-500.

Bauer, R., Fallmann, H. 1997 .The photo-fenton oxidation- a cheap and efficient wastewater treatment method. *Res. Chem. Intermed.*, 23, 341-354.

---

Bigda, R. J. 1995. Consider Fenton's chemistry for wastewater treatment. Chem. Eng. Prog., 91, 62-66.

Brambilla, A. M., Calvosa, L., Monte verdi, A., Polesello, S., Rindone, B. 1993. Ozone oxidation of polyethoxylated alcohols. Water Res., 27, 1313-1322.

Cárdenas, J. 2003. Calidad de aguas para estudiantes de ciencias ambientales. Camilo Perdomo. Bogota, Colombia.

Cermenati, L., Pichat, P., Guillard, C., Albini, A. 1997. Probing the TiO<sub>2</sub> Photocatalytic mechanisms in water purification by use of quinoline, photo-Fenton generated OH<sup>-</sup> radicals and superoxide dismutase. J. Phys. Chem. B, 101, 2650-2658.

Chian, E. S. K., DeWalle, F. B. 1977. Evaluation of leachate treatment. Vol. 1. Characterization of Leachate. Report N° EPA-600/2-77-186a, United States Environmental Protection Agency, Cincinnati, OH, EEUA.

De-la-Cabada-Islas, F. 2000. Construcción y arranque de un fotorreactor a escala de laboratorio. Tesis profesional (Ingeniería Química). Facultad de Química, UNAM, México D.F. México.

Durán-de-Bazúa, C. 1994. Tratamiento biológico de aguas residuales de la industria de proceso. 5a. Ed. Pub. UNAM, Facultad de Química, PIQAYQA. México D.F. México.

Espinosa-Aquino, B. 2001. Diseño, construcción y arranque de un sistema aerotérmico solar/gas para el tratamiento térmico de materiales biológicos [Mango (Manguifera indica L.)]. Tesis de Maestría en Ciencias Ambientales. Instituto de Ciencias. BUAP, Puebla, Puebla, México.

Gessner, G. H. 1993. Diccionario de química y de productos químicos. Ediciones Omega, Barcelona, España.

Goldstein, S., Czapski, G., Meyerstein, D. 1993. Free Radicals. Biol. Med., 15,435-445.

---

Herrera-Melián, J.A., Doña-Rodríguez, J.M, Viera-Suárez, A., Tello-Rendón, E., Valdés-do-Campo, C., Pérez-Peña, J. 1999. Photocatalytic disinfection of urban waste water. *Chemosfere* (41) 3, 323-327.

Huh, I. R., Kim, Y. K., Lee, C. K. 1996. Removals of refractory organic and color in improperly managed landfill leachate by Fenton oxidation. *J. Korean Soc. Environ. Eng.*, 18, 43-54.

Kiwi, J., Lopez, A., Nadtochenko, V. 2000. Mechanism and kinetics of the OH-radical intervention during Fenton oxidation in the presence of a significant amount of radical scavenger (Cl<sup>-</sup>). *Environ. Sci. Technol.*, 34, 2162-2168.

Levenspiel, O. 1998. *Ingeniería de las reacciones químicas*. México, 2ª. Ed. Reverté. 638pp. Barcelona, España.

Matyanov, I. N., Savinov, E. N. 1997. Mineralization of organic compounds in photochemical and photocatalytic systems, comparative analysis for the example of methylviologen photooxidation. *Catalysis Today*, 39, 197-205.

Medez, R., Lema, J. M., Blázquez, R., Pan, M., Forjan, C. 1989. Characterization, digestibility, and anaerobic treatment of leachates from old and young landfills. *Wat. Sci. Technol.*, 21, 145-155.

Medley, D. R., Stover, E. L. 1983. Effects of ozone on the biodegradability of biorefractory pollutants. *J. Water Pollut. Control Fed.*, 55, 489-494.

Nakis, N., Scheinder-Rotel, M. 1980. Ozone induced biodegradation of nonionic surfactants. *Water Res.*, 14, 1225-1232.

Nakis, N., Ben-Davis, D., Scheinder-Rotel, M. 1985a. Ozonation of nonionic surfactants in aqueous solutions. *Water Sci. Technol.*, 17, 1069-1080.

---

Nakis, N., Ben-Davis, D., Scheinder-Rotel, M. 1985b. Nonionic surfactant interaction with ozone. *Tenside Surfactant Det.*, 24, 200-205.

Nesheitwat, F., Swanson, A. 2000. Clean contaminated sites using Fenton's reagent. *Chem. Eng. Prog.*, 61-66.

Pelizzeti, E., Minero, C., Maurino, V., Sclafani, A., Hidaka, H., Serpone, N. 1989. Photocatalytic degradation of nonylphenol ethoxylated surfactants. *Environ. Sci. Technol.*, 23, 1380-1385.

Ríos-Enríquez, M.A. 2001. Estudio fotocatalítico comparativo del uso de titania y reactivo de Fenton en fase homogénea y en fase heterogénea usando soportes naturales (zeolitas) en la degradación de compuestos aromáticos y/o clorados. Informe de avance del proyecto. FOTO-01-01 UNAM-Universidad de Karlsruhe. Publicación PIQAyQA-FQ-UNAM. México D.F. México.

Spacek, W., Bauer, G. R. 1995. Heterogeneous and homogeneous wastewater treatment. Comparison between photodegradation with  $\text{TiO}_2$  and the photo-Fenton reaction. *Chemosphere*, 30 (3), 477-484.

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

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

Swisher, R. D. 1987. *Surfactant Biodegradation*. Marcel Dekker, 2ª. Ed. Nueva York, EEUUA.

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

---

## Anexo 1: Reacción de Fenton

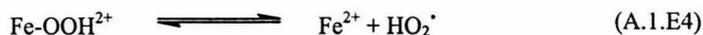
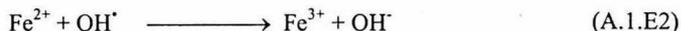
(Tomado de Ríos-Enríquez, 2004)

### 1. Mecanismo de la reacción de Fenton (interpretación clásica)

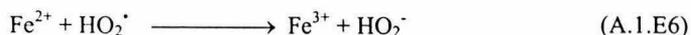
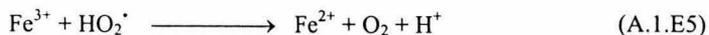
De acuerdo con la interpretación clásica de Haber y Weiss (1934), la oxidación de hierro(II) a hierro (III) cuando reacciona con peróxido de hidrógeno en solución acuosa produce radicales hidroxilo (reacción A.1.E1):



En 1951, Barb y col. (1951a, b) propusieron un modelo cinético de segundo orden para la reacción (A.1.E1) en tanto que, más de dos décadas después, Walling (1975) presentó más evidencias de la participación de radicales hidroxilo en la oxidación de algunos compuestos orgánicos con el reactivo de Fenton. Según Walling y Goosen (1973), los radicales hidroxilo pueden oxidar Fe(II) a Fe(III) (reacción A.1.E2); el hierro (III) puede, a su vez, formar un complejo con el peróxido de hidrógeno (reacción A.1.E3), la formación de este complejo depende del valor del pH del medio. Este complejo puede descomponerse para formar un radical peróxido y regenerar Fe(II) según la reacción A.1.E4; sin embargo la reacción A.1.E4 es mucho más lenta que la reacción A.1.E1 (Walling, 1975).

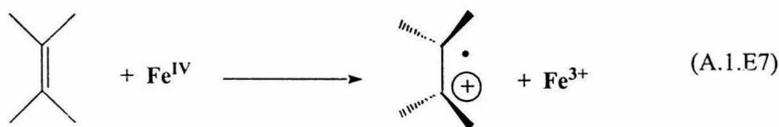


Los radicales peróxido pueden reducir tanto iones Fe(III) térmicamente (reacción A.1.E5), como oxidar iones Fe(II) (reacción A.1.E6) (Walling, 1975; Walling y Goosen, 1973).



## 2. Complejos de Fe(IV) como intermediarios de la reacción de Fenton

Diferentes grupos de investigación independientes entre sí han mostrado evidencias de la existencia de alguno o varios complejos metálicos de hierro con valencias altas (Fe(IV), Fe(V) o Fe(VI)<sub>ac</sub>) (Wink y col., 1994) como intermediarios en la reacción de Fenton. Estos complejos han sido detectados por medio de espectroscopía de absorción UV/Vis y mediciones de radiometría de pulso (Rush y Bielski, 1986); así como por medio de la determinación de los productos de reacción durante la degradación de los substratos modelo (Luzzatto y col., 1995). Los complejos metálicos de Fe(IV) pueden reaccionar por un mecanismo de transferencia de electrones (reacción A.1.E7; Cahill y Taube, 1952):



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

Recientemente Bossmann y col. (1998) aportaron evidencias que sugieren la participación de un complejo de hierro(IV), en vez de radicales hidroxilo, como posible intermediario en la reacción térmica de Fenton durante la degradación de 2,4-xilidina. El mecanismo propuesto por Bossmann y col. (1998), para las reacciones térmica y foto asistida de Fenton consiste en tres pasos numerados enseguida:

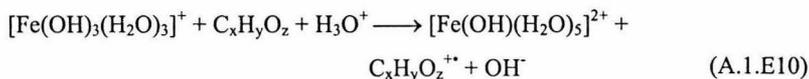
1) En soluciones acuosas, con valores de pH de 2.4 a 4.5, que contienen hierro(II), la especie química predominante es  $[\text{Fe}(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_5]^+$  (referido como  $\text{Fe}^{2+}_{\text{ac}}$ ). La adición de  $\text{H}_2\text{O}_2$  a estas soluciones produce el intercambio de  $\text{H}_2\text{O}$  por  $\text{H}_2\text{O}_2$  en el complejo hidratado de hierro(II), lo cual se lleva a cabo según la reacción (A.1.E8):



2) Después de la formación del complejo hidratado de hierro(II) y peróxido de hidrógeno, tiene lugar una reacción de transferencia de electrones (reacción A.1.E9). El complejo intermediario formado mayoritariamente sería un complejo de hierro(IV) denotado como  $[\text{Fe}(\text{OH})_3(\text{H}_2\text{O})_3]^+$ :



El complejo intermediario de Fe(IV) puede participar en reacciones de transferencia de electrones con moléculas orgánicas disueltas según la reacción (A.1.E10) (Lei y col., 1998):



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

3) La regeneración de hierro(II) (reducción térmica del  $\text{Fe}^{3+}_{\text{ac}}$  por  $\text{H}_2\text{O}_2$ ) en la reacción de Fenton puede describirse por medio de tres pasos consecutivos:

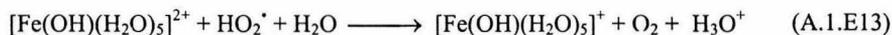
3a) El primero es la formación de un complejo hidratado de hierro(III) y peróxido de hidrógeno ( $[\text{Fe}(\text{OH})(\text{HO}_2)(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$ ) (reacción A.1.E11; esta reacción es idéntica a la reacción A.1.E3; sin embargo ha sido reescrita para una mayor claridad), el cual entra posteriormente en equilibrio con el  $\text{Fe}^{2+}_{\text{ac}}$  y  $\text{HO}_2^\cdot$  (reacción A.1.E12) (Walling y Goosen, 1973):



3b) Una vez formado el complejo de  $\text{Fe}^{3+}_{\text{ac}}$  y  $\text{H}_2\text{O}_2$ , ocurre una reacción de transferencia de electrones durante la cual el  $\text{Fe(III)}$  se reduce a  $\text{Fe(II)}$  y el peróxido de hidrógeno se oxida a  $\text{HO}_2^{\cdot}$ , según la reacción (A.1.E12):



3c) Por último, se produce una reacción irreversible de transferencia de electrones en capas externas, que es controlada por difusión, entre un segundo complejo de  $\text{Fe}^{3+}_{\text{ac}}$  y el radical hidroperóxido ( $\text{HO}_2^{\cdot}$ ), regenerando, así, un segundo ión  $\text{Fe}^{2+}_{\text{ac}}$  (Walling y Goosen, 1973) (reacción A.1.E13):



### 3. Reacción foto-acelerada de Fenton

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

#### a) Oxidación de $\text{H}_2\text{O}$ y $\text{H}_2\text{O}_2$ por hierro(III) en estado electrónico excitado

La reacción de Fenton, y la correspondiente formación de radicales hidroxilo o complejos de hierro(IV), es un proceso térmico que depende de la cantidad de hierro(II) presente en el sistema, es decir, de la regeneración de hierro(II) (reacciones A.1.E12 y A.1.E13). La reacción A.1.E12 podría ser acelerada si las reacciones A.1.E14, A.1.E15 y A.1.E15a se llevan a cabo ( $*\text{Fe}^{3+}_{\text{ac}}$  representa al complejo en estado electrónico excitado  $*[\text{Fe(OH)(H}_2\text{O)}_5]^{2+}$ ):

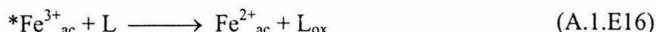




Cabe hacer notar que  $\text{H}_2\text{O}_2$  y  $\text{H}_2\text{O}$  en las reaciones A.1.E15 y A.1.E15a son, en realidad, ligandos del hierro(III) hidratado.

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

La efectividad de la reacción de Fenton depende en gran medida de la regeneración cuantitativa de hierro(II) en el sistema. Además de la posibilidad de la reducción de  $\text{Fe}^{3+}_{\text{ac}}$  por  $\text{H}_2\text{O}_2$  o de la reducción fotoquímica de hierro(III) con oxidación del agua (reacción (A.1.E15)), las moléculas orgánicas disueltas (que puede actuar como ligando (L) en complejos de hierro como ácidos carboxílicos, aldehídos o alcoholes) pueden ser oxidadas por complejos de hierro(III) en estado electrónico excitado vía mecanismos de transferencia de electrones (reacción A.1.E16) (Sima y Makánová 1997); acelerando la reacción térmica de Fenton al reducir más iones de hierro(II):



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

Cabe señalar que, como la formación de complejos de hierro en soluciones acuosas es altamente dependiente del valor del pH (Nedoloujko y Kiwi, 1997; Tachiev y col., 2000), las reacciones térmica y foto-acelerada de Fenton, en consecuencia, dependen también del valor de pH. Además, a valores bajos de pH la formación de complejos  $\text{Fe}(\text{III})\text{-H}_2\text{O}_2$  es poco eficiente y a valores altos de pH los complejos de hierro precipitan en forma de hidróxidos (Kim y Vogelpohl, 1998). La reacción de Fenton presenta sus mayores eficiencias a valores de pH alrededor de 3 (Pignatello, 1992).

---

A pesar de que los procesos de oxidación empleando reacciones tipo Fenton se presentan como una de las opciones más viables para ser empleadas en el tratamiento de aguas contaminadas con compuestos no biodegradables; estos procesos presentan el inconveniente de que en sistemas homogéneos se precisan cantidades de entre 20 y 80 mg/L de iones hierro y, por ejemplo, las normas de la Unión Europea sólo permiten descargas de aguas con una concentración máxima de iones hierro de 2 mg/L (Sabhi y Kiwi, 2001). Por lo anterior, cuando se emplean estos procesos, es necesario un tratamiento posterior para la eliminación de hierro. Este problema se puede disminuir, o en el mejor de los casos evitar, si la reacción se lleva a cabo en fase heterogénea, es decir, fijando el hierro a un soporte, como por ejemplo las zeolitas (Pulgarin y col., 1995; Fajerweg y Debellefontaine, 1996).

#### Bibliografía

Alfano, O. M., Bahnemann, D., Cassano, A. E., Dillert, R., Goslich R. 2000. Photocatalysis in water environment using artificial and solar light. *Catal. Today*, **58**, 199-230.

Barb, W. G., Baxendale, J. H., George, P., Hargrave, K. R. 1951a. Reactions of ferrous and ferric ions with hydrogen peroxide I. *Trans. Faraday Soc.*, **47**, 462-500.

Barb, W. G., Baxendale, J. H., George, P., Hargrave, K. R. 1951b. Reactions of ferrous and ferric ions with hydrogen peroxide II. *Trans. Faraday Soc.*, **47**, 591-616.

Bossmann, S., Oliveros, E., Göb, S., Siegwart, S., Dahlen, E., Payanwan, L. Jr., Straub, M., Wörner, M., Braun, A. 1998. New evidence against hydroxyl radical as reactive intermediates in the thermal and photochemical enhanced Fenton reactions. *J. Phys. Chem. A*, **102**, 5542-5550.

Cahill, A. E., Taube, H. 1952. The use of heavy oxygen in the study of reactions of hydrogen peroxide. *J. Am. Chem. Soc.*, **74**, 2312-2316.

Fajerwerg, K., Debellefontaine, H., 1996. Wet Oxidation of Phenol by Hydrogen Peroxide Using Heterogeneous Catalysis Fe-ZSM-5: A Promising Catalyst. *Applied Catal. B Environ.*, **10**, 229-235.

Haber, F., Weiss, J. J. 1934. The catalytic decomposition of hydrogen peroxide by iron salts. *Proc. R. Soc. London, Ser. A*, **147**, 332-345.

Kim, S. M., Vogelpohl, A. 1998. Degradation of organic pollutants by Photo-Fenton-Process. *Coord. Chem. Reviews*, **160**, 161-189.

Krutzler, T., Fallmann, H.; Maletzky, P.; Bauer, R.; Malato, S., Blanco, J. 1999. Solar driven degradation of 4-chlorophenol. *Catal. Today*, **54**, 321-327.

Lei, L.; Hu, X.; Yue, P. L.; Bossmann, S. H.; Göb, S., Braun, A. M. 1998. Oxidative degradation of polyvinyl alcohol by the photochemically enhanced Fenton reaction. *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, **116**, 159-166.

Luzzato, E.; Cohen, H.; Stockheim, C.; Wieghardt, K., Meyerstein, D. 1995. Reactions of low valent transition metal complexes with hydrogen peroxide. Are they "Fenton-like" or not? The case of Fe(II)L<sub>2</sub>L=EDTA; HEDTA and TCMA. *Free Rad. Res.*, **23**, 453-463.

Nedoloujko A., Kiwi, J. 1997. Parameters affecting the homogeneous and heterogeneous degradation of quinoline solutions in light-activated processes. *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, **110**, 149-157.

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

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

---

Rush, J. D., Bielski, B.H.J. 1986. Pulse radiolysis studies of alkaline iron(III) and iron(VI) solutions. Observation of transient iron complexes with intermediate oxidation states. *J. Am. Chem. Soc.*, **3**, 523-525.

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

Sima, J., Makánová, J. 1997. Photochemistry of iron(III) complexes. *Coord. Chem. Rev.*, **160**, 161-189.

Tachiev, G.; Roth, J. A., Bowers A. R. 2000. Kinetic of hydrogen peroxide decomposition with complexed and free iron catalysts. *Int. J. Chem. Kinetics*, **32**, 24-35.

Walling, C. 1975. Fenton's Reagent revisited. *Acc. Chem. Res.*, **8**, 125-131.

Walling, C., Goosen, A. 1973. Mechanism of the ferric ion catalysed decomposition of hydrogen peroxide. *J. Am. Chem. Soc.*, **95**, 2987-2991.

Wink, D. A.; Nims, R. W.; Saavedra, J. E.; Utermahlen, W. E., Ford, P. C., 1994, The Fenton *oxidation* mechanism: Reactivities of biologically relevant substrates with two oxidizing intermediates differ from those predicted for the hydroxyl radical. *Proc. Natl. Acad. Sci.*, **91**, 6604-6608.

---

## Anexo 2: Matriz de Doehlert

(Tomado de Ríos-Enríquez, 2004)

En un proceso químico existen diferentes parámetros que pueden interactuar entre ellos y que juegan un papel importante, de allí que no sea fácil describir el comportamiento de este tipo de sistemas con un simple modelo lineal. Un modelo polinomial cuadrático puede describir mejor el comportamiento de este tipo de sistemas.

El modelo cuadrático completo para  $k$  variables ( $x_1, \dots, x_k$ ) se presenta, en forma general, en la ecuación (A.2.E1). El plan experimental deberá comprender  $m$  ensayos, donde  $m$  deberá ser mayor o igual al número de coeficientes del modelo ( $m \geq p$ ).

$$y = b_0 + \sum_{i=1}^k b_i \cdot x_i + \sum_{i=1}^{k-1} \sum_{j=i+1}^k b_{ij} \cdot x_i \cdot x_j + \sum_{i=1}^k b_{ii} \cdot x_i^2 \quad (\text{A.2.E1})$$

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

La ecuación (A.2.E1) expresada para dos variables ( $k = 2$ ) se presenta a continuación:

$$y = b_0 + b_1 \cdot x_1 + b_2 \cdot x_2 + b_{11} \cdot x_1^2 + b_{22} \cdot x_2^2 + b_{12} \cdot x_1 \cdot x_2 \quad (\text{A.2.E2})$$

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

$$y_l = b_0 x_0 + b_1 \cdot x_{1,l} + b_2 \cdot x_{2,l} + b_{11} \cdot x_{1,l}^2 + b_{22} x_{2,l}^2 + b_{12} x_{1,l} x_{2,l} \quad (\text{A.2.E3})$$

donde  $y_l$  es valor de la respuesta para el ensayo  $l$ ,  
 $x_{i,l}$  es el valor de la variable normalizada  $i$  en el ensayo  $l$  y  
 $x_0 = 1$

El sistema anterior se puede expresar de manera matricial según la ecuación A.2.E4

$$Y = X \cdot B \tag{A.2.E4}$$

donde  $Y =$  Matriz o vector de respuestas (vector columna con la respuesta medida para cada uno de los  $m$  ensayos)  
 $X =$  Matriz del modelo con  $p$  columnas y  $m$  renglones (por ejemplo, Tabla A.2.1) y  
 $B =$  Matriz o vector de coeficientes a calcular:  $b_0, b_1, \dots, b_{12}$  (vector columna )

Existen diferentes diseños experimentales para poder encontrar el valor de los coeficientes  $b$  de la ecuación (A.2.E2) a partir de los resultados de los ensayos realizados. El plan experimental propuesto empleando una matriz de Doehlert para dos variables en su forma normalizada se presenta en la Tabla A.2.1.

Como se puede observar en la Tabla A.2.1 para el caso de la matriz de Doehlert de dos variables, el plan experimental comprende siete ensayos para ser realizados; los cuales si se representan en un sistema coordenado  $(x_1, x_2)$  forman un hexágono regular, cuyo centro se encuentra en el origen del sistema coordenado (Figura A.2.2). En general, se realizan un mínimo de tres repeticiones del ensayo en el punto central con el fin de apreciar el error en las mediciones (error experimental), así como la reproducibilidad de los resultados. Con este plan experimental (Tabla A.2.1) es posible verificar, también, la validez de un modelo lineal utilizando los puntos 3, 4, 5, 6 en el caso especial de dos variables. La matriz del modelo ( $X$ ) se presenta en la Tabla A.2.3, para el caso de una matriz de Doehlert de dos variables con tres repeticiones en el centro de la región experimental.

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

Tabla A.2.1. Ensayos para una matriz de Doehlert para dos variables en su forma normalizada

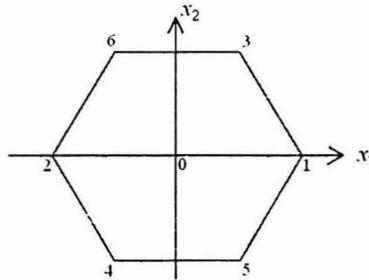


Figura A.2.2. Representación gráfica del plan experimental (matriz de Doehlert) para dos variables

#### Cálculo de los coeficientes del modelo y errores

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

$$B = (X^T \cdot X)^{-1} \cdot X^T \cdot Y \quad (\text{A.2.E5})$$

donde  $B =$  vector de respuestas  
vector de coeficientes del modelo

$X =$  matriz del modelo  
 $X^T =$  matriz transpuesta del modelo  
 $(X^T \cdot X)^{-1} =$  matriz de dispersión (Tabla A.2.4)

Tabla A.2.3 Matriz del modelo ( $X$ ) para una matriz de Doehlert de dos variables

Ensayo	$X_0$	$x_1$	$x_2$	$x_1 \cdot x_2$	$x_1^2$	$x_2^2$
1	1	1.000	0.000	0.000	1.000	0.000
2	1	-1.000	0.000	0.000	1.000	0.000
3	1	0.500	0.866	0.433	0.25	0.749
4	1	-0.500	-0.866	0.433	0.25	0.749
5	1	0.500	-0.866	-0.433	0.25	0.749
6	1	-0.500	0.866	-0.433	0.25	0.749
7	1	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
8	1	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
9	1	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000

El método de mínimos cuadrados encuentra el valor del vector  $B$  de tal forma que la diferencia entre los valores experimentales y los valores calculados con el modelo sean mínimos (Spiegel, 1990).

Tabla A.2.4. Matriz de dispersión  $((X^T \cdot X)^{-1})$  para una matriz de Doehlert de dos variables

Coefficiente ( $b_j$ )	$b_0$	$b_1$	$b_2$	$b_{11}$	$b_{22}$	$b_{12}$
$B_0$	1.000	0.000	0.000	-1.000	-1.000	0.000
$B_1$	0.000	0.333	0.000	0.000	0.000	0.000
$B_2$	0.000	0.000	0.333	0.000	0.000	0.000
$B_{11}$	-1.000	0.000	0.000	1.500	0.833	0.000
$B_{22}$	-1.000	0.000	0.000	0.000	1.500	0.000
$B_{12}$	0	0.000	0.000	0.000	0.000	1.333

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

$$\text{var}(B) = (X^T \cdot X)^{-1} \cdot \sigma^2 \quad (\text{A.2.E6})$$

donde  $\text{var}(B)$  = varianza del vector  $B$  y  
 $\sigma^2$  = varianza del error experimental; es decir de los coeficientes  $b$

De la ecuación (A.2.E6) la varianza del coeficiente  $b_j$  ( $\text{var}(b_j)$ ) puede ser calculada como:

$$\text{var}(b_j) = c^{jj} \cdot \sigma^2 \quad (\text{A.2.E7})$$

donde  $c^{jj}$  = valores de la diagonal de la matriz de dispersión (Tabla A.2.4) y  
 $\sigma^2$  = varianza del error experimental

y la desviación estándar del coeficiente  $b_j$  por:

$$\sigma_{b_j} = \sqrt{c^{jj}} \cdot \sigma \quad (\text{A.2.E8})$$

$\sigma_{b_j}$  = desviación estándar del coeficiente  $b_j$  y  
 $\sigma$  = desviación estándar del error experimental

La covarianza se calcula con la ecuación:

$$\text{cov}(b_i, b_j) = c^{ij} \cdot \sigma^2 \quad (\text{A.2.E9})$$

donde  $\text{cov}(b_i, b_j)$  = Covarianza de los coeficientes  $b_i$  y  $b_j$   
 $c^{ij}$  = Términos que no pertenecen a la diagonal de la matriz de dispersión;  
 si  $c^{ij}$  = 0; coeficientes correspondientes son independientes

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

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

$$\text{var}(\hat{y}_Q) = x_Q^T (X^T \cdot X)^{-1} \cdot x_Q \cdot \sigma^2 \quad (\text{A.2.E10})$$

donde  $x_Q =$  vector del modelo en el punto experimental  $Q$   
 $(1, x_{1,Q}, x_{2,Q}, x_{1,Q} \cdot x_{2,Q}, x_{1,Q}^2, x_{2,Q}^2)$  y  
 $\hat{y}_Q =$  respuesta en el punto experimental  $Q$  calculada con el modelo  
(predicción)

Si la varianza del error experimental ( $\sigma^2$ ) no se conoce, una estimación de la desviación estándar ( $s^2$ ) puede ser calculada empleando el valor de la respuesta de las repeticiones en el punto central de la región experimental con la ecuación A.2.E8.

$$s^2 = \frac{\sum_{i=1}^n (y_{i,0} - \bar{y}_0)^2}{(n-1)} \quad (\text{A.2.E11})$$

donde  $n$  = es el número de repeticiones del ensayo en el punto central ( $x_1 = 0, x_2 = 0$ )  
 $y_{i,0}$  = valor de la respuesta para el ensayo  $i$  en el punto central  
 $\bar{y}_0$  = promedio de los  $n$  valores de las respuestas en el punto central

---

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

$$s_e^2 = \frac{\sum_{i=1}^m (y_{i,\text{exp}} - y_{i,\text{calc}})^2}{(m - p)} \quad (\text{A.2.E11a})$$

donde  $m =$  el número de ensayos y  
 $p =$  número de coeficientes del modelo

#### Bibliografía

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

## Anexo 3: Resultados experimentales

**Tabla A 3. 1 Curva de calibración: valores obtenidos de absorbancia vs. concentración de DBSS**

Concentración DBSS mg/L	Absorbancia 223 nm
0	0
1	0.1158
2	0.2817
4	0.4352
5	0.5633
6	0.6745
7	0.7289
8	0.8588
9	0.9741
10	1.0166

**Tabla A 3. 2 Concentrado de resultados experimentales obtenidos empleando radiación artificial medidos como absorbancia en función del tiempo**

Tiempo (min)	Absorbancia									Punto óptimo
	Experimento 1	2	3	4	5	6	7	8	9	
0	1.0949	1.0648	1.0962	1.1670	1.0236	1.0621	1.0932	1.1285	1.0792	1.0755
5	0.9509	0.913	0.8765	1.0639	0.912	1.0132	0.9748	1.0565	1.0711	0.9035
10	0.8668	0.8656	0.7919	1.0392	0.9042	1.0092	0.9635	0.9718	1.0509	0.8314
15	0.8271	0.8099	0.7557	1.0081	0.8037	-	0.9396	0.9869	1.0243	0.7876
20	0.7834	0.7491	0.6877	0.9902	0.8215	0.9512	0.9204	0.9455	0.9929	0.7301
25	0.7334	0.7125	0.6443	0.9571	0.7224	0.9076	0.8857	0.9186	0.9632	0.6867
30	0.6965	0.6627	0.6087	0.9281	0.7428	0.8654	0.8539	0.8829	0.9111	0.646
35	0.651	0.6085	0.5773	0.7908	0.6487	0.8067	0.807	0.8522	0.8845	0.6023
40	0.5667	0.568	0.5326	0.8239	0.6351	0.7621	0.7646	0.823	0.8392	0.546
45	0.5151	0.5098	0.506	0.6855	0.5604	0.7122	0.7278	0.7827	0.7833	0.5
50	0.4551	0.4675	0.4527	0.7222	0.5429	0.6627	0.685	0.7469	0.7425	0.4484
55	0.391	0.3959	0.4055	0.5778	0.4728	-	0.6409	0.7104	0.6775	0.3875
60	0.3424	0.3583	0.3502	0.6211	0.4384	0.5635	0.591	0.67655	0.6353	0.3403

**Tabla A 3. 3 Concentrado de resultados experimentales obtenidos empleando radiación artificial medidos como concentración calculada de DBSS en mg/L en función del tiempo**

Tiempo (min)	Concentración DBSS (mg/L)									Punto óptimo
	Experimento 1	2	3	4	5	6	7	8	9	
0	10.3604	10.0566	10.7051	9.6812	10.2236	11.0815	10.377	10.083	10.3896	10.1875
5	9.2041	9.579	10.0024	8.5908	10.1445	10.0747	8.9707	8.6006	8.2441	8.5078
10	9.0937	9.54	9.1748	8.5145	9.9473	9.8335	8.1494	8.1377	7.418	7.8037
15	8.8604	-	9.3223	7.5332	9.6875	9.5293	7.7617	7.5937	7.0645	7.376
20	8.6729	8.9736	8.9185	7.7074	9.3809	9.3545	7.335	7	6.4004	6.8145
25	8.334	8.5479	8.6558	6.7393	9.0908	9.0312	6.8467	6.6426	5.9766	6.3906
30	8.0234	8.1357	8.3071	6.9384	8.582	8.748	6.4863	6.1562	5.6289	5.9932
35	7.5654	7.5625	8.0068	6.0199	8.3223	7.4072	6.042	5.627	5.3223	5.5664
40	7.1514	7.127	7.7217	5.8869	7.8799	7.7305	5.2187	5.2314	4.8857	5.0166
45	6.792	6.3396	7.3286	5.1569	7.334	6.3789	4.7148	4.6631	4.626	4.5674
50	6.374	6.1562	6.979	4.9867	6.9355	6.7373	4.1289	4.25	4.1055	4.0635
55	5.9434	-	6.6221	4.3018	6.3008	5.3271	3.5029	3.5508	3.6445	3.4687
60	5.4561	5.1875	6.2915	3.9661	5.8887	5.75	3.0283	3.1836	3.1045	3.0078

**Tabla A 3. 4 Concentrado de todos los resultados experimentales obtenidos empleando radiación natural y adición de interferentes etanol e isopropanol, valores de absorbancia en función del tiempo**

Experimento Tiempo	Absorbancia					
	1	2	3	4	5	6
Etanol / Isopropanol	0 / 0 (mg/L)	26.44 / 34.48	264.4 / 344.8	0 / 645.6	528.8 / 0	528.8 / 645.6
0 (min)	-	-	1.190817	1.181867	-	1.135667
15	1.17042	1.129023	1.04984	1.072163	1.010261	0.956433
30	1.130299	0.980651	0.947164	0.970925	0.892664	0.928777
45	1.093584	0.940156	0.909291	0.965452	0.873619	0.932751
60	1.048803	0.924698	0.921739	-	0.878532	0.943892
75	1.014336	0.912488	0.899933	0.950491	0.86288	0.957232
90	0.950883	0.917157	0.934529	0.964122	0.88309	0.980693
105	0.905442	0.920334	0.932219	0.973091	0.875718	0.978844

**Tabla A 3. 5 Concentrado de resultados experimentales obtenidos en concentración calculada de DBSS empleando radiación natural y adición de alcoholes etílico e isopropílico**

<u>Ensayo</u> Tiempo	Concentración					
	1	2	3	4	5	6
Etanol / Isopropanol	0 / 0 (mg/L) / (mg/L)	26.44 / 34.48	264.4 / 344.8	0 / 645.6	528.8 / 0	528.8 / 645.6
0 (min)	-	-	9.91032227	9.82291992	-	9.37174805
15	9.71113281	9.30686523	8.53359375	8.7515918	8.14708008	7.62141602
30	9.31932617	7.85791992	7.53089844	7.76293945	6.99867188	7.35133789
45	8.96078125	7.46246094	7.16104492	7.70949219	6.81268555	7.39014648
60	8.5234668	7.31150391	7.28260742	-	6.86066406	7.49894531
75	8.186875	7.19226563	7.0696582	7.56338867	6.7078125	7.62921875
90	7.5672168	7.23786133	7.40750977	7.69650391	6.90517578	7.85833008
105	7.12345703	7.26888672	7.38495117	7.7840918	6.83318359	7.84027344