



INSTITUTO POLITÉCNICO NACIONAL

**ESCUELA SUPERIOR DE INGENIERÍA QUÍMICA
E INDUSTRIAS EXTRACTIVAS**

**“Estudio del efecto de la estructura química de los
ácidos benzoico, ftálico y 2,4-diclorofenoxiacético en
la ozonación catalítica con SiO₂ y NiO en solución
acuosa”**

**TESIS DE MAESTRÍA
QUE PARA OBTENER EL GRADO DE
MAESTRO EN CIENCIAS EN INGENIERÍA QUÍMICA**

PRESENTA:

DIANA MAGALLANES GALÁN

DIRECTORES:

**DRA. TATIANA TIMOSHINA LUKIANOVA
DRA. JULIA LILIANA RODRÍGUEZ SANTILLÁN**



MÉXICO D.F.,

DICIEMBRE 2013



INSTITUTO POLITÉCNICO NACIONAL SECRETARÍA DE INVESTIGACIÓN Y POSGRADO

ACTA DE REVISIÓN DE TESIS

En la Ciudad de México, D. F., siendo las 12:00 horas del día 5 del mes de Diciembre del 2012 se reunieron los miembros de la Comisión Revisora de la Tesis, designada por el Colegio de Profesores de Estudios de Posgrado e Investigación de ESIQIE-IPN para examinar la tesis titulada:

"Estudio del efecto de la estructura química de los ácidos benzoico, ftálico y 2,4-diclorofenoxiacético en la ozonación catalítica con SiO₂ y NiO en solución acuosa"

Presentada por el alumno:

MAGALLANES
Apellido paterno

GALÁN
Apellido materno

DIANA
Nombre(s)

Con registro:

B	1	1	0	9	1	2
---	---	---	---	---	---	---

aspirante de:

MAESTRIA EN CIENCIAS EN INGENIERÍA QUÍMICA

Después de intercambiar opiniones los miembros de la Comisión manifestaron **APROBAR LA TESIS**, en virtud de que satisface los requisitos señalados por las disposiciones reglamentarias vigentes.

LA COMISIÓN REVISORA

Directores de tesis


DRA. TATIANA TIMOSHINA LUKIANOVA


DRA. JULIA LILIANA RODRIGUEZ SANTILLÁN


DR. BENJAMÍN MARCOS MARÍN SANTIBÁÑEZ

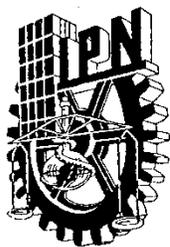

DR. JOSÉ JAVIER CASTRO ARELLANO


DR. JORGE ISAAC CHÁIREZ ORÍA


DR. JUAN RAMÓN AVENDAÑO GÓMEZ


ING. MIGUEL ÁNGEL ÁLVAREZ GÓMEZ

SECRETARÍA DE INVESTIGACIÓN Y POSGRADO
PRESIDENTE DEL COLEGIO DE PROFESORES
INSTITUTO POLITÉCNICO NACIONAL
ESCUELA SUPERIOR DE INGENIERÍA QUÍMICA
E INDUSTRIAS EXTRACTIVAS
DIRECCIÓN



INSTITUTO POLITÉCNICO NACIONAL

SECRETARÍA DE INVESTIGACIÓN Y POSGRADO

CARTA CESIÓN DE DERECHOS

En la Ciudad de México, D.F. el día 06 del mes de Diciembre del año 2013, el (la) que suscribe Diana Magallanes Galán alumno(a) del Programa de Maestría en Ciencias Ingeniería Química, con número de registro B110912, adscrito(a) a la Escuela Superior de Ingeniería Química e Industrias Extractivas, manifiesto(a) que es el (la) autor(a) intelectual del presente trabajo de Tesis bajo la dirección del (de la, de los) Dra. Tatiana Timoshina Lukianovo y la Dra. Julia Liliana Rodríguez Santillán y cede los derechos del trabajo titulado Estudio del Efecto de la estructura química de los ácidos benzoico ftálico y 2,4-diclorofenoxiacético en la ozonación catalítica con SiO₂ y NiO en solución acuosa, al Instituto Politécnico Nacional para su difusión, con fines académicos y de investigación.

Los usuarios de la información no deben reproducir el contenido textual, gráficas o datos del trabajo sin el permiso expreso del (de la) autor(a) y/o director(es) del trabajo. Este puede ser obtenido escribiendo a las siguientes direcciones dianamagallanes26@gmail.com. Si el permiso se otorga, el usuario deberá dar el agradecimiento correspondiente y citar la fuente del mismo.

Diana Magallanes Galán

Nombre y firma del alumno(a)

AGRADECIMIENTOS

AL INSTITUTO POLITECNICO NACIONAL

Mi alma mater, me brindó la oportunidad de cumplir con la más importante de mis metas, tener una carrera profesional.

A LA ESCUELA SUPERIOR DE INGENIERIA QUIMICA E INDUSTRIAS EXTRACTIVAS.

ESIQIE, que dentro de sus aulas me permitió obtener muchos conocimientos y experiencias que me ayudaron a formar un criterio objetivo, un carácter firme y una autoconfianza tanto a nivel profesional como personal.

A LA SECCIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO E INVESTIGACIÓN

Por las facilidades para realizar la investigación.

A LA Dra. TATIANA TIMOSHINA LUKIANOVA.

Gracias por la oportunidad de trabajar con usted. Aprendí y sigo aprendiendo muchas cosas importantes que me ayudaran a lo largo de mi vida profesional.

A LA Dra. JULIA LILIANA RODRÍGUEZ SANTILLÁN

Por compartir sus conocimientos y experiencias conmigo. Por exigirme cada vez más. Gracias a ello logre aprender más.

AL CONSEJO NACIONAL DE CIENCIA Y TECNOLOGIA (CONACYT) Y AL PROGRAMA INTEGRAL DE FORTALECIMIENTO INSTITUCIONAL (PIFI)

Por el apoyo económico dado durante la estancia en el posgrado.



RESUMEN

En el presente trabajo se estudió el efecto de la estructura química de tres ácidos carboxílicos aromáticos: benzoico (AB), ftálico (AF) y 2,4- diclorofenoxiacético (2,4-D), en el proceso de ozonación convencional y catalítica, empleando como catalizadores comerciales, el óxido de silicio (SiO_2) y el óxido de níquel (NiO). Los compuestos seleccionados tienen algunas características en común, por ejemplo: la presencia de un anillo de benceno y por lo menos un grupo carboxilo, como sustituyente. Con la finalidad de establecer alguna relación entre la estructura química del compuesto modelo sobre el mecanismo de ozonación catalítica, se emplearon las técnicas de FTIR, Raman y XPS, antes y después del proceso de ozonación.

La evaluación de ambos catalizadores, en el proceso de ozonación de cada uno de los ácidos carboxílicos aromáticos, demostró que no existe una diferencia significativa con respecto a la ozonación convencional, considerando sólo los perfiles de concentración de los compuestos. Lo que revela, que los tres compuestos seleccionados se eliminan fácilmente por medio del mecanismo directo con ozono. Sin embargo, no sucede lo mismo con los subproductos y productos generados de la descomposición de los ácidos benzoico, ftálico y 2,4-D. Debido a que cuando el NiO estaba presente en el sistema de ozonación, se cuantificó una menor concentración de los subproductos y productos provenientes de la eliminación de los compuestos modelo. En consecuencia, se incrementó el grado de mineralización hasta en un 50% comparado con la ozonación convencional. Para el caso del SiO_2 en el proceso de ozonación, se obtuvieron tendencias similares tanto en los subproductos y productos formados de la descomposición de los tres ácidos (AB, AF y 2,4-D), comparando con las obtenidas para la ozonación directa. La eficiencia del NiO se puede explicar en función del punto de carga cero del material (pH_{pcz}), ya que bajo las condiciones experimentales utilizadas, el SiO_2 se mantuvo neutro ($\text{pH} \sim \text{pH}_{\text{pcz}}$), mientras que el NiO se encontraba protonado ($\text{pH} > \text{pH}_{\text{pcz}}$), favoreciendo la interacción tanto con el compuesto principal como con el ozono.

Con relación a los subproductos identificados mediante HPLC fueron: ácido oxálico para el caso del AB y AF, mientras que 2,4-diclorofenol, ácido maléico, ácido fumárico y ácido oxálico para el 2,4-D. Por otra parte, para proponer las posibles rutas de eliminación de los ácidos orgánicos, no solo se consideraron la identificación de los subproductos, sino también los resultados de caracterización



del NiO antes y después del proceso de ozonación. Los resultados de XPS evidenciaron diferentes contribuciones dependiendo del compuesto inicial. Específicamente para los ácidos benzoico y ftálico se estudiaron las regiones C1s, O1s y Ni2p, mientras para el herbicida una región adicional de Cl2p se incluyó. En general para los tres compuestos, el mecanismo fue una combinación de la ozonación convencional y la formación de radicales OH, sin embargo para el caso del AF se obtuvo un pico atribuido a grupo super-óxido posiblemente como resultado de la adsorción de O_3 . En el caso del herbicida 2,4-D también se favoreció el mecanismo de formación de un complejo metal – orgánico (oxalato – níquel), el cual fue más fácil de descomponer por ozono convencional. Lo que indica que el proceso de ozonación catalítica también es selectivo, ya que dependiendo de la estructura química del compuesto, se puede favorecer un mecanismo u otro.



Abstract

This research study the effect on the chemical structure of three carboxylic aromatic acids: benzoic, phthalic and 2,4-dichlorophenoxyacetic (2,4-D) by conventional and catalytic ozonation, using silicon dioxide (SiO_2) and nickel oxide (NiO) as catalyst. The selected compounds had commune characteristics, such as the aromatic ring and at less one carboxylic group. The main objective of this investigation was establishing a relationship between the compound's chemical structure and the mechanisms of the catalytic ozonation. Several investigations studied the catalyst properties such as superficial functional groups, morphology, crystalline phase, etc.

The evaluation of both catalysts, in the ozonation procedure of each carboxylic acid from the aromatic compounds, showed that there was not a difference in the conventional ozonation, considering just the concentration behavior of each compound, which means the three selected compounds were eliminated easier by direct ozonation. However, the byproducts and final reaction compounds had not the same behavior from the 2,4-D, benzoic and phthalic acids due to the presence of NiO. Hence, the mineralization increased even 50% compared with the conventional ozonation.

In the ozonation systems with SiO_2 similar behaviors were obtained in the byproducts and final compounds from the decomposition of the three model compounds, all this compared with the direct ozonation. The efficiency of NiO might be explained as a point of zero charge's function (pH_{pcz}), due to the experimental conditions selected, the SiO_2 remains neutral ($\text{pH} \sim \text{pH}_{\text{pcz}}$), meanwhile the NiO was protonated ($\text{pH} > \text{pH}_{\text{pcz}}$), improving the interaction between the ozone and each compound.

The byproducts identified by HPLC were oxalic acid from benzoic and phthalic acids; and maleic, fumaric and oxalic acid from the 2,4-D. In order to propose a possible decomposition path, XPS results were considered. These results showed the studied regions C1s, O1s and Ni2p for benzoic and phthalic acids, and Cl2p which is an extra region for the herbicide.

The reaction path for the three compounds was a combination between the conventional ozonation and the OH radical's formation, and for the phthalic acid a contribution from a super-



oxide group was found by the ozone adsorption. A formation of an organic metal complex (oxalate-nickel) was observed in the herbicide system, which was easier to decompose by conventional ozonation. It means that the catalytic ozonation was more selective, because the decomposition mechanism observed was as a function of the compound's chemical structure.



ÍNDICE

NOMENCLATURA	XI
ÍNDICE DE TABLAS	XII
ÍNDICE DE FIGURAS	XIII
INTRODUCCIÓN	XVI
CAPÍTULO I. GENERALIDADES	19
I.1 Propiedades físicas y químicas, toxicidad, usos y medios de contaminación.....	19
I.1.1.Ácido benzoico (AB)	19
I.1.2.Ácido ftálico (AF)	20
I.1.3.Ácido 2,4-diclorofenoxiacético (2,4-D).....	21
I.2 Ozonación.....	22
I.2.1 Características del ozono	22
I.2.2 Ventajas y desventajas del uso del ozono en tratamientos de agua	24
I.3 Procesos de oxidación avanzada.....	24
I.3.1 Descripción	24
I. 3.2 POAs no foto químicos	26
I. 3.3 POAs foto químicos	28
I.4. Antecedentes	31
I.4.1. Métodos de eliminación del ácido benzoico (AB).....	31
I.4.2. Métodos de eliminación del ácido ftálico (AF).....	35
I.4.3. Métodos de eliminación del 2,4-D	36
CAPÍTULO II. PARTE EXPERIMENTAL.....	44
II.1 Metodología experimental.....	44
II.2 Materias Primas	46
II.3. Condiciones experimentales para la eliminación de los ácidos orgánicos en solución acuosa	46
II.4. Equipo de ozonación	47
II.4.1.Generador de ozono	47
II.4.2.Medición de ozono en fase gas.....	48
II.5. Métodos analíticos.....	48
II.5.1.Espectrofotometría UV-Vis	48
II.5.2.Cromatografía de líquidos HPLC	48



II.5.3. Carbono Orgánico Total (COT)	49
II. 6. Técnicas usadas para el estudio del catalizador.....	50
II.6.1. Espectroscopia de infrarrojo FTIR y Raman	50
II.6.2. Espectroscopia de fotoelectrones inducida por rayos X (XPS).....	50
II.6.3. Potencial ζ	51
CAPÍTULO III. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	54
III.1. Descomposición del ácido benzoico (AB) por ozonación convencional y catalítica en presencia de SiO ₂ y NiO.....	54
III.1.1. Efecto de la concentración del NiO sobre la descomposición del AB y de los subproductos producidos durante la ozonación.....	57
III.2. Descomposición del ácido ftálico (AF) por ozonación convencional y catalítica en presencia de SiO ₂ y NiO.	61
III.2.1. Efecto de la concentración del NiO sobre la descomposición del AF y de los subproductos producidos durante la ozonación.....	64
III.3. Descomposición del ácido 2,4-diclorofenoxiacético (2,4-D) por ozonación convencional y catalítica en presencia del SiO ₂ y NiO.....	67
III.3.1. Efecto de la concentración del NiO sobre la descomposición del 2,4-D y de los subproductos producidos durante la ozonación.....	69
III.4. Estudio del catalizador (NiO) después de la ozonación en presencia de los tres ácidos carboxílicos.....	73
III.4.1. Análisis del NiO ozonado en presencia del AB por las técnicas FTIR, Raman y XPS.....	73
III.4.2. Análisis del NiO ozonado en presencia del AF por las técnicas FTIR, Raman y XPS.	78
III.4.3. Análisis del NiO ozonado en presencia del 2,4-D por las técnicas FTIR, Raman y XPS..	82
III.5. Estudio cinético de la eliminación de los ácidos carboxílicos	88
CONCLUSIONES.....	91
RECOMENDACIONES	92
REFERENCIAS.....	95
ANEXO A.	102



NOMENCLATURA

2,4-D	Ácido 2,4-diclorofenoxiácetico
2,4-DCP	2,4-diclorofenol
AB	Ácido benzoico
AF	Ácido ftálico
EPA	Agencia de Protección Ambiental
FTIR	Espectroscopia IR por transformadas de Fourier
HPLC	Cromatografía de líquidos de alta resolución.
NiO	Oxido de níquel
$\cdot\text{OH}$	Radicales hidroxilo
OMS	Organización mundial de la Salud
POAs	Procesos de oxidación avanzada
PBCs	Policlorobifenilos o bifenilos policlorados
SiO_2	Óxido de silicio
TOC	Carbón orgánico total
UV-Vis	Espectroscopia luz ultravioleta-visible.
XPS	Espectroscopia de fotoelectrones inducidos por rayos X



ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1. Límites máximos de AB en alimentos (11)	20
Tabla 2. Límites máximos permisibles de los plaguicidas en el agua potable (18)	21
Tabla 3. Propiedades físico químicas de AB, AF y 2,4-D (19).....	22
Tabla 4. Potencial relativo de oxidación de algunas especies (21)	23
Tabla 5. Ventajas y desventajas de la ozonación en el tratamiento de agua	24
Tabla 6. Constantes de velocidad (L /mol s) para algunos compuestos orgánicos al emplear ozono o radicales hidroxilo (24).....	25
Tabla 7. Principales ventajas y desventajas del uso de POAs (25)	25
Tabla 8. Clasificación general de los POAs	25
Tabla 9. Trabajos que reportan la eliminación del 2,4-D	37
Tabla 10. Materias primas.....	46
Tabla 11. Condiciones de análisis en HPLC	49
Tabla 12. Constantes observadas del AB y AF en la ozonación convencional y catalítica con NiO ..	89
Tabla 13. Constantes cinéticas observadas para el ácido oxálico generado de la descomposición del AB y AF en la ozonación convencional y catalítica con NiO	90



ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1. 1.Estructura química del ácido benzoico	19
Figura 1.2.Estructura química del ácido ftálico.....	20
Figura 1. 3. Estructura química del ácido 2,4-diclorofenoxiacético	21
Figura 1. 4. Mecanismo de reacción con ozono en solución acuosa	23
Figura 1. 5.Esquema de las principales especies generadas de la descomposición de ozono en agua pura, iniciada por iones hidróxilo (27)	26
Figura 1. 6. Propuesta del mecanismo de fotodegradación del AB por V.G. Gandhi y col, 2011 (1) 33	
Figura 1. 7. Propuesta del mecanismo de fotodegradación del AF por V.G. Gandhi y col, 2011 (1) 33	
Figura 1. 8.Ruta de la foto-descomposición del ácido benzoico propuesta por Y. Deng y col, 2006 (7)	34
Figura 1. 9. Mecanismo propuesto por V.G. Gandhi y col, 2012 para la degradación fotocatalítica del ácido ftálico (43).....	36
Figura 1. 10. Probable ruta de reacción del 2,4-D propuesta por J. L. Rodríguez, 2012 (52)	39
Figura 1. 11. Ruta de eliminación del 2,4-D reportada por E. Brillas, 2003 (55).....	41
Figura 2. 1. Diagrama experimental Etapa I.....	44
Figura 2. 2.Diagrama experimental Etapa II.....	45
Figura 2. 3.Diagrama de flujo de ozonación.....	47
Figura 2. 4. Generador de ozono AZCOZON.....	48
Figura 2. 5. Analizador de ozono BTM	48
Figura 2. 6. Equipo utilizado para la obtención del ζ en los catalizadores.....	51
Figura 3. 1. Espectros UV-Vis del ácido benzoico conforme incrementa el tiempo de ozonación convencional $[\text{O}_3]= 24.5 \text{ mg/L}$, $\text{pH}=3.2$	54
Figura 3. 2. Dinámicas de descomposición del AB (a), curvas de formación-descomposición ácido oxálico en ozonación convencional y catalítica con SiO_2 y NiO (b): $[\text{O}_3]=24.5 \text{ mg/L}$ $[\text{SiO}_2]=[\text{NiO}]=0.1\text{g/L}$, $\text{pH}= 3.3$	56
Figura 3. 3. Porcentaje de COT para el AB en ozonación convencional y catalítica con NiO : $[\text{O}_3]=24.5\text{mg/L}$, $[\text{NiO}]=0.1\text{g/L}$	57
Figura 3. 4. Dinámicas de concentración adimensionales del AB en ozonación convencional y catalítica a diferentes concentraciones de NiO : $[\text{O}_3]=24.5\text{mg/L}$, $\text{pH}= 3.2$	58
Figura 3. 5. Curvas de formación- descomposición de los subproductos no identificados a diversas concentraciones de NiO . a) tr: 2.03, b) tr:2.4, c) tr:3.03, d) tr:4: $[\text{O}_3]= 24.3 \text{ mg/L}$, $\text{pH}=3.2$	59
Figura 3.6. Curvas de formación- descomposición del ácido oxálico ozonado con NiO a diversas concentraciones de catalizador: $[\text{O}_3]=24.5\text{mg/L}$, $\text{pH}=3.3$	60
Figura 3.7. Espectros UV-Vis del ácido ftálico conforme incrementa el tiempo de ozonación convencional $[\text{O}_3]= 24.4 \text{ mg/L}$, $\text{pH}= 3.2$	62



Figura 3.8. Dinámicas de descomposición del AF (a), curvas de formación- descomposición de un sub producto no identificado en ozonación convencional y catalítica con SiO_2 y NiO (b): $[\text{O}_3]=24.5$ mg/L $[\text{SiO}_2]=[\text{NiO}]=0.1$ g/L, pH= 3.2 63

Figura 3. 9. Porcentaje de COT para el AF en ozonación convencional y catalítica con NiO . Condiciones experimentales $[\text{O}_3]=24.5$ mg/L, $[\text{NiO}]=0.1$ g/L, pH= 3.2..... 64

Figura 3. 10. Dinámicas de concentración adimensionales del AF en ozonación convencional y catalítica a diferentes concentraciones de NiO : $[\text{O}_3]=24.5$ mg/L, pH= 3.2 65

Figura 3.11. Curvas de formación- descomposición de los subproductos no identificados NiO a diversas concentraciones de catalizador. a) tr:2.03, b) tr:2.7..... 66

Figura 3.12. Curvas de formación- descomposición del ácido oxálico ozonado con NiO a diversas concentraciones de catalizador: $[\text{O}_3]=24.3$ mg/L, pH=3.3 66

Figura 3. 13. Espectros UV-Vis del ácido 2,4-D conforme incrementa el tiempo de ozonación convencional. Condiciones experimentales $[\text{O}_3]= 24.2$ mg/L, pH= 3.2 67

Figura 3. 14. Dinámicas de descomposición del 2,4-D (a), curvas de formación-descomposición del ácido oxálico en ozonación convencional y catalítica con SiO_2 y NiO (b): $[\text{O}_3]=24.5$ mg/L $[\text{cat}]=0.1$ g/L y pH= 3.2 68

Figura 3. 15. Grado de mineralización del 2,4-D en ozonación convencional y catalítica con NiO . Condiciones experimentales: $[\text{O}_3]=24.5$ mg/L, $[\text{NiO}]=0.1$ g/L y pH= 3.2 69

Figura 3. 16. Dinámicas de adimensionales de concentración del 2,4-D, b) velocidad Inicial vs concentración de NiO en ozonación convencional y catalítica a diferentes concentraciones de NiO : $[\text{O}_3]=24.5$ mg/L, pH= 3.2..... 70

Figura 3. 17. Formación- descomposición de 2,4DCF (a) y ácido maléico (b) a diversas concentraciones del NiO .: $[\text{O}_3]=24.5$ mg/L, pH=3.2 71

Figura 3. 18. Curvas de formación- descomposición del ácido oxálico ozonado con NiO a diversas concentraciones de catalizador. Condiciones experimentales $[\text{O}_3]= 24.4$ mg/L, pH= 3.2 72

Figura 3. 19. Velocidades iniciales para los 3 ácidos por ozonacion convencional y catalitica. Condiciones experimentales $[\text{O}_3]= 24. 5$ mg/L, $[\text{NiO}]=0.1$ g/L y pH= 3.3 72

Figura 3. 20. Espectros FTIR de NiO inicial y ozonado a 20 y 60 min en presencia de AB 74

Figura 3. 21. Espectros Raman del NiO inicial y ozonado a 20 y 60min en presencia de AB 75

Figura 3. 22. Espectros de alta resolución de XPS para el NiO inicial (a) $\text{Ni}2p_{3/2}$, (b) $\text{O}1s$ y (c) $\text{C}1s$ 76

Figura 3. 23. Espectros de alta resolución de XPS para las regiones $\text{Ni}2p_{3/2}$, $\text{C}1s$ y $\text{O}1s$ del NiO ozonado en presencia de AB a (a-c) 20min y (d-f) 60min 77

Figura 3. 24. Esquema de reacción propuesto para la eliminación del AB por el ozono en presencia de NiO 78

Figura 3. 25. Espectros FTIR de NiO inicial y ozonado a 20 y 60 min en presencia de AF..... 79

Figura 3. 26. Espectros Raman del NiO inicial y ozonado a 20 y 60min en presencia de AF 80

Figura 3. 27. Espectros de alta resolución de XPS para las regiones $\text{Ni}2p_{3/2}$, $\text{C}1s$ y $\text{O}1s$ del NiO ozonado en presencia de AB a (a-c)20min y (d-f) 60min 81

Figura 3. 28. Esquema de reacción propuesto para la eliminación del AF por el ozono en presencia de NiO 82

Figura 3. 29. Espectros FTIR de NiO inicial y ozonado a 20 y 60 min en presencia de 2,4-D 83

Figura 3. 30. Espectros Raman del NiO inicial y ozonado a 20 y 60min en presencia de 2,4-D 84



Figura 3. 31. Espectros de alta resolución de XPS para las regiones, C1s, O1s, Ni2p y Cl2p del NiO ozonado en presencia del 2,4-D a 20min (a-d)	85
Figura 3. 32. Espectros de alta resolución de XPS para las regiones C1s, O1s, Ni2p y Cl2p del NiO ozonado en presencia del 2,4-D a 60min (a-d)	86
Figura 3. 33. Esquema de reacción propuesto para la eliminación del 2,4-D por el ozono en presencia de NiO	87
Figura 3. 34. Porcentajes atómicos del NiO a) inicial, b) ozonado 20min y c) 60min	87
Figura A. 1. Curva de calibración del ácido oxálico	102
Figura A. 2- Curva de calibración del ácido fumárico	103
Figura A. 3. Curva de calibración del ácido maléico	103
Figura A. 4. Curva de calibración del ácido glicólico	104
Figura A. 5. Curva de calibración del 2,4- diclorofenol (2,4-DCP)	104



INTRODUCCIÓN

Hoy en día, existe una gran variedad de compuestos químicos usados en la industria, que al ser desechados, son nocivos para el medio ambiente y la salud de cualquier organismo vivo. Un ejemplo de ello, son los ácidos aromáticos, que se emplean en diversos procesos químicos, tales como: productos farmacéuticos, colorantes, pinturas y química fina (1). Específicamente, el ácido benzoico se utiliza en cosméticos, colorantes, plásticos y repelentes de insectos, normalmente también puede ser incluido en productos alimenticios como conservante. Mientras que, a nivel mundial el ácido 2,4-diclorofenoxiacético se emplea como herbicida, debido a su alta eficiencia y bajo costo, para la eliminación de maleza de hoja ancha en cultivos de maíz (2).

Los ácidos benzoico (AB), ftálico (AF) y 2,4-diclorofenoxiacético (2,4-D), son considerados como contaminantes tóxicos debido a que son poco biodegradables por lo que han sido encontrados en suelos, aguas superficiales y subterráneas (1). Por consecuencia, es necesario encontrar métodos efectivos para su eliminación.

La ozonación podría ser una alternativa, ya que es un proceso eficaz para la degradación de materia orgánica, reduciendo el olor, color y turbidez del agua, debido a su alto potencial de oxidación (2,07 eV) (5). No obstante, presenta la limitación de una mineralización parcial provocada por la acumulación de subproductos (ácidos orgánicos de cadena corta que son recalcitrantes), por lo que un proceso adicional de biodegradación es requerido en la mayoría de las ocasiones (3).

Actualmente, la combinación de ozono con un catalizador sólido, logra abatir la desventaja del proceso de ozonación convencional, es decir que incrementa el grado de mineralización. Diversos mecanismos se han propuesto con la finalidad de explicar el aumento de la mineralización en el sistema de ozonación catalítica, entre los cuales se destacan dos: i) la descomposición de ozono en la superficie del catalizador para generar radicales hidroxilo ($\cdot\text{OH}$) y ii) la formación de un complejo metal - orgánicos en la superficie del catalizador, que se descompone por una oxidación directa vía ozono molecular (5). Con relación a los catalizadores utilizados se tienen: los óxidos metálicos (MnO_2 , TiO_2 y Al_2O_3), óxidos metálicos soportados y metales soportados (Cu/TiO_2 , $\text{TiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$).

Diversas investigaciones sólo se enfocan en las relaciones que existen entre las propiedades del catalizador (tamaño de poro, grupos ácido-base, área superficial, etc.) y la degradación del



compuesto en estudio (4; 5; 6). Mientras, otros trabajos sólo les interesa evaluar al catalizador en la degradación de un compuesto modelo, sin tomar en consideración la influencia de la estructura química del contaminante y la concentración de catalizador. Dependiendo del compuesto en estudio, podría cambiar el mecanismo de reacción, ya que recientemente se ha publicado que los ácidos orgánicos de cadena corta no reaccionan con la misma velocidad de degradación en el proceso de ozonación catalítica, debido a su geometría y a las propiedades que presentan para lograr su disociación en el sistema (ref). Con la finalidad de establecer una relación entre la estructura química del compuesto inicial y el mecanismo de reacción en el proceso de ozonación catalítica, se eligieron tres compuestos que tienen algunas similitudes, como son: a) la presencia de un anillo aromático y b) mínimo un grupo carboxílico como sustituyente.

Por otra parte se eligieron los catalizadores óxido de silicio SiO_2 y óxido de níquel NiO comerciales, considerando que el primero presenta sitios con características de un ácido fuerte de Lewis, mientras que, el segundo contiene sitios con acidez intermediaria. Pocos trabajos consideran catalizadores con una acidez fuerte, generalmente se enfocan en los sitios que presentan una acidez de Lewis intermedia o suave, porque favorecen la descomposición de ozono y formación de $\bullet\text{OH}$. Además, el NiO también se seleccionó porque es un compuesto que favorece la formación de oxalatos de níquel, que es la especie responsable de incrementar el grado de mineralización en el sistema. Una variable que se estudió es la concentración del catalizador, porque ésta relacionada directamente con la eficiencia de eliminación del compuesto.

La presente tesis está dividida en 3 capítulos. En el primero, se revisan las principales características físico-químicas de los tres ácidos orgánicos seleccionados para el estudio, así como los métodos de eliminación que se han reportado y las diversas rutas químicas propuestas, por diversos grupos de investigadores. En el capítulo 2 se describe la metodología experimental que se empleó para llevar a cabo la ozonación, así como las técnicas analíticas y de caracterización utilizadas, tanto para conocer las dinámicas de concentración del compuesto modelo, subproductos y productos generados durante la reacción, como para identificar grupos funcionales en la superficie del catalizador. En el capítulo 3 se presentan los resultados de descomposición de los tres ácidos, el efecto de la concentración del catalizador y de la estructura química del compuesto. También, se tiene el análisis de los resultados obtenidos con las técnicas de FTIR, Raman y XPS, para proponer una ruta química de eliminación en superficie de cada uno de los compuestos en estudio. Finalmente se presentan las conclusiones y perspectivas de esta investigación, además del anexo A que incluye las curvas de calibración obtenidas por HPLC.



Capítulo 1

Generalidades



CAPÍTULO I. GENERALIDADES

I.1 Propiedades físicas y químicas, toxicidad, usos y medios de contaminación.

I.1.1.Ácido benzoico (AB)

El AB $\text{C}_7\text{H}_6\text{O}_2$ (ver Figura 1. 1), es un sólido cristalino incoloro, poco soluble en agua y de acidez ligeramente superior a la de los ácidos alifáticos sencillos. Es el subproducto principal de la degradación fotoquímica de los derivados del petróleo (7), y también es un precursor importante para la síntesis de muchas sustancias orgánicas. Además, el ácido benzoico es utilizado como conservante en alimentos, cosméticos y en otros tipos de productos. Se encuentra principalmente en aguas residuales de la industria farmacéutica (8).

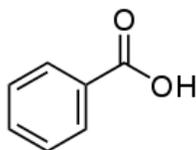


Figura 1. 1.Estructura química del ácido benzoico

El AB puede provocar efectos adversos a la salud como asma y urticaria, además causa irritación del tracto digestivo y en situaciones extremas, convulsiones epileptiformes (9). En ésta sustancia en ocasiones logra acumularse en el cuerpo humano, lo que provoca un retraso del crecimiento en niños (8).

En Estados Unidos, la Administración de Alimentos y Drogas (FDA), estableció una dosis de referencia oral (RfD) de 4.4 mg/kg/día (308 mg diarios) de AB. Se define RfD como la cantidad de un agente químico que una persona adulta de 70 kg puede asimilar diariamente durante 70 años, sin que exista un efecto adverso en la salud. Éste parámetro se basa en la población adulta, mas no en la población infantil (10).

En México la Norma Oficial Mexicana NOM-185-SSA1-2002, reporta los límites máximos del AB cuando se emplea como conservador en alimentos y bebidas (ver Tabla 1).

Tabla 1. Límites máximos de AB en alimentos (11)

Categoría del alimento	Límite máximo
Productos lácteos fermentados	50 mg/Kg
Dulces a base de leche	1000 mg/Kg

Sin embargo, actualmente no se tiene información respecto a las concentraciones permisibles en agua, a pesar de los posibles efectos adversos a la salud.

I.1.2.Ácido ftálico (AF)

El AF $\text{C}_8\text{H}_6\text{O}_4$ (ver Figura 1.2), es una sustancia incolora, soluble en agua y en alcohol, se encuentra principalmente en aguas residuales de la industria de pintura, ya que se utiliza en la acilación, esterificación, etc (12). El mayor grupo de productos plastificantes usados en Estados Unidos son derivados del AF (13). En las últimas décadas, el ácido ftálico ha sido el principal material industrial utilizado para producir juguetes y botellas de plástico, adhesivos, películas, polímeros, entre otros.

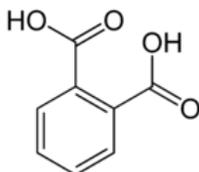


Figura 1.2.Estructura química del ácido ftálico

El AF afecta el desarrollo de los organismos vivos y sus funciones corporales. Los derivados del ácido ftálico son compuesto de fácil dispersión, ya que no sólo son identificados en aguas residuales y/o superficiales, sino también en vertederos de lixiviados, sedimentos, en el aerosol atmosférico y en las muestras de agua de lluvia recogida en todo el mundo (14).

El AF ha sido encontrado en concentraciones que van desde 2 a 880 mg/L en vertederos de aguas residuales de diferentes industrias de Italia, Alemania, Dinamarca y Suecia. Los derivados del AF al ser considerados de alto riesgo a la salud humana y animal, la agencia de protección ambiental de los Estados Unidos (EPA), los incluyó desde 1980 como contaminantes prioritarios. Lo mismo hicieron por su parte, la Unión Europea (UE) y China (13). Sin embargo aún no se ha establecido una RfD, ni los límites máximos permisibles en agua para el ácido ftálico, a pesar de su grado de toxicidad.

I.1.3. Ácido 2,4-diclorofenoxiacético (2,4-D)

El ácido 2,4-diclorofenoxiacético C₈H₆Cl₂O₃ (ver Figura 1. 3) es ampliamente usado como herbicida a nivel mundial para el control de maleza de hoja ancha, debido a su alta efectividad y bajo costo. Éste contaminante se encuentra principalmente en las aguas residuales de la industria agrícola (3).

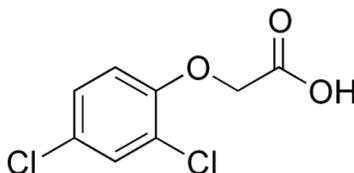


Figura 1. 3. Estructura química del ácido 2,4-diclorofenoxiacético

El 2,4-D es considerado como un compuesto “moderadamente peligroso” por la Organización Mundial de la Salud (OMS) y por la EPA. La Agencia Internacional de la Investigación sobre el Cáncer, que forma parte de la OMS, coloca a todos los compuesto clorofenoxi, incluido al 2,4-D, dentro del grupo 2B: posiblemente cancerígenos para los seres humanos (15).

El 2,4-D y sus derivados pueden adsorberse por vía cutánea, oral y por inhalación. La dosis letal (LD₅₀), de estudio en ratas fue toxicidad aguda por 2,4-D de 639 mg/kg de masa corporal. Para los seres humanos, la dosis oral única de 5 y de 30 mg/kg de peso corporal no causaría ningún efecto tóxico (16). Actualmente no se conoce de un país que haya impuesto una prohibición total del herbicida, a pesar de los riesgos que produce al medio ambiente y a la salud, pero se han impuesto algunas restricciones en países, como Canadá, Estados Unidos, Argentina y Brasil (15).

En 1982, la OMS recomendó una concentración del 2,4-D máxima de 0.1 mg/L en agua potable, posteriormente la EPA considero el mismo límite de concentración. En la India la norma exige que ningún plaguicida o herbicida, incluido el 2,4-D, deben estar presentes en agua potable (17). En la Tabla 2 aparecen las últimas modificaciones de los límites máximos permisibles para el 2,4-D en agua potable, que se han establecido en la OMS y la EPA, incluida la NOM-127-SSA en México.

Tabla 2. Límites máximos permisibles de los plaguicidas en el agua potable (18)

Organización que lo establece	Límite máximo permisible en agua potable
Modificación a la Norma Oficial Mexicana NOM-127-SSA1-1994 (modificación del 2000)	0.03 mg/L
EPA 815-F-00-007 abril del 2000	0.07 mg/L
Organización Mundial de la Salud en 2003	0.03 mg/L



En la Tabla 3, se presentan las propiedades físico - químicas más importantes de los tres ácidos previamente mencionados. Se puede observar que los tres ácidos presentan una alta solubilidad en agua, mostrando el siguiente orden $\text{AF} > \text{AB} > 2,4\text{-D}$. Como se puede ver el grado de solubilidad es alto en agua lo que representa una amenaza para el medio ambiente y los seres vivos ya que existe una probabilidad mayor de que se encuentre en los efluentes.

Tabla 3. Propiedades físico químicas de AB, AF y 2,4-D (19)

Característica	AB	AF	2,4-D
Peso molecular (g/mol)	122.12	166.14	221.04
Punto de ebullición °C	249.2	289	160
Punto de fusión °C	122.41	191	135 a 142
Solubilidad en agua (25°C) mg/L	2900	7010	900
Presión de vapor (mmHg a 20°C)			8.25×10^{-8}

Hoy en día se han propuesto diversos procesos de tratamiento para reducir las concentraciones de estos ácidos carboxílicos en aguas superficiales y subterráneas, con la finalidad de disminuir los riesgos a la salud. Dentro de los métodos reportados se encuentran: la ozonación, los procesos de oxidación avanzada y la biodegradación. A continuación se detallan las principales características que presentan los procesos anteriores, así como las ventajas y desventajas que se tienen al implementarlos en la eliminación de compuestos orgánicos.

I.2 Ozonación

I.2.1 Características del ozono

El ozono es un agente oxidante muy poderoso, debido a que tiene un potencial de oxidación de 2.07 volts, sin embargo es selectivo e inestable. Es más pesado que el aire, a presión y temperatura ambiente, es un gas incoloro con olor característico. Tiene la capacidad de descomponerse en agua para lograr la formación de radicales hidroxilo ($\cdot\text{OH}$), los cuales tienen un potencial de oxidación mayor que el ozono (ver Tabla 4). También los $\cdot\text{OH}$ se pueden generar bajo la presencia de algunas sustancias o la introducción de otro medio de reacción (20).

Tabla 4. Potencial relativo de oxidación de algunas especies (21)

Especie oxidante	Potencial relativo de oxidación (V)
Flúor	3.03
Radical hidroxilo	2.80
Oxígeno atómico	2.42
Ozono	2.07
Peróxido de hidrógeno	1.77
Permanganato	1.67
Ácido hipobromoso	1.59
Dióxido de cloro	1.50
Ácido hipocloroso	1.49

En solución acuosa el ozono puede reaccionar por medio de dos mecanismos (22): directo o indirecto (ver Figura 1. 4). Como se puede observar en el esquema el pH del agua es el factor predominante que influye en el mecanismo de reacción, sin embargo, también intervienen la temperatura y el carácter iónico de la solución.



Figura 1. 4. Mecanismo de reacción con ozono en solución acuosa

La oxidación directa, es la reacción entre el ozono molecular disuelto en solución con la materia orgánica presente en el sistema. Mientras que la oxidación indirecta, es la formación de radicales hidroxilo ($\cdot\text{OH}$) mediante la descomposición del ozono al entrar en contacto con una solución acuosa alcalina.

El ozono se utiliza para la remediación de aguas residuales, industriales, municipales y para la desinfección del agua potable. Generalmente, se emplea en la última etapa del tratamiento de potabilización, porque logra una calidad de desinfección superior a la del cloro debido a su alto poder oxidativo. Además, elimina virus, bacterias, quistes, hongos y toxinas. En concentraciones adecuadas destruye algas, protozoos, así como la destrucción de microcontaminantes (23) como:



- Escherichia Coli.
- Streptococcus Faecalis.
- Clostridium.
- Staphylococcus Aureus, etc.
- Hepatitis A
- Salmonela
- Bacteria del cólera

I.2.2 Ventajas y desventajas del uso del ozono en tratamientos de agua

En la Tabla 5, se muestran algunas ventajas y desventajas del uso del ozono en el tratamiento de agua.

Tabla 5. Ventajas y desventajas de la ozonación en el tratamiento de agua

Ventajas	Desventajas
<ul style="list-style-type: none"> ▪ En fase gas la descomposición de ozono genera oxígeno como único producto. ▪ Puede oxidar materia inorgánica como hierro, manganeso, etc. ▪ Se emplea en los procesos de oxidación avanzada, para la generación de radicales OH que son altamente oxidantes. ▪ Genera como productos finales ácidos de cadena corta, los cuales por lo general son biodegradables. ▪ Reduce la demanda química (DQO) y biológica de oxígeno (DBO). 	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Es un agente oxidante selectivo. ▪ Es un gas inestable y debe ser generado en el momento que se va a usar. ▪ Tiene muy baja solubilidad en agua (1.05 g/L a 0°C). ▪ Es relativamente más costoso remediar el agua con ozono que con cloro ▪ El ozono es altamente corrosivo y tóxico.

I.3 Procesos de oxidación avanzada

I.3.1 Descripción

Los procesos de oxidación avanzada POAs surgen como una necesidad de eliminar contaminantes recalcitrantes, que forman por lo general los métodos convencionales. A pesar de la gran diversidad de POAs, todos tienen en común la generación de radicales hidroxilo, que son especies de elevado potencial de oxidación (ver Tabla 4). La presencia de éstos radicales logra que los POAs tengan velocidades de oxidación mayores comparada con los procesos convencionales. Además, el $\cdot\text{OH}$ posee propiedades adecuadas para atacar a todos los compuestos orgánicos, ya que no es selectivo, y reacciona entre 10^6 - 10^{12} veces más rápido que el O_3 (24), como se observa en la Tabla 6.



Al comparar las constantes de velocidad de reacción de distintos compuestos con el radical hidroxilo y con el ozono, se constata la eficiencia de degradación en presencia de $\cdot\text{OH}$.

Tabla 6. Constantes de velocidad (L /mol s) para algunos compuestos orgánicos al emplear ozono o radicales hidroxilo (24)

<i>Compuesto</i>	$\cdot\text{OH}$	O_3
Alquenos clorados	$10^9 - 10^{11}$	$10^{-1} - 10^3$
Fenoles	$10^9 - 10^{10}$	10^3
Aromáticos	$10^8 - 10^{10}$	$1 - 10^2$
Cetonas	$10^9 - 10^{10}$	1
Alcoholes	$10^8 - 10^9$	$10^{-2} - 1$
Alcanos	$10^6 - 10^9$	10^{-2}

Algunas de las ventajas y desventajas que presentan los POAs se resumen en la Tabla 7.

Tabla 7. Principales ventajas y desventajas del uso de POAs (25)

Aspectos positivos	Aspectos negativos
No se transfieren de fase los contaminantes (como ocurre en las técnicas de membranas, carbón activado, entre otras), pero si se transforman químicamente los compuestos.	Pueden formar subproductos indeseables en algunos casos.
No hay generación de lodo, en procesos con H_2O_2 , O_3 y O_2 .	En algunos procesos se necesitan tiempos largos de reacción (2 a 3hr).
Pueden lograr la mineralización completa de algunos contaminantes.	Los costos de inversión y operación pueden ser elevados.
En ciertos casos, consume menos energía que otros métodos (por ejemplo, en comparación con la incineración).	

Finalmente, una de las clasificaciones que se pueden tener de los POAs se presenta en la Tabla 8

Tabla 8. Clasificación general de los POAs

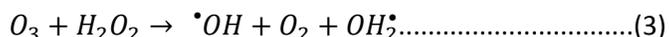
Procesos no fotoquímicos	Procesos fotoquímicos
<ul style="list-style-type: none"> ▪ Ozonación a pH's elevados ▪ $\text{H}_2\text{O}_2/\text{O}_3$ ▪ $\text{O}_3/\text{Catalizador}$ ▪ Fenton ($\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$) ▪ Ultrasonido ▪ Procesos electroquímicos 	<ul style="list-style-type: none"> ▪ O_3/UV ▪ $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ ▪ $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ ▪ Foto-Fenton ▪ Fotocatálisis (homogénea y heterogénea)

En el siguiente apartado se describirán a detalle cada uno de los procesos mostrados en la tabla anterior



▪ **Proceso O₃/H₂O₂**

La combinación de dos o más oxidantes, es aprovechar la sinergia que podrían darse entre ellos, promoviendo la destrucción de la materia orgánica. El H₂O₂ puede iniciar la descomposición de O₃ por transferencia de electrones y la reacción generar [•]OH consumiendo H₂O₂ y O₃ (ver reacción 3). El proceso pretende combinar la oxidación directa y selectiva del ozono, con la reacción rápida y poco selectiva de los radicales OH para degradar los compuestos orgánicos (28).



El proceso puede eliminar contaminantes orgánicos en concentraciones de partes por billón, sin embargo las condiciones experimentales deben mantenerse a un pH entre 7 y 8, la relación molar óptima O₃/H₂O₂ de 2:1.

Este sistema ha resultado efectivo para descomponer compuestos organoclorados como tricloroetileno, tetracloroetileno, etc (29). Además es exitosamente empleado en la degradación de plaguicidas presentes en aguas.

▪ **Proceso O₃/catalizador**

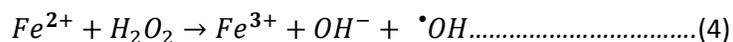
Con la finalidad de aumentar la eficiencia del proceso de ozonación surgen los procesos de ozonación catalítica heterogénea y homogénea. Para este tipo de procesos se favorece la transformación del ozono en radicales libres, en combinación con la adsorción y oxidación de los contaminantes en la superficie del catalizador (30).

En el caso de la ozonación catalítica homogénea se ha estudiado la presencia de algunas sales que se disocian en solución acuosa (Fe²⁺, Fe³⁺, Mn²⁺), mientras que en la ozonación catalítica heterogénea se emplean óxidos metálicos en forma de polvo, por ejemplo: Fe₂O₃, Al₂O₃, MnO₂, Ru/CeO₂, TiO₂, etc (31). Con mayor frecuencia son reportadas las investigaciones que utilizan catalizadores heterogéneos ya que la recuperación y reutilización del catalizador es favorecida en éste tipo de proceso (32). Sin embargo, aún no existen criterios de selección del catalizador, por lo que se han propuesto una gran gama de catalizadores en el proceso de ozonación catalítica.



▪ **Sistema Fenton (H₂O₂/Fe²⁺)**

Los ensayos de Fenton realizados a fines del siglo XIX demostraron que las soluciones de peróxido de hidrógeno y sales ferrosas eran capaces de oxidar los ácidos tartárico y málico (33), además de otros compuestos orgánicos. Más tarde, Hader y Weiss sugirieron que se formaban [•]OH, por medio de la reacción 4.



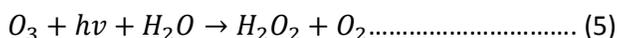
El proceso Fenton es muy efectivo para la generación de radicales OH, debido a que logra degradar compuestos alifáticos, aromáticos clorados, PCBs, nitroaromáticos, colorantes azo, clorobenceno, PCP, fenoles, fenoles clorados y formaldehído (34). Sin embargo, los compuestos recalcitrantes como la acetona, el ácido acético, el ácido oxálico, las parafinas y los compuestos organoclorados, son difíciles de eliminar por este método (35). Una de las desventajas, es que se requiere de la adición estequiométrica y continúa de Fe²⁺ y H₂O₂.

I. 3.3 POAs foto químicos

Este tipo de procesos involucran radiación UV y la velocidad de reacción puede ser aumentada por la adición de peróxido de hidrógeno y/o ozono, sales metálicas o semiconductores.

▪ **Proceso O₃/UV**

El sistema UV/ oxidante involucra una excitación directa de un sustrato debido a la radiación con una posterior reacción de oxidación. En particular, la combinación O₃/UV es de especial interés por los diferentes procesos de degradación que coexisten: fotólisis directa, ozonación directa y oxidación por radicales hidroxilo que generan reacciones rápidas y no selectivas. Las reacciones 5 y 6 muestran la producción del radical hidroxilo aplicando O₃/UV.



Este método podría considerarse en principio una forma costosa de generar H₂O₂ y luego [•]OH, en realidad, se trata de la combinación de UV/H₂O₂ y O₃/H₂O₂.



La eficiencia del método O₃/UV es superior a la de O₃ o fotólisis, por lo que se ha aplicado a la potabilización de agua, en el tratamiento de agua residual altamente contaminada, en desinfección, en decoloración de agua de la industria del papel y en la degradación de hidrocarburos alifáticos clorados (saturados e insaturados) (33). Además, es el mejor método para el tratamiento de PCBs. Si la irradiación se produce a longitudes de onda menores que 310 nm, el método puede aprovechar la fotólisis de O₃, que produce una cantidad adicional de HO[•] y otros oxidantes, aumentando la eficiencia.

▪ **Proceso H₂O₂/UV**

El proceso combinado H₂O₂/UV tiene la capacidad de acelerar la generación de radicales OH que son capaces de transformar diversos compuestos orgánicos tóxicos/recalcitrantes en productos más biodegradables y menos peligrosos, proporcionando, de esta forma, mejoras para el tratamiento de los efluentes industriales.

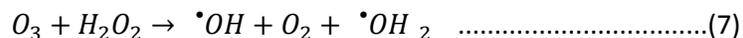
El mecanismo ocurre por la acción de la radiación emitida por las lámparas UV (con longitudes de onda, menores de 400 nm), la cual es capaz de fotolizar las moléculas de H₂O₂. La fotólisis del H₂O₂ es el rompimiento de la molécula por la interacción de los fotones produciendo dos radicales OH, tal como se observa en la reacción 7 (25).



El uso de UV/peróxido ofrece grandes ventajas: el oxidante es comercialmente muy accesible, es térmicamente estable y puede almacenarse. Como posee solubilidad infinita en agua, no existen problemas de transferencia de masa asociados a gases, como en el caso del ozono.

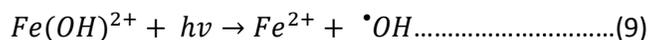
▪ **Proceso H₂O₂/O₃/UV**

La adición de luz al proceso H₂O₂/O₃ produce un aumento neto de la eficiencia, porque incrementa la formación de [•]OH dada por la ecuación 7. De manera simultánea se lleva a cabo la reacción 8 que implica la formación del radical. Los tres procesos UV/H₂O₂, UV/O₃ y UV/H₂O₂/O₃ han mostrado ser muy efectivos para la degradación de compuestos en aguas subterráneas y remediación de suelos (36).

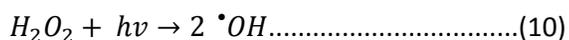


▪ **Proceso fotofenton**

La reacción 9 muestra la generación de radicales OH' a través del sistema fotofenton. Algunas características de este sistema son:



- Permite el uso de longitudes de onda desde 300 nm hasta el visible.
- Las concentraciones de Fe²⁺ a emplearse pueden ser órdenes de magnitud menores que en la reacción de Fenton convencional.
- Si se usan radiaciones menores que 360 nm, se puede aprovechar la producción de ·OH por fotólisis del H₂O₂, tal como se ve en la reacción 10 (25).



▪ **Fotocatálisis heterogénea**

La fotocatalisis heterogénea es un proceso que se basa en la absorción directa o indirecta de energía radiante (visible o UV) por un sólido (semiconductor). En la región interfacial entre el sólido excitado y la solución tienen lugar las reacciones de destrucción o de remoción de los contaminantes, sin que el catalizador sufra cambios químicos. La excitación del semiconductor puede tener lugar de dos formas:

1. Por excitación directa del semiconductor, de manera que absorbe los fotones usados en el proceso.
2. Por la excitación inicial de una molécula adsorbida en la superficie del catalizador, que es capaz de transferir cargas (electrones) al semiconductor (37).

En general, los POAs son técnicas que complementan a los procesos tradicionales (por ejemplo los procesos biológicos), debido a que generan especies con alta reactividad (·OH). Por lo que, es



posible eliminar compuestos tanto orgánicos como inorgánicos, reducir la demanda química de oxígeno, la cantidad de carbón orgánico total (COT) y la toxicidad de aguas residuales. El uso de técnicas como $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$, oxidación foto-catalítica, procesos electroquímicos, han sido usados en la remediación de aguas, pero presentan algunas desventajas como: la vida corta de las lámparas UV, la eliminación del H_2O_2 residual, la sedimentación del catalizador, entre otras. Por estas razones la ozonación se considera una opción efectiva para el tratamiento de aguas contaminadas, sin embargo éste proceso puede llegar a generar subproductos recalcitrantes y en ocasiones tóxicos (ácidos de cadena corta, cetona- aldehídos, compuestos bromados). Por lo que recientemente se ha propuesto la combinación de ozono con catalizadores en polvo (O_3/cat), para aumentar el grado de mineralización y disminuir la formación de subproductos tóxicos.

En el presente trabajo se estudió el proceso de ozonación catalítica heterogénea, con óxido de níquel (NiO) y óxido de silicio (SiO_2) para la eliminación de tres ácidos (AB, AF y 2,4-D). Estos catalizadores se seleccionaron considerando que el NiO es un importante óxido metálico de transición usado ampliamente como catalizador, por sus extraordinarias propiedades eléctricas, térmicas, catalíticas y redox (38), mientras que el SiO_2 es un compuesto estable en diferentes reacciones (39).

I.4. Antecedentes

La eliminación de los tres ácidos carboxílicos (AB, AF y 2,4-D) seleccionados en el presente trabajo, han sido objeto de estudio por diversos investigadores, que emplean varios procesos de tratamiento, con la finalidad de reducir su concentración en aguas superficiales y/o subterráneas, y disminuir los riesgos a la salud. Algunos de los métodos reportados son los POAs y la biodegradación.

I.4.1. Métodos de eliminación del ácido benzoico (AB)

La eliminación del AB por fotocatalisis heterogénea empleando TiO_2 Wackherr's como catalizador, en presencia y ausencia de flúor, se reportó por D. Vione y col (2005) (5). Obteniendo que la degradación del AB fue de 70%, en el sistema donde el catalizador tenía flúor y un pH de 3.7. Este resultado se debió a que, la presencia de flúor favorecen la formación de radicales OH, ya que induce un intercambio de iones con los grupos hidroxilo en la superficie del fotocatalizador, en un intervalo de pH entre 2-5, por lo que la reacción se llevó a cabo principalmente en la solución.



Al igual que la investigación anterior T. Velegrakia y col (2008) (6), emplean la fotocatalisis para la eliminación del ácido benzoico en agua en presencia de TiO_2 (P25 Degussa). La radiación UV se suministró mediante una lámpara de mercurio, a una longitud de onda de 365 nm. Los experimentos se llevaron a cabo a concentraciones iniciales de ácido benzoico entre 25 y 150 mg/L, la dosis del catalizador entre 0.2 – 1 g/L y valores de pH de la solución inicial entre 2 y 11. Los resultados mostraron que a una concentración del catalizador de 0.6 g/L, y a un pH cerca del neutro se encontraron las condiciones óptimas de operación, alcanzado 90% de eliminación del AB (150 mg/L) después de 120 min.

De manera semejante que los dos trabajos previos V.G. Gandhi y col (2011) (1) emplean la fotodegradación con aire, usando nano cristales de TiO_2 como catalizador, para eliminar diferentes ácidos carboxílicos, entre los que se encontraron los ácidos benzoico y ftálico. El catalizador se sintetizó mediante la técnica sol-gel donde probaron diferentes temperaturas de calcinación: 673, 723, 823 y 923 K. Los mejores resultados en la evaluación se presentaron con el TiO_2 calcinado a 673 K (área BET de $37\text{m}^2/\text{g}$). Los contaminantes se encontraron a concentraciones de 100 mg/L con una dosis del catalizador de 2.5 g/L. Después de 3 hr de proceso eliminaron más del 90% del AF y sólo el 28% del AB. Además los porcentajes de adsorción de estos ácidos sobre el TiO_2 , resultaron de 4.5% para el AF y 0.5 % para el AB. Finalmente, propusieron una probable ruta de eliminación del AB, como se muestra en la Figura 1. 6.

El AB al ser menos adsorbido sobre el óxido de titanio, la reacción se llevó a cabo principalmente en la solución con radicales OH, produciendo la descarboxilación y la formación del ácido salicílico [A] como producto intermediario de la reacción. El ácido salicílico puede reaccionar con los radicales OH para formar los ácidos 2,3-dihidroxi y 2,5-dihidroxi benzoicos (1B y 2B) que finalmente se oxidan a dióxido de carbono y agua.

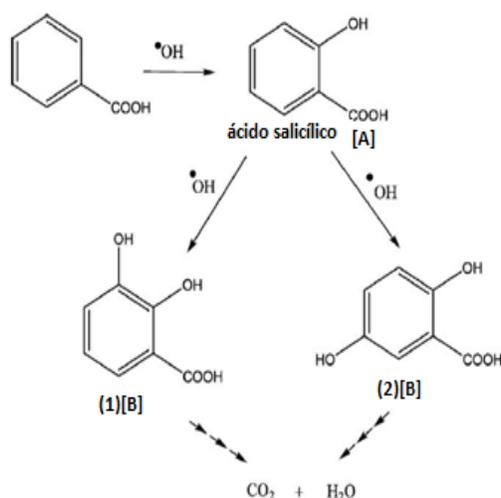


Figura 1. 6. Propuesta del mecanismo de fotodegradación del AB por V.G. Gandhi y col, 2011 (1)

De igual manera, una propuesta de la ruta de fotodegradación del ácido ftálico se muestra en la Figura 1. 7. En la fotodegradación del AF, el ácido salicílico se identificó como un importante intermediario, su formación indica que el AF se sometió primero a una descarboxilación de Kolbe. De igual manera que en el caso del AB se forman los ácidos 2,3-dihidroxi y 2,5-dihidroxi benzoicos (1B y 2B), que finalmente se oxidan para obtener la mineralización.

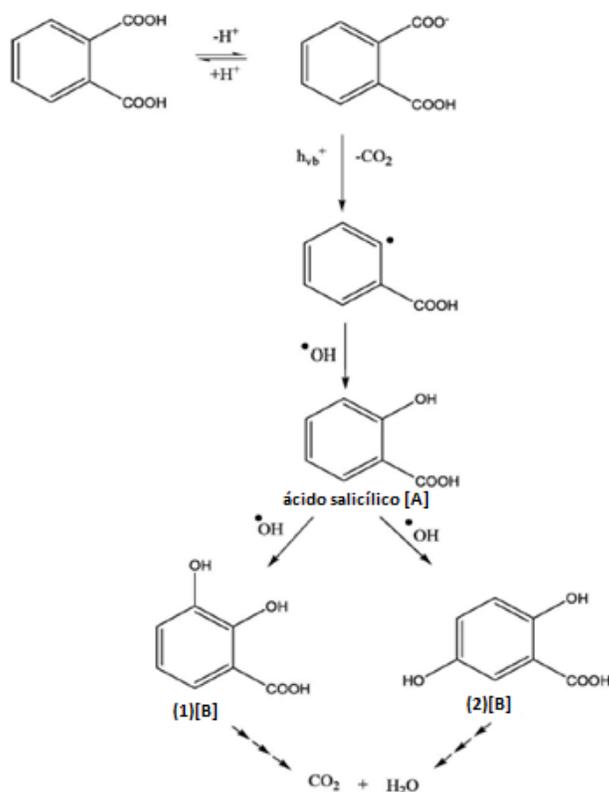


Figura 1. 7. Propuesta del mecanismo de fotodegradación del AF por V.G. Gandhi y col, 2011 (1)

También Y. Deng y col (2006) (7) estudió la fotodegradación del AB, pero en presencia de Fe^{3+} , a longitudes de radiación en 254, 300, 350, 419 nm y luz solar. Las concentraciones de AB fueron de 100 μM con dosis de catalizador de 20 μM a un pH de 3. Los mejores resultados se obtuvieron con el sistema a 254 nm con y sin catalizador, ya que eliminaron por completo el ácido benzoico después de 90 min del proceso. Mientras que el sistema con luz solar en presencia del catalizador degradó el 60% del AB después de 120 min, siendo el proceso con radiación a 419 nm el que consiguió la menor degradación con sólo el 20% de descomposición después de 120 min. De acuerdo al análisis HPLC y GC-MS realizaron una propuesta de la ruta de reacción que se muestra en la Figura 1. 8, donde determinan que la degradación del AB se lleva a cabo por un proceso redox entre el $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$. Una gama amplia de compuestos se forman en este proceso, sin embargo el esquema mostrado no presenta el rompimiento del anillo aromático, a diferencia del trabajo presentado por (1).

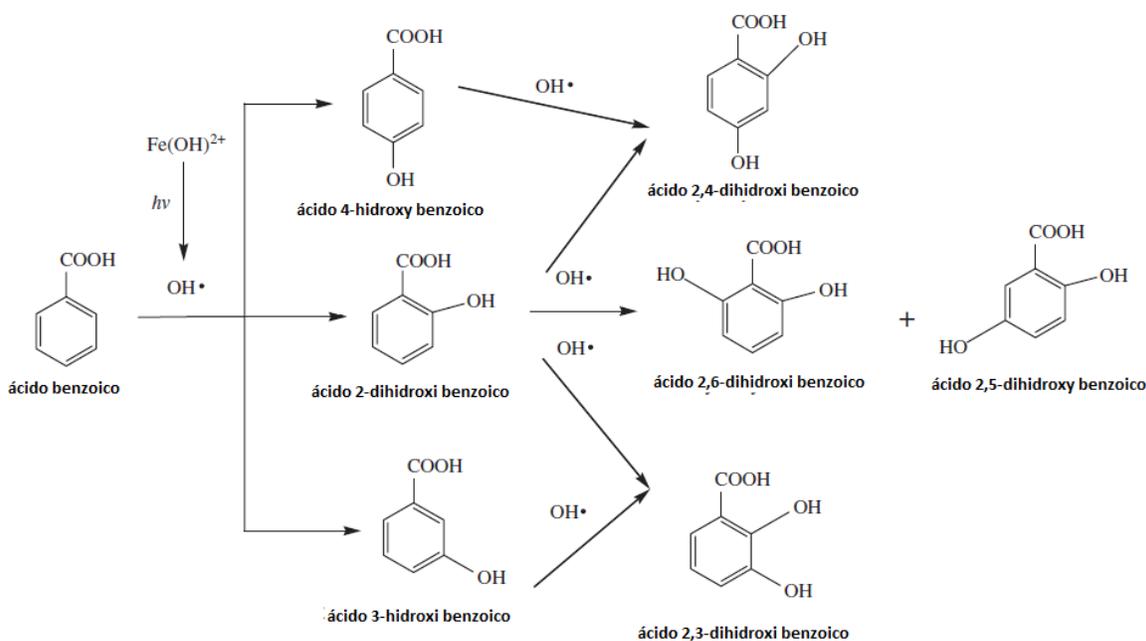


Figura 1. 8. Ruta de la foto-descomposición del ácido benzoico propuesta por Y. Deng y col, 2006 (7)

A diferencia de los trabajos discutidos anteriormente, T. Velegrakia y col (2010) (40) estudió la oxidación electroquímica de ácido benzoico sobre electrodos de diamante dopados con boro. Principalmente analizaron el efecto de la variación de los siguientes parámetros: corriente aplicada, tiempo de electrólisis, concentración inicial de AB, el tipo de electrolito de soporte y pH de la solución inicial. Los mejores resultados se lograron a un 64% de remoción del AB (150 mg/L) en 120 min con un electrolito de Na_2SO_4 a un pH de 3.8 y a una intensidad de corriente de 18 A.



Un método no convencional para la eliminación de diferentes contaminantes en agua, es el uso de agua subcrítica. Esta técnica permite la oxidación de un contaminante en una mezcla en agua con oxígeno o aire, a altas presiones y temperaturas. El autor E. Lindquist y col (2011) (41), lo utilizó para la eliminación del AB y algunos de sus derivados. La temperatura de estudio fue entre 50 y 350 °C y los tiempos de calentamiento se encontraron desde 10 hasta 630 min. El ácido benzoico se degradó un 4% a 350 °C durante de 10 min de calentamiento, y después de 700 min lograron eliminar alrededor del 45%. De acuerdo a los análisis HPLC y GC-MS identificaron determinaron la formación de 15% benceno durante el proceso.

De manera general, observamos que la eliminación del ácido benzoico no ha sido reportada con el proceso de ozonación catalítica. Además de que la mayoría de éstos trabajos sólo se enfocan en la eficiencia de descomposición del ácido inicial, sólo pocos profundizan en las probables rutas y reacciones que se llevan a cabo en la eliminación del ácido.

En el caso particular de los procesos foto catalíticos caracterizaron el catalizador sólo antes del proceso, sin embargo debería ser considerada la caracterización antes y después del proceso, para observar si existen cambios en la superficie del catalizador después de emplearlo y determinar que tanto afectarían los cambios en el caso de reutilizar dichos catalizadores.

I.4.2. Métodos de eliminación del ácido ftálico (AF)

Generalmente hay pocos trabajos reportados con ácido ftálico, a pesar de que es uno de los productos tóxicos que se encuentra principalmente en las aguas residuales de la industria plástica.

La biodegradación del AF se estudió por Y. Fana y col (2004) (42) donde por medio de cultivos de bacterias aeróbicas se enriquecían a partir de un lodo de aguas residuales, las condiciones óptimas de degradación se determinaron mediante una prueba ortogonal, considerando como factores el pH inicial, las relaciones C:N, C:F y la concentración de la sal del medio de cultivo. La velocidad de degradación más alta se consiguió bajo las siguientes condiciones: pH inicial de 6, relación C: N = 20:1, relación C: F = 100:1, y la concentración de NaCl fue de 10 g/L. Más de 99% de AF (4000 mg/L) se eliminó en 5 días bajo las condiciones óptimas.

A diferencia del caso previo V. G. Gandhi y col (2012) (43) estudiaron la fotodegradación del ácido ftálico usando TiO_2 (Degussa P25). Diferentes métodos de regeneración se probaron con el

catalizador: lavados con disolventes, peróxido de hidrogeno (H_2O_2) y tratamientos térmicos. Por otra parte el TiO_2 se caracterizó antes y después del tratamiento, con las técnicas XDS, FTIR, análisis elemental y potencial zeta, con la finalidad de observar los cambios superficiales del TiO_2 . La concentración inicial del AF fue de 200 mg/L. Los investigadores encontraron que el estado del TiO_2 podría ser completamente regenerado por tratamiento con solución de H_2O_2 , ya que después de 40 min del proceso eliminan por completo el AF. Éste resultado es el mismo que se obtiene con el catalizador nuevo. Los peores resultados los obtuvieron con el catalizador regenerado con lavado de solventes, logrando eliminar el AF al final de 2 hr. De acuerdo a los resultados reportados realizaron una propuesta del mecanismo de foto degradación del AF que se muestra en la Figura 1. 9. Se determinó que en la superficie del catalizador se adsorben que los ácidos carboxílicos (el AF y los intermediarios A, B y C), los cuales reaccionan con las especies oxidantes formadas ($\cdot\text{OH}$, $\text{Ti} - \text{OH}_2$), que rompen el anillo aromático y logran la mineralización.

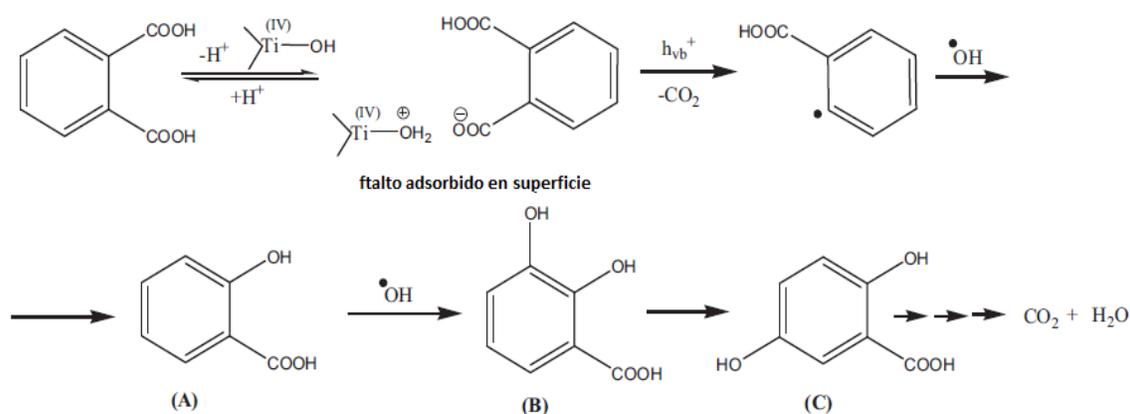


Figura 1. 9. Mecanismo propuesto por V.G. Gandhi y col, 2012 para la degradación fotocatalítica del ácido ftálico (43)

Estos trabajos muestran la importancia de profundizar en la optimización del proceso y en el estudio de los catalizadores antes y después del proceso catalítico. Al igual que en el caso del ácido benzoico no existen trabajos que traten este contaminante con ozonación catalítica y convencional.

I.4.3. Métodos de eliminación del 2,4-D

El herbicida ha sido ampliamente estudiado por diversos investigadores (44; 45; 46) debido a que cada vez es mayor su presencia en aguas subterráneas y en suelos agrícolas. Vale la pena mencionar que el 2,4-Des compuesto tóxico y difícil de eliminar por métodos convencionales.



En la Tabla 9 se resumen algunos estudios de diferentes autores, donde se incluyen varios métodos empleados para la degradación del 2,4-D. En la tabla no se incluyen investigaciones acerca de la eliminación del herbicida con ozonación convencional y catalítica, ya que se presentan posteriormente de una manera más detallada.

Tabla 9. Trabajos que reportan la eliminación del 2,4-D

Autor y año	Método	Resultados	Productos y subproductos ID
M. Alfano O y co, 2001 (36)	$\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$	Consideran tres concentraciones iniciales de 2,4-D las cuales son 30, 60 y 90 mg/L. A las 6 hr del proceso, logran eliminar el 70% de la concentración inicial. En cuanto al grado de mineralización obtienen un 55.8% en el mismo tiempo de reacción.	Intermediarios aromáticos 2,4-diclorofenol y cloro-hidroquinona (CHQ)
C.Y. Kwan y col, 2004 (47)	$\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ (FHU) hierro-oxalato/ $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ (FOHU)	La eliminación del 2,4-D (2.26mM) aumentó del 72% al 99,9% para los sistemas FHU y FOHU (1 a 3 mM) la concentración del H_2O_2	2,4-DCP, 2-cloro-4-ácido hidroxifenoxiacético, ácido 4-cloro-2-hidroxifenoxiacético, 5-hidroxi-2,4-diclorofenoxiacético, 3,5-diclorocatecol, 4,6-dichlororesorinol, cloro-hidroquinona (CHQ).
S. Kundua y col, 2005 (48)	UV	Consideraron variaciones de la intensidad de luz y del solventes en la disolución del 2,4-D (90 mg/L), y lograron una eliminación de por lo menos el 80% del herbicida.	No hubo identificación de productos y subproductos
C. Badellino y col, 2006 (49)	H_2O_2 $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$ $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$	Se eliminó el 90% de la concentración inicial de 2,4-D (100mg/L) en 2 hr en todos los sistemas. La remoción de TOC a un pH 3.5 al final de 6 hr fue: 57% (H_2O_2), 58% ($\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$), 67% ($\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$) y 69%($\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$)	2,4-diclorofenol, 2,4-diclororesorcinol y 4,6-diclororesorcinol, 2-clorohidroquinona.



Continuación Tabla 9

<p>Y. Huang y col, 2009 (50)</p>	<p>H_2O_2 $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ $\text{Mn}^{+2}/\text{H}_2\text{O}_2$, $\text{Mn}^{+2}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$</p>	<p>El sistema $\text{Mn}^{+2}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ eliminó el 95.6% del 2,4-D inicial (1.13×10^{-4} mol/L), después de 180 min, mientras que $\text{Mn}^{+2}/\text{H}_2\text{O}_2$ degradó el 60.2%. Los sistemas sin luz UV alcanzaron un 43% de degradación del herbicida en el mismo tiempo de proceso.</p>	<p>No realizaron identificación de productos y subproductos</p>
<p>M. Alvarez y col, 2007 (2)</p>	<p>Mn/ZrO_2 Fe/ZrO_2 ZrO_2 Co/ZrO_2 Cu/ZrO_2 $\text{UV-Mn}/\text{ZrO}_2$, $\text{UV-Fe}/\text{ZrO}_2$, UV-ZrO_2, $\text{UV-Co}/\text{ZrO}_2$ $\text{UV-Cu}/\text{ZrO}_2$</p>	<p>Se trataron concentraciones del 2,4-D de 300mg/L. Los sistemas sin luz degradaron en promedio el 42% del herbicida después de 2 hr. En el caso de los sistemas con luz $\text{Mn}/\text{ZrO}_2/\text{UV}$ elimino el 70% de 2,4-D en 1 hr. Los procesos ZrO_2/UV, $\text{Co}/\text{ZrO}_2/\text{UV}$ y $\text{Cu}/\text{ZrO}_2/\text{UV}$ degradaron entre el 45 - 50% 1hr. Mientras que $\text{Fe}/\text{ZrO}_2/\text{UV}$ después de un tiempo de 2 hr degrada el 80% del 2,4-D.</p>	<p>No realizaron identificación de productos y subproductos</p>
<p>Chu WenHai y col, 2009 (4)</p>	<p>UV $\text{UV}/\text{H}_2\text{O}_2$ $\text{UV}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{micro-aereación}$</p>	<p>Los procesos de UV, H_2O_2 y micro-aireación de manera individual, después de 90 min de proceso, removieron entre 8 - 32% del 2,4-D inicial. Los sistemas $\text{UV}/\text{H}_2\text{O}_2$, $\text{UV}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{micro-aereación}$ eliminaron un 85 - 95% de remoción.</p>	<p>No hubo identificación de productos y subproductos</p>
<p>J. Gao y col, 2009 (51)</p>	<p>Electroquímico (BDD) con electrodos de caromel/Pt</p>	<p>Se probaron los sistemas con y sin activación de radiación de microondas en la oxidación electroquímica. Se trataron concentraciones de 2,4-D de 100 mg/L, donde el sistema con microondas obtuvo 88.5% de mineralización después de 3 hr, mientras que el otro sistema sólo logró el 54.31%.</p>	<p>2,4-diclorofenol, hidroquinona, el ácido oxálico, y el fumárico</p>

A continuación se presentan algunos trabajos que eliminan en el herbicida utilizando ozono en algunos casos en combinación de un catalizador

J. L. Rodríguez y col, 2012 (52) propuso una forma de sintetizar nanopartículas de níquel soportado en TiO_2 por el método de fotodeposito que es considerado un método no convencional, para ser

usado en la ozonación catalítica del 2,4-D empleando los sistemas de O_3 , O_3/TiO_2 y $\text{O}_3\text{-Ni}/\text{TiO}_2$ con soluciones de 80 mg/L del herbicida. Todos los sistemas eliminaron la concentración inicial del 2,4-D después de 20 min, sin embargo con Ni/TiO_2 , presento una velocidad de reacción inicial ligeramente mayor en un 10% aproximadamente a los otros dos procesos, debido a la presencia de dos fases (NiO / Ni) sobre el catalizador. De acuerdo a los productos y subproductos identificados, realizaron una propuesta de una posible ruta de degradación del herbicida como se muestra en la Figura 1. 10. Se puede observar que el ácido reacciona con dos agentes oxidantes el ozono y los $\cdot\text{OH}$ y mediante la formación y descomposición de diferentes compuestos, se llega al producto final que es el ácido oxálico.

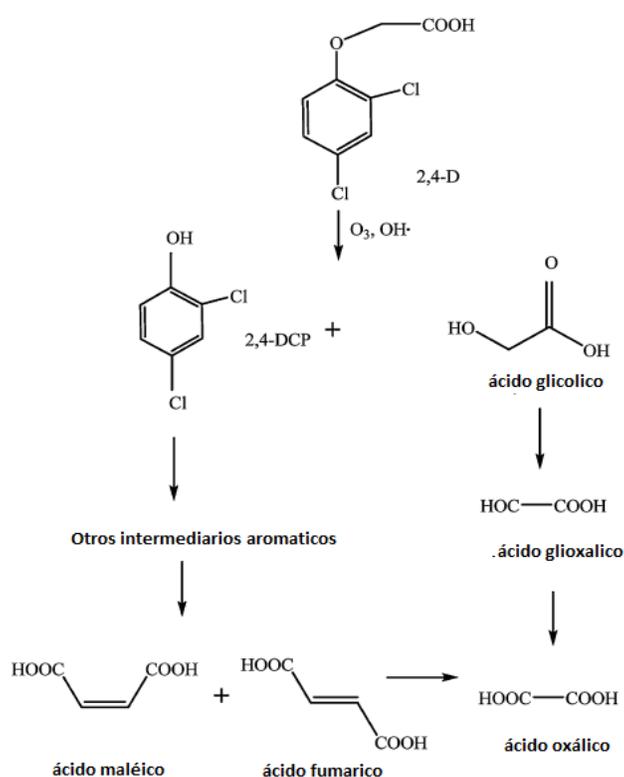


Figura 1. 10. Probable ruta de reacción del 2,4-D propuesta por J. L. Rodríguez, 2012 (52)

Retomando a los mismos autores J. L. Rodríguez y col (2013) (46) estudiaron de manera más detallada los cambios superficiales de los catalizadores TiO_2 y Ni/TiO_2 , por efecto de la ozonación catalítica en presencia del 2,4-D. Las técnicas XPS y punto de carga cero las utilizaron como base, para observar la interacción en la superficie entre el ozono -herbicida – catalizador. El ozono produjo oxidación de la superficie de Ni metálico sobre el TiO_2 . Sus resultados de XPS del Ni/TiO_2 sintetizado por fotodeposito demostraron la formación de nuevas especies después del proceso



de ozonación sobre todo en la región de Ti2p y O1s, que ayudan a entender el mecanismo de reacción. La presencia de los catalizadores Ni/TiO₂ mejoró el porcentaje de descomposición inicial de 2,4-D de aproximadamente 26% en comparación con la ozonación convencional. Identificaron el 2,4-DCF, los ácidos maléico, fumárico y oxálico como productos de la ozonación catalítica y convencional del herbicida.

Otro trabajo reportado que emplea el ozono es el de R. Raj Giri y col (53) que realizó la comparación en los sistemas: O₃, UV/TiO₂ y O₃/UV/TiO₂. En los sistemas O₃/UV y O₃/UV/TiO₂ se consideró como variable la temperatura obteniéndose los mejores a resultados a 20°C El tiempo de vida media del 2,4-D fue de 60 min usando una concentración de 0.045mM. Otra variable fue la concentración de ozono la cual se relacionó directamente con el grado de descomposición del herbicida mostrando mejores resultados con el sistema el O₃/UV/TiO₂ 3.0m g/Lmin debido a que logra el 100% la degradación del 2,4-D en 40 min. Por la técnica HPLC se identificaron el alcohol bencílico y el fenol para los tres sistemas, y sólo el 2,4-diclorofenol se identificó para el sistema O₃/UV/TiO₂.

Retomando a los sistemas O₃, UV/TiO₂ y O₃/UV/TiO₂, R. R. Giri y col (2008) (54), eliminan al 2,4-D (0.045mM) empleando una nueva fibra de TiO₂. Sus resultados mostraron que los tiempos de vida media del 2,4-D son de: 60 min O₃, 110 min UV/TiO₂ y 28 min O₃/UV/TiO₂, 60, 110 y 28 min. Aproximadamente, el 54% y 83% del herbicida se eliminaron con UV/TiO₂ y O₃ al final de 2 hr de reacción respectivamente. Mientras que el 100% del 2, 4-D se degradó en menos de 2 hr con el sistema O₃/UV/TiO₂. Las oxidaciones del herbicida en los tres procesos los describen como una reacción de pseudo-primer orden. Los compuestos aromáticos identificados fueron: 2,4-diclorofenol (2,4-DCP) y el alcohol bencílico (BA), a concentraciones relativamente bajas, los intermediarios alifáticos en el proceso corresponden: al ácido maléico, oxálico, fumárico, fórmico, glicólico y glioxílico.

De manera similar a los dos trabajos anteriores. E. Brillas y col (2003) (55) emplearon el ozono en presencia de Fe²⁺, compararon los sistemas O₃, O₃/Fe²⁺, O₃/UV y O₃/Fe²⁺/UV en la degradación del 2,4-D (230 mg/L). Los procesos O₃ y O₃/Fe²⁺ eliminaron un 50% y un 60% respectivamente del COT al después de las 2 hr. La mineralización total se logró para los sistemas O₃/UV y O₃/Fe²⁺/UV. Por GC-MS detectaron los subproductos aromáticos estables que son: 2,4-diclorofenol y sus derivados 4,6-diclororesorcinol y cloro-hidroquinona. En HPLC se determinaron los ácidos carboxílicos como:



oxálico, maléico, glioxílico, glicólico y fumárico. La ruta de reacción se observa en la Figura 1. 11, donde se propone que el 2,4-D reacciona con dos agentes oxidantes el ozono y los radicales OH, que provocan dos rutas paralelas de descomposición. Al final ambos caminos forman el ácido oxálico que es eliminado por la formación de complejos con el Fe^{2+} para generar dióxido de carbono y agua.

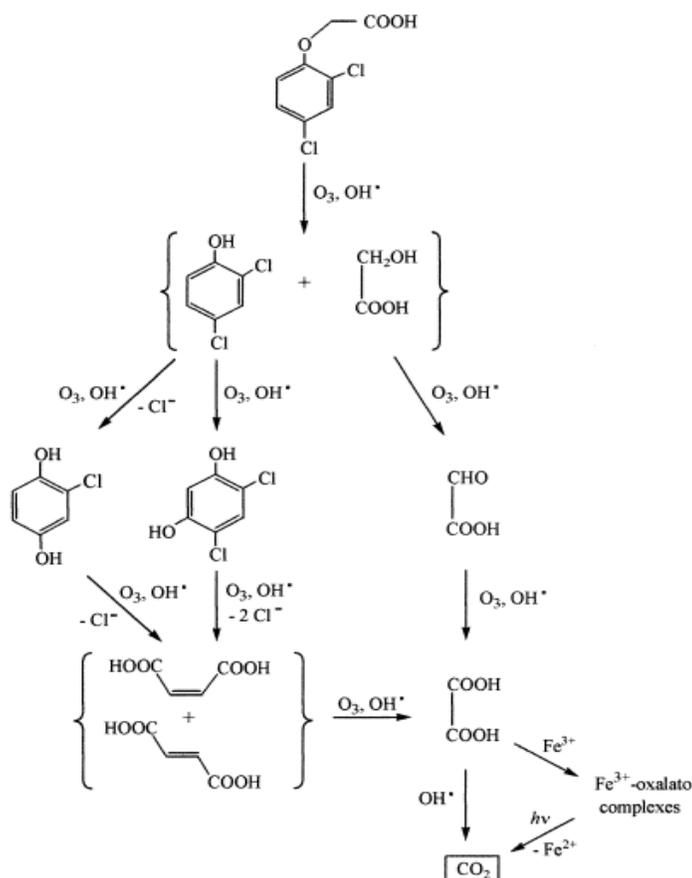


Figura 1. 11. Ruta de eliminación del 2,4-D reportada por E. Brillas, 2003 (55)

De acuerdo al análisis de los artículos descritos, se considera que es importante realizar el estudio de los catalizadores antes y después del proceso, para lograr entender la ozonación catalítica, ya que hay pocos trabajos (46) que reportan una ruta de reacción basándose en el análisis superficial de los catalizadores.

El presente trabajo se orientó en la eliminación de tres ácidos carboxílicos (benzoico, ftálico y 2,4-D) por medio de la ozonación catalítica heterogénea usando dos catalizadores comerciales óxido de níquel (NiO) y óxido de silicio (SiO_2). El análisis del catalizador al inicio y al final de la reacción se



realizó, por medio de las técnicas FTIR y Raman y XPS, solo con el catalizador que obtuvo la mayor actividad catalítica, con la finalidad de determinar los cambios en la superficie del catalizador y proponer de manera general la ruta de reacción en el proceso de ozonación catalítica que se lleva a cabo en la eliminación de los ácidos modelo.

Lo novedoso de este trabajo fue evidenciar que la estructura química del compuesto modelo, está relacionada con el proceso de ozonación catalítica, demostrando que al igual que el ozono presenta un grado de selectividad. Para lo cual, las técnicas de caracterización de FTIR, Raman y XPS, fueron fundamentales para el estudio y que pocos trabajos lo reportan, ya que en base a los resultados obtenidos, se propuso una ruta química que podría ser más real que sólo considerando a los compuestos identificados por las técnicas analíticas.



Capítulo 2

Parte Experimental



CAPÍTULO II. PARTE EXPERIMENTAL

II.1 Metodología experimental

La metodología experimental en este trabajo se dividió en dos etapas:

1. La eliminación de los tres ácidos en solución acuosa, por medio de los procesos de ozonación convencional y catalítica.
2. El estudio del catalizador antes y después de la ozonación.

En la primera etapa (ver Figura 2. 1) se realizó la ozonación convencional y catalítica, con fines de comparación para los tres ácidos de estudio en soluciones modelo.

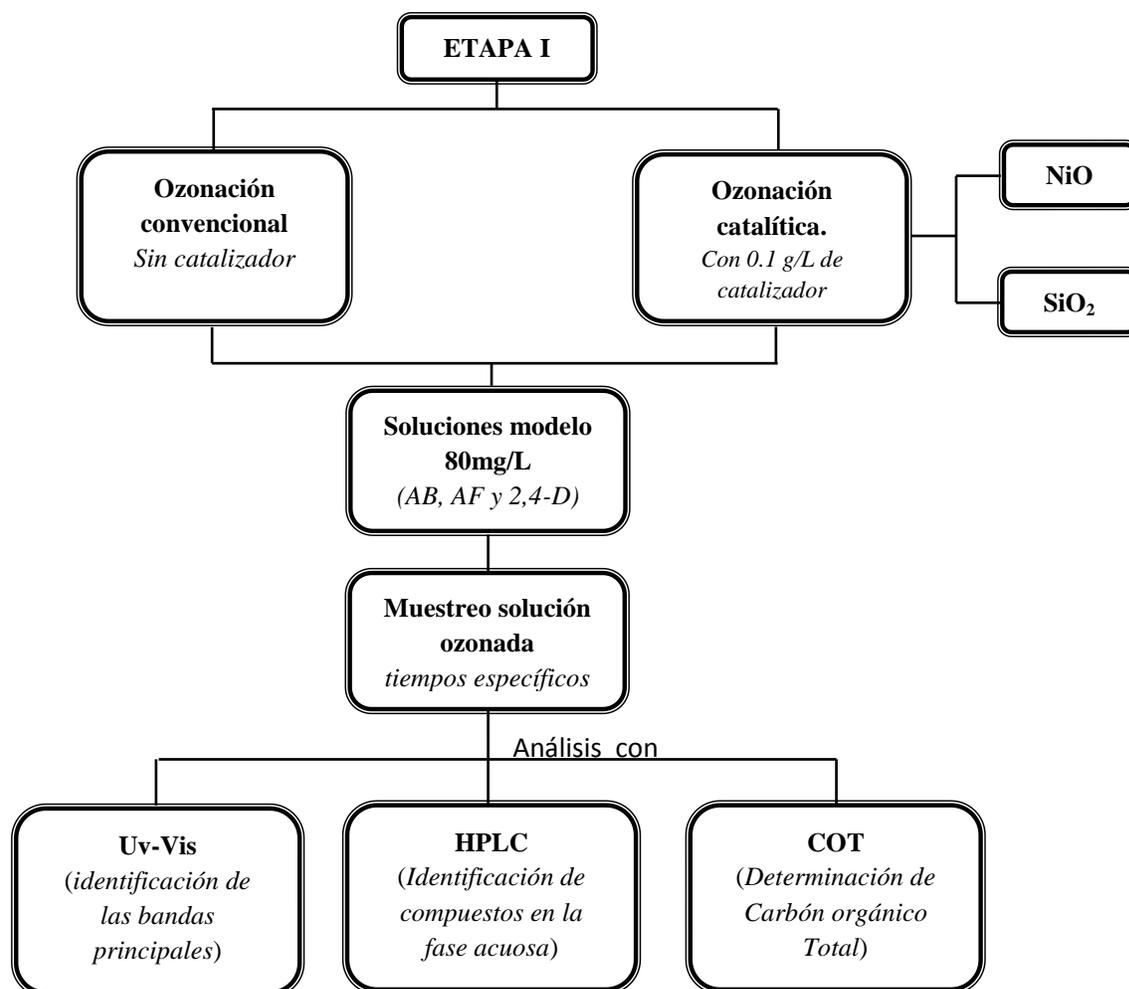


Figura 2. 1. Diagrama experimental Etapa I

Las condiciones experimentales se describen a continuación:

- $[\text{AB}] = [\text{AF}] = [\text{2,4-D}] = 80 \text{ mg/L}$.
- $\text{pH}_{\text{solución}} = 3.3 \pm 0.2$ (pH original de la solución).
- Flujo $\text{O}_3 = 0.5 \text{ L/min}$
- $[\text{O}_3] = 24 \pm 1 \text{ mg/L}$
- $[\text{SiO}_2] = 0.1 \text{ g/L}$.
- $[\text{NiO}] = 0.1\text{-}1.0 \text{ g/L}$

A tiempos específicos de la reacción se tomaron muestra del reactor con la finalidad de estudiar el seguimiento de la reacción por diversas técnicas como lo son: espectroscopia UV-VIS, HPLC y TOC.

En la segunda etapa del proceso se hizo un estudio del catalizador antes y después de la reacción, con la finalidad de conocer los cambios que ocurren en superficie y determinar la probable ruta química que se está llevando a cabo para la descomposición del compuesto inicial. En la Figura 2. 2 se presentan las técnicas empleadas y el objetivo de cada una de ellas. Estos análisis sólo se realizaron con el catalizador que mostró la mayor actividad catalítica. Es decir, el mayor grado descomposición del compuesto inicial, así como en la degradación de los productos y subproductos generados durante el proceso de ozonación.

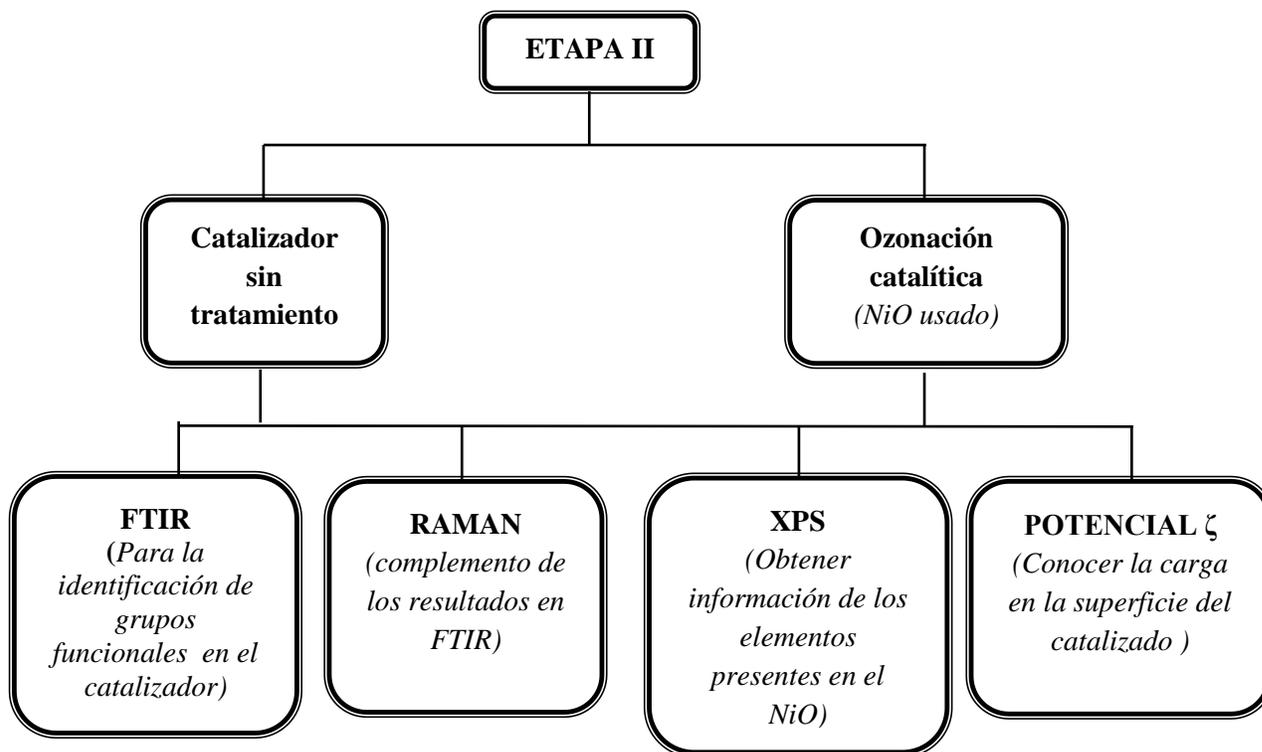


Figura 2. 2. Diagrama experimental Etapa II



II.2 Materias Primas

En la Tabla 10 se presentan las materias primas utilizadas en el desarrollo experimental.

Tabla 10. Materias primas

Compuesto	Peso molecular (g/gmol)	Pureza	No CAS	Proveedor
Acetonitrilo	41.05	Grado HPLC	270717 9017-0.3	Sigma Aldrich J.T Baker
Metanol	32.04	Grado HPLC	270474	Sigma Aldrich
KH_2PO_4	136.09	Reactivo analítico	7778-77-0	Sigma Aldrich
H_2O	18	Mili Q		
H_3PO_4	98.0	98%	7664-38-2	Sigma Aldrich
SiO_2	60.08	95%		Sigma Aldrich
NiO	74.7	99%	1313-99-1	Sigma Aldrich
2,4-D	221	98%	94-75-7	Alfa Aesar
Ácido Benzoico	112.12	99%	65-85-0	Sigma Aldrich
Ácido Ftálico	166.14	99.5%	88-99-3	Sigma Aldrich
Ácido Oxálico	90.0	99%	144-62-7	Sigma Aldrich
Ácido Fumárico	116.1	99%	110-17-8	Sigma Aldrich
Ácido Maléico	116.1	99%	203-742-5	Sigma Aldrich
2,4-DCP	163.0	99%	120-83-2	Sigma Aldrich

II.3. Condiciones experimentales para la eliminación de los ácidos orgánicos en solución acuosa

El esquema experimental para los procesos de ozonación se muestra en la Figura 2. 3. Consta de un reactor de vidrio con una capacidad de 0.5 L, contiene en la parte inferior un filtro de cerámica porosa para proporcionar una distribución uniforme del ozono en la fase líquida. La mezcla de ozono-oxígeno es introducida en la parte inferior del reactor, con un flujo de 0.5 L/min y una concentración de ozono inicial de 24 ± 1 mg/L. Los experimentos se realizaron a condiciones ambiente y de manera semi - continuo, con un volumen de solución de 0.4 L. A la salida del reactor el ozono en fase gas que no reacciona se determinó mediante un medidor de ozono en fase gas,

que por una tarjeta electrónica transfiere la información a la computadora, donde se genera una gráfica de concentración de ozono contra el tiempo, a la que denominamos ozonograma.

Todos los experimentos con ozono se realizaron por periodos de 1 h, extrayendo alícuotas a diferentes tiempos (cada 10 min) en la toma de muestra del reactor, para poder determinar el grado de descomposición de los diversos compuestos mediante las técnicas analíticas.

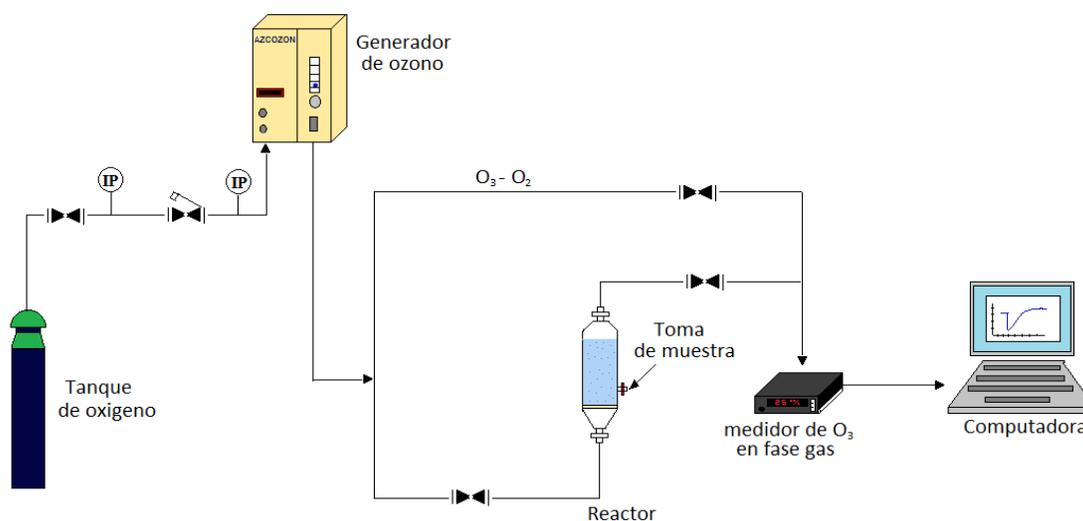


Figura 2. 3. Diagrama de flujo de ozonación

Cuando se realizaron experimentos con ozonación catalítica las condiciones experimentales fueron las mismas que en la ozonación convencional. La única diferencia fue la presencia de los catalizadores SiO_2 o NiO , donde dependiendo del estudio se consideraron concentraciones en un intervalo de 0.1-1.0 g/L.

II.4. Equipo de ozonación

II.4.1. Generador de ozono

El ozono se generó, con un equipo AZCOZON modelo HTU 500G (Azco Industries Limited), que tiene un flujo máximo de mezcla ozono-oxígeno de 0.5 L/min, produciendo 0.9 g/hr de ozono, aproximadamente (ver Figura 2. 4). Éste se alimenta con oxígeno seco de 99.5% de pureza (Infra). La concentración utilizada de ozono fue de 24 ± 1 mg/L

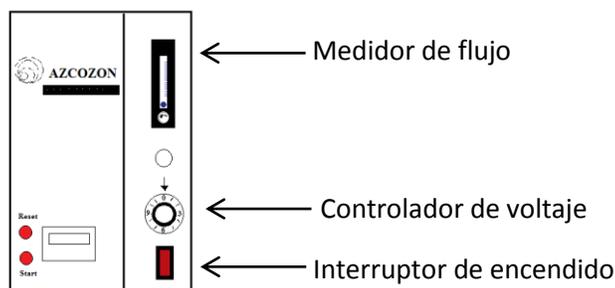


Figura 2. 4. Generador de ozono AZCOZON

II.4.2. Medición de ozono en fase gas

La concentración del ozono en fase gas a la salida del reactor se analizaron con el equipo Ozone Analyzer BMT 963 con detector UV, cuenta con un cartucho de carbón activado para destruir el ozono residual que sale del reactor, (ver Figura 2. 5).

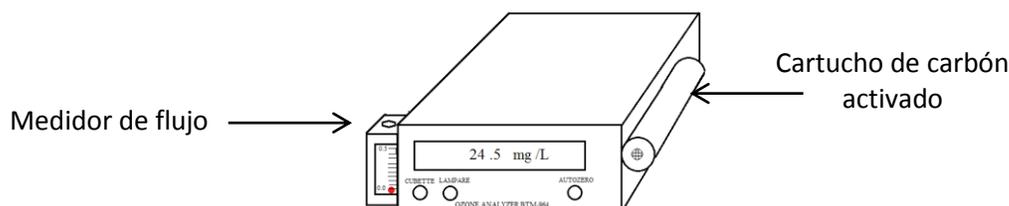


Figura 2. 5. Analizador de ozono BTM

II.5. Métodos analíticos

II.5.1. Espectrofotometría UV-Vis

El espectrofotómetro de UV-Vis "Lambda 2S" Perkin Elmer cuenta con una velocidad de barrido de 240 nm/min. Las muestras se estudiaron considerando un barrido de longitudes de 400-190nm. Esta técnica se utilizó para conocer las longitudes de onda a las que adsorben los tres diferentes ácidos de estudio.

II.5.2. Cromatografía de líquidos HPLC

Una de las técnicas utilizadas para la separación e identificación de los compuestos es la cromatografía de líquidos de alta resolución (HPLC). El equipo de HPLC usado fue un Perkin Elmer Flexar serie FX-15 equipado con un detector de arreglo de diodos (DAD), con auto- muestreado y bomba cuaternaria.

Las condiciones establecidas para lograr la separación óptima de los subproductos y productos obtenidos durante las ozonaciones se muestran en la



Tabla 11.

Tabla 11. Condiciones de análisis en HPLC

Identificación	Condiciones				
	Columna	Fase Móvil	Longitud de onda ,nm	Flujo	Compuestos Identificados
Ácidos Orgánicos	Prevail, Organic Acid, 150 x 4.6 mm, 5µm	KH ₂ PO ₄ 25mM pH 2.6	210	1mL/min	ácidos: oxálico, fórmico, fumarico y maléico
	C-18 5µ 250 x 4.6mm	CH ₃ CN:H ₂ O 70:30	230		Ácido benzoico
	Prevail, Organic Acid, 150 x 4.6 mm, 5µm	CH ₃ CN: KH ₂ PO ₄ 25mM pH 2.6. 40:60		2,4-D, ácido ftálico y 2,4-DCF	

La fase móvil se filtró y desgasificó en un baño de ultrasonido (ultrasonic cleaner AS5150B) durante 30 min, con el objeto de eliminar las posibles impurezas presentes en las fases preparadas y para eliminar el aire de las soluciones y así evitar formación de burbujas en la línea, que podrían afectar el funcionamiento de la columna.

Para la identificación parcial de los compuestos así como de los productos y subproductos de la degradación, se empleó el método de estándar externo (56). Las curvas de calibración obtenidas con la técnica HPLC para el compuesto inicial y los subproductos identificados, se presentan en el Anexo A.

II.5.3. Carbono Orgánico Total (COT)

Este tipo de análisis mide la cantidad de dióxido de carbono que se genera al oxidar la materia orgánica en condiciones especiales. Se realiza generalmente para conocer el nivel de contaminación del agua. Un análisis típico del COT mide tanto el carbono total (CT) como el carbono inorgánico total (CIT). Se obtiene de la resta el carbono inorgánico total y del carbono total el carbono orgánico total. Esta técnica surgió como una alternativa rápida sobre los análisis convencionales de demanda química de oxígeno (DQO) y la demanda bioquímica de oxígeno (DBO). El equipo usado fue un Torch Combustion TOC/TN Analyzer.



El catalizador es parte importante del desarrollo del presente trabajo de investigación, por lo que las técnicas empleadas para su caracterización se muestran en la siguiente sección.

II. 6. Técnicas usadas para el estudio del catalizador

II.6.1. Espectroscopia de infrarrojo FTIR y Raman

Con la finalidad de identificar en los espectros de infrarrojo algunas bandas atribuidas a los grupos funcionales o la aparición de nuevas señales conforme el tiempo de ozonación se incrementaba, se realizaron estudios al catalizador NiO. Sin embargo, en los espectros de infrarrojo por lo general, la banda atribuida a agua adsorbida causa una considerable interferencia en FTIR, razón por la cual se empleó también la espectroscopia de Raman como una técnica complementaria.

Por medio de la espectrometría Raman se obtiene información vibracional muy específica de los enlaces químicos de las moléculas.

El equipo usado para ambas espectroscopias fue un LabRam modelo HR800 (Horiba Jobin Yvon), acoplado a un módulo de FTIR IlluminatIR II (Horiba) operando en el rango medio del infrarrojo y se usó un objetivo de Reflexión Total Atenuada (ATR) con punta de cristal de diamante y magnificación de 36X, en una configuración de Reflexión. Las condiciones usadas para el análisis se resumen a continuación:

- Longitud de Onda: 632.81 nm
- Filtro: D06= Intensidad total /4
- Abertura = 150 micras
- Tiempo= 10 seg
- Acumulaciones= 8 repeticiones.
- Objetivo usado= 50x

II.6.2. Espectroscopia de fotoelectrones inducida por rayos X (XPS)

La espectroscopia de fotoelectrones inducida por rayos X es un método ampliamente utilizado para determinar la composición química de una superficie. El análisis se realiza mediante la irradiación de una muestra con rayos X blandos para ionizar átomos y liberar los fotoelectrones de nivel de núcleo.

El catalizador de NiO comercial se analizó por un espectrómetro de fotoelectrones modelo K-Alpha de ThermoFisher Scientific, que está equipado con una fuente monocromada de rayos X de Al K α (1487 eV). Los análisis se realizaron empleando un diámetro o tamaño de haz de 400 micras. La energía de paso, a la cual se tomaron los espectros de alta resolución fue de 50 eV. La presión de base en la cámara de análisis fue de 10⁻⁸ mbar y ésta asegurada por un sistema de bombas secas, que evitan la presencia de carbono asociado a vapores de aceite. Debido a los efectos de acumulación de carga fue necesario hacer uso del sistema de compensación o neutralización de carga.

En todos los espectros se realizó un análisis por deconvolución con la finalidad de identificar las especies químicas que contribuían a cada uno de los elementos estudiados, por lo que se consideró en el ajusté una curvas de tipo Gaussiana- Lorentziana, empleando el procedimiento de mínimos cuadrados con el software XPSPEAK 4.1. Las energías de enlace y el ancho del pico a la altura media (FWHM) se determinaron después de ajustar la línea base tipo Shirley. Después de la deconvolución se consideraron tanto el área del pico como los factores de Scofield para determinar la composición superficial de las muestras, tomando como base la ecuación 12.

$$\%n_i = \frac{\frac{I_{ij}}{\sigma_{ij}KE^{0.7}}}{\sum \frac{I_{ij}}{\sigma_{ij}KE^{0.7}}} \dots\dots\dots(12)$$

donde I_{ij} representa el área del pico j del elemento i (u.a.), σ_{ij} es el factor de Scofield y KE es la energía cinética del elemento (eV).

II.6.3. Potencial ζ

El potencial ζ de los catalizadores se determinó con el equipo Nano ZetaSizer (Figura 2. 6).

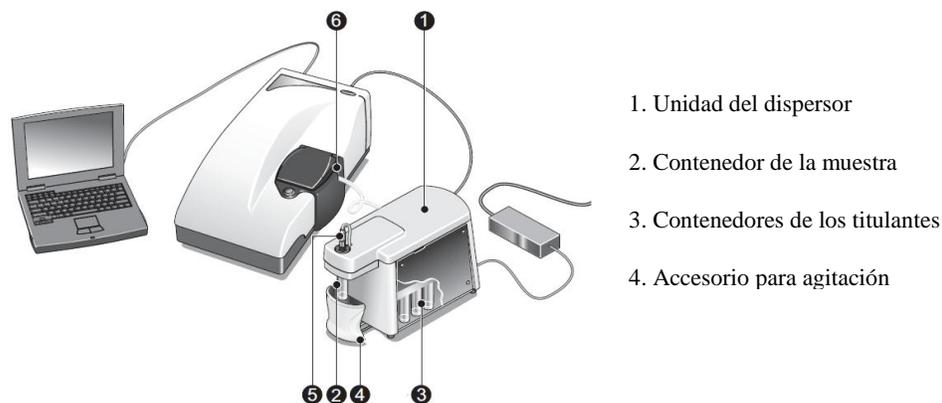


Figura 2. 6. Equipo utilizado para la obtención del ζ en los catalizadores



El método de análisis fue el de titulación (MPT 2), utilizando soluciones de NaOH y HCl a concentraciones de 0.01 y 0.1 M como electrólitos. Para las experimentaciones, los catalizadores se dispersaron en agua a una concentración de 0.18 % wt/v, las muestras se desgasificaron antes de realizar las mediciones.



Capítulo 3

Resultados y Discusión

CAPÍTULO III. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Las soluciones modelo de los ácidos benzoico, ftálico y 2,4-diclorofenoxiácetico se ozonaron en forma convencional y catalítica, se consideraron dos óxidos metálicos: el óxido de níquel (NiO) y el óxido de silicio (SiO_2), ambos en forma de polvo. El seguimiento de la descomposición de los compuestos iniciales para ambos procesos, y los subproductos originados se estudiaron por las técnicas de Uv-Vis, HPLC y COT.

III.1. Descomposición del ácido benzoico (AB) por ozonación convencional y catalítica en presencia de SiO_2 y NiO .

Los espectros de UV del ácido benzoico a diversos tiempos de ozonación se muestran en la Figura 3. 1. Como se puede observar en el espectro, se presentan dos bandas principales ubicadas en 230 y 275 nm. La banda de absorción débil en 275 nm, es común encontrarla cuando existe la presencia de anillo aromático.

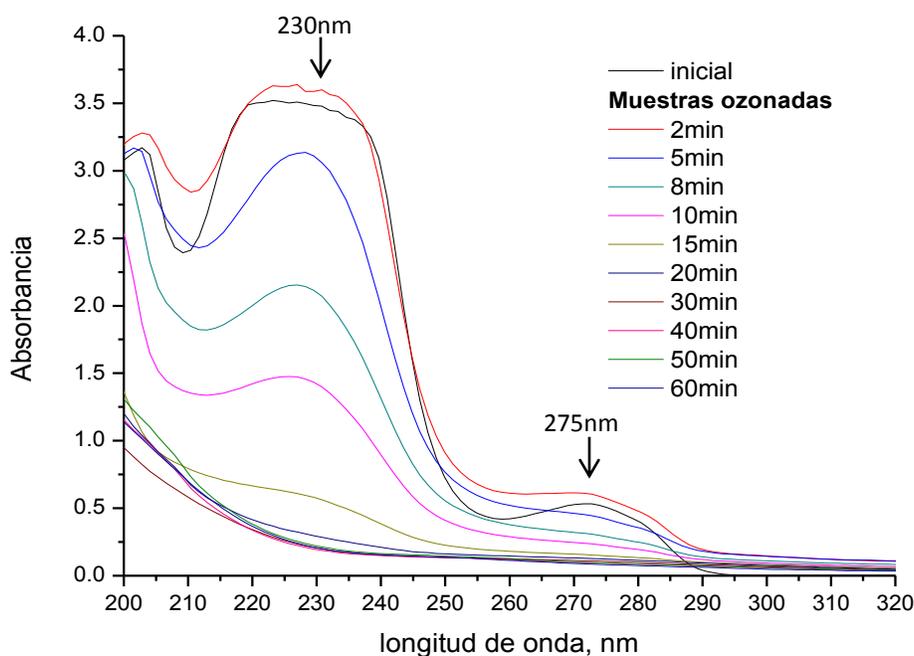


Figura 3. 1. Espectros UV-Vis del ácido benzoico conforme incrementa el tiempo de ozonación convencional $[\text{O}_3]= 24.5$ mg/L, $\text{pH}=3.2$



De manera general, los espectros de UV muestran una disminución en el valor de absorbancia en ambas bandas después de los 2 min de ozonación (ver Figura 3. 1). Lo anterior indica de una manera indirecta, que la descomposición del compuesto se lleva a cabo por ozonación convencional, logrando un 90% de eliminación del ácido durante 60 min de ozonación. Es importante mencionar que el incremento de la absorbancia que se presenta durante los dos primeros minutos de reacción, es consecuencia de la generación de subproductos que absorben en la misma longitud de onda que el compuesto inicial. A pesar de ello, el incremento en el tiempo de ozonación disminuyó las bandas en el espectro general.

Las dinámicas de descomposición del AB empleando la técnica de HPLC confirmaron los resultados obtenidos por espectroscopia UV-Vis para la ozonación convencional, ver Figura 3. 2a, donde el 98% del ácido se eliminó durante 20 min. Esta figura también presenta los resultados de ozonación catalítica en presencia de los catalizadores SiO_2 y NiO . El comportamiento del sistema O_3/SiO_2 no muestra una diferencia significativa en la dinámica de descomposición del AB inicial, comparada con la obtenida en el proceso de ozonación convencional. Por otra parte, el proceso O_3/NiO muestra una mayor velocidad de descomposición en los primeros 2 min eliminando el 43% del AB, sin embargo, después de 5 min el sistema se equipara nuevamente al proceso convencional. De manera general, se puede apreciar que las dinámicas de descomposición del ácido benzoico para los procesos convencional y catalítico en presencia de ambos catalizadores, no se presentan cambios significativos, lo que indica que el mecanismo directo es suficiente para eliminar el ácido benzoico.

Al no percibir diferencias significativas en la eliminación del AB con la ozonación convencional y catalítica, se realizó el seguimiento de un subproducto que se generó para los tres sistemas, con la finalidad de continuar el análisis de los subproductos con un solo catalizador. Para éste caso en particular se seleccionó al ácido oxálico, los perfiles de concentración en función del tiempo de ozonación, se muestran en la Figura 3. 2b. Para los sistemas O_3 y O_3/SiO_2 se presenta una tendencia de acumulación del ácido oxálico durante 60min a una concentración 45 y 42 mg/L, respectivamente. Mientras, que para O_3/NiO sólo se generó una cuarta parte de la concentración obtenida por O_3 y O_3/SiO_2 , a los 30 min de ozonación. Posteriormente, se eliminó el ácido oxálico alcanzando a los 60 min de reacción, una concentración de 8 mg/L. Por lo que se considera que el óxido de níquel tiene un mejor efecto catalítico en la eliminación del ácido benzoico. La eficiencia del NiO sobre el SiO_2 se puede explicar en función del punto de carga cero (pH_{pcz}) de cada uno de

los materiales. Para el caso de NiO se tiene un valor de $\text{pH}_{\text{pcz}} = 11.6$, mientras que para el SiO_2 es de 3.2, dichos resultados coinciden los datos reportados en la literatura (buscar en artículo). Bajo las condiciones experimentales utilizadas $\text{pH} = 3.2$, el SiO_2 se mantuvo neutro ($\text{pH} \sim \text{pH}_{\text{pcz}}$), mientras que el NiO se encontraba protonado ($\text{pH} > \text{pH}_{\text{pcz}}$), esto favoreció la interacción tanto con el compuesto principal como con el ozono. Zhao L. y col. (ref) propusieron un mecanismo de descomposición de ozono en solución acuosa en presencia de óxidos metálicos soportados, donde demuestran la relación entre la superficie del catalizador protonada y la interacción que se tiene con el ozono, favoreciendo la formación de varias especies oxidantes, destacando a los radicales OH .

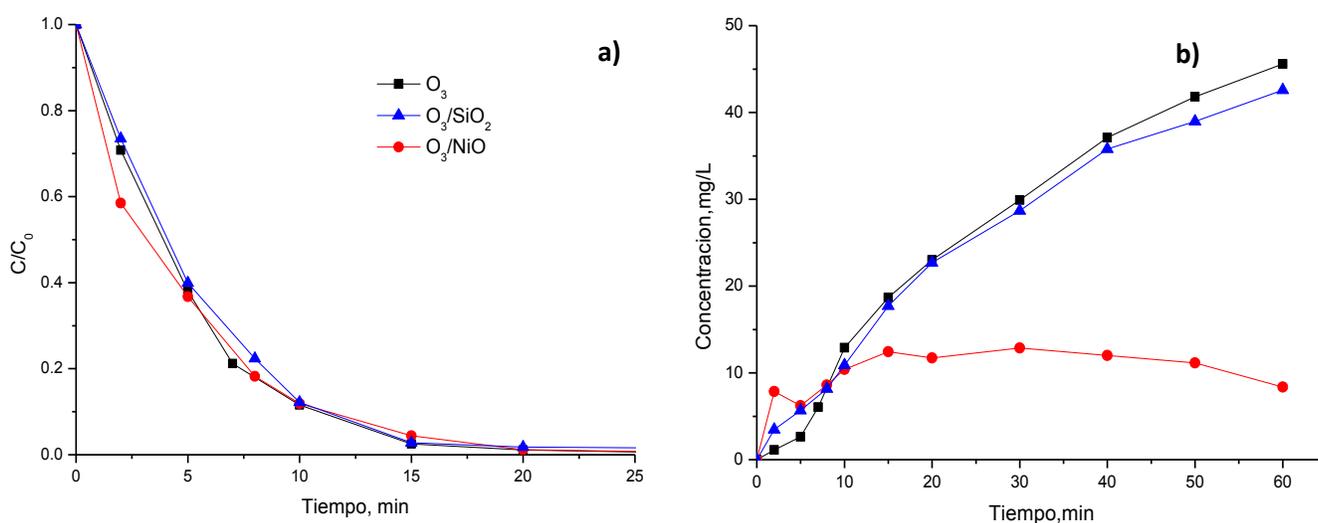


Figura 3. 2. Dinámicas de descomposición del AB (a), curvas de formación-descomposición ácido oxálico en ozonación convencional y catalítica con SiO_2 y NiO (b): $[\text{O}_3] = 24.5 \text{ mg/L}$ $[\text{SiO}_2] = [\text{NiO}] = 0.1 \text{ g/L}$, $\text{pH} = 3.3$

De acuerdo a los resultados previos, sólo se continuó el estudio con el catalizador comercial de NiO , para el análisis de mineralización y de los subproductos. Las mediciones de carbón orgánico total (COT) para los procesos O_3 y O_3/NiO se muestran en la Figura 3. 3. El proceso de ozono convencional logró mineralizar cerca del 40% en 40 min, ya que después de ese tiempo la curva presenta un comportamiento asintótico. Mientras, que en presencia del NiO , se aprecia que en los primeros 10 min su comportamiento es prácticamente igual que el de ozonación convencional. Sin embargo, después de este tiempo el sistema catalítico presenta una relación casi lineal, ya que conforme incrementa el tiempo de ozonación, se aumenta el grado de mineralización alcanzado el 95% después de 60 min.

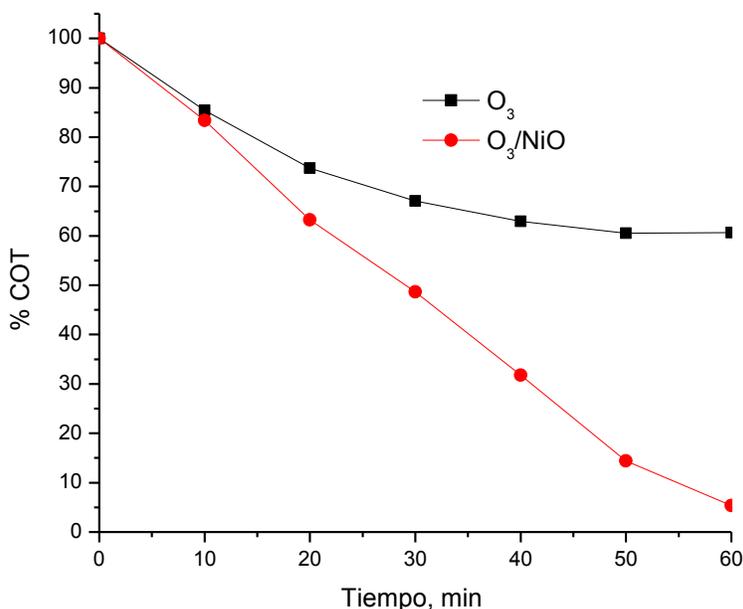


Figura 3. 3. Porcentaje de COT para el AB en ozonación convencional y catalítica con NiO : $[\text{O}_3]=24.5\text{mg/L}$, $[\text{NiO}]=0.1\text{g/L}$

El resultado anterior indica que el proceso de O_3/NiO , no sólo logra eliminar el compuesto inicial, también degrada a los primeros subproductos que se forman durante la ozonación, y los compuestos recalcitrantes que se producen conforme avanza la reacción (57).

Vale la pena mencionar, que la concentración del catalizador que se utilizó en el proceso de ozono con NiO fue de 0.1g/L . Bajo dicha condición se obtuvo un incremento de más del 50% de mineralización en comparación con la ozonación convencional. Por lo general, algunas publicaciones (59-61) reportan concentraciones mayores a 1g/L , para obtener valores de remoción equiparables al presente trabajo. Con la finalidad de establecer el efecto de emplear concentraciones de catalizador mayores a 0.1g/L se realizó un análisis sobre el grado de eliminación de AB y los resultados se presentan en la subsecuente sección.

III.1.1. Efecto de la concentración del NiO sobre la descomposición del AB y de los subproductos producidos durante la ozonación

Uno de los factores que afecta directamente el grado de eliminación de un compuesto orgánico es la concentración del catalizador, debido a que se incrementa la cantidad de grupos hidroxilo (sitios activos) que interaccionan con el ozono para lograr su descomposición y probable formación de radicales hidroxilo (28).



La Figura 3. 4 muestra el efecto de la dosis del NiO sobre el grado de descomposición del AB en el proceso de ozonación. Como se puede observar, las concentraciones adimensionales de la reacción presentan un descenso rápido durante 2 min de proceso para los sistemas catalíticos, conforme la dosis de catalizador se incrementa. Sin embargo, a los 5 min de ozonación todos los sistemas presentan la misma concentración adimensional. Este comportamiento se puede deber a que los agentes oxidantes ($^{\bullet}\text{OH}$ y O_3) eliminan a los primeros intermediarios se generan de la descomposición del ácido, es decir, se tienen reacciones paralelas. Los resultados muestran una eliminación del 65% del AB, posteriormente sólo requirió 20 min para lograr la eliminación total del compuesto. Cabe destacar que después de 5 min los perfiles adimensionales se comportan de manera contraria a la mostrada al inicio de la ozonación. Por el momento, no se tiene una explicación clara del fenómeno.

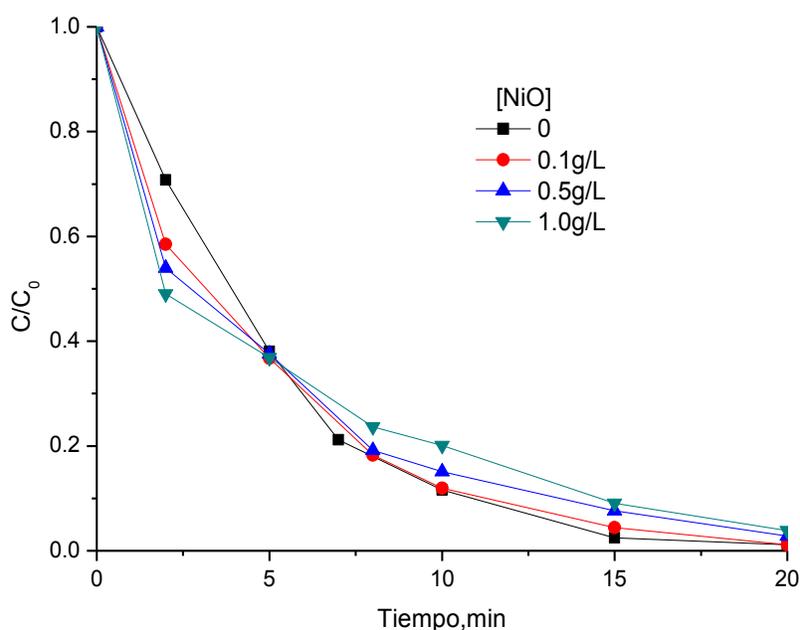


Figura 3. 4. Dinámicas de concentración adimensionales del AB en ozonación convencional y catalítica a diferentes concentraciones de NiO : $[\text{O}_3]=24.5\text{mg/L}$, $\text{pH}= 3.2$

El efecto de la concentración del catalizador también se estudió en los subproductos y productos generados durante la ozonación catalítica, ya que hay pocas publicaciones que reportan dicho estudio (58). De acuerdo a los trabajos reportados, los subproductos que han sido identificados durante la eliminación del AB son algunos intermediarios aromáticos como los ácidos mono y di hidroxibenzoicos y el ácido salicílico. También el ácido oxálico como único compuesto de cadena corta (59) (40). Pese a ello, bajo las condiciones analíticas utilizadas en el presente trabajo, no se

logró identificar productos intermedarios, solo fue posible obtener el seguimiento del ácido oxálico.

No obstante, en la Figura 3. 5 se observa una serie de subproductos no identificados, que tienen un comportamiento de acumulación – descomposición. En la mayoría de las dinámicas se presenta una máxima acumulación, aproximadamente a los 10 min del proceso y posteriormente una eliminación total a los 60 min. En estos casos la ozonación convencional genera una menor cantidad de estos subproductos, comparado con la cantidad producida en los sistemas catalíticos. Este comportamiento está relacionado con la gama de especies que se generan en el proceso de ozonación con NiO , que incrementan la eliminación de algunos intermedarios, produciéndose una mayor cantidad de otros. Sin embargo, como en el proceso de ozonación convencional sólo el agente oxidante es el ozono, se retarda la eliminación de algunos de los intermedarios. Lo que se reflejó en las diferencias de intensidades de los perfiles mostrados de la Figura 3.5, para la ozonación convencional y en presencia de NiO .

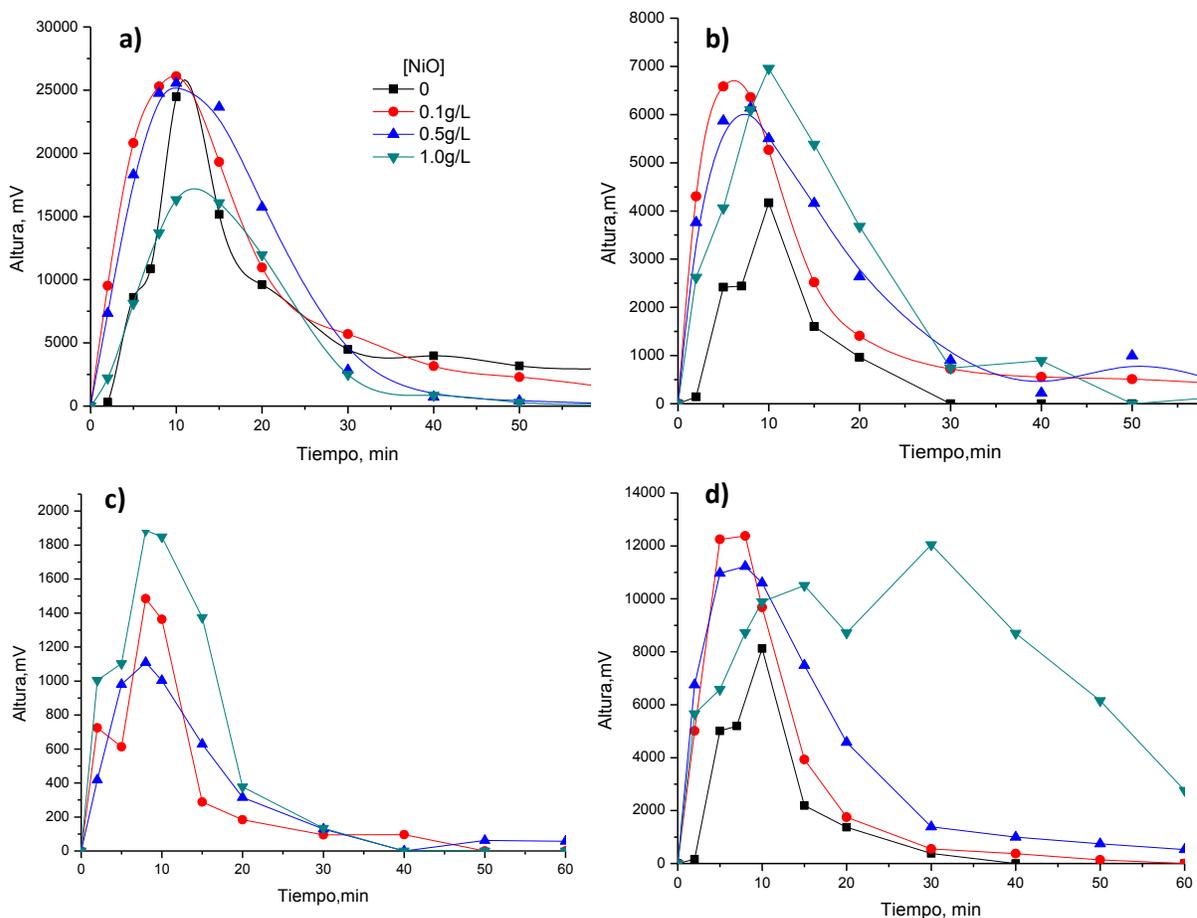


Figura 3. 5. Curvas de formación- descomposición de los subproductos no identificados a diversas concentraciones de NiO . a) tr: 2.03, b) tr:2.4, c) tr:3.03, d) tr:4: $[\text{O}_3]= 24.3 \text{ mg/L}$, $\text{pH}=3.2$



El ácido oxálico es un subproducto generado durante la descomposición del AB, y es considerado como un compuesto difícil de descomponer por métodos convencionales debido a su naturaleza recalcitrante. En la Figura 3.6, se muestran las curvas de formación-descomposición para los sistemas de ozonación convencional y catalítico, bajo las tres concentraciones de NiO estudiadas. Se puede observar que para el caso de la ozonación convencional, el ácido oxálico se acumula durante 1 hr hasta alcanzar una concentración 40 mg/L. Al incrementar la concentración del catalizador, los perfiles del ácido oxálico mostraron un comportamiento inverso al discutido con los subproductos no identificados. Es decir, al incrementar la concentración de NiO en el sistema, menos cantidad de ácido oxálico se generó, lo cual se puede relacionar con el posible incremento, en la generación de radicales OH en el sistema catalítico.

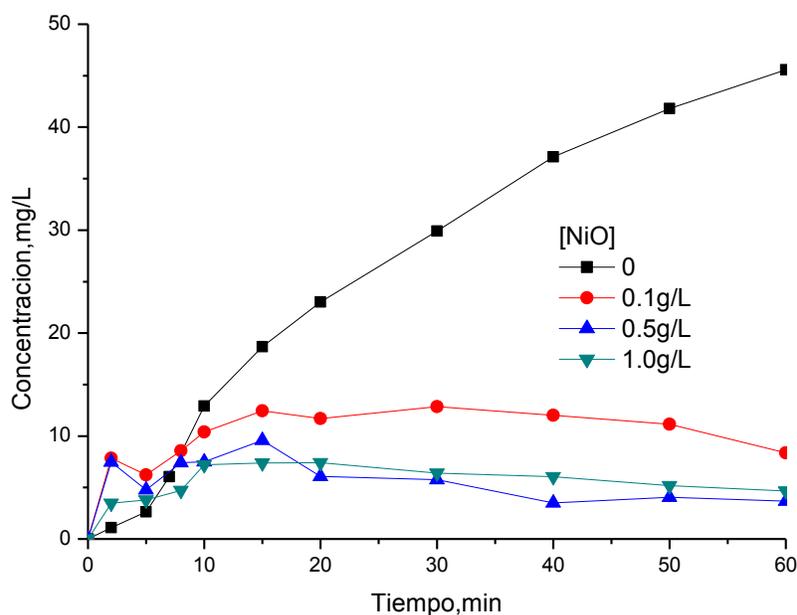


Figura 3.6. Curvas de formación- descomposición del ácido oxálico ozonado con NiO a diversas concentraciones de catalizador: $[\text{O}_3]=24.5\text{mg/L}$, $\text{pH}=3.3$

A diferencia de lo que sucede en el sistema convencional, la concentración máxima que se generó de ácido oxálico en los procesos con catalizador es de 12 mg/L, durante el mismo tiempo de reacción. También, es claro notar que el comportamiento que presentan las dinámicas con las concentraciones del catalizador de 0.5 y 1.0 g/L son muy similares, lo que indica que llega un punto donde la cantidad de $\cdot\text{OH}$ que se forma en el sistema ya no es proporcional con la cantidad de catalizador en el sistema, por lo que se considera que 0.5 g/L es la concentración óptima de catalizador, ya que produce un 50% menos de ácido oxálico al incrementar 5 veces la concentración del NiO . Cabe destacar que el tiempo de proceso para eliminar el ácido oxálico es menor comparado con lo que normalmente es usado en otros tipos de procesos como foto-Fénton



(240 min) y biodegradación (15 días) (60). Por lo que, ésta ventaja en el sistema de ozonación con catalizador, específicamente con NiO se podría aprovechar para probables aplicaciones industriales.

Debido a que sólo se logró identificar el ácido oxálico, como un intermediario final en la eliminación del ácido benzoico tanto para la ozonación convencional como catalítica, no se realizó una propuesta de reacción.

De acuerdo a los resultados obtenidos, la ozonación convencional elimina el AB y algunos de los subproductos generados de la degradación de este, sin embargo acumula el ácido oxálico a lo largo del proceso, lo que impide una mineralización completa. Una situación similar ocurrió con el sistema O_3/SiO_2 , ya que no logró eliminar el ácido oxálico generado, solo lo acumulo. Por otra parte el sistema O_3/NiO , aumento el grado de mineralización en un 95%, ya que eliminó una gran parte del ácido oxálico formado al final de 60min.

III.2. Descomposición del ácido ftálico (AF) por ozonación convencional y catalítica en presencia de SiO_2 y NiO .

El ácido ftálico presenta una estructura química similar a la del ácido benzoico, sin embargo tiene dos grupos carboxilo en posición orto. Éste compuesto es considerado como tóxico y generalmente es un subproducto generado de la descomposición de HAPs en agua (61). En éste apartado se presentan los resultados obtenidos de la eliminación del AF por medio de la ozonación convencional y catalítica en presencia de SiO_2 y NiO .

Las muestras de ácido ftálico ozonado con y sin catalizador se analizaron con espectroscopia UV, como se muestra en la Figura 3.7. Principalmente, los espectros se caracterizan por presentar dos bandas ubicadas en 230 y 280 nm, que presentaron de igual manera el AB. Los hidrocarburos aromáticos por lo general poseen dichas absorciones, particularmente la de 230 nm presenta diferencias con la del AB y ésto se debe a la modificación de la conjugación, mientras que la banda de 280 nm corresponde a la señal del grupo aromático (benceno).

Los espectros de UV del ácido ftálico muestran una disminución en el valor de absorbancia en ambas bandas después de los 2 min de ozonación, logrando un 92% de eliminación del ácido durante 60 min de ozonación. Lo que revela de una manera indirecta, que la descomposición del compuesto por ozonación convencional es favorable.



Vale la pena mencionar, que hay un incremento en la banda ubicada a 280 nm durante los 2 min de reacción, provocada por la generación de subproductos que absorben en la misma longitud de onda que el AF. A pesar de ello, al incrementar el tiempo de ozonación, se disminuyó la intensidad de la banda en el espectro en general.

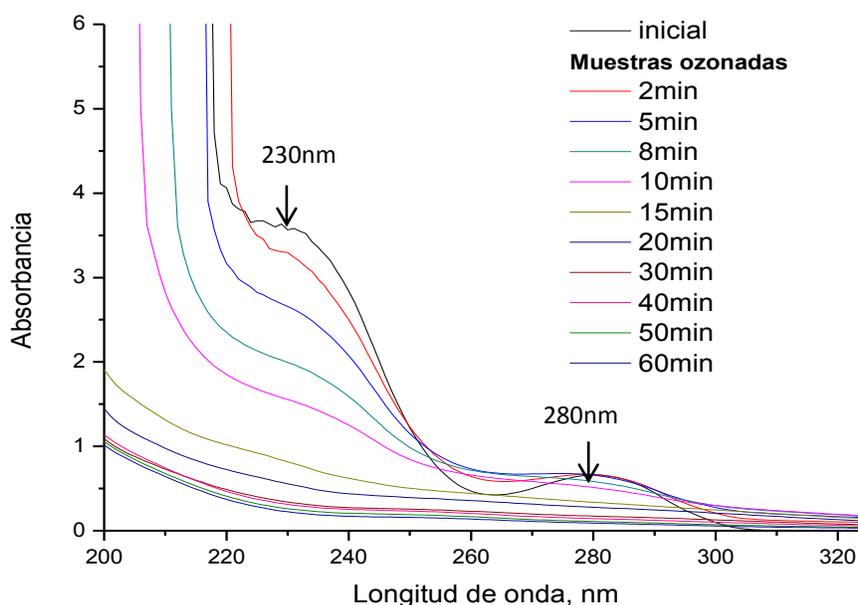


Figura 3.7. Espectros UV-Vis del ácido ftálico conforme incrementa el tiempo de ozonación convencional $[\text{O}_3]= 24.4$ mg/L, pH= 3.2

Los resultados obtenidos en la espectroscopia UV se confirmaron mediante la técnica HPLC, que se muestran en la Figura 3.8a. Las dinámicas de eliminación del AF presentan tendencias similares para los tres sistemas de estudio (O_3 , O_3/SiO_2 y O_3/NiO), logrando eliminar el 97% del compuesto modelo en 20 min.

Al igual como sucedió en el caso anterior, para determinar que catalizador logra los mejores resultados de eliminación tanto del compuesto inicial como de los subproductos. Se realizó el seguimiento de un subproducto no identificado ($t_r=4.56$), para los tres sistemas, los resultados se muestran en la Figura 3.8b. Las curvas de formación – descomposición de éste compuesto, presentan una máxima formación aproximadamente a los 15 min, y posteriormente continúa su eliminación. Lo destacable se presenta para el sistema O_3/NiO , ya que sólo produce un 22% del compuesto en comparación con los otros dos sistemas.

Por lo tanto, se consideró nuevamente que el óxido de níquel es más eficiente en la eliminación de los subproductos generados durante la descomposición del AF y se descartó el SiO_2 para posteriores estudios. El resultado anterior es debido a que el pH de la ozonación catalítica del AF

en presencia del SiO_2 , permaneció ligeramente más ácido que el inicial ($\text{pH}=2.6$). Es decir, el catalizador presentó un comportamiento neutro durante toda la ozonación, ya que la condición de $\text{pH} \approx \text{pH}_{\text{pcz}}$ predominó durante toda la reacción. Por lo que, bajo dicha condición el ozono no reacciona con el catalizador.

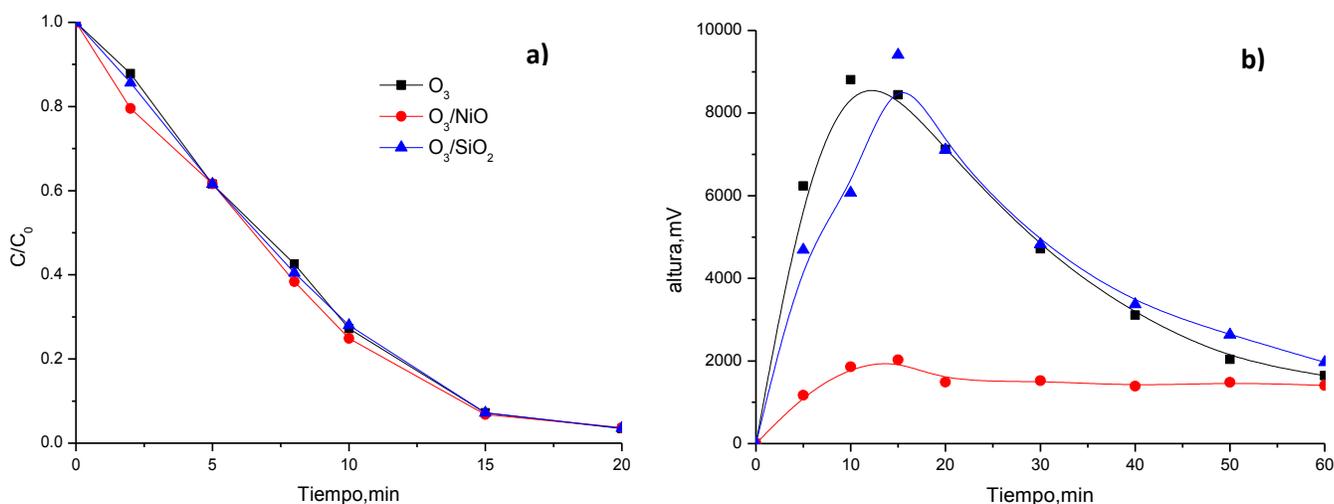


Figura 3.8. Dinámicas de descomposición del AF (a), curvas de formación- descomposición de un sub producto no identificado en ozonación convencional y catalítica con SiO_2 y NiO (b): $[\text{O}_3]=24.5 \text{ mg/L}$ $[\text{SiO}_2]=$ $[\text{NiO}]=0.1\text{g/L}$, $\text{pH}= 3.2$

Un parámetro importante, que indica la eficiencia del catalizador del NiO en el proceso de ozonación del AF, es la determinación del carbono orgánico total. La cuantificación de dicho parámetro representa el grado de mineralización en el sistema. Los resultados obtenidos para los dos sistemas estudiados O_3 y O_3/NiO , se muestran en la Figura 3. 9. En el proceso de ozono convencional se logró mineralizar cerca del 38% en 20 min, ya que después de ese tiempo la curva presenta un comportamiento asintótico.

En presencia del NiO , se aprecia un comportamiento casi exponencial y durante 50 min, se obtiene un 97% de mineralización. La presencia de 0.1 g/L de NiO incrementó más del 50 % el grado de mineralización en el sistema. La razón de dicho incremento está relacionado con las especies oxidantes que se generan durante la interacción NiO y ozono.

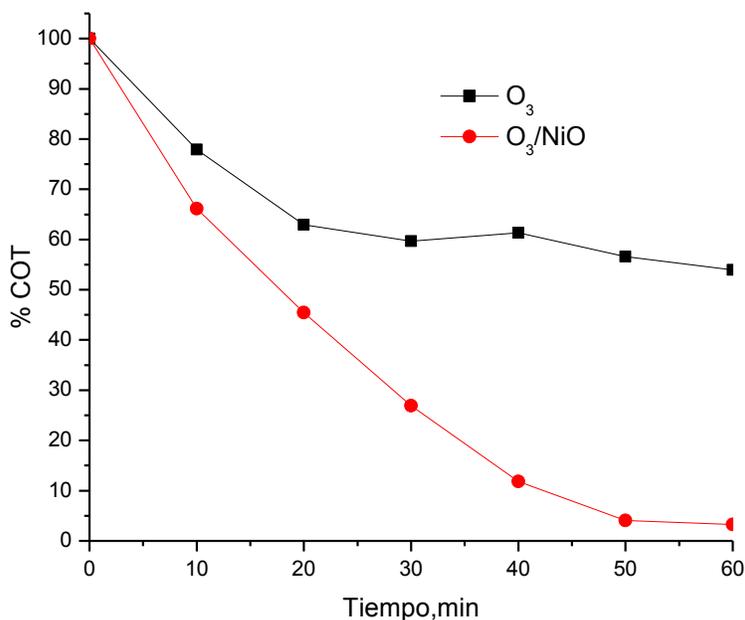


Figura 3. 9. Porcentaje de COT para el AF en ozonación convencional y catalítica con NiO. Condiciones experimentales $[\text{O}_3]=24.5\text{mg/L}$, $[\text{NiO}]=0.1\text{g/L}$, $\text{pH}=3.2$

III.2.1. Efecto de la concentración del NiO sobre la descomposición del AF y de los subproductos producidos durante la ozonación

Uno de los parámetros fundamentales en cualquier proceso catalítico es la concentración del catalizador, el cual influye directamente en la velocidad de reacción del sistema [ref]. Considerando lo anterior, se realizó el estudio de la concentración del NiO en función del grado de descomposición del AF en el proceso de ozonación. La Figura 3. 10 muestra los perfiles de descomposición del AF al variar la concentración del catalizador (0.1, 0.5 y 1 g/L) Las dinámicas de eliminación del AF presentan un descenso rápido durante 2 min de ozonación, para el sistema que tiene 0.5 y 1.0 g/L de catalizador.. En éste tiempo se elimina cerca del 55% del AF inicial, sin embargo a los 5 min de ozonación, todos los sistemas comienzan a tener un comportamiento igual que el del proceso de ozonación convencional. Éste resultado muestra, que el compuesto inicial prácticamente se elimina por ozono convencional y que sólo al inicio de la reacción (< 10 min) hay influencia del catalizador por la presencia de otras especies oxidantes, que aumenta la descomposición del compuesto conforme se incrementa la concentración del catalizador. Finalmente, después de 20 min se elimina el 97% del AF para todos los sistemas.

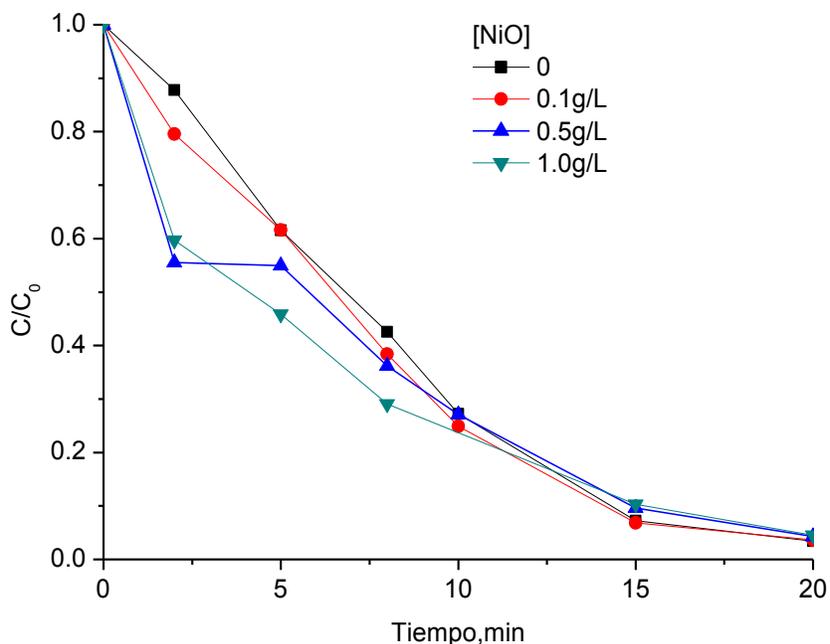


Figura 3. 10. Dinámicas de concentración adimensionales del AF en ozonación convencional y catalítica a diferentes concentraciones de NiO : $[\text{O}_3]=24.5\text{mg/L}$, $\text{pH}= 3.2$

Al igual que en el caso del AB, se estudió el efecto de la concentración del catalizador también en los subproductos y productos generados durante la ozonación catalítica. De acuerdo a los trabajos reportados los subproductos que han sido identificados durante la eliminación del AF son: derivados monohidroxilados, hidroxilados y tetrahidroxilados. Además, los ácidos benzoico y salicílico como intermediarios aromáticos, y ácidos carboxílicos de cadena corta como: succínico, maléico, acrílico, pirúvico, tartárico y ácido oxálico (62) (43). Sin embargo, al igual que el caso anterior, no se lograron identificar productos intermediarios bajo las condiciones experimentales usadas, excepto el ácido oxálico.

En la Figura 3.11, se presentan dos subproductos no identificados, que tienen comportamientos de acumulación – descomposición durante el tiempo de ozonación. En la mayoría de las dinámicas se puede observar una máxima acumulación aproximadamente a los 10 min del proceso y a los 40 min posteriormente una eliminación de más del 90%. Los sistemas catalíticos generan una menor cantidad comparada con el proceso de ozonación convencional, resultados que es similar al obtenido con AB.

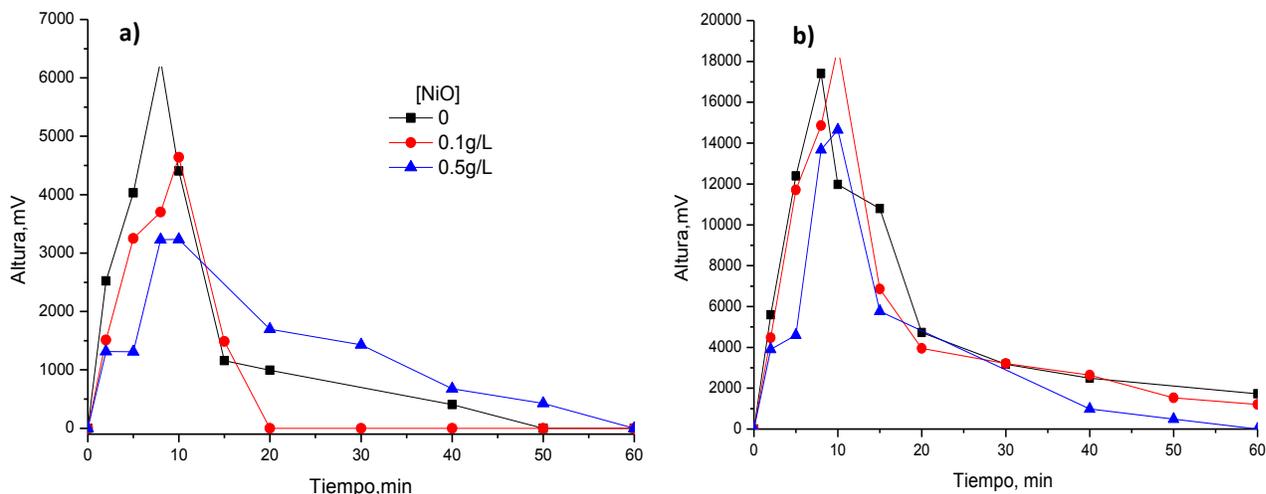


Figura 3.11. Curvas de formación- descomposición de los subproductos no identificados NiO a diversas concentraciones de catalizador. a) $\text{tr}:2.03$, b) $\text{tr}:2.7$

El ácido oxálico es un subproducto generado durante la descomposición del AF. En la Figura 3.12 se muestran las curvas de formación-descomposición del ácido oxálico, para los sistemas de ozonación convencional y catalítico bajo dos concentraciones de NiO . Para el caso de ozonación convencional, el ácido oxálico se acumula aproximadamente en 42 mg/L durante 50min. Mientras que la presencia del catalizador disminuyó los perfiles de concentración. El efecto de la concentración del catalizador muestra que entre más cantidad existe en el sistema del NiO , menor es la cantidad de ácido oxálico que se genera.

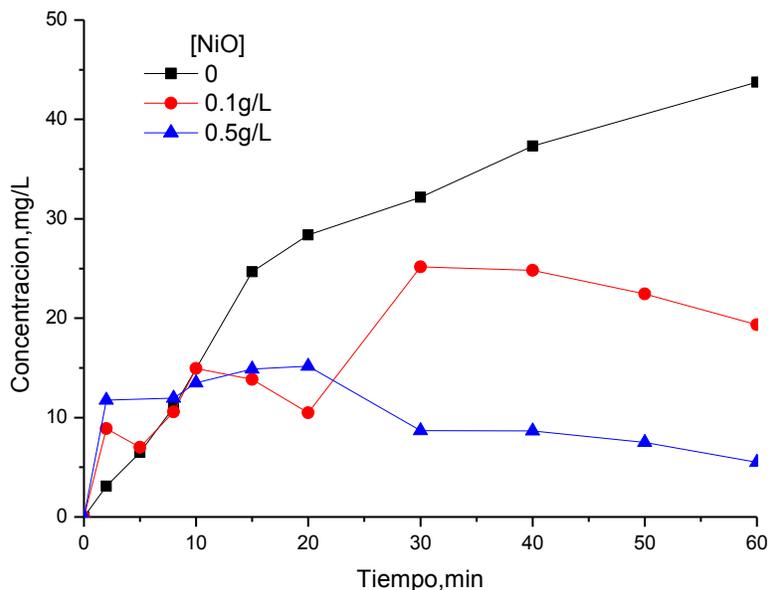


Figura 3.12. Curvas de formación- descomposición del ácido oxálico ozonado con NiO a diversas concentraciones de catalizador: $[\text{O}_3]=24.3\text{mg/L}$, $\text{pH}=3.3$



A diferencia de lo que sucede en el sistema convencional, la concentración máxima que se genera de ácido oxálico en los procesos con catalizador es de 25 mg/L. También se observa que el sistema con 0.5 g/L presenta un comportamiento más común (formación – descomposición) para el caso del ácido oxálico. Sin embargo, es importante destacar que el sistema O_3/NiO logró eliminar parte este compuesto que es recalcitrante en tiempos cortos de proceso (60 min).

No se logró identificar algún otro subproducto además del ácido oxálico, por lo que no se realizó una propuesta de reacción para la eliminación del ácido ftálico por ozonación convencional y catalítica.

III.3. Descomposición del ácido 2,4-diclorofenoxiacético (2,4-D) por ozonación convencional y catalítica en presencia del SiO_2 y NiO .

Las muestras ozonadas con y sin catalizador del 2,4-D se analizaron con espectroscopia UV, como se muestra en la Figura 3. 13. Se presentan dos bandas principales ubicadas en 230 y 285 nm, que disminuyen después de 2 min de ozonación. Mismo resultado se observó para los compuestos anteriores, por lo que el 2,4-D se puede eliminar por ozonación convencional. Todas las bandas del espectro disminuyen conforme se incrementa el tiempo de ozonación, alcanzando un 90% de eliminación del ácido durante 1hr.

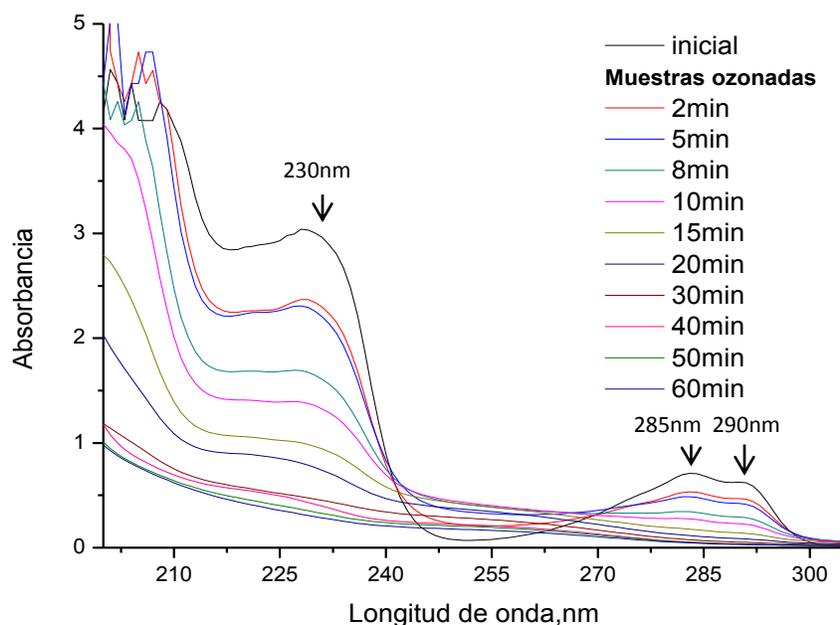


Figura 3. 13. Espectros UV-Vis del ácido 2,4-D conforme incrementa el tiempo de ozonación convencional. Condiciones experimentales $[\text{O}_3]= 24.2 \text{ mg/L}$, $\text{pH}= 3.2$

Los perfiles de concentración del compuesto principal y del ácido oxálico, identificado como subproducto de la reacción, para los tres sistemas de estudio, se presentan en la Figura 3. 14 a. Prácticamente, se eliminó el 95% del 2,4-D en 20 min, con los tres procesos estudiados. Sin embargo, el proceso catalítico en presencia del NiO presentó un ligero aumento en el perfil de concentración del herbicida. De igual forma como sucedió con los dos casos anteriores, el sistema en presencia del SiO_2 no tiene diferencia con respecto al proceso de ozonación convencional. De manera general, se puede concluir que la velocidad de reacción del herbicida con el proceso de ozonación convencional, parecer ser suficiente para eliminar al compuesto modelo.

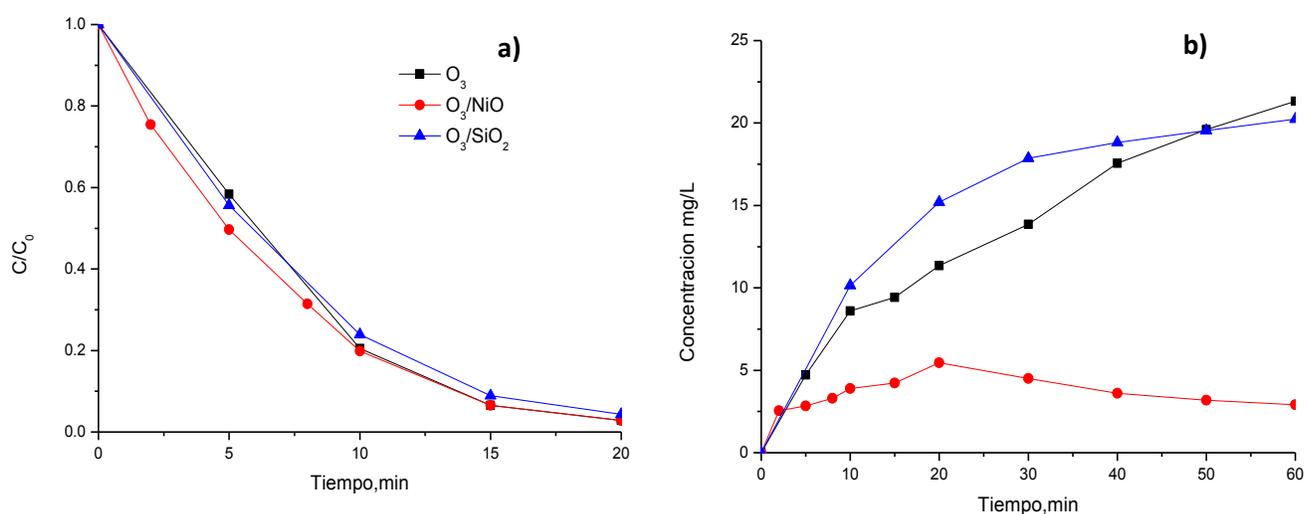


Figura 3. 14. Dinámicas de descomposición del 2,4-D (a), curvas de formación-descomposición del ácido oxálico en ozonación convencional y catalítica con SiO_2 y NiO (b): $[\text{O}_3]=24.5 \text{ mg/L}$ $[\text{cat}]=0.1\text{g/L}$ y $\text{pH}= 3.2$

Para el caso del ácido oxálico, un comportamiento diferente se presenta con los sistemas O_3 O_3/SiO_2 y O_3/NiO , ver Figura 3.14b. Los sistemas O_3 y O_3/SiO_2 acumulan de ácido oxálico aproximadamente 22 y 20 mg/L, respectivamente en 60 min. Mientras, el sistema O_3/NiO acumuló un máximo de 5 mg/L a los 20 min de ozonación y la concentración del ácido oxálico al final de la reacción fue de 3 mg/L. La eficiencia del sistema en presencia de NiO se demuestra por la mínima concentración reportada durante la eliminación del AF, en comparación con los 20 mg/L que forma el proceso convencional. Por lo que, de igual manera que en los casos previos (AB y AF) sólo se continuo el análisis con el catalizador de NiO , ya que el SiO_2 presentó un comportamiento similar que el proceso de ozonación convencional.

El grado de mineralización se determinó para los dos sistemas estudiados O_3 y O_3/NiO , con la finalidad de establecer que tan eficaz es cada uno de los procesos probados. Los resultados se



muestran en la Figura 3. 15, donde el proceso de ozono convencional logró mineralizar cerca del 30% en 40 min, posteriormente se mantiene constante en éste valor. Lo que demuestra que los subproductos formados son difíciles de degradar por ozono. . En presencia del NiO , se aprecia que después de 10 min el descenso en el porcentaje de TOC es más rápido alcanzando al final de 60 min, un 80% de mineralización. El resultado anterior evidencia que la ozonación en presencia de NiO , es capaz de eliminar compuestos recalcitrantes, como el ácido oxálico.

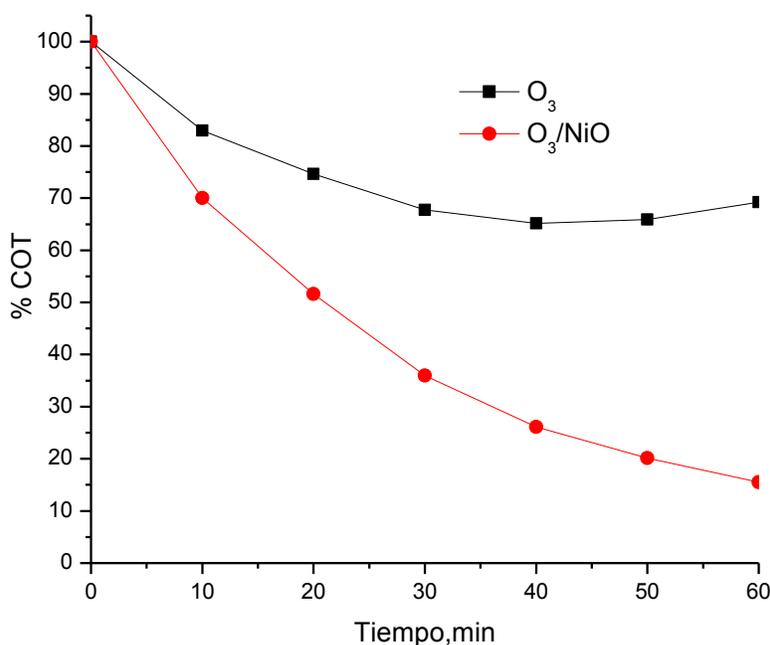


Figura 3. 15. Grado de mineralización del 2,4-D en ozonación convencional y catalítica con NiO . Condiciones experimentales: $[\text{O}_3]=24.5$ mg/L, $[\text{NiO}]=0.1$ g/L y $\text{pH}= 3.2$

III.3.1. Efecto de la concentración del NiO sobre la descomposición del 2,4-D y de los subproductos producidos durante la ozonación

Al igual que en los dos casos anteriores también se realizó el estudio de la concentración inicial del NiO sobre la descomposición del 2,4-D en el proceso de ozonación, los resultados obtenidos se muestran en la Figura 3. 16 a. Al incrementar la dosis de NiO hay un incremento proporcional de la descomposición del 2,4-D hasta 0.4 g/L, posteriormente pareciera que hay un efecto de inhibición. Probablemente lo anterior sea provocado por que el exceso de catalizador absorbe especies reactivas originadas durante el proceso de ozonación. Este efecto se presenta de manera más clara en las velocidades iniciales mostradas en la Figura 3. 16 b. Es claro observar que a concentraciones mayores a 0.4 g/L de catalizador las velocidades iniciales disminuyen lo que repercute en el grado de descomposición del compuesto inicial.

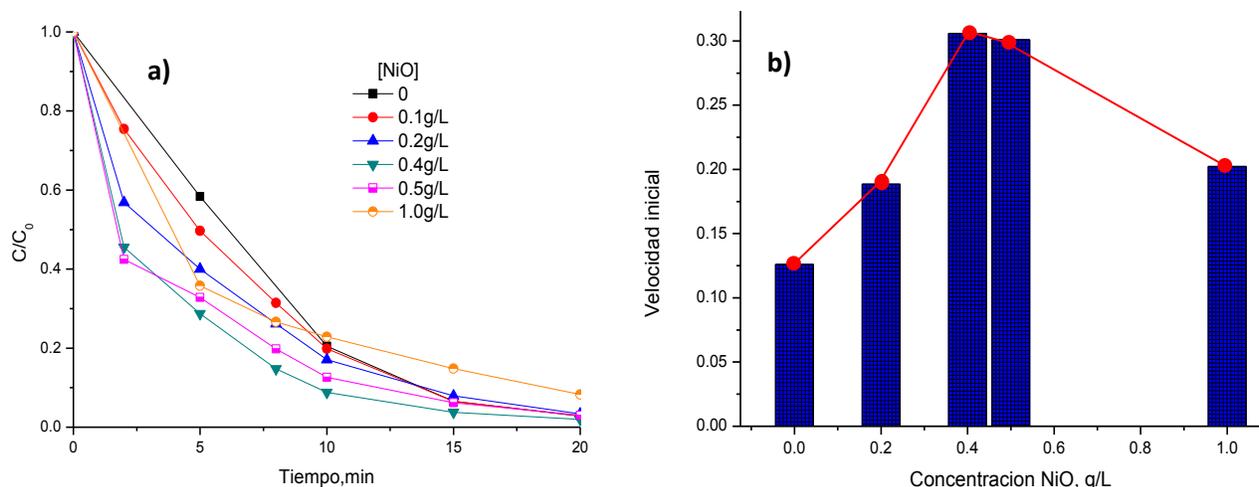


Figura 3. 16. Dinámicas de adimensionales de concentración del 2,4-D, b) velocidad Inicial vs concentración de NiO en ozonación convencional y catalítica a diferentes concentraciones de NiO: $[\text{O}_3]=24.5\text{mg/L}$, $\text{pH}= 3.2$

$[\text{O}_3]=24.5\text{mg/L}$, $\text{pH}= 3.2$

El estudio del efecto de la concentración del catalizador, se estudió también en los subproductos y productos generados durante la ozonación catalítica. De acuerdo a los trabajos reportados los subproductos que han sido identificados durante la eliminación del 2,4-D son: 2,4 diclorofenol (2,4DCF), clorohidroquinona, 4,6-clororesorcinol como intermediarios aromáticos y entre los ácidos carboxílicos de cadena corta se encuentra maléico, fórmico, fumarico y ácido oxálico (45,56) Bajo las condiciones experimentales usadas se identificaron: el 2,4DCF, los ácidos maléico, fórmico, fumarico y oxálico.

En la Figura 3. 17 se muestran las curvas de acumulación – descomposición del 2,4DCF y el ácido maléico, donde la máxima acumulación se tiene aproximadamente a los 8 min de proceso. Posteriormente, son eliminados cerca del 90% de éstos compuestos a los 30 min. Los sistemas catalíticos generan una menor cantidad máxima conforme se incrementa la concentración del catalizador, en comparación con el proceso de ozonación convencional. Lo cual se considera como un factor favorable, ya que en el caso del 2,4DCF, es un compuesto aromático tóxico para el medio ambiente y la salud (62), por lo que es importante que sea eliminado.

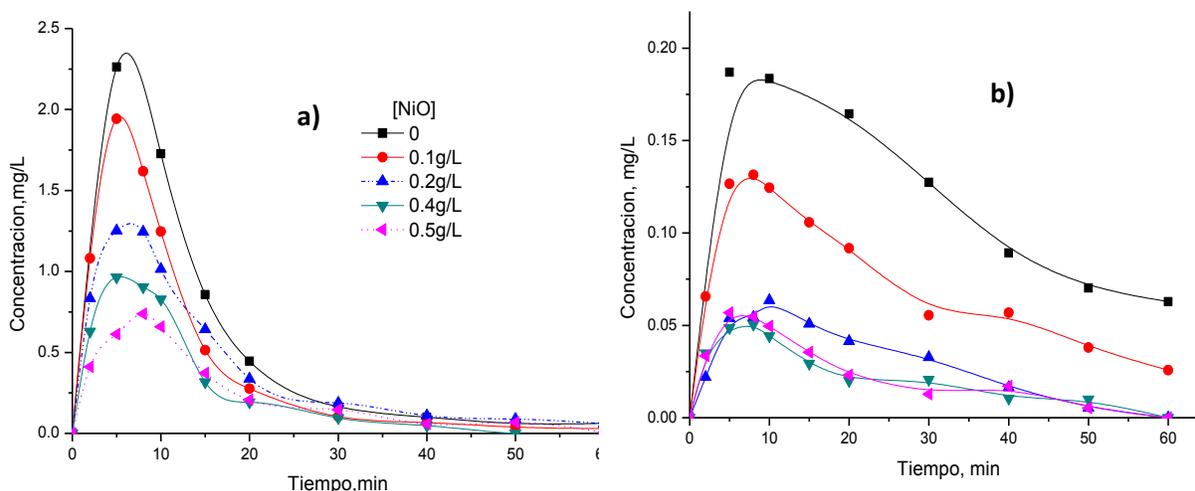


Figura 3. 17. Formación- descomposición de 2,4DCF (a) y ácido maléico (b) a diversas concentraciones del NiO .: $[\text{O}_3]=24.5 \text{ mg/L}$, $\text{pH}=3.2$

Como ya se mencionó anteriormente, es importante eliminar al ácido oxálico debido a su naturaleza recalcitrante que impide que se pueda llegar a una mineralización total. Por lo que es considerado como un importante subproducto generado durante la descomposición del 2,4-D. En la Figura 3. 18, se muestran las curvas de formación-descomposición del ácido oxálico, para los sistemas de ozonación convencional y catalítico bajo diversas concentraciones de NiO . Se puede observar que para el caso de ozonación convencional, el ácido oxálico se acumuló aproximadamente 22 mg/L durante 60 min. A diferencia de lo que sucede en el sistema convencional, la concentración máxima que generan de ácido oxálico en los procesos con catalizador es de 5 mg/L. Se observa también que los sistemas con 0.4 y 0.5 g/L de catalizador tienen un comportamiento similar, lo que indica que la cantidad de radicales hidroxilo no aumenta a concentraciones mayores de catalizador. El efecto de la concentración de catalizador muestra que entre más cantidad existe en el sistema del NiO , menor es la cantidad de ácido oxálico que se genera logrando eliminarlo casi por completo al final de 60 min.

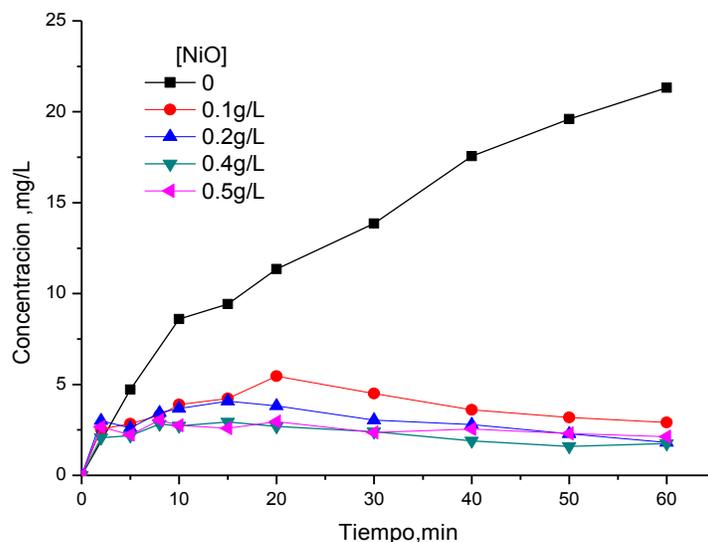


Figura 3. 18. Curvas de formación- descomposición del ácido oxálico ozonado con NiO a diversas concentraciones de catalizador. Condiciones experimentales $[\text{O}_3]= 24.4 \text{ mg/L}$, $\text{pH}= 3.2$

Las velocidades iniciales de descomposición de los tres ácidos en ozonación convencional y catalítica con NiO se muestran en la Figura 3. 19. Donde se observa que existe un efecto de la estructura química, ya que la reactividad con el ozono fue diferente para los tres ácidos, siendo el ácido benzoico más reactivo en la ozonación convencional, seguido por el ácido ftálico y el 2,4-D, tuvieron comportamientos muy similares. También, se aprecia que al agregar el NiO (0.1 g/L) al sistema, las velocidades tienen un aumento poco significativo para el caso del 2,4-D y del AF. Sin embargo ocurre todo contrario en el caso del AB, por lo que los resultados obtenidos en las técnicas de caracterización ayudaran a fundamentar dichos resultados.

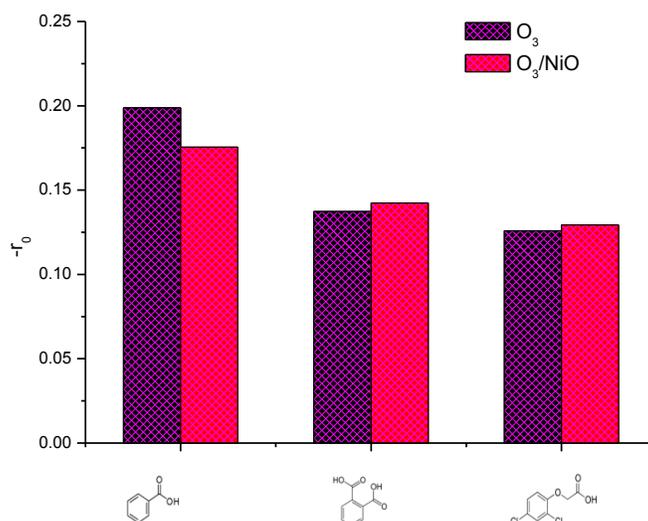


Figura 3. 19. Velocidades iniciales para los 3 ácidos por ozonación convencional y catalítica. Condiciones experimentales $[\text{O}_3]= 24.5 \text{ mg/L}$, $[\text{NiO}]=0.1\text{g/L}$ y $\text{pH}= 3.3$



III.4. Estudio del catalizador (NiO) después de la ozonación en presencia de los tres ácidos carboxílicos

Como parte importante del presente trabajo de investigación se consideró fundamental analizar los efectos que tiene el catalizador sobre, el compuesto inicial y los subproductos, en el proceso de ozonación catalítica heterogénea. La finalidad es proponer un mecanismo que indique el verdadero papel que representa el catalizador. La mayoría de las publicaciones en ozonación catalítica fundamentan su mecanismo de reacción basándose en las dinámicas de concentración del compuesto principal y de sus subproductos, sin estudiar el catalizador (55) (63). Sólo algunas investigaciones utilizan las técnicas de IR y Raman, para demostrar los posibles sitios activos que incrementan la eficiencia en el proceso. Sin embargo, dichas técnicas en ocasiones no muestran datos concretos y contundentes a cerca del mecanismo. Es por ello que además de las técnicas anteriores, se analizó el catalizador de NiO empleando la técnica de espectroscopia inducida por rayos X (XPS), que es una técnica de caracterización a nivel superficial. Considerando los resultados de las tres técnicas se propuso un ruta química de la descomposición de cada de unos de los compuestos modelo sobre el catalizador.

III.4.1. Análisis del NiO ozonado en presencia del AB por las técnicas FTIR, Raman y XPS

La espectroscopia infrarroja se empleó para conocer de manera general los grupos funcionales presentes en el catalizador antes y después del proceso de ozonación. Los espectros de FTIR del NiO inicial y ozonado a 20 y 60 min en presencia del AB se muestran en la Figura 3. 20. Se observa que el número de picos no cambia antes y después del proceso de ozonación, identificando cuatro principales bandas de absorción en: 700, 1050, 1390 y 1630 cm^{-1} . La señal en 1630 cm^{-1} es atribuida al enlace H-OH proveniente del agua que es absorbida por el catalizador. El pico ubicado en 1390 cm^{-1} pertenece al CO_2 atmosférico absorbido por el NiO (64). Por otra parte la banda en 1050 cm^{-1} corresponde al modo de vibración de estiramiento provocada por C-H y que incrementa su intensidad al final de 60 min de ozonación. Cabe destacar que debido a las limitaciones de esta técnica no se logró observar el pico correspondiente al Ni-O.

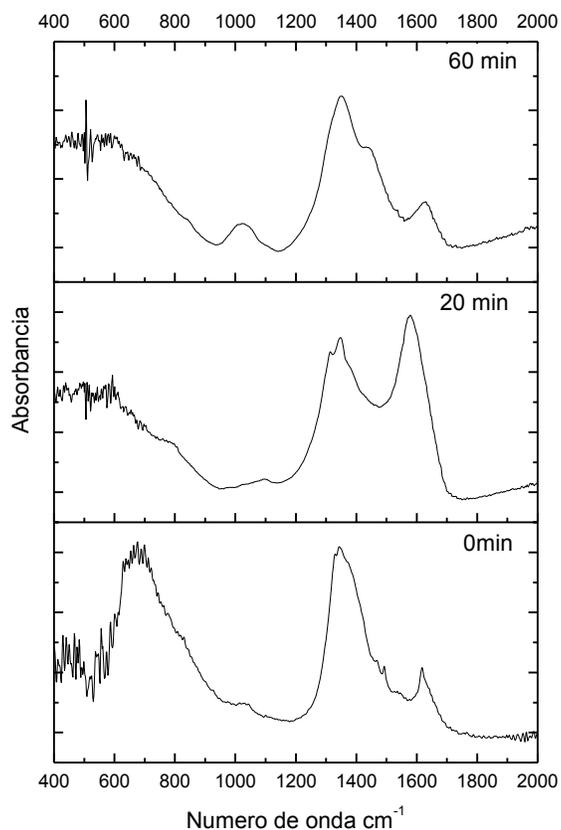


Figura 3. 20. Espectros FTIR de NiO inicial y ozonado a 20 y 60 min en presencia de AB

La espectroscopia Raman se usó para investigar la presencia de especies que se pueden generar durante el contacto entre el catalizador y el ozono. Diversas investigaciones la utilizan como base para evidenciar la presencia de grupos activos como lo es (65) quien propone que el mecanismo de formación del ácido oxálico con CeO es por formación de complejos.

La Figura 3. 21 presenta los espectros de Raman para el catalizador de NiO, inicial y ozonado a 20 y 60 min durante la eliminación del AB. El espectro de NiO tiene una banda centrada a 549 cm^{-1} que coincide con la reportada en literatura para el NiO (66), como se puede observar en la figura no se tienen cambios significativos en el catalizador conforme se incrementa el tiempo de contacto con ozono.

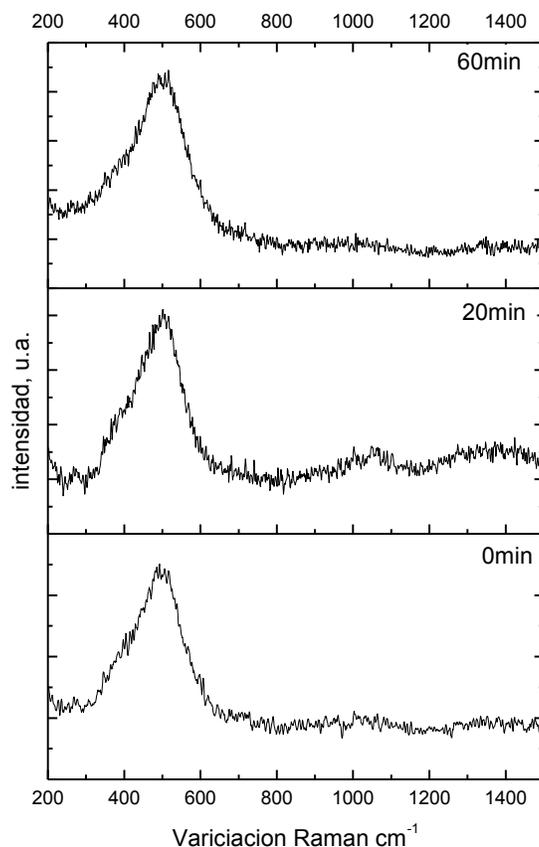


Figura 3. 21. Espectros Raman del NiO inicial y ozonado a 20 y 60min en presencia de AB

Como FTIR y Raman no lograron demostrar resultados contundentes relacionados con la eliminación del AB se empleó XPS.

En el espectro general de XPS del NiO sin reacción química se observaron tres regiones Ni2p, O1s y C1s, las cuales constituyen los principales elementos que conforman al catalizador comercial. El espectro de alta resolución para cada una de las regiones se muestra en la Figura 3. 22. La región Ni2p_{3/2} muestra un desdoblamiento de multipletes en la transición 2p_{3/2} con energías de enlace en 853.7 y 855.1 eV además de señales provocadas por los satélite en ~860.5 eV, las anteriores bandas son características de un óxido de níquel no soportado (67) (ver Figura 3. 22a).

El espectro de O1s muestra un pico a 530.5 eV y algunas contribuciones ubicadas a 531, 532.7 y 536.5 eV, Figura 3. 22b, que son atribuidas a los enlaces Ni-O, Ni-OH, C-O y H₂O adsorbida respectivamente. La presencia de la segunda contribución indica que la superficie del catalizador esta hidroxilada y es evidenciada por la presencia de picos que se localizan en regiones de alta energía de enlace 856.2 y 858.5 eV.

Con relación al espectro C1s se tiene un pico ancho a 284.8 eV que corresponde a carbono adventicio, Figura 3. 22. Además de pequeñas contribuciones correspondientes C - O y $-\text{COO}$, lo que indica que el catalizador presenta contaminación por carbón.

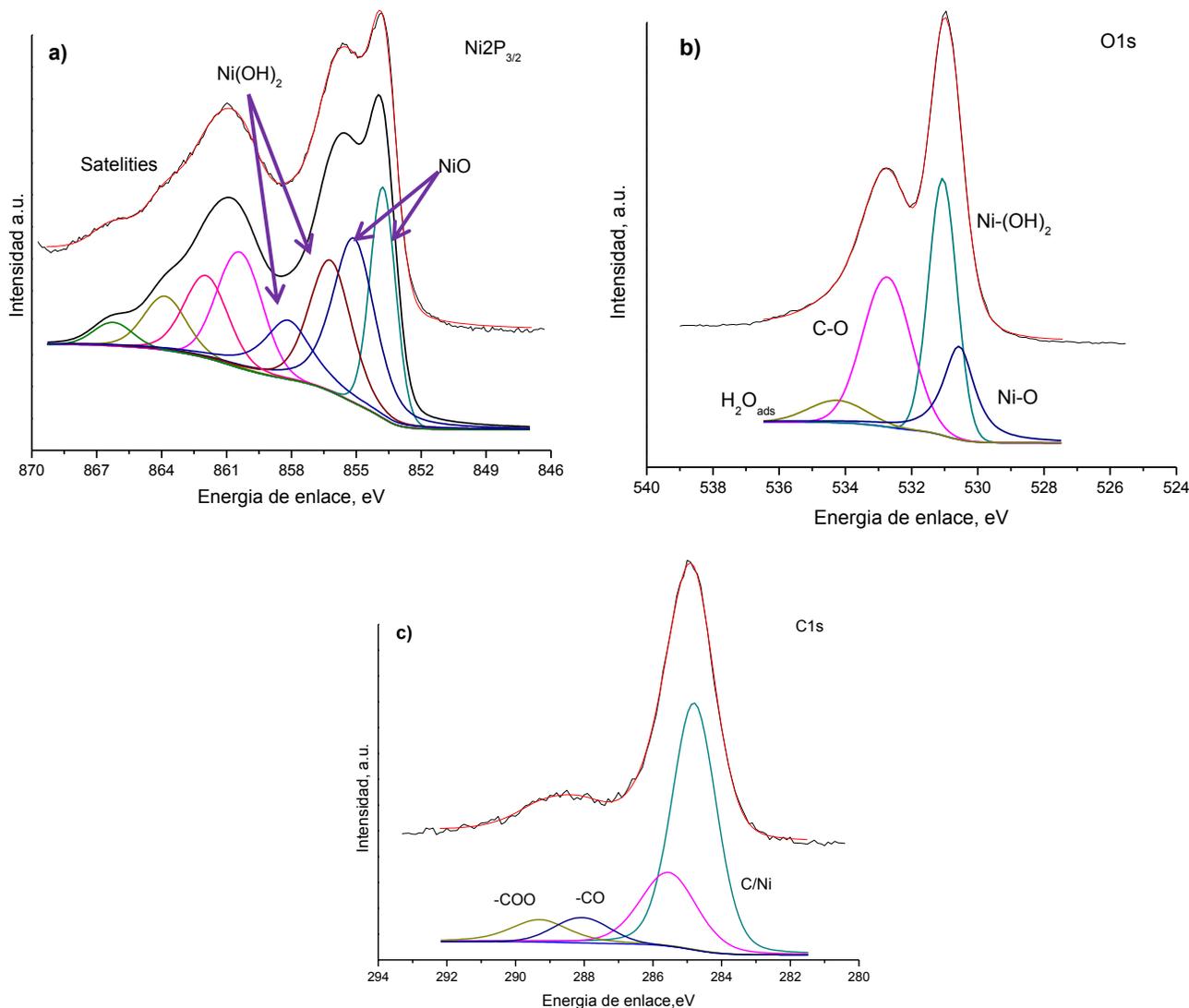


Figura 3. 22. Espectros de alta resolución de XPS para el NiO inicial (a) $\text{Ni}2\text{p}_{3/2}$, (b) $\text{O}1\text{s}$ y (c) $\text{C}1\text{s}$

La Figura 3. 23, presenta los espectros de alta resolución de las tres regiones estudiadas del NiO ozonados a 20 y 60 min en presencia del AB. La región de $\text{Ni}2\text{p}_{3/2}$, presenta los mismos picos que el espectro inicial sin mostrar un cambio significativo (ver Figura 3. 23 a), sin embargo cuando se incrementó el tiempo de ozonación a 60 min el desdoblamiento del multiplete ya no es evidente en el espectro, debido a la presencia de especies orgánicas absorbidas sobre el catalizador, Figura 3. 23 d. Con respecto a la región C1s, la Figura 3. 23b presenta cinco picos atribuidos, $-\text{C}_{\text{adv}}$ (284.4 eV), $-\text{C}-\text{H}$ (284.9 eV), $-\text{CO}$ (286.1 eV), $-\text{COO}$ (287.6 eV) y $-\text{C}=\text{O}$ (288.4 eV), lo que indica, que las

especies formados durante la descomposición del AB están interaccionando con el catalizador de tal manera que una gran parte de ellos logran observarse en el espectro. A los 60 min de ozonación los grupos carbonilo y carboxilo que corresponden a los tres últimos picos del espectro, disminuyen su intensidad, lo que indica su descomposición. Los grupos anteriores pueden relacionarse con los ácidos carboxílicos de cadena corta que son los productos finales generados durante la ozonación del AB.

Finalmente la región de O1s a 20 y 60 min presenta las mismas bandas correspondientes a Ni-O, $\text{Ni}(\text{OH})_2$ y/o $-\text{CO}$ que el espectro inicial. No obstante presenta algunas diferencias: i) la presencia de los picos localizados en 528.8 y 530.8 eV atribuibles a especies oxo O^{2-} y Ni_2O_3 , respectivamente y ii) la disminución de la señal $-\text{CO}$ para ambos tiempos de ozonación. Cabe resaltar que los picos Ni_2O_3 y especies oxo O^{2-} son los predominantes en esta región durante los 60 min de ozonación (ver Figura 3. 23 c y f).

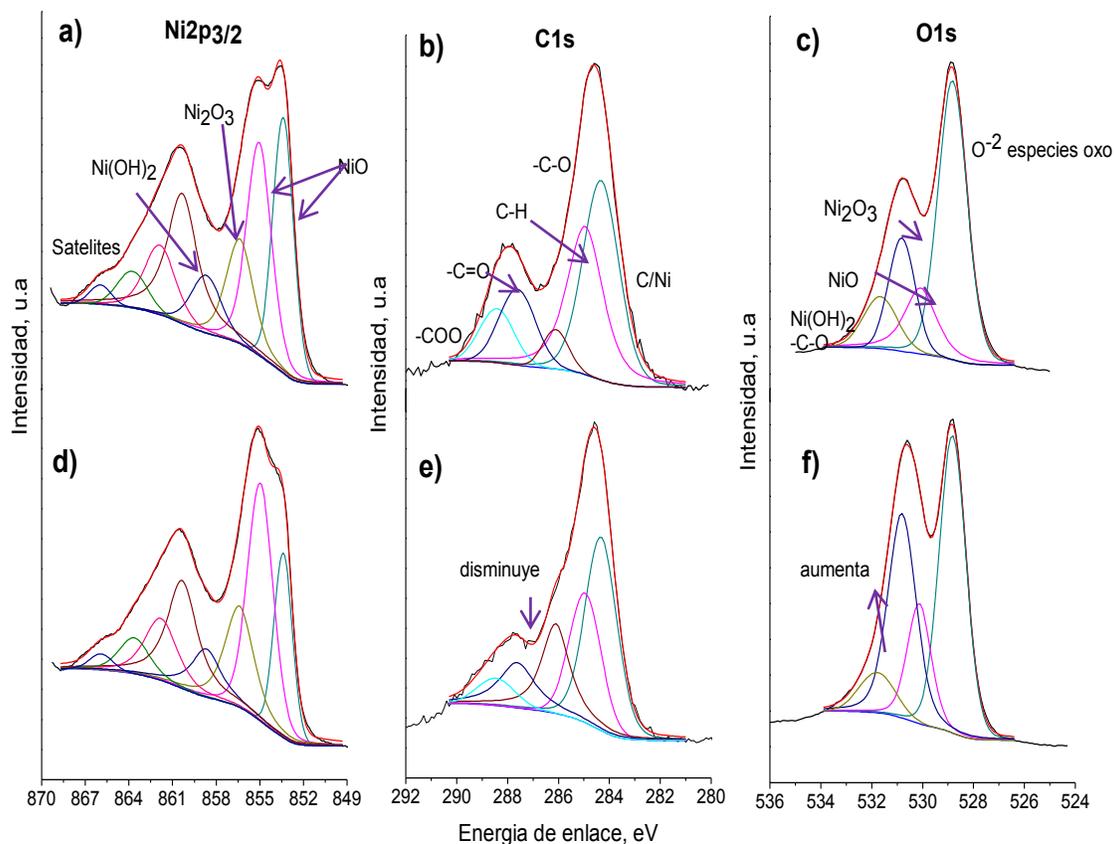


Figura 3. 23. Espectros de alta resolución de XPS para las regiones $\text{Ni}2p_{3/2}$, $\text{C}1s$ y $\text{O}1s$ del NiO ozonado en presencia de AB a (a-c) 20min y(d-f) 60min

De acuerdo a los resultados previamente discutidos se propuso un esquema de reacción, considerando las posibles reacciones que se llevan a cabo en la superficie del catalizador, Figura 3. 24. Se puede observar que la descomposición del AB se lleva a cabo en solución formando intermediarios o subproductos de carácter aromático, que no se lograron identificar bajos las condiciones experimentales del presente trabajo. Sin embargo, previamente se demostró que los subproductos no identificados mostraban tendencias de descomposición, generando probablemente el ácido oxálico. Posteriormente éste ácido se elimina con ozono y con los radicales hidroxilo que se forman de manera simultánea con el ozono forma sobre la superficie del catalizador. La figura anterior también muestra los grupos funcionales que fueron atribuidos por la técnica de XPS de las tres regiones estudiadas.

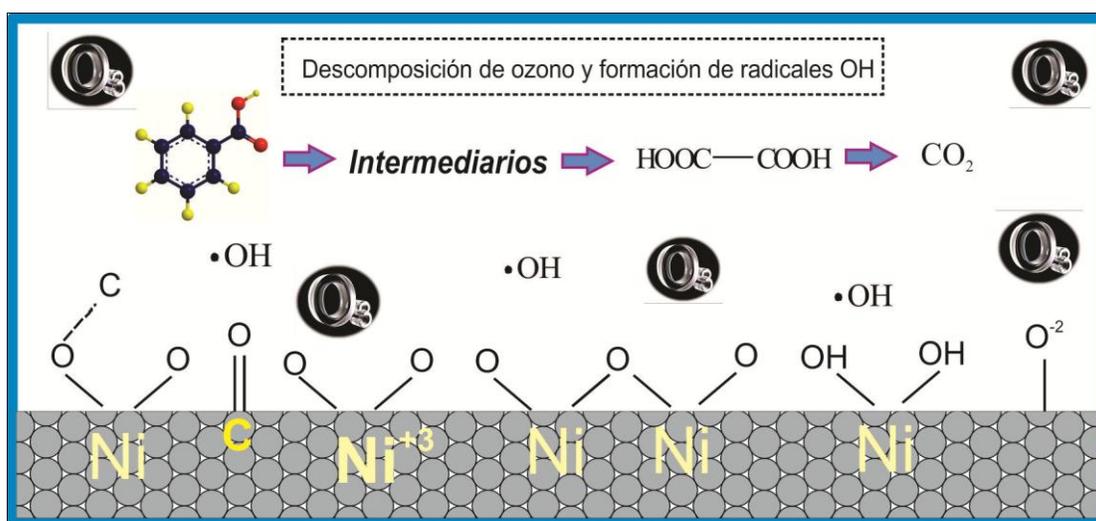


Figura 3. 24. Esquema de reacción propuesto para la eliminación del AB por el ozono en presencia de NiO

En solución el AB es atacado por el O_3 y los OH y se descompone formando intermediarios aromáticos, que al ser degradados generan el ácido oxálico que logra ser mineralizado en presencia del NiO .

III.4.2. Análisis del NiO ozonado en presencia del AF por las técnicas FTIR, Raman y XPS.

En la Figura 3. 25, se muestran los espectros de FTIR del NiO inicial y ozonado a 20 y 60 min en presencia del AF. De igual manera como sucedió en el caso anterior se observan principalmente cuatro bandas de absorción en: 750, 1050, 1350 y 1650 cm^{-1} . Las señales ubicadas en 1350 y 1650 cm^{-1} son atribuidas a CO_2 y H_2O , respectivamente que son absorbidos sobre el catalizador (64). La

banda en 1050 cm^{-1} va incrementando su intensidad conforme aumenta el tiempo de ozonación, que se atribuye al modo de vibración de estiramiento C-H.

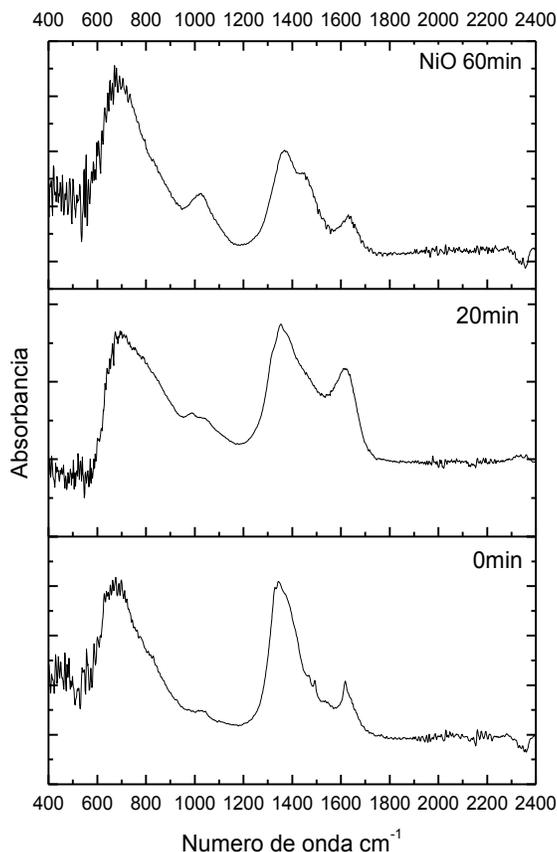


Figura 3. 25. Espectros FTIR de NiO inicial y ozonado a 20 y 60 min en presencia de AF

Los resultados de FTIR no mostraron resultados contundentes. Sin embargo de manera muy general evidencian que existen cambios en el catalizador después del contacto con ozono. Por esta técnica no se logró observar el enlace NiO, por lo se empleó Raman como complemento. Los espectros de Raman para el catalizador de NiO, inicial y ozonado a 20 y 60min durante la eliminación del AF, se muestran en la Figura 3. 26. Los espectros del NiO presentan una sola banda centrada a 540 cm^{-1} que corresponde al enlace Ni-O. Como se puede observar en la figura no tienen cambios significativos en el catalizador conforme se incrementa el tiempo de contacto con ozono. Con la finalidad de conocer los cambios en la superficie del catalizador ozonado durante la eliminación del AF, se empleó XPS .

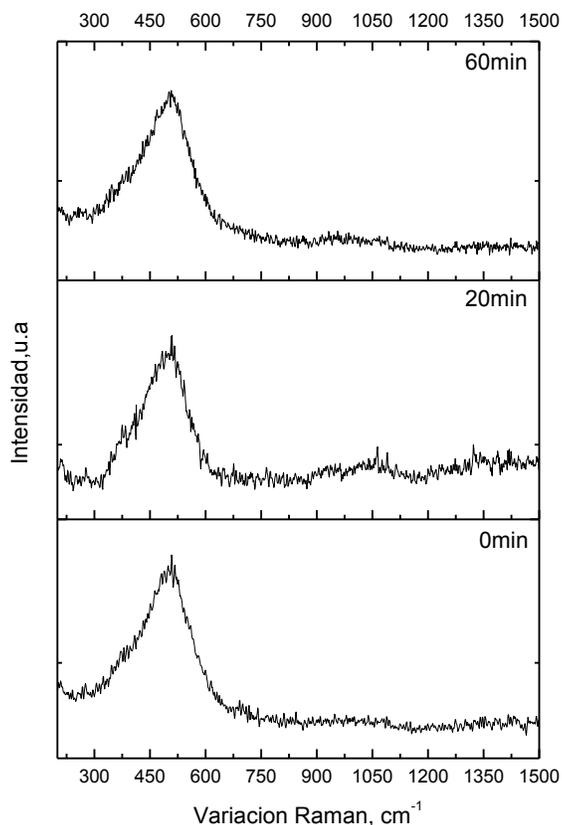


Figura 3. 26. Espectros Raman del NiO inicial y ozonado a 20 y 60min en presencia de AF

De manera similar que con el AB se estudiaron las tres regiones principales del catalizador que son: $\text{Ni}2p_{3/2}$, O1s y C1s. La Figura 3. 27, muestra los resultados de XPS para el NiO ozonado a 20 y 60 min. Como se puede ver en las regiones de $\text{Ni}2p_{3/2}$ y O1s se tienen resultados interesantes. Para la primera región el desdoblamiento del multiplete no fue identificado para ambos tiempos, probablemente se deba a un arreglo estructural o a modificaciones en la naturaleza y en el estado de valencia en los átomos adyacentes, ver Figura 3. 27 (a y d). Con relación a las señales de Ni-O y Ni-OH fueron más intensas en comparación con el NiO sin tratamiento.

El espectro de la región de C1s del catalizador ozonado a 20min muestra dos contribuciones adicionales en 282.9 y 284.9 eV que no se observan en el NiO fresco, (ver Figura 3. 27 b). Además los picos asignados a C-O, -C=O y COO incrementan su intensidad en un 4.5, 6.7y 6.6%, respectivamente, posteriormente al incrementar el tiempo de ozonación el pico principal, disminuyo su intensidad como se muestra en la Figura 3. 27 e, de igual manera la intensidad de los picos -CO, -C=O y -COO decrecieron alrededor del 50% después de 60 min de ozonación.

Con relación a la región de $\text{O}1s$ se ajustaron a cinco picos de los cuales 3 estuvieron también presentes en el catalizador fresco, Figura 3. 27 c. Una notable contribución es la especie O^{-2} oxo (528.7 eV) que puede ser provocada por la adsorción del ozono en la superficie del catalizador. La Figura 3. 27 f, muestra los picos asignados de la región $\text{O}1s$ a 60 min de ozonación que cuenta con las mismas contribuciones que las mostradas a los 20min. Sin embargo algunas diferencias pueden ser observadas: i) la intensidad de la especie O^{-2} oxo de la señal de NiO disminuyó un 25% y a un 17%, conforme se incrementó el tiempo de ozonación, ii) la señal de agua adsorbida incremento un 54%, y iii) la presencia de un nuevo pico asignado a las especies peroxi (532.4 eV). Esta última señal es un indicador de que el ozono se está absorbiendo en la superficie del catalizador generando dichas especies, como lo reporto E. Heracleous, 2005.

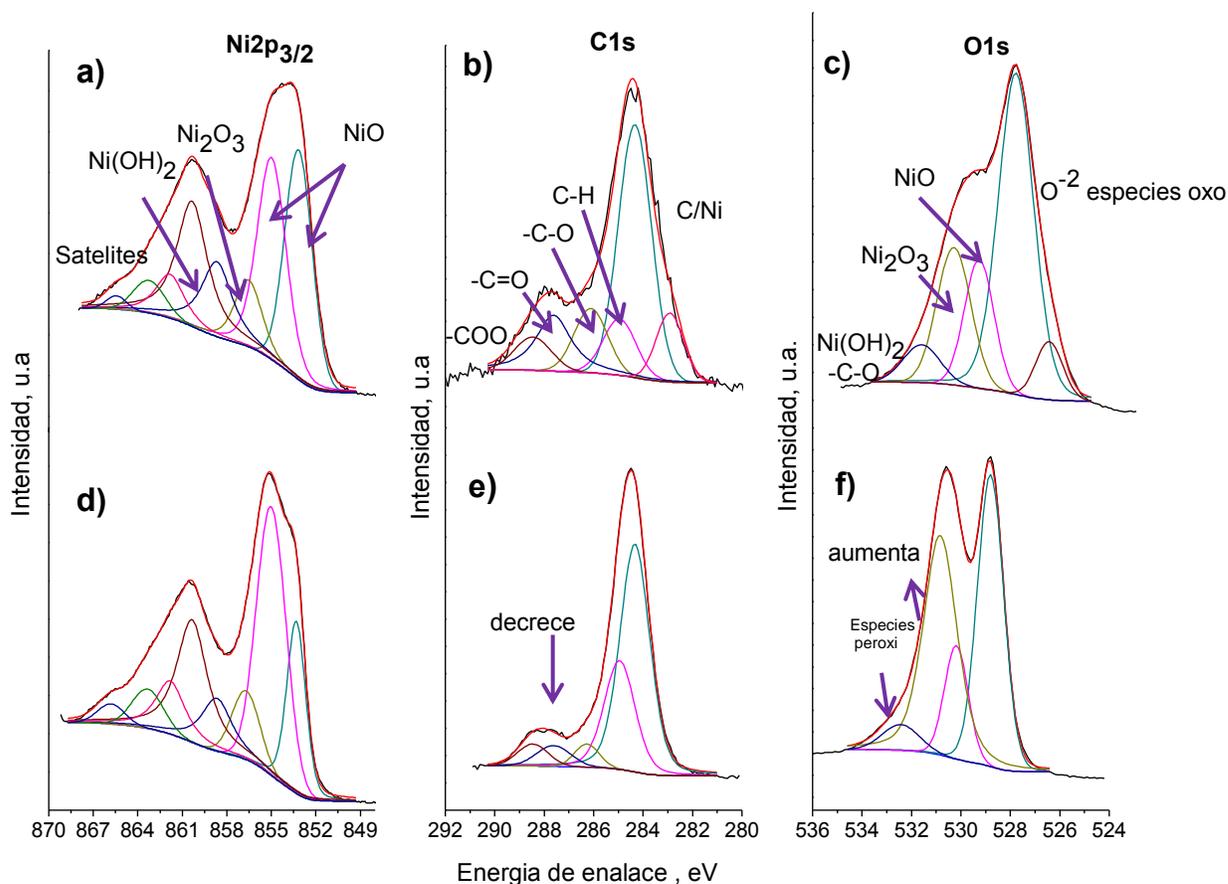


Figura 3. 27. Espectros de alta resolución de XPS para las regiones $\text{Ni}2p_{3/2}$, $\text{C}1s$ y $\text{O}1s$ del NiO ozonado en presencia de AB a (a-c) 20min y (d-f) 60min

Por lo tanto el mecanismo que se propone considera los resultados previos para la descomposición del AF involucra dos etapas principales sobre el catalizador: i) la absorción de ozono y ii) la formación de especies peroxi (ver Figura 3. 28).

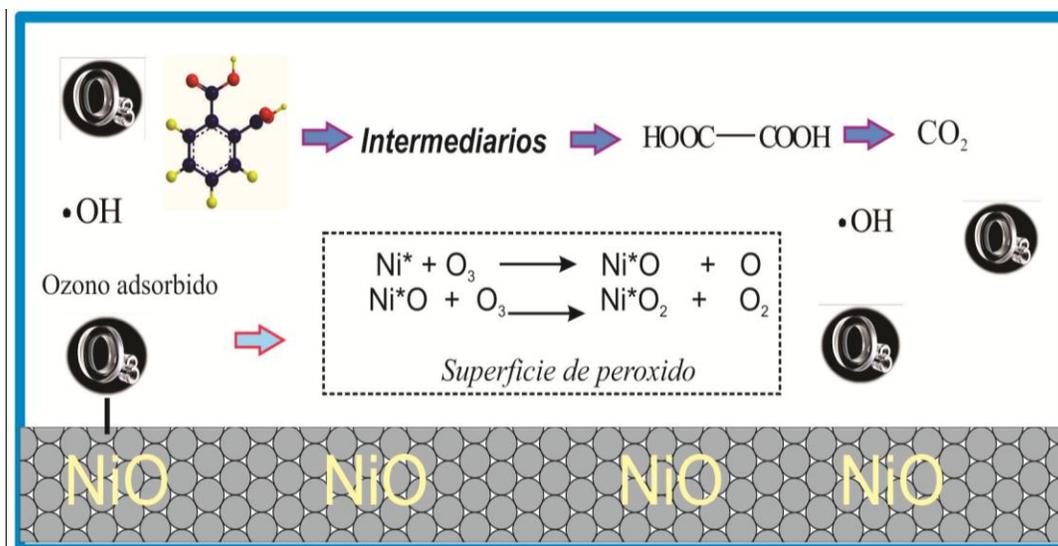


Figura 3. 28. Esquema de reacción propuesto para la eliminación del AF por el ozono en presencia de NiO

El AF en solución es atacado principalmente con los radicales OH y el O₃, formado intermediarios aromáticos que a su vez se degradan en ácido oxálico y finalmente se mineraliza.

III.4.3. Análisis del NiO ozonado en presencia del 2,4-D por las técnicas FTIR, Raman y XPS.

Al igual que los casos anteriores, se analizó el NiO ozonado en la presencia del herbicida por medio de espectroscopia infrarroja. En la Figura 3. 29, se muestran los espectros de FTIR del NiO inicial y ozonado a 20 y 60 min en presencia del 2,4-D. Se observan cuatro bandas de absorción en: 700, 1050, 1350, y 1650 cm⁻¹ en los tres espectros. El pico ubicado en 1650 cm⁻¹ se atribuye al enlace C-O. A los 20 min de ozonación esta banda crece de manera significativa, probablemente por la adsorción sobre el catalizador de algunos compuestos generados durante la descomposición del 2,4-D. Mientras que la banda observada en 1050cm⁻¹ es atribuida al enlace C-H.

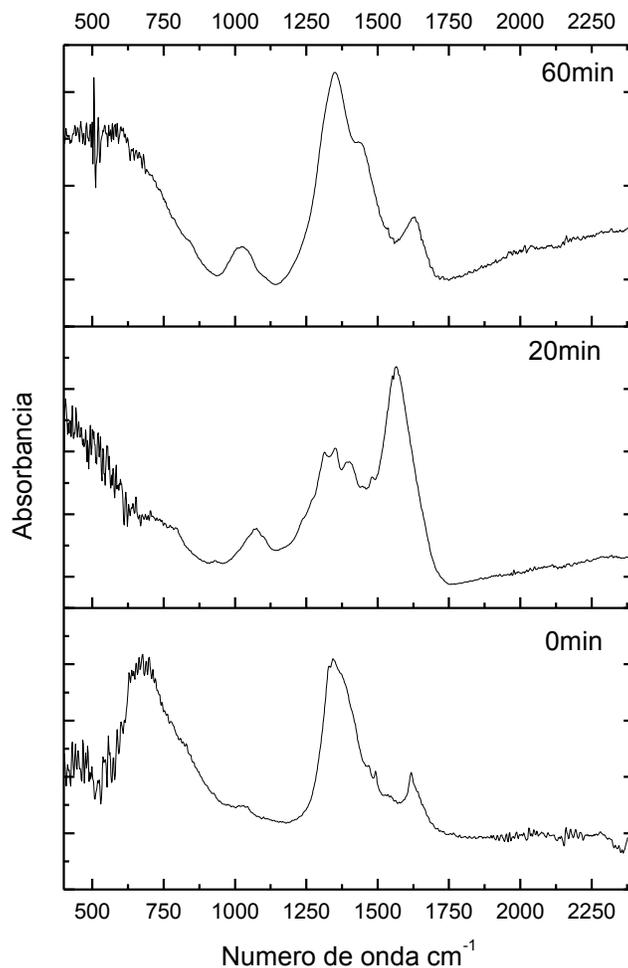


Figura 3. 29. Espectros FTIR de NiO inicial y ozonado a 20 y 60 min en presencia de 2,4-D

En el caso de los espectros de Raman para el NiO, inicial y ozonado a 20 y 60 min durante la descomposición del 2,4-D, se muestran en la Figura 3. 30. Sólo se observa una sola banda aproximadamente en 530cm^{-1} que corresponde al enlace Ni-O. El comportamiento es el mismo que en el de los casos anteriores no mostro cambios significativos en el catalizador conforme se incrementa el tiempo de ozonación.

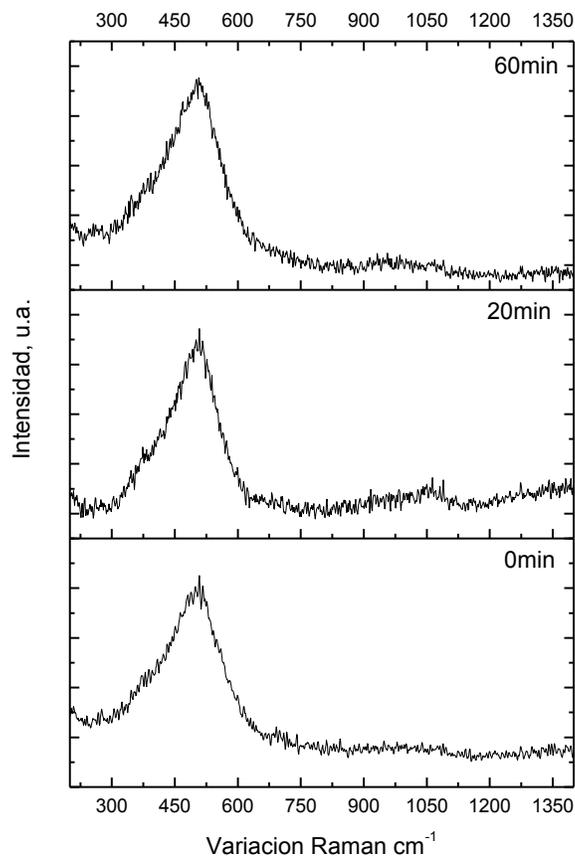


Figura 3. 30. Espectros Raman del NiO inicial y ozonado a 20 y 60min en presencia de 2,4-D

De manera similar que los casos anteriores se analizaron los catalizadores de NiO cuando se sometieron a dos tiempos de ozonación en presencia del herbicida, los espectros se muestran en la Figura 3. 31.

Las regiones de alta resolución para el NiO a 20 min de ozonación durante la eliminación del herbicida se presentan en la Figura 3. 31 a diferencia de los dos casos anteriores una contribución por $\text{Cl}2p$ se analizó en los espectros de alta resolución.

La región de $\text{C}1s$ presenta cinco picos como se puede en la Figura 3. 31 a, la primera se relacionó con el C_{adv} , que de igual manera se encontró en el catalizador original, la segunda 284.8 eV es atribuida a C-H, como tercer, cuarta y quinta señal se asignaron a los grupos funcionales $-\text{C}-\text{O}$, $-\text{C}=\text{O}$ y $-\text{COO}$, respectivamente. Vale la pena mencionar que el pico global de la región $\text{C}1s$ es más intenso y ancho en comparación con el catalizador inicial, posiblemente por los subproductos que se adsorbieron en la superficie del NiO.

La región $\text{O}1s$ mostró las contribuciones esperadas de $\text{Ni}-\text{O}$, $\text{Ni}(\text{OH})_2$, además de agua adsorbida. Sin embargo la presencia de la especie oxo O^{-2} es predominante en esta región. Con relación a la

región $\text{Ni}2p_{3/2}$ se tienen las mismas señales que el catalizador inicial, logrando un adecuado desdoblamiento del multiplete como se muestra en la Figura 3. 31c. Pero se tiene un pico adicional por la presencia de NiCl_2 en el catalizador.

Finalmente el análisis del espectro $\text{Cl}2p_{3/2}$ se muestra en la Figura 3. 31d, donde se tienen tres contribuciones dos de las cuales atribuidas a NiCl_2 (197.7 y 199.3 eV) y la otra al ion Cl^{-1} (200 eV).

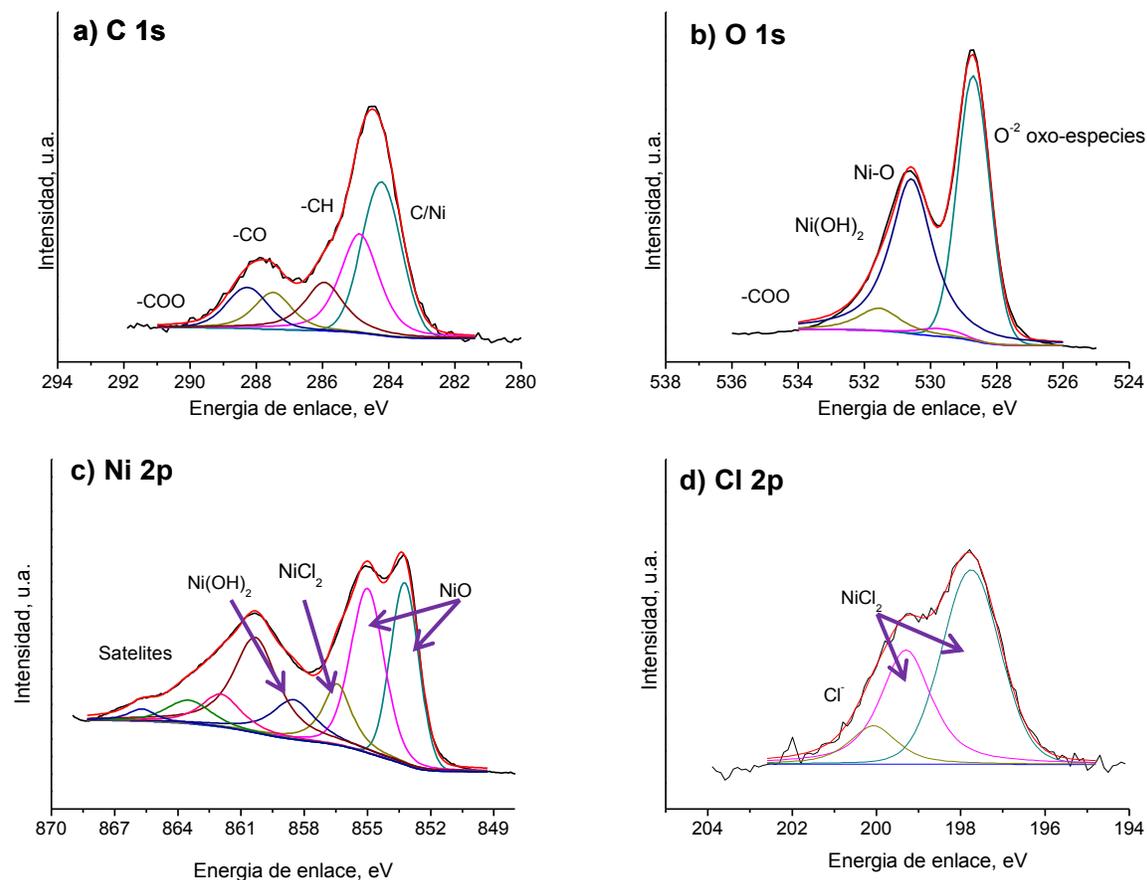


Figura 3. 31. Espectros de alta resolución de XPS para las regiones, C1s, O1s, Ni2p y Cl2p del NiO ozonado en presencia del 2,4-D a 20min (a-d)

Como se aprecia en la Figura 3. 32 al incrementar el tiempo de ozonación, la materia orgánica absorbida sobre el catalizador se eliminó, por lo que las contribuciones en la región de C1s disminuyeron. La señal más intensa corresponde a C_{adv} (284.3 eV) y las contribuciones restantes corresponden a los grupos funcionales $-\text{C}-\text{H}$, $-\text{CO}$ y $-\text{COO}$. A este último pico se le puede asociar con el grupo oxalato que reporta Rajagopalan R. En la región de O1s se puede corroborar la aseveración anterior, ya que en las posiciones de 531.5 y 533 eV se les asocia con $\text{O}=\text{C}=\text{O}$ y $\text{O}-\text{C}=\text{O}$ (ver Figura 3. 32 b). Es importante aclarar que las regiones de C1s y O1s presentaron picos

relacionados con especies altamente oxidantes, que probablemente estén relacionados con los intermediarios generados por la descomposición del herbicida.

La región de $\text{Ni}2p$ contiene las mismas bandas que se presentaron Figura 3. 31 c, la diferencia son las intensidades de los picos. Finalmente la región de $\text{Cl}2p$ presenta sólo contribuciones por NiCl_2 y Cl^- .

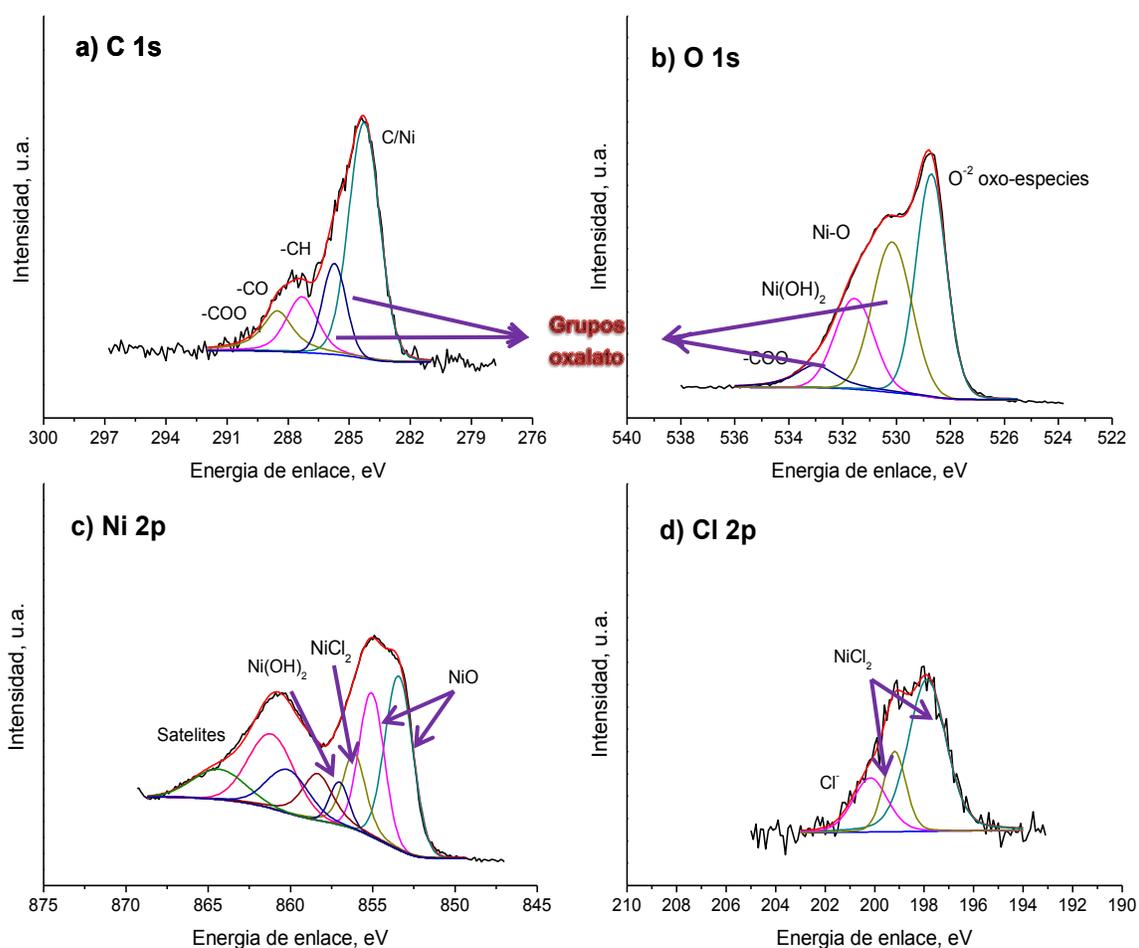


Figura 3. 32. Espectros de alta resolución de XPS para las regiones $\text{C}1s$, $\text{O}1s$, $\text{Ni}2p$ y $\text{Cl}2p$ del NiO ozonado en presencia del 2,4-D a 60min (a-d)

De acuerdo con los resultados de FTIR, Raman y XPS se propone el siguiente esquema de reacción para la eliminación del 2,4-D, ver Figura 3. 33. En los primeros 20 min de ozonación se tiene la presencia de materia orgánica absorbida sobre el catalizador, resaltado la presencia de NiCl_2 . Conforme el tiempo de ozonación se incrementó la cantidad de la materia orgánica disminuyo, pero el NiCl_2 se mantuvo sobre el NiO . Vale la pena mencionar, que la eliminación del herbicida se lleva a cabo por la contribución de tres mecanismos diferentes: i) ozonación convencional, ii)

ozonación indirecta (la formación de radicales OH que provienen de la descomposición de ozono y que reaccionan con el 2,4-D) y iii) la formación de un complejo metal-orgánico (oxalato de níquel).

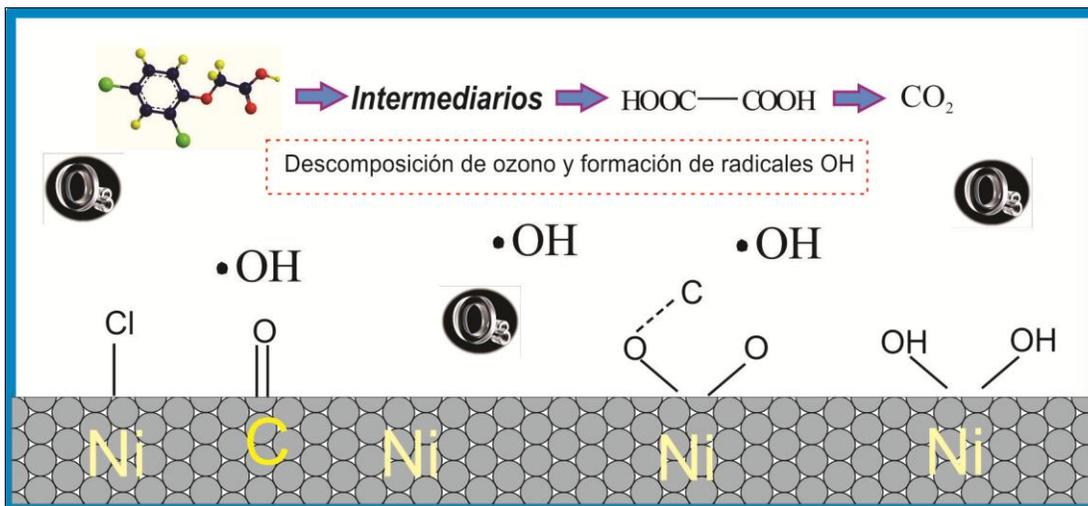


Figura 3. 33. Esquema de reacción propuesto para la eliminación del 2,4-D por el ozono en presencia de NiO

De manera general se tiene un análisis comparativo de los tres ácidos en función de los porcentajes atómicos obtenidos por XPS que se muestra en la Figura 3. 34. El catalizador inicial muestra las tres regiones estudiadas (Figura 3. 34 a), después de 20 min de ozonación los tres compuestos no presentan cambios significativos en sus porcentajes atómicos, excepto el 2,4-D por la presencia de cloro (Figura 3. 34b). A los 60 min de ozonación los ácidos benzoico y ftálico incrementaron el porcentaje de carbono que de manera indirecta indican el porcentaje de materia orgánica durante el proceso (ver Figura 3. 34 c)

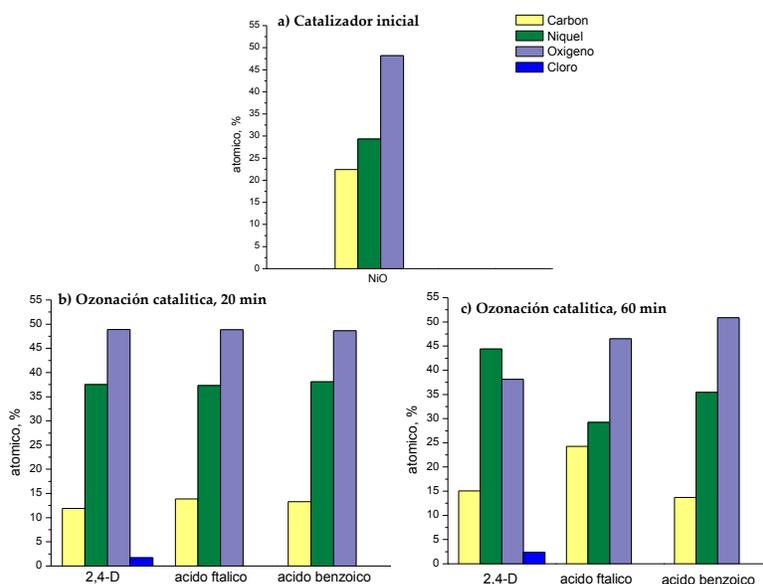


Figura 3. 34. Porcentajes atómicos del NiO a) inicial, b) ozonado 20min y c) 60min



En resumen se puede mencionar que la estructura química inicial de compuesto afecta el proceso de ozonación en presencia de NiO, porque los resultados de XPS mostraron diferentes especies químicas absorbidas sobre el catalizador. Sin embargo, no se pueden generalizar criterios de cómo va a reaccionar el ozono con el compuesto modelo, ya que tanto el ácido benzoico como el ácido ftálico solo se diferencian por la presencia de un grupo carboxílico. El esquema propuesto involucro predominantemente la combinación de ozonación convencional y el mecanismo indirecto por formación de radicales OH. No obstante, en el caso del ácido ftálico, la formación de este tipo de radicales se puede a partir de la adsorción de ozono.

En el caso del herbicida la presencia del cloro esta interaccionando con el catalizador probablemente por fuerzas electrostáticas, que forman al final de la reacción el NiCl₂. De manera general se puede decir que como una de las etapas de descomposición del compuesto es la de cloración demostrada por los resultados de XPS.

III.5. Estudio cinético de la eliminación de los ácidos carboxílicos

En el presente trabajo de investigación se determinaron las constantes observadas considerando el modelo por (68). Vale la pena mencionar que las constantes se calcularon en medio ácido tomando en cuenta un pseudo primer orden, debido a que no existe la medición de la concentración de ozono disuelto.

Este cálculo considero en forma concentrada los dos mecanismos (directo e indirecto) de reacción entre el ozono y los compuestos de interés (principal y subproductos). El proceso de cálculo se separó en dos secciones: la determinación de la constante de acumulación de los subproductos (K1) y su posterior descomposición (k₂).

Para el cálculo de las velocidades de acumulación de los subproductos, se consideró un modelo de aproximación para la información obtenida por HPLC. Este modelo utilizó la siguiente ecuación:

$$C = C_m(1 - e^{-bt}) \dots \dots \dots (11)$$

Donde el parámetro C_m es la concentración máxima monitoreada de cada compuesto mientras que la constante b representa la constante observada de formación de los subproductos. Para mejorar la estabilidad del algoritmo de cálculo de las constantes, se realizó una interpolación de primer orden basado en polinomios de orden impar. Los datos generados por el algoritmo de interpolación fueron entonces alimentados a un algoritmo de regresión por mínimos cuadrados no



lineal basado en el método denominado Hammerstein-Wiener. A partir de los resultados del método descrito, se pudo obtener una aproximación a la constante de acumulación de los subproductos.

Para el caso de la descomposición de los mismos subproductos, se consideró el mismo método de identificación de parámetros, pero se cambió el modelo de aproximación a la ecuación:

$$C = C_m e^{-ct} \dots\dots\dots(12)$$

Donde el parámetro C_m es la misma concentración máxima monitoreada de cada compuesto mientras que la constante c representa la constante observada de descomposición de los subproductos. Este mismo modelo fue utilizado para describir la descomposición del compuesto principal. La determinación de esta constante de reacción también requirió del proceso de interpolación para estabilizar el algoritmo numérico de identificación paramétrica.

En la Tabla 12, se muestran las constantes calculadas durante la ozonación de ácidos benzoico y ftálico durante ozonación en presencia del NiO.

Tabla 12. Constantes observadas del AB y AF en la ozonación convencional y catalítica con NiO

[NiO] g/L	ácido benzoico $k_{descompo}$	ácido ftálico $k_{descompo}$
0	0.2069	0.1256
0.1	0.1909	0.1328
0.5	0.1847	0.1421
1.0	0.1759	0.161

Como podemos ver, los resultados cinéticos calculados confirman que la diferencia entre la ozonación convencional y catalítica no es significativa, con respecto a la descomposición del compuesto modelo (AB y AF). En el caso del AB, la presencia del catalizador disminuye las constantes de descomposición del ácido (de 0.2069 a 0.1909 min⁻¹), las cuales a su vez disminuyen con el aumento de la concentración del catalizador (de 0.1909 a 0.1759 min⁻¹) en 7.85%. Mientras que, para el AF, con el catalizador la velocidad de la descomposición del ácido se incrementó de 0.1256 a 0.1328 min⁻¹, y con el aumento del contenido del catalizador de 0.1 a 1.0 g/L se observó el crecimiento en 17.5 % de la constante de la descomposición del ácido ftálico.

Tabla 13, se muestran las constantes de calculadas para las curvas de formación-descomposición del ácido oxálico que se generó durante la descomposición de los ácidos benzoico y ftálico.



Tabla 13. Constantes cinéticas observadas para el ácido oxálico generado de la descomposición del AB y AF en la ozonación convencional y catalítica con NiO

	Ácido Benzoico		Ácido Ftálico	
[NiO] g/L	Ácido Oxálico			
	$k_{\text{formación}}$	k_{descompo}	$k_{\text{formación}}$	k_{descompo}
0	0.03851	NA	0.04856	NA
0.1	0.1721	0.009172	0.04717	0.006173
0.5	0.2146	0.03182	0.4299	0.02859
1.0	0.03182	0.01177	-	-

El primero que observamos es la diferencia en la velocidad de la formación del ácido oxálico en la ozonación convencional de los dos ácidos, donde para el ácido benzoico está formado en 20.7% más rápido comparado con el ácido ftálico, lo que es lógico tomando en cuenta la velocidad de la reacción de ozono con el ácido benzoico (ver Tabla 12). Por otro lado, en el caso de la ozonación catalítica, la presencia del catalizador no se afectó en la velocidad de la formación del ácido oxálico en la descomposición del AF, pero se incrementó significativo su formación en la descomposición del AB en 81%.

Lo más importante en el punto de vista del presente estudio, es la descomposición del ácido oxálico, como el producto principal de la ozonación de los ácidos modelo, en los sistemas catalíticos. Como podemos observar, con el catalizador el ácido oxálico se descompone en los dos casos con la velocidad máxima de su degradación de 0.03182 min^{-1} para el AB y 0.04717 min^{-1} para el AF con el efecto positivo del aumento de la concentración del catalizador.

Para resumir la discusión de los resultados del estudio cinético, podemos concluir que los valores de las constantes cinéticas observadas son adecuados y coinciden con los resultados experimentales.



CONCLUSIONES

- Se demostró la selectividad de la ozonación convencional de los tres ácidos dependió de su estructura química. El orden de decreciente de eliminación de los ácidos es: AB>AF>2,4-D, coincide con datos cinéticos obtenidos en el estudio. Sin embargo, los compuestos modelo se eliminan completamente a los 25 min en la ozonación convencional.
- El uso del SiO_2 en la ozonación catalítica no aumento la eficiencia en la descomposición del compuesto inicial, ni en los subproductos generados de la degradación de los ácidos.
- En la ozonación con NiO la eficiencia de la descomposición tanto del compuesto inicial, como de los subproductos para los tres ácidos aumenta. En el caso del ácido oxálico, como el producto principal obtenido en la ozonación de los tres ácidos, el sistema O_3/NiO eliminó este compuesto recalcitrante casi completamente, a diferencia de la ozonación convencional donde lo acumula.
- Se observó el efecto de la concentración del catalizador (NiO) sobre la velocidad de la descomposición de los compuestos modelo y, además, en la formación –descomposición de los productos generados en ozonación catalítica, lo cual se confirmó con los valores de las constantes cinéticas.
- Con la base de los resultados de COT, se obtenido los siguientes grados de mineralización en la ozonación catalítica con NiO: 95% para el AB, 97% para el AF y 85% para el 2,4-D.
- Las técnicas FTIR y Raman no mostraron diferencias significativas en el catalizador (NiO) antes y después del proceso de ozonación.
- Los resultados de la caracterización del catalizador obtenidos por la técnica XPS demostraron diferentes especies químicas absorbidas en el catalizador, las cuales son relacionadas con la estructura química del compuesto y el contacto con ozono.



- Se han propuesto posibles rutas de reacción para cada uno de los ácidos de estudio en el sistema de ozonación de catalítica demostrando la influencia de la estructura química sobre el mecanismo de descomposición.
- En el caso del ácido benzoico y ácido ftálico, el mecanismo es una combinación de ozonación directa e indirecta. No obstante, en el caso del ácido ftálico, los resultados de XPS en la región de O1s presentan un pico atribuido a las especies peroxi (532.4 eV). Esta última señal es un indicador de que el ozono se está absorbiendo en la superficie del catalizador generando dichas especies.
- En el caso del 2,4-D, la eliminación del herbicida se lleva a cabo por la contribución de tres mecanismos diferentes: i) ozonación convencional, ii) ozonación indirecta (la formación de radicales OH que provienen de la descomposición de ozono y que reaccionan con el 2,4-D) y iii) la formación de un complejo metal-orgánico (oxalato de níquel).

RECOMENDACIONES

- Realizar el estudio de isotermas de adsorción de los compuestos iniciales sobre el NiO, ya que es importante conocer si el mecanismo de reacción es controlado por la adsorción en superficie.
- Hacer un estudio del reusó del catalizador (NiO) y mediante las técnicas FTIR, Raman y XPS, observar los cambios que ocurren sobre su superficie.
- Realizar la identificación completa de los productos y subproductos de la degradación de cada uno de los compuestos modelo, y poder proponer una ruta de reacción.



PRODUCTOS DE INVESTIGACIÓN

CONGRESOS NACIONALES

1. D. Magallanes Galán, J. L. Rodríguez S., T. Poznyak, M. Á. Valenzuela Z. “Degradación del herbicida 2,4-D mediante ozonación catalítica con NiO, SiO_2 y Ni/ SiO_2 ”. 46° Congreso Mexicano de Química, Septiembre 10-14, 2011, Querétaro, Qro., México, 131-140.
2. Diana Magallanes G., Julia Liliana Rodríguez S., Tatyana Poznyak. “Decomposition of Benzoic Acid and 2,4-dichlorophenoxyacetic acid in Catalytic Ozonation using NiO”, IX International Symposium of Chemical Engineering of ESQIE, May 23-25, 2012.

CONGRESOS INTERNACIONALES

1. Diana Magallanes G. , Julia Liliana Rodríguez S. , Tatyana Poznyak. “Effect of the NiO Concentration on the Decomposition of Benzoic Acid and 2,4-dichlorophenoxyacetic Acid in Catalytic Ozonation”, XXXIII Encuentro Nacional y II Congreso Internacional de la AMIDIQ, 1 al 4 de Mayo del 2012 en San José del Cabo, BCS, México,
2. Diana Magallanes, Julia L. Rodríguez, T. Poznyak. “Catalytic ozonation of benzoic, phthalic and 2,4-dichlorophenoxyacetic acids in water: Effect of NiO concentration”, IOA International Conference of EA3G of Ozone & Related Oxidants to Meet Essential Human Needs Uses for Agri-Food, Industry, Water and Health, June 4-6, 2012, Ecole d'Ingénieurs de Purpan, Toulouse, France.
3. Diana Magallanes, Julia L. Rodríguez, T. Poznyak “Effect of the NiO concentration in the catalytic ozonation of benzoic, phthalic and 2,4-dichlorophenoxyacetic acids.” the annual pan american group "ozone: meeting today's challenges", 23-26 september 2012 , Milwaukee, Wisconsin, USA.
4. Diana Magallanes G. , Julia Liliana Rodríguez S , Tatyana Poznyak. “Degradación de los ácidos benzoico, ftálico y 2,4- diclorofenoxiácetico mediante ozonación catalítica con NiO”, 30° Congreso Latinoamericano de Química - CLAQ 2012, 47° Congreso Mexicano de química., 27-30 octubre 2012, Cancún México.
5. Diana Magallanes G., Julia Rodríguez S., Tatyana Poznyak, “Heterogeneous catalytic ozonation of benzoic, phthalic and 2,4-dichlorophenoxyacetic acids in water with NiO as catalyst, International Ozone Association, April 23-24 2013 Berlin Germany.
6. J.L., Rodríguez S., T. Poznyak, M.A. Valenzuela, D. Magallanes, I. Fuentes, “Catalytic ozonation of herbicide 2,4-D with Ni/Al₂O₃ catalyst: Effect synthesis method”, International Ozone Association, April 23-24 2013 Berlin Germany
7. Julia L. Rodríguez, Diana Magallanes, Luis Lartundo, Tatiana Poznyak, Miguel A. Valenzuela, “ Characterization of NiO catalyst after the ozonation of organic acids in



aqueous solution: X-ray photoelectron spectroscopy (XPS)", 3rd European Conference on Environmental Applications of Advanced Oxidation Processes, October 27-30 2013 Almeria Spain.

8. Diana Magallanes, *Julia L. Rodríguez, Tatyana Poznyak*, "Decomposition of benzoic, phthalic and 2,4-dichlorophenoxyacetic acids by catalytic ozonation with NiO", IOA and IUVA World Congress, september 22-25 2013, Las Vegas NV USA.



REFERENCIAS

1. **V.G. Gandhi, M.K. Mishra, M.S. Rao, A. Kumar, P.A. Joshi, D.O. Shah.** *Comparative study on nano-crystalline titanium dioxide catalyzed photocatalytic degradation of aromatic carboxylic acids in aqueous medium.* 2011, Journal of Industrial and Engineering Chemistry, Vol. 17, pp. 331-339.
2. **M. Alvarez, T. López, J.A. Odriozola, M.A. Centeno, M.I. Domínguez, M. Montes, P. Quintana, D.H. Aguilar, R.D. González.** *2,4-Dichlorophenoxyacetic acid (2,4-D) photodegradation using an Mn+/ZrO₂ photocatalyst: XPS, UV-vis, XRD characterization.* 2007, Applied Catalysis B: Environmental, pp. 34-41.
3. **C. William, Paterlini, Raquel F. Pupo Nogueira.** *Multivariate analysis of photo-fenton degradation of herbicides tebuthionon, diuron and 2,4-D.* 2005, Chemosphere, pp. 1107-1116.
4. **CHU WenHai, GAO NaiYun, LI Chong, & CUI Jing.** *Photochemical degradation of typical halogenated herbicide 2,4-D in drinking water with UV/H₂O₂/micro-aeration.* 2009, Sci China Ser B-Chem, pp. 2351-2357.
5. **D. Vione, C. Minero, V. Maurino, M. Eugenia Carlotti, T. Picatonotto, E. Pelizzetti.** *Degradation of phenol and benzoic acid in the presence of a TiO₂-based heterogeneous photocatalyst.* 2005, Applied Catalysis B: Environmental, Vol. 58, pp. 79-88.
6. **T. Velegraki, D. Mantzavinos.** *Conversion of benzoic acid during TiO₂-mediated photocatalytic degradation in water.* 140, 2008, Chemical Engineering Journal, pp. 15-21.
7. **Y. Deng, K. Zhang, H. Chen, T. Wu, M. Krzyaniak, A. Wellons, D. Bolla, K. Douglas, Y. Zuo.** *Iron-catalyzed photochemical transformation of benzoic acid in atmospheric liquids: Product identification and reaction mechanisms.* 2006, Atmospheric Environment, Vol. 40, pp. 3665-3676.
8. **D. Shan, Q. Li, H. Xue, S. Cosnier.** *A highly reversible and sensitive tyrosinase inhibition-based amperometric biosensor for benzoic acid monitoring.* 2008, Sensor and Actuators B, Vol. 134, pp. 1016-1021.
9. **A.J. Shtenberg, A.D. Ignat'ev.** *Toxicological evaluation of some combinations of food preservatives.* 1970, Food and Cosmetics Toxicology, Vol. 8, pp. 369-380.
10. **EPA.** *Health and Environmental Effects Document for Benzoic Acid. Prepared by the Office of Health and Environmental Assessment, OH for the Office of Solid Waste and Emergency Response.* Washington, 1987.
11. **SSA.** NORMA Oficial Mexicana NOM-185-SSA1-2002.
12. **R. Kleerebeze, Look W. Hulshoff Pol and G. Lettinga.** *Anaerobic biodegradability of phthalic acid isomers and related compounds.* 1999, Biodegradation, Vol. 10, pp. 63-73.



13. **M. M. Abdel, J. Rivera-Utrilla, R. Ocampo-Pérez, J. D. Méndez-Díaz, M. Sánchez-Polo.** *Environmental impact of phthalic acid esters and their removal from water and sediments by different technologies- A review.* 2012, Journal of Environmental Management, Vol. 109, pp. 164-178.
14. **G. Zhao, Junxia Gao, S. Shen, M. Liu, D. Li, M. Wu, Y. Lei.** *Ultrasound enhanced electrochemical oxidation of phenol and phthalic acid on boron-doped diamond electrode.* 2009, Journal of Hazardous Materials, Vol. 172, pp. 1076–1081.
15. **Usha, S. Harikrishan V R y.** *2,4-D Razones para su prohibicion mundial.* s.l. : Coporativa Tlatoli, 2007. pp. 6-21.
16. **PSSQ, Programa Internacional de Seguridad de Sustancias Químicas Criterio de la salud ambiental.** *ácido 2,4-diclorofenoxiacético (2,4-D).* 1993.
17. **Hoover, D.G.** *Anomalies of mineralization of low concentration of organic compounds in lake water and sewage.* 1986, Appl. Environ, pp. 226-232.
18. **SSA.** *NOM-127-SSA1-1994.* México : s.n.
19. **FAO.** *Pesticide Residues in Food - Evaluations Part 1: Residues; FAO Plant Production and Protection Paper 152/1, Food and.* Rome, 1988, pp. 179-189.
20. **EPA.** *Technologies for Upgrading Existing or Designing New Drinking Water Treatment Facilities.* Cincinnati, 1990.
21. **O. Legrini, E. Oliveros y A.M. Braun.** *Photochemical processes for water treatment.* 1993, Chem. Rev., pp. 671-698.
22. **W. Chu, M.H. Ching.** *Modeling the ozonation of 2,4 dichlorophoxyacetic acid through a kinetic approach.* 2003, Water Res, pp. 39–46.
23. **Howard, B.** *Water Disinfection for International and Wilderness Travelers.* 2002, Oxford journals, pp. 355–364.
24. **EPA.** *The AOT Calgon Carbon Oxidation Technologies.* Ontario : s.n., 1996.
25. **X. Doménech, W. F. Jardim y M. I. Litter.** *Procesos Avanzados de Eliminación de Contaminantes.* 2001.
26. **H. Bader, J. Hoigné.** *Determination of ozone in water by the indigo method.* 1981, Water Research, pp. 449-456.
27. **W.H. Glaze, J.W. Kang y D.H. Chapin.** *The Chemistry of Water Treatment Processes Involving Ozone, Hydrogen Peroxide and Ultraviolet Radiation.* 1987, Ozone Sci. & Technol, Vol. 9, pp. 335-352.



28. **F.J. Beltrán, M. González, B. Acedo, J. Jaramillo.** *Contribution of free radical oxidation to eliminate volatile organochlorine compounds in water by ultraviolet radiation and hydrogen peroxide.* 1996, *Chemosphere*, pp. 1949–1961.
29. **W.H. Glaze, F.J. Beltrán, T. Tuhkanen y J.W. Kang.** *Chemical Models of Advanced Oxidation Processes.* 1992, *Water Poll. Res. J. Canada*, Vol. 27, pp. 23-42.
30. **X. Quan, S. Chen, J. Su, J. Chen, G. Chen.** *Synergetic degradation of 2,4-D by integrated photo- and electrochemical catalysis on a Pt doped/TiO₂/Ti electrode.* 2004, *Separ. Purif. Technol*, Vol. 34, pp. 73-79.
31. **LegubeCo, N. Karpel Vel Leitner.** *Catalytic ozonation: a promising advanced oxidation technology for water treatment.* B. 1999, *Catalysis Today*, pp. 61–72.
32. **J. Nawrockia, B. Kasprzyk-Hordern.** *The efficiency and mechanisms of catalytic ozonation.* 2010, *Applied Catalysis B: Environ.*, Vol. 99, pp. 27-42.
33. **C. P. Huang, C. Dong, Z. Tang.** *Advanced chemical oxidation: its present role and potential future in hazardous waste treatment.* 1993, *Waste Management*, Vol. 13, p. 361 377.
34. **R. Carta, F. Desogus.** *The enhancing effect of low power microwaves on phenol oxidation by the Fenton process.* 2013, *J. Environ Chem. Eng.*, p. In Press.
35. **Bigdas, R.J.** 1995, *Chem. Engin. Progres*, pp. 63-65.
36. **M. Alfano O., Brandi J. R., Cassano E. A.** *Degradation kinetics of 2,4-D in water employing hydrogen peroxide and UV radiation.* 2001, *Chem. Eng. Sci*, Vol. 82, pp. 209-218.
37. **Gutiérrez, J. M.** *Estudio del ensamble de peces de la sub-cuenca del Río Traiguén, IX región, y su relación con la calidad del agua.* 2005, Tesis Universidad Católica de Temuco Facultad de Ciencias.
38. **M. Salavati-Niasar, F. Davar, Z. Fereshteh.** *Synthesis of nckel and nickel oxide nanoparticles via heat-treatment of simple octanoate precursor.* 2010, *J. Alloys and Compounds*, Vol. 494, pp. 410-414.
39. **T.S. Martinsa, A. Mahmoudc, L.C. Cides da Silvac, I.C. Cosentinoe, M.H. Tabacniksb, J.R. Matosc, R.S. Freired, c, M.C.A. Fantinib.** *Synthesis, characterization and catalytic evaluation of cubic ordered mesoporous iron–silicon oxides.* 2010, *Material Chemistry and Physics*, pp. 713-719.
40. **T. Velegrakia, G. Balayiannisb, E. Diamadopoulousa, A. Katsaounisa, D. Mantzavinos.** *Electrochemical oxidation of benzoic acid in water over boron-doped diamond electrodes: Statistical analysis of key operating parameters, kinetic modeling, reaction by-products and ecotoxicity.* 160, 2010, *Chemical Engineering Journal*, pp. 538–548.
41. **E. Lindquist, Yu Yang.** *Degradation of benzoic acid and its derivatives in subcritical water.* 1218, 2011, *Journal of Chromatography A*, pp. 2146-2152.



42. **Y. Fana, Y. Wanga, Pei-Yuan Qianb, Ji-Dong Gu.** *Optimization of phthalic acid batch biodegradation and the use of modified Richards model for modelling degradation.* 2004, International Biodeterioration and Biodegradation, pp. 57-63.
43. **V. G. Gandhi, M. K. Mishra, P. A. Josho.** *A study on desactivation and regeneration of titanium dioxide during photocatalytic degradation of phthalic acid.* 2012, Journal of Industrial and Engineering Chemistry, Vol. 18, pp. 1902-1907.
44. **A. Correia de Velosa, Raquel F. Pupo Nogueira.** *2,4-Dichlorophenoxyacetic acid (2,4-D) degradation promoted by nanoparticulate zerovalent iron (nZVI) in aerobic suspensions.* 2013, J. Environ. Management, pp. 72-79.
45. **E. R. Bandala, Miguel A. Peláez, Dionysios D. Dionysiou, Silvia Gelover, Javier Garcia, Diana Macías.** *Degradation of 2,4-dichlorophenoxyacetic acid (2,4-D) using cobalt-peroxymonosulfate in Fenton-like process.* 2007, J. Photochem. Photobio. A: Chem., pp. 357-363.
46. **J. L. Rodríguez, T. Poznyak, M. A. Valenzuela, H. Tiznado, I. Chairez.** *Surface interactions and mechanistic studies of 2,4-dichlorophenoxyacetic acid degradation by catalytic ozonation in presence of Ni/TiO₂.* 2013, Chem. Eng. J., pp. 426-434.
47. **C.Y. Kwan, W. Chu.** *A study of the reaction mechanisms of the degradation of 2,4-dichlorophenoxyacetic acid by oxalate-mediated photooxidation.* 2004, Wat Res., pp. 4213-4221.
48. **S. Kundua, Anjali Pal, Anil K. Dikshit.** *UV induced degradation of herbicide 2,4-D: kinetics, mechanism and effect of various conditions on the degradation.* 2005, Separation and Purification Techn., pp. 121-129.
49. **C. Badellino, C. Arruda Rodrigues, R. Bertazzoli.** *Oxidation of pesticides by in situ electrogenerated hydrogen peroxide: Study for the degradation of 2,4-dichlorophenoxyacetic acid.* 2006, J. Hazardous Materials, pp. 856-864.
50. **Y. Huang, X. Liu.** *Degradation of 2, 4-D Acid Using Mn²⁺ as Catalyst under UV Irradiation.* 2009, J. Natural Sci., pp. 262-266.
51. **J. Gao, G. Zhao, W. Shi, D. Li.** *Microwave activated electrochemical degradation of 2,4-dichlorophenoxyacetic acid at boron-doped diamond electrode.* 2009, Chemosphere, pp. 519-525.
52. **J. L. Rodríguez, M. A. Valenzuela, F. Pola, H. Tiznado, T. Poznyak.** *Photodeposition of Ni nanoparticles on TiO₂ and their application in the catalytic ozonation of 2,4-dichlorophenoxyacetic acid.* 2012, Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, pp. 29-36.
53. **R. Raj Giri, H. Ozaki, Takehiro Ishida, R. Takanami, S. Taniguchi.** *Synergy of ozonation and photocatalysis to mineralize low concentration 2,4-dichlorophenoxyacetic acid in aqueous solution.* 2007, Chemosphere, pp. 1610-1617.



54. **R. R. Giri, H. Ozaki, S. Taniguchi, R. Takanami.** *Photocatalytic ozonation of 2, 4-dichlorophenoxyacetic acid in water with a new TiO_2 fiber.* 2008, J. Environ. Sci. Tech, pp. 17-26.
55. **E. Brillas, Juan Carlos Calpe, Pere-Lluís Cabot.** *Degradation of the herbicide 2,4-dichlorophenoxyacetic acid by ozonation catalyzed with Fe^{2+} and UVA light.* 2003, Applied Catalysis B: Environmental, pp. 381–391.
56. **Gutiérrez, J. M.** Estudio del ensamble de peces de la sub-cuenca del Río Traiguén, IX región, y su relación con la calidad del agua. *Tesis Universidad Católica de Temuco Facultad de Ciencias.* 2005.
57. **Yunrui, Z. Wanpeng, L. Fudong, W. Jianbing, Y. Shaoxia** *Catalytic activity of $\text{Ru}/\text{Al}_2\text{O}_3$ for ozonation of dimethyl phthalate in aqueous solution.* Z.. 2007, Chemosphere, pp. 145–150.
58. **F. J. Beltrán, F. J. Rivas, R. Montero-de-Espinosa.** *A $\text{TiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ catalyst to improve the ozonation of oxalic acid in water.* 2004, Applied Catalysis B: Environmental, pp. 101–109.
59. **M. Isabel Pariente, Fernando Martínez, Juan Antonio Melero, Juan Ángel Botas, Theodora Velegraki, Nikolaos P. Xekoukoulotakis, Dionissios Mantzavinos.** *Heterogeneous photo-Fenton oxidation of benzoic acid in water: Effect of operating conditions, reaction by-products and coupling with biological treatment.* 85, 2008, Applied Catalysis B: Environmental, pp. 24-32.
60. *Determination of o-phthalic acid in snow and its photochemical degradation by capillary gas chromatography coupled with flame ionization and mass spectrometric detection.* **Y. Zuo, K. Zhang, J. Wu, B. Mena, M. He.** 2011, Chemosphere, Vol. 83, pp. 1014–1019.
61. **Santillán, Julia Liliana Rodríguez.** Eliminación de hidrocarburos aromáticos policíclicos (HAPs) en agua por medio de ozono. *Tesis Maestría, IPN.* 2006.
62. **S. Garcia-Seguraa, R. Salazarb, E. Brillas.** *Mineralization of phthalic acid by solar photoelectro-Fenton with stirred boron-doped diamond/air-diffusion tank reactor: Influence of Fe^{3+} and Cu^{2+} catalysts and identification of oxidation products.* 113, 2013, Electrochimica Acta, pp. 609-619.
63. **Fei Qia, b, Bingbing Xu.** *Mechanism investigation of catalyzed ozonation of 2-methylisoborneol in drinking water over aluminum (hydroxyl) oxides: Role of surface hydroxyl group.* 2010, Chemical Engineering Journal, Vol. 165, pp. 490–499.
64. **K. Anandan, V. Rajendra.** *Morphological and size effects of NiO nanoparticles via Solvothermal process and their optical properties.* 2011, Material Sci. in Semiconductor Processing, pp. 43-47.
65. **T. Zhang, W.i Li, and J. Philippe.** *Catalytic Ozonation of Oxalate with a Cerium Supported Palladium Oxide: An Efficient Degradation Not Relying on Hydroxyl Radical Oxidation.* 2011, Environ. Sci. Tech., pp. 9339–9346.
66. **M. Marcius, M. Ristic, M. Ivanda, S. Music.** *Formation and microstructure of nickel oxide films.* 541, 2012, Journal of Alloys and Compounds, pp. 238-243.



67. **E. Heracleous, A Lee, K. Wilson, A. Lemonidou.** 2005, *Journal of Catalysis*, p. 29.
68. **T. Poznyaka, I. Chairez, A. Poznyak.** *Application of a neural observer to phenols ozonation in water: Simulation and kinetic parameters identification.* 2005, *Water Research*, Vol. 39, pp. 2611–2620.
70. **FDA, Food and Drug.** *Evaluation of the Health Aspects of Benzoic Acid and Sodium Benzoate as Food Ingredients.* DHEW. Washington, DC, 1973, pp. Report No. SCOGS-7. NTIS PB-223 837/6.
71. *Handbook of Advanced Photochemical Oxidation Processes.* **EPA.** 1988.
72. **Parson, Willian W.** *Modern Optical Spectroscopy.*: Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2007.
73. **D. A. Skoog, Stanley R. Crouch, F. James Holler.** *Principios de Analisis Intrumental.* s.l. : Cengage Learning, 2008.
74. **H. Mineo, T. Ohdate, K. Fukumura, T. Katayama ,T. Onaga , S. Kato, N. Yanaihara.** *Effects of benzoic acid and its analogues on insulin and glucagón secretion in sheep.:* *European Journal of Pharmacology* , 1995, Vol. 280, pp. 149-154.
75. **S. M. Avramescu, C. Bradu, I. Udrea, N. Mihalache, F. Ruta.** *Degradation of oxalic acid from aqueous solutions by ozonation in presence of Ni/Al₂O₃ catalysts.* 9, 2008, *Catalysis Communications*, pp. 2386–2391.
76. **R. Andreozzi, R. Marotta.** *Removal of benzoic acid in aqueous solution by Fe(III).* 38, 2004, *Water Research*, pp. 1225–1236.
77. **T. Velegraki, E. Nouli, A. Katsoni, I. V. Yentekakis, D. Mantzavinis.** *Wet oxidation of benzoic acid catalyzed by cupric ions: Key parameters affecting induction period and conversión.* 101, 2011, *Applied Catalysis B: Environmental*, pp. 479–485.
78. **J. D. Méndez-Díaz, M. M. Abdel daiem, J. Rivera-Utrilla, M. Sánchez-Polo, I. Bautista-Toledo.** *Adsorption/bioadsorption of phthalic acid, an organic micropollutant present in landfill leachates, on activated carbons.* 2012, *Journal of Colloid and Interface Science*, Vol. 369, pp. 358–365.
79. **XX. Zhang, S.P. Cheng, Y.Q. Wan, S.L. Sun, C.J. Zhu, D.Y. Zhao, W.Y. Pa.** *Degradability of five aromatic compounds in a pilot wastewater treatment system.,* 2006, *International Biodeterioration & Biodegradation*, Vol. 58, pp. 94–98.
80. **Handbook.** *The AOT Calgon Carbon Oxidation Technologies.* Ontario, 1996.



ANEXOS



ANEXO A.

Curvas de Calibración

A.I. Curvas de calibración obtenidas mediante cromatografía de líquidos (HPLC), para los subproductos identificados.

Las curvas de calibración de los subproductos identificados fueron realizadas por HPLC, (ver Figura A. 1-Figura A. 5), mediante la preparación de una serie de soluciones de concentraciones conocidas, de las cuales se obtuvieron las áreas y alturas de los picos cromatográficos correspondientes de cada compuesto. A partir de estos datos se construyeron las gráficas y las correlaciones correspondientes.

Todos los compuestos ácidos se identificaron con una fase móvil KH₂PO₄ a 25mM con un pH 2.6.

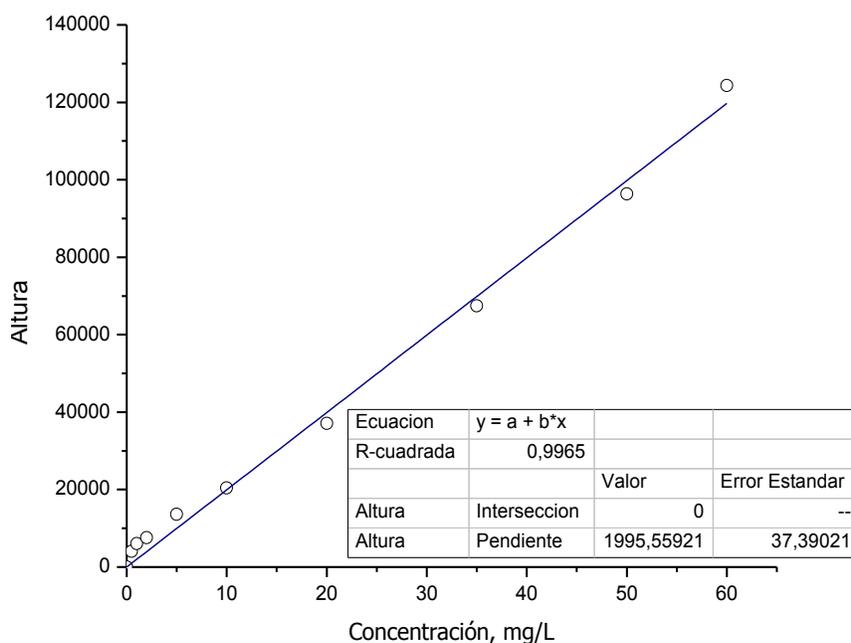


Figura A. 1. Curva de calibración del ácido oxálico

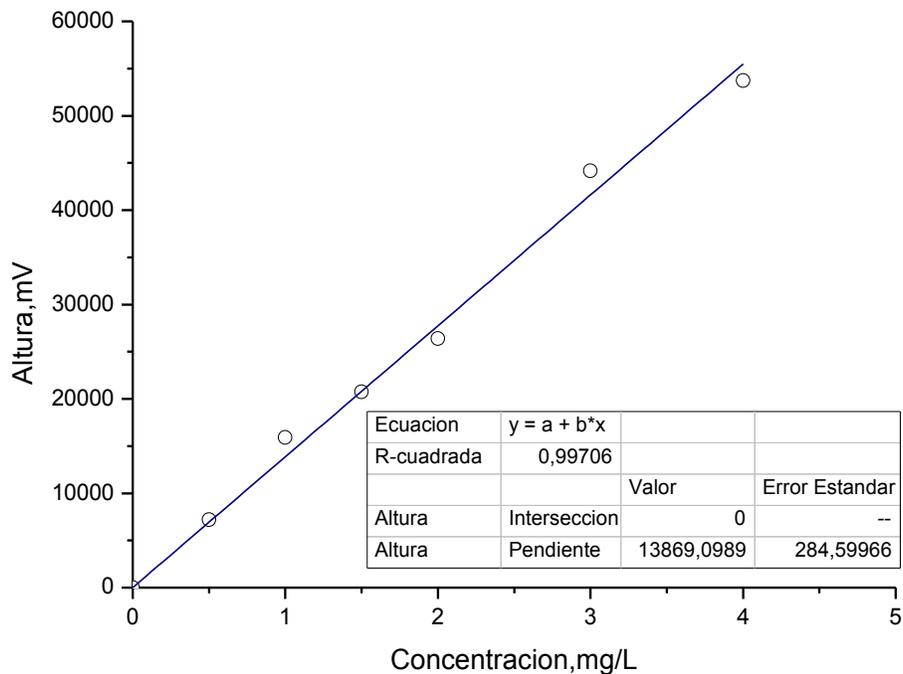


Figura A. 2- Curva de calibración del ácido fumárico

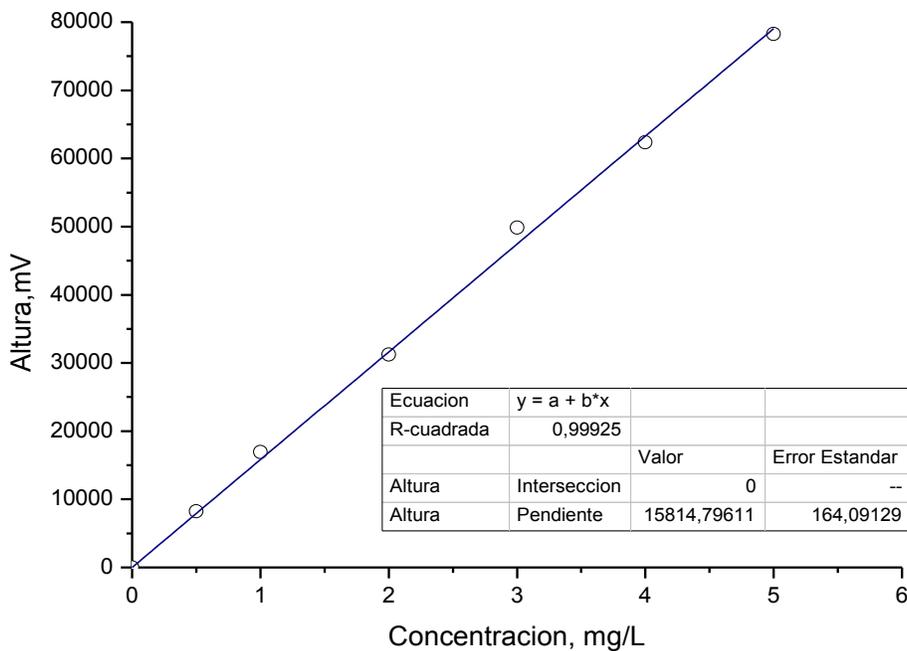


Figura A. 3. Curva de calibración del ácido maléico

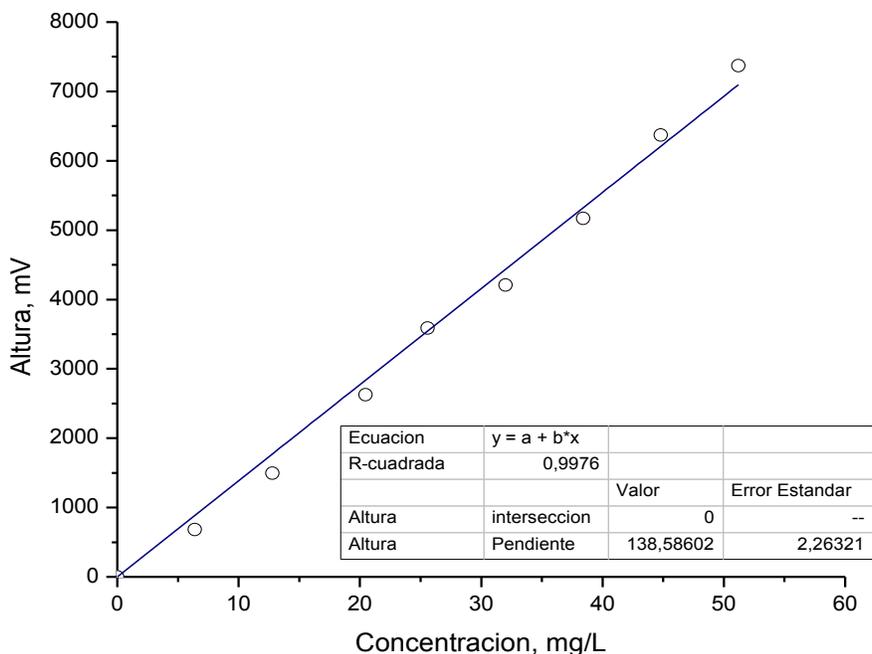


Figura A. 4. Curva de calibración del ácido glicólico

Para la identificación de los compuestos fenólicos la fase móvil correspondiente fue (KH_2PO_4 : ACN (40:60)).

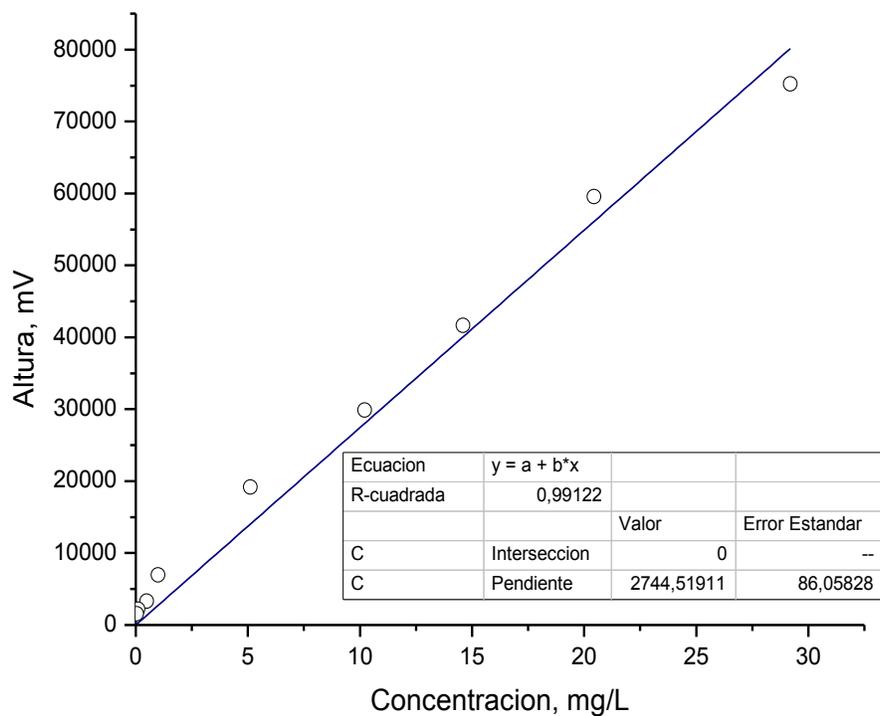


Figura A. 5. Curva de calibración del 2,4- diclorofenol (2,4-DCP)