



INSTITUTO POLITÉCNICO NACIONAL

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

**SECCIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO E
INVESTIGACIÓN**

**DEGRADACIÓN DE FENOL MEDIANTE
AIREACIÓN Y FOTO-FENTON: ESTUDIO DE
LAS VARIABLES DE OPERACIÓN A NIVEL
PLANTA PILOTO.**

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL GRADO DE:

MAESTRO EN CIENCIAS

P R E S E N T A :

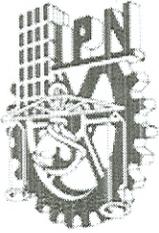
ING. NELLY MARIANA BAENA LÓPEZ

DIRECTOR DE TESIS: DR. JOSÉ JAVIER CASTRO ARELLANO



MEXICO, D.F.

JUNIO DEL 2005



INSTITUTO POLITECNICO NACIONAL
COORDINACIÓN GENERAL DE POSGRADO E INVESTIGACIÓN

CARTA DE CESIÓN DE DERECHOS

En la ciudad de **México, D.F.** el día **20** del mes **junio** del año **2005**, el (la) que suscribe **Nelly Mariana Baena López** alumno (a) del programa de **Maestría en Ciencias con Especialidad en Ingeniería Química** con numero de registro **B021362** adscrito a la **Escuela Superior de Ingeniería Química e Industrias Extractivas** manifiesta que es autor (a) intelectual del presente trabajo de tesis bajo la de dirección **Dr. José Javier Castro Arellano** y ceden los derechos del trabajo intitulado **Degradación de fenol mediante aireación y foto-Fenton: estudio de las variables de operación a nivel planta piloto**, 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 autor y del director del trabajo. Este puede ser obtenido escribiendo a la siguiente dirección **nellymblq@yahoo.com**. Si el permiso se otorga, el usuario deberá dar el agradecimiento correspondiente y citar la fuente del mismo.

Nelly Mariana Baena López



INSTITUTO POLITECNICO NACIONAL

COORDINACION GENERAL DE POSGRADO E INVESTIGACION

ACTA DE REVISION DE TESIS

En la Ciudad de México, D. F. siendo las 17:00 horas del día 20 del mes de JUNIO del 2005 se reunieron los miembros de la Comisión Revisora de Tesis designada

Por el Colegio de Profesores de Estudios de Posgrado e Investigación de la ESIQIE

Para examinar la tesis de grado titulada:

“DEGRADACIÓN DE FENOL MEDIANTE AIREACIÓN Y FOTOFENTON: ESTUDIO DE LAS VARIABLES DE OPERACIÓN A NIVEL PLANTA PILOTO “

Presentada por el alumno:

BAENA
Apellido paterno

LOPEZ
materno

NELLY MARIANA
nombre(s)

Con registro: B

0	2	1	3	6	2
---	---	---	---	---	---

Aspirante al grado de:

MAESTRO EN CIENCIAS CON ESPECIALIDAD EN INGENIERIA QUÍMICA

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

LA COMISION REVISORA

Director de tesis

DR. JOSÉ JAVIER CASTRO ARELLANO

DR. ISAÍAS HERNÁNDEZ PÉREZ

DR. MIGUEL ÁNGEL VALENZUELA ZAPATA

DR. CHRISTIAN BOUCHOT

DR. JUAN RAMÓN AVENDAÑO GÓMEZ

DR. SALVADOR ALFARO HERNÁNDEZ

EL PRESIDENTE DEL COLEGIO



DR. ROBERTO LIMAS BALLESTEROS

ESCUELA SUPERIOR DE INGENIERIA
QUIMICA E INDUSTRIAS EXTRACTIVAS
SECRETARIA DE EDUCACION PUBLICA



ÍNDICE

	Pag.
RESUMEN	i
ABSTRACT	i
INDICE DE TABLAS	ii
INDICE DE FIGURAS	iii
NOMENCLATURA	iv
INTRODUCCIÓN	1
CAPITULO 1. GENERALIDADES	
1.1 Fuentes de contaminantes de agua	
1.1.1 Fenoles	4
1.1.2 Toxicidad	4
1.2 Métodos de eliminación de Fenol	4
1.2.1 Extracción	6
1.2.2 Incineración	7
1.2.3 Degradación biológica	8
1.2.4 Aireación	
1.2.4 Adsorción de carbón activado	
1.2.5 Membranas	
1.2.6 Fotólisis	
1.3 Procesos de Oxidación Avanzada	
1.3.1 Ventajas de los POAs	
1.3.2 Tipos de POAs	
1.3.2.1 Oxidación en fase homogénea con agentes químicos	
1.3.2.2 Oxidación húmeda (o supercrítica)	
1.3.2.3 Oxidación con agua supercrítica	
1.3.2.4 Oxidación con aire húmedo	
1.3.2.5 Tratamiento electroquímico	
1.3.2.6 Degradación de contaminantes por sonoquímica	
1.3.2.7 Ozonización	
1.3.2.8 Degradación de contaminantes por H ₂ O ₂ /UV	
1.3.2.9 Degradación de contaminantes por O ₃ /UV	
1.3.2.10 Combinación ozono-carbón activado	
1.3.2.11 Oxidación catalítica	



1.3.2.12 Método fotocatalítico.

A) Método fotocatalítico en combinación

con el sistema de aireación

1.3.2.13 Proceso Fenton

A) Usos del proceso Fenton

B) Mecanismo general de la reacción Fenton

C) Requisitos básicos para llevar a cabo la reacción
Fenton

D) Ventajas del proceso Fenton

E) Peróxido de hidrógeno

1.3.2.14 Proceso foto-Fenton

A) Ventajas del proceso foto-Fenton

1.4 Tipos de reactores

1.4.1 Reactor ideal discontinuo

1.4.2 Reactor de flujo pistón

1.4.3 Reactores con recirculación

1.4.4 Reactores semicontinuos

1.4.5 Reactores de mezcla perfecta (CSTR)

1.4.5.1 Balance de Materia en reactores catalíticos convencionales

1.4.5.2 Expresión de velocidad para la etapas activadas por la
radiación

1.4.5.3 Radiación policromática

1.4.6 Reactores de tres fases

1.4.7 Algunos reactores comerciales

1.5. Optimización de reactores

1.5.1 Influencia de las variables de operación

CAPITULO 2. DESARROLLO EXPERIMENTAL

2.1 Reactivos

2.2 Diseño de experimentos a nivel piloto

2.2.1 Etapa 1. Efecto de la eliminación de fenol empleando diferentes POAs

2.2.2 Etapa 2. Variación de la concentración de peróxido de hidrógeno

2.2.3 Etapa 3. Variación de la concentración de catalizador

2.2.4 Etapa 4. Variación de la concentración inicial de fenol



- 2.2.5 Etapa 5. Variación de la intensidad de luz emitida en la solución
- 2.3 Descripción de las Pruebas de Actividad
- 2.4 Medición de la cantidad de aire suministrado
- 2.5 Caracterización de los productos de reacción
 - 2.5.1 Análisis por cromatografía de Líquidos
 - 2.5.2 Análisis por espectrofotometría de UV-Vis
 - 2.5.3 Determinación del Carbono Total Orgánico

CAPITULO 3. RESULTADOS Y DISCUSION

- 3.1 Etapa 1. Comparación de los PAOs empleados en la eliminación de fenol
 - 3.1.1 Eliminación de fenol sin el sistema de aireación
 - 3.1.2 Eliminación de fenol empleando el sistema de aireación
 - 3.1.3 Eliminación de fenol utilizando el proceso fotólisis
 - 3.1.4 Eliminación de fenol utilizando el proceso fotólisis y sistema de Aireación
 - 3.1.5 Eliminación de fenol utilizando el método fotocatalítico
 - 3.1.6 Eliminación de fenol utilizando el método fotocatalítico y sistema de Aireación
 - 3.1.7 Eliminación de fenol utilizando el método Fenton
 - 3.1.8 Eliminación de fenol utilizando el método Fenton y sistema de Aireación
 - 3.1.9 Eliminación de fenol utilizando el método foto-Fenton
 - 3.1.10 Eliminación de fenol utilizando el método foto-Fenton y sistema de Aireación
 - 3.1.11 Análisis comparativo de los sistemas de eliminación sin combinarlos con el sistema de Aireación
 - 3.1.12 Comparación de los métodos de eliminación en combinación con el sistema de Aireación
 - 3.1.13 Estudio de la mineralización de los procesos Fenton y foto-Fenton
 - 3.1.14 Comparación de los procesos sin y en combinación con el proceso de Aireación.
- 3.2 Etapa 2. Variación de la concentración de peróxido de hidrógeno
- 3.3 Etapa 3. Variación de la concentración de catalizador
- 3.4 Etapa 4. Variación de la concentración de fenol
- 3.5 Etapa 5. Variación de la intensidad de luz ultravioleta







RESUMEN

El desarrollo de procesos para remover contaminantes tóxicos del agua es de gran importancia, para ello se deben considerar nuevas tecnologías, que permitan minimizar o destruir en su totalidad a estos compuestos en los efluentes.

Como parte de una alternativa en la eliminación de compuestos tóxicos, se realizó un estudio comparativo de los métodos de eliminación Fenton, Fenton-Aireación, foto-Fenton y foto-fenton-Aireación aplicados en la degradación de fenol a escala piloto.

El sistema de tratamiento, está constituido por un aireador con capacidad de 30 L, del tipo eyector-difusor, con el propósito de saturar con oxígeno la solución a tratar, acoplado a un foto-reactor continuo tipo tanque con capacidad de 60, operando bajo condiciones atmosféricas, el cual se encuentra equipado con 20 lámparas (emisión en la región UV-Vis). Las reacciones se llevaron a cabo empleando una solución de catalizador de $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ de 1×10^{-2} a 1×10^{-4} M y una concentración de fenol a 200 ppm, las pruebas de actividad se iniciaron primero dejando circular la solución 10 minutos para alcanzar una mezcla completa, posteriormente se inició la reacción encendiendo las lámparas y adicionando por goteo peróxido de hidrógeno, se tomaron cuatro muestras cada 15 minutos durante dos y tres horas y después cada hora. El avance de la reacción fue monitoreada por cromatografía de líquidos (HPLC) y espectrofotometría UV-Vis. Se realizó la determinación de carbono total para determinar la mineralización de las muestras en ambos procesos.

Los resultados obtenidos empleando el proceso Fenton-Aireación muestran una degradación del 100 % de fenol en 120 minutos de reacción, mientras que para el proceso foto-Fenton-Aireación se obtuvo el mismo porcentaje de degradación pero en un tiempo de 60 minutos, adicionando peróxido de hidrógeno con un flujo de 0.5 ml/min. De cromatografía de líquidos (HPLC) se detectaron como productos residuales: hidroquinona, catecol y algunos ácidos carboxílicos de bajo peso molecular, los cuales pueden ser eliminados por métodos tradicionales, de acuerdo con los resultados de COT y se observó que la mineralización alcanza un 50 y 70 % respectivamente para cada método.



Estos resultados muestran una disminución del tiempo de eliminación del fenol cuando se combinan los procesos con el sistema de aireación, sin incrementar los costos de inversión y operación.

Las condiciones de operación óptimas en el proceso foto-Fenton-aireación fueron las siguientes: concentración de catalizador de 1×10^{-3} M, flujo de adición por goteo de peróxido de hidrógeno de 2 mL/min y concentración inicial de fenol a degradar de 200 ppm.



ABSTRAC

The development gives processes to remove toxic pollutants he/she gives the water it is he/she gives great importance, for they should be considered it new technologies that allow to minimize or to destroy in its entirety to these compounds in the effluent ones.

As part he/she gives an alternative in the elimination gives compound toxic, he/she was carried out a comparative study he/she gives the methods he/she gives elimination Fenton, Fenton-ventilation, foto-Fenton and foto-fenton-ventilation applied in the degradation gives phenol to scale pilot.

The sistem gives treatment, it is constituted by an aireator with capacity he/she gives 30 L, give the type ejector-diffuser, with the purpose he/she gives to saturate with I oxygenate the solution to try, couple to a picture-reactor continuous tank-type with capacity gives 60, operating under atmospheric conditions, which is equipped with 20 lamps (emission in the region UV-sense). The reactions were taken I finish using a solution he/she gives catalytic he/she gives $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ he/she gives 1×10^{-2} to 1×10^{-4} M and a concentration gives phenol to 200 ppm, the tests give activity they began allowing to circulate the solution 10 minutes to reach a complete mixture first, later on the reaction began lighting the lamp and adding for leak peroxide gives I hydrogenate, they took four samples each 15 min during two and hrs and later every hour. The advance gives the reaction it was monitoreada for chromatography he/she gives liquid (HPLC) and espectrofotometría UV-sense was carried out the determination he/she gives total carbon to determine the mineralization he/she gives the samples in both processes.



The obtained results using the process Fenton-ventilation shows a degradation he/she gives 100% he/she gives phenol in 120 min he/she gives reaction, while for the process picture-Fenton-ventilation the same percentage was obtained he/she gives degradation but at one time give 60 min, adding hydrogen peroxide with a flow gives 0.5 ml/min. he/she Gives chromatography he/she gives liquid (HPLC) they were detected as residual products: hydroquinol, catecol and some carboxylic acids give low molecular weight, which can be eliminated by traditional methods, agree with the results he/she gives COT and it was observed that mineralization reaches a 50 and 70% respectively for each method

These results show a decrease he/she gives the time he/she gives elimination he/she gives the phenol when they combine the processes with the sistem he/she gives ventilation, without increasing the cost he/she gives investment and operation.

The conditions give good operation in the process picture-Fenton-ventilation they were the following ones: concentration gives catalytic he/she gives 1×10^{-3} M, flow he/she gives addition for leak he/she gives hydrogen peroxide he/she gives 2 mL/min and initial concentration gives phenol to degrade he/she gives 200 ppm.



INDICE DE TABLAS

Tabla 1.1 Principales industrias que desechan en sus efluentes fenol y sus derivados.

Tabla 1.2 Cantidades aproximadas de residuos procedentes de efluentes industriales.

Tabla 1.3 Clasificación de los procesos de oxidación avanzada (POAs).

Tabla 1.4 Ventajas de las POAs

Tabla 1.5 Estudios realizados en la eliminación de fenol empleando diferentes métodos de eliminación.

Tabla 1.6 Algunos Trabajos Experimentales en la Oxidación Catalítica de Fenol.

Tabla 1.7 Compuestos orgánicos susceptibles de oxidación mediante el reactivo de Fenton.

Tabla 1.8 Diferentes potenciales de oxidación de diferentes especies

Tabla 1.9 Investigaciones realizadas aplicadas en la eliminación de fenol y derivados empleando diferentes PAOs, llevados a cabo en reactores batch.

Tabla 1.10 Investigaciones realizadas aplicadas en la eliminación de contaminantes y derivados empleando diferentes PAOs, llevados a cabo en reactores a escala banco o piloto.

Tabla 1.11 Esquema químico sencillo de una reacción fotocatalítica.

Tabla 1.12 Hipótesis y simplificaciones para la derivación de la expresión cinética.

Tabla 1.13 Criterios empleados para evaluar reactores de laboratorio.

Tabla 1.14 Resumen de la clasificación de los tipos de reactores utilizados para el estudio de las reacciones a nivel laboratorio.

Tabla 2.1 Reactivos empleados en la parte

Tabla 2.2. Esquema de trabajo realizado en la segunda etapa de experimentación en la eliminación de fenol, con y sin aireación.

Tabla 2.3. Variables de operación trabajo realizado en la segunda etapa de experimentación en la eliminación de fenol, con y sin el sistema de aireación.

Tabla 2.4. Esquema de trabajo realizado en la segunda etapa de experimentación. Variación del flujo de H_2O_2 en la eliminación de fenol en combinación con el sistema de aireación.

Tabla 2.5 Esquema de trabajo elaborado en la tercera etapa de experimentación. Variación de la concentración de catalizador, en la eliminación de fenol en combinación con el sistema de aireación.

Tabla 2.6 Esquema de trabajo elaborado en la cuarta etapa de experimentación. Variación de la concentración inicial de fenol, en combinación con el sistema de aireación.

Tabla 2.7 Condiciones de operación empleadas en los experimentos preliminares.



INDICE DE TABLAS

OPTIMIZACIÓN DE LAS CONDICIONES DE OPERACIÓN DE UN SISTEMA COMBINADO:
FOTO-FENTON Y AIREACIÓN PARA LA ELIMINACIÓN DE FENOL EN SOLUCIÓN ACUOSA



Tabla 2.8 Condiciones de operación óptimas utilizadas en los análisis por cromatografía de líquidos.



INDICE DE FIGURAS

Figura 1. Métodos convencionales y en desarrollo para el tratamiento de aguas contaminadas con compuestos orgánicos.

Figura 2. Comportamiento del catalizador de Fe y del agente oxidante (H_2O_2) al disminuir el pH e incrementar el tiempo de reacción.

Figura 3. Esquema de un reactor continuo de tanque agitado.

Figura 2.1 Reactor de cuatro pasos con sistema de recirculación.

Figura 2.2 Sistema de bombeo en el reactor y regulador de nivel.

Figura 2.3 Sistema de reacción en combinación con un sistema de aireación mediante recirculación.

Figura 2.4 Sistema de reacción en combinación con un sistema de aireación mediante recirculación.

Figura 2.5 Curva de calibración promedio obtenida por cromatografía de líquidos.

Figura 2.6 Curva de calibración promedio obtenida por espectrofotometría UV-Vis.

Figura 2.7 Partes que integran el equipo analizador de Carbono Total Orgánico

Figura 2.8 Curva de calibración promedio obtenida para el equipo analizador de Carbono Total Orgánico



NOMENCLATURA

A_{cat} = Área del catalizador, m²

ACN = Acetonitrilo

a_v = Área superficial del catalizador por unidad de volumen de dispersión, m⁻¹

C_i = Concentración del componente i, mol m⁻³

C_{mp} = Concentración másica de partículas, kg m⁻³

CSTR = Reactor de tanque con agitación continua o reactor de retromezcla

DAD = Detector Ultravioleta Visible

DQO = Demanda Química de Oxígeno

DBO = Demanda Bioquímica de Oxígeno

E = energía radiante, einsteins s⁻¹

EPA = Environmental Protection Agency

H₂O₂ = Peróxido de Hidrógeno

HPLC = Cromatografía Líquida de Alta

I = Intensidad específica de radiación, einsteins s⁻¹ m⁻² sr⁻¹

N = Flujo molar, mol s⁻¹ m⁻²

R = velocidad de reacción, mol s⁻¹ m⁻³

Sg = superficie específica, m² g⁻¹

PAOs = Procesos de Oxidación Avanzada

Ppm = Partes por millón

t = Tiempo, s

TOC = Carbono Orgánico Total (de sus siglas en inglés)

UV = Ultravioleta

UVV = Ultravioleta de Vacío

UV-Vis = Ultravioleta- Visible

V_R = Volumen del Reactor

x = vector posición, m

x,y,z = coordenadas cartesianas rectangulares, m

Subíndices

i = relativo a la especie i



NOMENCLATURA

OPTIMIZACIÓN DE LAS CONDICIONES DE OPERACIÓN DE UN SISTEMA COMBINADO:
FOTO-FENTON Y AIREACIÓN PARA LA ELIMINACIÓN DE FENOL EN SOLUCIÓN ACUOSA



Letras griegas

ν = indica la dependencia con la frecuencia.

Ω = ángulo sólido, sr.

θ = coordenada esférica, rad

$\underline{\Omega}$ = vector unitario en la dirección de propagación, adimensional.

λ = indica la dependencia con la longitud de onda.



1. INTRODUCCIÓN

Las crecientes demandas sobre la reutilización del agua, así como las regulaciones para su calidad y las nuevas reglamentaciones ecológicas, han llegado a ser más estrictas debido a la gran cantidad de residuos solubles presentes en el agua que son tóxicos o no biodegradables, razón por la cual los tratamientos convencionales como el biológico no son factibles.

Para depurar el agua, generalmente es preciso combinar varios tratamientos, cuyas bases pueden ser físicas, químicas o biológicas, y cuyo efecto sea el de eliminar en primer lugar la materia suspendida, a continuación las sustancias coloidales, y después las sustancias disueltas (minerales u orgánicas). En cada etapa y dependiendo de los objetivos que se pretendan alcanzar, pueden aplicarse diversos métodos. El esquema de la Figura 1 presenta los métodos para eliminar compuestos orgánicos, así como aquellos que se encuentran en desarrollo (POAs).

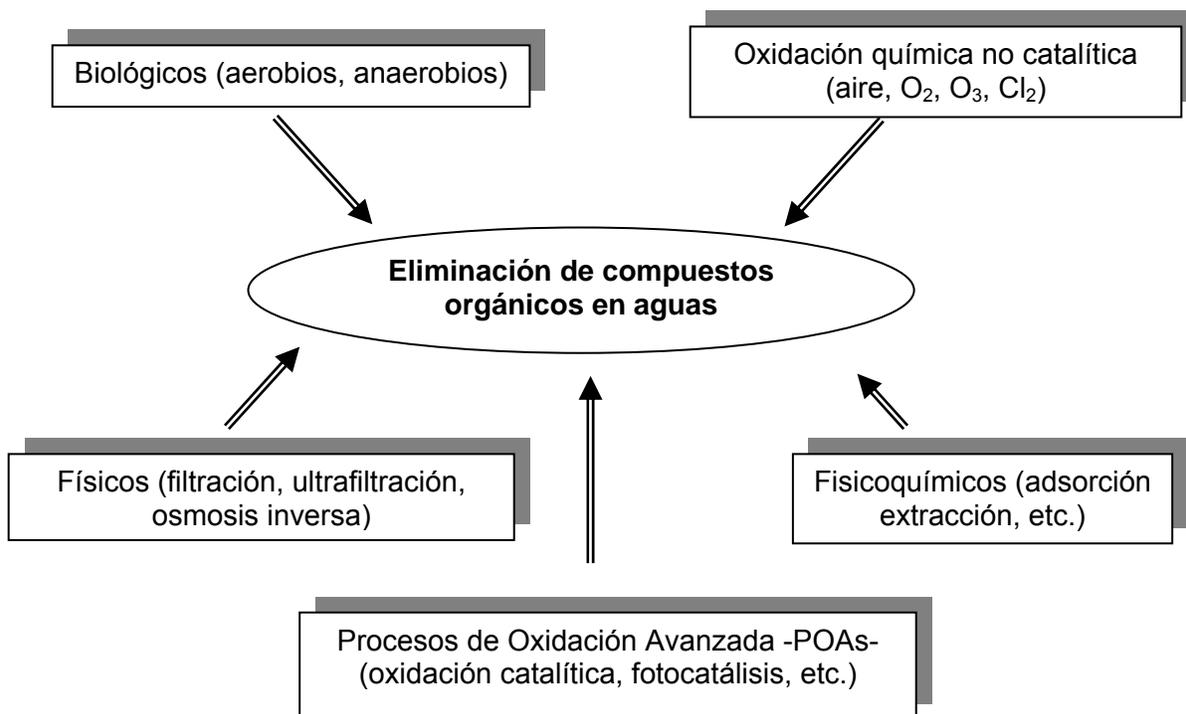


Figura 1. Métodos convencionales y en desarrollo para el tratamiento de aguas contaminadas con compuestos orgánicos.¹



En la implementación de procesos para remover contaminantes tóxicos del agua se debe considerar el uso de nuevas tecnologías, así como su optimización, que permitan minimizar o destruir en su totalidad estos compuestos en efluentes industriales.

El comportamiento de los compuestos orgánicos en el ambiente es de primordial importancia, ya que esto permite establecer o determinar el tipo de proceso de purificación del agua que se hacen necesario para el tratamiento de cada uno de los diversos efluentes, asimismo es necesaria la modificación de las instalaciones existentes, con el propósito de desarrollar procedimientos más eficientes.

Trabajos de investigación realizados en diferentes países industrializados, han demostrado que la oxidación parcial química de los desechos tóxicos pueden incrementar los niveles de biodegradabilidad^{2,3}. Dentro de estos, los Procesos de Oxidación Avanzada (POAs) empleados en el tratamiento de aguas han presentado la mayor eficacia, ya que generalmente no solo son capaces de reducir la concentración de los contaminantes, sino permite una mayor mineralización. La mayoría de los POAs puede aplicarse a la remediación y purificación de aguas, generalmente a pequeña o mediana escala, aunque pueden ser aplicados también a la contaminación de aire y suelos.^{3,4}

La combinación de los procesos mencionados en la Figura 1, a nivel laboratorio han demostrado tener una mayor eficiencia en la eliminación de contaminantes específicos, comparada con los métodos individuales (Bidga R. y col., 1995; Chena J. y col., 1997; Joseph J. y col., 1999; Wai P. y col., 2003), por otro lado el tratamiento por lotes es muy flexible a las variaciones en la composición de la carga, pero sólo es económicamente eficiente para volúmenes pequeños. A medida que los volúmenes a tratar de contaminantes orgánicos son mayores, la eficiencia del tratamiento disminuye y por consecuencia los costos de operación se incrementan drásticamente.

Con el propósito de llevar a cabo un escalamiento confiable, es de vital importancia que los datos obtenidos tanto a nivel laboratorio como en planta piloto, con los accesorios necesarios, permitan la reproducibilidad de los resultados.



Asimismo a nivel piloto es imprescindible considerar dentro del diseño algunos factores adicionales tales como: contar con un sistema con elevada turbulencia, para evitar los efectos difusivos, además de mantener un sistema isotérmico, empleando para tal efecto solamente la energía de la bomba de recirculación, que al mismo tiempo permite la alimentación de una corriente de aire que funcione como agente oxidante.

En el presente trabajo se muestra un estudio comparativo de diferentes POAs para la eliminación de compuestos fenólicos empleando un sistema de reacción a escala piloto, el cual consiste de un aireador con capacidad de 30 L del tipo eyector-difusor, con el propósito de saturar con oxígeno del aire la solución a tratar, acoplado a un foto-reactor continuo tipo tanque con capacidad de 60 L que incluye un arreglo triangular de lámparas colocadas en dos secciones (cuatro pasos), operando bajo condiciones atmosféricas, usando una sal de hierro como catalizador la cual es fuerte promotora de la oxidación y como agente oxidante peróxido de hidrógeno.

Se presenta el estudio del efecto del sistema de aireación en combinación con los POAs en la eliminación de fenol y de la optimización de algunas de las variables de operación involucradas en el proceso; tales como flujo de peróxido de hidrógeno, concentración de catalizador, concentración inicial de fenol y de la variación de la intensidad de luz.

Se considera como parte de la introducción el planteamiento del problema considerando la importancia del estudio de la reproducción de datos de eliminación de fenol a escala piloto empleando un fotoreactor, así como el aumento de la eficacia del sistema realizando la combinación con un aireador empleando la misma energía que se utiliza en la recirculación. Se establecen los diferentes métodos y tipos de reactores que se han utilizado con esta finalidad.

En el capítulo II se establece el diseño de experimentos así como las condiciones de operación aplicados en los diferentes sistemas en la eliminación de fenol, así como, las variables involucradas tales como: flujo de adición de oxidante (peróxido de hidrógeno), concentración de catalizador, concentración inicial de contaminante y distribución de la emisión de luz UV empleada en el sistema.



En el capítulo III se presentan los resultados obtenidos, iniciando con una comparación de los POAs empleados de manera individual y en combinación con el sistema de aireación, de lo cual se presenta el mejoramiento del proceso cuando se introduce oxígeno al sistema, posteriormente se realizó un estudio de la optimización de las variables de operación empeladas en el proceso foto-Fenton-Aireación.

Finalmente en el capítulo IV se presentan las conclusiones donde se establece cual fue el proceso que presentó una mejor efectividad en la eliminación de fenol, así como las condiciones con las cuales se recomienda operar el sistema combinado. Se realizan algunas recomendaciones y trabajo a futuro.



CAPITULO I. GENERALIDADES

Actualmente en México y el mundo, la contaminación de aguas de desecho de una gran variedad de procesos industriales (refinerías, industrias químicas, metalúrgicas y petroquímicas) por compuestos orgánicos es un grave problema. El conocimiento del comportamiento de los hidrocarburos aromáticos y alifáticos en el ambiente son de primordial importancia para la selección más adecuada de los procesos de detoxificación.

Aunque existen una gran cantidad y diversidad de desechos que la industria genera en pequeñas concentraciones, no existe ningún incentivo económico para su recuperación, sin embargo se han establecido reglamentaciones que establecen el control de los usos y disposición de los desechos químicos. Por ejemplo, en un efluente típico las concentraciones de compuestos aromáticos tales, como el fenol oscilan en un intervalo de concentraciones de 10 a 200 ppm. Según la normatividad ambiental, éstos están considerados dentro de las sustancias tóxicas aún en concentraciones del orden de 0.001 ppm⁵. Debido a su poder fungicida y bactericida, estos contaminantes no se pueden eliminar eficientemente por métodos biológicos, ya que son muy resistentes a los ataques microbiológicos.^{6,7} Recientemente se ha incrementado la atención de realizar la oxidación de los componentes orgánicos, empleando los POAs.

1.1 FUENTES CONTAMINANTES DE AGUA

1.1.1 Fenoles

El fenol (C_6H_5OH) es una sustancia sólida incolora cuando se encuentra pura. Es de olor fuerte, de sabor dulce e irritante, se evapora más lentamente que el agua, es inflamable, y muy soluble en el agua hasta una concentración de 87 g/L. Se produce principalmente por el hombre, se encuentra también en depósitos animales y en la materia orgánica en descomposición.



1.1.2 Toxicidad

Los fenoles son compuestos elevadamente tóxicos, siendo su concentración máxima permitida en plantas de tratamiento biológicas de aguas residuales en el intervalo de decenas de mg/L. El fenol se encuentra de forma natural en el medio ambiente en concentraciones por debajo de 100 partes por billón (ppb)⁸.

La presencia de cualquier descarga de fenoles en los cuerpos receptores deberá evitarse, ya que su presencia durante el proceso de cloración del agua potable, incluso en concentraciones muy bajas (1-10 µg/L), promueve la formación de clorofenoles, lo que produce un fuerte olor y sabor desagradable. Aunque la toxicidad de los fenoles no es muy alta si se compara con otros contaminantes como los plaguicidas o metales pesados, su elevada concentración inhibe e incluso elimina la actividad de los lodos activados en las plantas de tratamiento de aguas municipales.

Los efluentes con contenido fenólicos proceden de diferentes rubros, entre los que se encuentran las plantas de tratamiento de aguas provenientes de la industria maderera, papeleras, petrolera, etc.⁹ También se encuentran en las aguas de desecho como subproductos, en la Tabla 1.1 se presenta una lista de algunas de las principales industrias que en sus efluentes desechan cierta cantidad de fenoles, así como otros contaminantes y algunos de los métodos de oxidación empleados en cada caso.

Dentro de los efluentes de la industria petroquímica, uno de los principales desechos contaminantes es el fenol, cresoles, nitro y cloro fenoles, como se muestra en la Tabla 1.2¹⁰ De hecho, las aguas residuales de la industria petroquímica contienen generalmente productos químicos peligrosos, como los hidrocarburos, el fenol y el amoníaco entre otros.

1.1.3 Algunos Usos del fenol

1. Preparación de antisépticos y desinfectantes.
2. Productos farmacéuticos.
3. Indicadores químicos (fenolftaleína).
4. Producción de resinas fenolicas, resinas epoxi y nylon.
5. Industria petroquímica (disolvente empleado para el refinado de aceites lubricantes).



6. Preparación de especies químicas: ácido salicílico, ácido adípico, pentaclorofenol, reactivos de laboratorio y otros compuestos.

Tabla 1.1 Principales industrias que desechan en sus efluentes fenol y sus derivados.

Industrias	Contaminantes									
	Ac. Sulfúrico	Compuestos de Azufre	Cianuros	Metales	Fenoles	Alcoholes y aldehidos	Aromáticos	Clorados	Pesticidas	BO/COD
Agroquímica	A,D	A,B			B,C		C	C	C	A
Carbón mineral		A,B		A	B,C					A
Tratamiento de desechos comerciales	A,B	A,B	B,C	A	B,C	B,C	C	C	C	A
Procesamiento de alimentos	A	A,B			B,C				B,C	A
Industria de hierro y acero	A	A,B	B,C	A	B,C					A
Químicos misceláneos	A	A,B			B,C					A
Minerales y fertilizantes		A,B	B,C	A	B,C					
Químicos orgánicos	A	A,B	B,C	A	B,C	B,C	C	C		B,C
Refinación de petróleo	A,B	A,B			B,C		C			
Plásticos y sintéticos	A		B,C		B,C	B,C	C		B,C	
Textiles	A,B	A,B			B,C	B,C				A,B
Productos para madera					B,C	B,C			A,B	

A=Oxidación con H₂O₂; B=Oxidación con proceso Fenton; C= Fenton en combinación con PAOs (Fuentes de energía como luz ultravioleta, ozono, etc).

Tabla 1.2 Cantidades aproximadas de residuos procedentes de efluentes industriales

Cantidades aproximadas
Fenol 20-200 mg/l
Aceite 100-300 mg/l.
Aceite 5000 mg/l en el fondo del tanque
Benceno 1-100 mg/l
Metales pesados 0,1-100 mg/l
BTX (benceno, tolueno y xileno) 0,75 a 6 g/ton de petróleo bruto
Óxidos de azufre 0,2-0,6 kg/ton de petróleo bruto
Óxidos de nitrógeno 0,006-0,5 kg/ton de petróleo bruto

(todos estos cálculos dependen de la configuración del proceso pero damos aquí una guía general)
Recurso: Prevención y disminución de la contaminación, grupo Banco Mundial



Las compañías petroquímicas deben enfrentarse a varios retos entre los que se encuentran:

1. Sales en la materia prima (corrosión y problemas de suciedad) y compuestos aromáticos.
2. Compuestos aromáticos, orgánicos, aceites y grasas.
3. Fenol y nitrógeno amoniacal eliminado con un tratamiento biológico.
4. Contaminantes orgánicos e inorgánicos de aguas residuales de la refinería.
5. Separación de la fase aceitosa del agua.
6. Lluvia de agua aceitosa.
7. Metales pesados.

1.2 MÉTODOS DE ELIMINACIÓN DE FENOL

En el caso de los compuestos fenólicos en aguas residuales, los tratamientos mecánicos, biológicos (concentraciones > a 20ppm) o por coagulación no tienen efecto, por otro lado la filtración lenta no los elimina totalmente [F. García (1998)¹¹, J. Bravo (1998)¹²]. Un medio de lucha contra el sabor a clorofenol es el tratamiento con dióxido de cloro; pero si el contenido en fenol es variable o elevado, será necesario, para la seguridad de tratamiento, emplear dosis en exceso de dióxido de cloro, con el riesgo de introducir en el agua contenidos demasiado fuertes de clorito sódico. En ese caso, debe recurrirse al ozono o al carbón activo.

Se pueden distinguir dos tipos de métodos para el tratamiento de efluentes fenólicos industriales: los no destructivos, que permiten la recuperación y reutilización del fenol, como la adsorción en carbón activado y extracción con solventes (estos métodos generalmente se usan cuando la carga de fenol en el efluente es elevada); y los destructivos, en los que el fenol es transformado por oxidación, ya sea biológica, química o electroquímica, los cuales son utilizados para bajas concentraciones de contaminantes.

A continuación se describen algunos de los métodos que se han encontrado actualmente para la eliminación de estos compuestos.

1.2.1 Extracción con disolventes

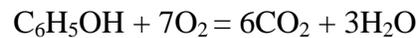
Es el método más económico y eficaz en la recuperación de fenoles, cuando la concentración es elevada. Sin embargo, las pérdidas de solvente pueden ser



significativas, creando así un problema adicional de contaminación. Después de la extracción con solventes y la etapa de agotamiento, los fenoles están todavía presentes en niveles de cientos de mg/L.

1.2.2 Incineración

Es una técnica usada para la destrucción de fenoles y de compuestos aromáticos clorados. El fenol se destruye transformándose en dióxido de carbono y agua:



Este método se emplea sólo cuando la concentración y la toxicidad de los residuos contaminantes es suficientemente elevada.¹¹ La EPA recomienda 1600°C como temperatura de operación para este tipo de proceso, pero esto es costoso y además se producen algunos subproductos por la combustión incompleta. El aspecto fundamental en la economía de la incineración de residuos fenólicos es el combustible auxiliar, necesario para mantener la combustión. La incineración catalítica puede llevarse a cabo a temperaturas más bajas, pero los átomos de cloro producto de la combustión envenenan la mayoría de los catalizadores, o al menos reducen su actividad.

1.2.3 Degradación biológica de contaminantes.

Las bacterias actúan sobre los agentes contaminantes, los cuales sirven de alimento o substrato. El conjunto de las reacciones químicas se cataliza por las enzimas segregadas por las bacterias, las cuales, por otra parte, les sirven de soporte. La evolución del fenómeno podrá caracterizarse siguiendo la evolución del cultivo bacteriano depurador¹³

Los microorganismos que utilizan diferentes tipos de químicos como fuentes de alimentación, son los mejores candidatos para la limpieza por degradación de contaminantes. Para el tratamiento de fenoles halo-sustituidos existen distintos tipos de enzimas dehalogenizantes, las cuales se pueden clasificar de acuerdo a tres mecanismos diferentes: dehalogenación hidrolítica, reductiva (anaerobia) y oxidativa (aerobia).

Los clorofenoles son metabolizados por un hongo degradador de lignina *phanerochaete chrysosporium* por medio de pasos sucesivos de oxidación y reducción.

Se ha observado también la biodegradación de algunos compuestos fenólicos por cultivos de algas; tal es el caso de *ochromonas danica*, la cual creció heterotróficamente



en el fenol, catecol y p-cresol entre otros, como únicas fuentes de carbón en concentraciones hasta de 376 mg/L, en condiciones aeróbicas. Durante las transformaciones enzimáticas de los clorofenoles, algunos productos intermedios pueden ser tóxicos a los microorganismos, especialmente en las dehalogenaciones oxidativas. El pentaclorofenol y tetraclorofenol son biotransformados a triclorofenol por reducción, pero este último ya no es reducido ni oxidado por microorganismos en condiciones aerobias ni anaerobias.

1.2.3 Aireación

La aportación de oxígeno a un cuerpo acuifero se efectúa por contacto íntimo entre el aire y el agua, en donde la importancia de la aportación de oxígeno depende de las siguientes características [Barraque, Ch. (1979)]: del valor de la superficie de contacto entre el aire y el agua, de la renovación del gradiente de oxígeno entre el aire y el agua, así como del tiempo disponible para la difusión del oxígeno.

El coeficiente de transferencia de oxígeno es función de la naturaleza del agua (agua limpia, agua residual con materias en suspensión o disueltas; presencia de materias tenso-activas) y del sistema de aeración empleado. En general, la comparación de los sistemas de aireación se hace según su capacidad de oxigenación por m³ de agua pura y por hora. Se puede expresar también la aportación específica de un sistema por la cantidad de oxígeno suministrada por kWh.

1.2.4 Adsorción en carbón activado

Una forma simple de seleccionar un carbón activado para su uso en procesos de eliminación de sustancias disueltas como el fenol, es cuantificando su área superficial específica, en general, una mayor superficie conlleva mayor capacidad de retención de contaminantes. En el caso de la retención de fenoles en agua se comprueba que un aumento del grado de oxidación del carbón conduce a un descenso de la superficie disponible para la absorción. Se ha encontrado, que la superficie ocupada por el fenol, o por el paranitrofenol desciende hasta el 40% para el carbón más oxidado.¹⁴

El carbón activado en polvo, reduce el contenido en fenoles, de una forma completa, según su naturaleza, la dosis y el tipo de carbón, así como de la concentración del medio. Si se quieren eliminar totalmente los fenoles, es necesario efectuar una filtración sobre carbón activo en grano. En general, los fenoles son adsorbidos fácilmente por los distintos carbones en granos, aun después de agotados por materias orgánicas.



El carbón activado usado en el proceso de absorción, eventualmente alcanza un punto en el cual no adsorbe más material. Este carbón activado gastado debe ser entonces regenerado o desechado; la forma más común de regeneración es la térmica, aunque se usan varios tipos de regeneración química. Sin embargo aunque el carbón activo es un adsorbente casi universal, la clave de la economía del proceso está en la posibilidad de su regeneración y reutilización.

1.2.5 Separación con Membranas

Debido a las características que presentan los diferentes tipos de membranas tales como; alta estabilidad y selectividad, además de que requiere de bajas energías y costos bajos, éstas se han utilizado en los tratamientos de aguas residuales como procesos de separación terciarios, con ellos se busca eliminar los contaminantes orgánicos o cualquier exceso de sales minerales y así obtener el agua más pura posible antes de ser arrojada al medio ambiente.¹⁵

Las membranas de ultrafiltración pueden ser de tipo: lámina lisa, tubular espiral, fibra hueca y tienen la capacidad de retener y concentrar solutos orgánicos con concentraciones entre 500 y 1500 ppm. Sin embargo, el residuo debe ser tratado previamente para proteger la membrana de una carga excesiva de sólidos en suspensión, valores extremos de pH, aceites y grasas.

La retención de fenoles se favorece a pH bajos, mientras que la velocidad de flujo aumenta con la presión y la temperatura. La concentración de los compuestos orgánicos en la alimentación apenas afecta a estas variables.

1.2.6 Fotólisis

Uno de los procesos utilizados en la eliminación de contaminantes orgánicos es la fotólisis, el cual tiene las ventaja de aumentar la velocidad de reacción en comparación con la misma técnica en ausencia de luz, evitando el uso de tanques grandes y hace más



compactos a los sistemas de tratamiento, también reduce costos operativos debido a un menor consumo de potencia para generar OH.

La eficiencia de la destrucción fotoquímica de un determinado compuesto puede alterarse drásticamente en función del diseño del reactor (tipo de lámpara, geometría, hidrodinámica, etc.), lo que incide sobre el consumo de energía eléctrica y los costos.

El uso más importante de la radiación UV es la fotólisis del agua en presencia de luz, que produce radicales hidroxilo y átomos de hidrógeno con rendimientos cuánticos dependientes de la longitud de onda de irradiación (ecuación (1)).



También se producen electrones acuosos, pero con bajos rendimientos cuánticos:



A partir de los radicales primarios se generan rápidamente HO_2^\bullet y O_2^\bullet .



Los oxidantes (HO^\bullet , HO_2^\bullet , O_2^\bullet) y reductores (H^\bullet , e_{aq}^- , $\text{HO}_2^{\bullet-}$, $\text{O}_2^{\bullet-}$) generados pueden llevar a cabo simultáneamente reducciones y oxidaciones.

La aplicación de la fotólisis en hidrocarburos aromáticos, tales como el fenol, no muestra ser eficiente por sí sola, ya que se han reportado constantes de velocidad de reacción tales como 0.0019 min^{-1} a 254 nm .¹⁶ Sin embargo las velocidades mejoran (0.199 min^{-1}) cuando se agregan cantidades de peróxido de hidrógeno (8ml).

1.3 PROCESOS DE OXIDACIÓN AVANZADA

Por sus características los procesos de oxidación avanzada (POAs) representan una alternativa para alcanzar los estándares marcados por la ley es decir en la remediación y la purificación de aguas residuales, generalmente a pequeña o mediana escala.



Los POAs se basan principalmente en la generación y uso de una especie transitoria altamente reactiva: el radical hidroxilo (OH).

Los métodos de eliminación requieren de velocidades de reacción más altas a temperatura ambiente y presión atmosférica mediante la aplicación de nuevas ideas para el desarrollo, creación y mejoramiento de reactores industriales. Dentro del programa de colaboración entre la UAM-A y el IMP, actualmente se realizan estudios sobre estos sistemas, entre los resultados obtenidos se han encontrado el establecimiento de las condiciones óptimas para la degradación de benceno, fenol, cresoles, clorofenoles y colorantes textiles (en un intervalo de concentraciones que van de las 200 a las 10000 ppm) para tal efecto se han utilizado diferentes catalizadores que van desde sistemas homogéneos (uso de iones y complejos de Fe, Cu, Mo, Co, V y Cr) hasta los heterogéneos (Fe y Cu soportados en carbón activado, aluminatos, sílica y titanía).¹⁷

Por otro lado, se sabe que los radicales OH atacan a la mayor parte de las moléculas orgánicas y puede generarse por medios fotoquímicos (incluida la luz solar) o por otras formas de energía.^{18,19} Los procesos de oxidación avanzada se clasifican en procesos no-fotoquímicos y procesos fotoquímicos (Tabla 1.3), actualmente esta disponible una amplia gama de procesos de oxidación avanzada¹² las cuales se pueden emplear solos o combinados (entre ellos y con los tratamientos convencionales):

Tabla 1.3 Clasificación de los procesos de oxidación avanzada (POAs)^{13,14}

Procesos No-fotoquímicos	Procesos Fotoquímicos
Ozonización en medio alcalino (O ₃ /OH)	Fotólisis del agua en el ultravioleta de vacío (UVV)
Ozonización con peróxido de hidrógeno (O ₃ /H ₂ O ₂)	Procesos fotoquímicos
Procesos Fenton (Fe ²⁺ /H ₂ O ₂)	Oxidación en agua sub/y supercrítica
Oxidación electroquímica	UV/peróxido de hidrógeno
Radiólisis	UV/O ₃
Plasma no térmico	Fotocatálisis heterogénea
O ₃ /OH*	UV-H ₂ O ₂
Descarga electrohidráulica – Sonoquímica	Foto-Fenton

1.3.1 Ventajas de los POAs



Los POAs son particularmente apropiados para aguas residuales que contienen materiales no-biodegradables, recalcitrantes, ó tóxicos. Estos procesos ofrecen algunas ventajas sobre los procesos físicos y biológicos entre los que se encuentran:

- Operabilidad
- Operaciones desatendidas
- La ausencia de residuos secundarios
- La capacidad para manejar fluctuaciones de flujo impuestas y composiciones

Los POAs tienen más ventajas que desventajas con respecto a los procesos de tratamiento convencionales pero no tienen una aplicación comercial significativa²⁰

Tabla 1.4 Ventajas de las POAs.¹³

1. No sólo cambian de fase al contaminante (como ocurre en el arrastre con aire o en el tratamiento con carbón activado), sino que lo transforman químicamente.
2. Generalmente se consigue la mineralización completa (destrucción) del contaminante. En cambio, las tecnologías convencionales, que no emplean especies muy fuertemente oxidantes, no alcanzan a oxidar completamente la materia orgánica.
3. Usualmente no generan barros que a vez requieren de un proceso de tratamiento y/o disposición.
4. Son muy útiles para contaminantes refractarios que resisten otros métodos de tratamiento, principalmente el biológico.
5. Sirven para tratar contaminantes a muy baja concentración (por ejemplo, ppb).
6. No se forman subproductos de reacción, o se forman en baja concentración.
7. Son ideales para disminuir la concentración de compuestos formados por pretratamientos alternativos, como la desinfección.
8. Generalmente, mejoran las propiedades organolépticas del agua tratada.
9. En muchos casos, consumen mucha menos energía que otros métodos (por ejemplo, la incineración).
10. Permiten transformar contaminantes refractarios en productos tratables luego por métodos más económicos como el tratamiento biológico.
11. Eliminan efectos sobre la salud de desinfectantes y oxidantes residuales como el cloro.



Esta afirmación se ve apoyada por la gran cantidad de patentes y artículos científicos que han sido publicados en los últimos años [Blake, 1994, 1995, 1997, 1999, 2001]. Desde el punto de vista de aplicaciones prácticas, tanto el proceso de fotocátalisis heterogénea mediante TiO_2 y como el proceso de foto-Fenton de fotocátalisis homogénea, son los procesos fotocatalíticos para los que, en la actualidad, las tecnologías solares se encuentran más ampliamente estudiadas y desarrolladas.

Los procesos químicos de oxidación avanzada usan oxidantes (químicos) para reducir los niveles DQO/DBO, y para separar tanto los componentes orgánicos y como inorgánicos oxidables. Los procesos pueden oxidar totalmente los materiales orgánicos como carbón, CO_2 y agua aunque no es a menudo necesario operar estos procesos hasta este nivel de tratamiento.

1.3.2 Tipos de POAs

1.3.2.1 Oxidación en fase homogénea con agentes químicos

Se utilizan agentes químicos tales como el $\text{Fe}+\text{H}_2\text{O}_2$, KMnO_4 , ClO_2 , etc. Emplean condiciones suaves de temperatura y presión, pero la relación oxidante/contaminante es muy alta (del orden de 2 a 100 oxidante / 1 de contaminante, en peso), lo que supone un costo muy elevado de reactivo cuando se tratan corrientes residuales de elevado caudal.

1.3.2.2 La oxidación húmeda (o supercrítica)

La materia orgánica en disolución acuosa se oxida mediante una corriente de aire (enriquecido o no en oxígeno) a temperaturas elevadas (250-400 °C) y altas presiones (200-300 atm.). En estas condiciones, el agua se encuentra en su punto crítico ($P_c = 218$ atm., $T_c = 374$ °C) comportándose el fluido aire-agua prácticamente como una sola fase.

Actualmente, es el método que está implantado a escala industrial ya que logra una mineralización total (conversión a CO_2 y H_2O) del contaminante orgánico, aunque las severas condiciones que requiere afectan de forma importante la economía del proceso y se aplica por tanto en situaciones donde se pueda producir un automantenimiento térmico, por ejemplo cuando la DQO (Demanda Química de Oxígeno) supera los 20 g/L.



1.3.2.3 Oxidación con agua supercrítica.

La oxidación con agua supercrítica utiliza el agua a condiciones por arriba de las críticas. En condiciones supercríticas el agua aumenta la solubilidad de los compuestos orgánicos y gases, por ello este proceso tiene una gran eficiencia de oxidación en tiempos muy cortos, no se requiere de un tratamiento posterior del producto y no hay problemas con la transferencia de masa. Sin embargo el proceso requiere de condiciones severas de operación, necesita de materiales especiales para la construcción del equipo para alcanzar la temperatura y la presión adecuada.

Por encima de su punto crítico el agua se transforma en un medio único de reacción donde los hidrocarburos y el oxígeno molecular tienen una solubilidad infinita. Con estas propiedades, el agua en condiciones supercríticas es atractiva para la oxidación de fenoles, clorofenoles y bifenilos policlorados.

Los principales productos de oxidación son: ácido acético, alcoholes, óxidos de carbón y residuos orgánicos. Para lograr una oxidación completa se han utilizado catalizadores en este sistema.

Una ventaja del sistema de oxidación catalítica con agua supercrítica es la ausencia de formación de coque y de envenenamiento del catalizador. Las principales desventajas de este sistema son los requerimientos de altas temperaturas (450-500 °C), altas presiones (240-300 atm) y oxígeno molecular puro, así como también problemas de corrosión. Todos estos hechos hacen que esta tecnología sea costosa. Algunas plantas pilotos con este sistema están operando en Estados Unidos y Alemania.

1.3.2.4 Oxidación con aire húmedo.

Los compuestos orgánicos también pueden ser oxidados por oxígeno del aire a temperaturas y presiones más bajas que la temperatura y presión crítica del agua. Este proceso se conoce como oxidación con aire húmedo. La ventaja comparada con la oxidación con agua supercrítica es el menor costo, pero la oxidación no es completa y debe estar asociada con un proceso de biodegradación

1.3.2.5 Tratamiento electroquímico.



La electro-oxidación es uno de los procesos que ha sido estudiado a escala de banco para el fenol y algunos fenoles sustituidos. Algunos electrodos modificados con películas de PbO₂ son promisorios en la degradación electroquímica de cloroaromáticos.

1.3.2.6 Degradación de contaminantes por sonoquímica

Por medio de ultrasonido el agua presente en soluciones acuosas se descompone mediante una ruptura homolítica, dando como resultado radicales hidróxilos y átomos de hidrógeno. Estas dos especies producen una mezcla reactiva de naturaleza química oxidativa y reductiva, en la actualidad ya hay reactores a gran escala comercialmente disponibles. La técnica es económica y simple, la degradación es completa en tiempos pequeños, y se considera un buen método para tratar sustratos volátiles.

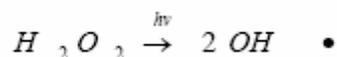
1.3.2.7 Ozonización

El ozono destruye el fenol y los compuestos fenólicos siempre que las dosis que se empleen sea función de los tratamientos precedentes, tales como, el pH, la naturaleza de dichos compuestos y la concentración final deseada. El pH tiene una gran influencia en la dosis de ozono que debe utilizarse: esta se duplica si el valor del pH baja de 12 a 7.²¹

Por otra parte, la utilización de ozono como agente oxidante ha dado buenos resultados en el tratamiento de aguas con contaminantes pesados, ya sean orgánicos o inorgánicos, aunque su área de aplicación es muy amplia, su uso se ha limitado debido a los altos consumos de energía y la sofisticación del equipo utilizado para la obtención del ozono.

1.3.2.8 Degradación de contaminantes por H₂O₂/UV

La combinación del peróxido con la radiación ultravioleta es un método muy práctico cuando se desea un agua con alto grado de pureza. Este proceso de oxidación implica la formación de radicales hidroxilo por fotólisis del peróxido de hidrógeno y reacciones de propagación. El mecanismo más comúnmente aceptado para la fotólisis del peróxido de hidrógeno es la ruptura del enlace O – O por acción de la radiación ultravioleta para formar dos radicales hidroxilo





El uso de este proceso ofrece grandes ventajas: el oxidante es comercialmente muy accesible, es térmicamente estable y puede ser almacenado, como es soluble en agua no hay problemas con la transferencia de masa, la inversión de capital es mínima y el proceso es sencillo. La radiación UV degrada los compuestos aromáticos clorados. Los fenoles son convertidos en presencia de H_2O_2 en quinonas con eliminación de HCl [Xavier Doménech].

1.3.2.9 Degradación de contaminantes por O_3 /UV

La combinación de ozono con radiación ultravioleta es un excelente método para generar una elevada concentración de radicales hidroxilo, se ha empleado en la degradación de compuestos tales como ácidos y alcoholes.

Este proceso se puede desarrollar por tres vías para iniciar los radicales:

1. Descomposición de ozono por el ión hidroxilo
2. Fotólisis de Peróxido de Hidrógeno
3. Acción directa del ozono sobre la forma iónica del peróxido de hidrógeno.

La importancia de una u otra etapa dependerá de la intensidad de la radiación incidente, de la naturaleza del medio para competir en la absorción de fotones y reaccionar directamente con ozono y del pH. Este proceso pero se requiere de equipos auxiliares para la eliminación del ozono residual y para favorecer la transferencia de masa.

El pentaclorofenol (ampliamente usado como pesticida y preservativo de la madera) y el lindano son eficientemente degradados por O_3 /UV en bajas concentraciones (50-60 $\mu\text{g/l}$) por irradiación con una lampara de mercurio durante 1 hora. Un método industrial más promisorio es la combinación de O_3/H_2O_2 con irradiación ultravioleta.

1.3.2.10 Combinación ozono-carbón activo

La combinación ozono-carbón activo sólo se prevé en el caso de que puedan producirse puntas importantes del contenido en fenol. En este caso, el empleo sólo de ozono puede resultar insuficiente en los momentos de máxima concentración, y no sería lógico sobredimensionar la instalación de ozono cuando basta efectuar, en este caso, una inyección en el decantador de carbón activo en polvo. La combinación ozono-carbón activo en granos sólo será de interés si se presentan cantidades fuertes de fenol durante períodos relativamente prolongados.



En la Tabla 1.5 se presentan algunos trabajos realizados empleando algunos de los métodos anteriormente mencionados en la eliminación de fenol o sus derivados.

La oxidación de contaminantes orgánicos de soluciones acuosas diluidas, usando agentes oxidantes como el oxígeno molecular y el peróxido de hidrógeno en presencia de un catalizador se presenta como una alternativa para purificación de aguas.

Tabla 1.5 Estudios realizados en la eliminación de fenol empleando diferentes métodos de eliminación.

Referencia	Método de Eliminación	Contaminante	Condiciones	Resultados
R. Arraiagaga ²²	Carbón Activado	Clorofenoles	Se considera el estudio del pH, tamaño de partícula del absorbente y tiempo de contacto.	Gran influencia del pH y solvente. Se presenta la dependencia de la velocidad de reacción con el volumen de poros del absorbente.
Manfred R. ²³	Tratamiento biológico-aireación	Cianohidrina lignina	Conc= 50-100mg/L Intervalo de pH amplio	Remoción del 95 % del COD para la lignina cuando se combina con el sistema des aireación
(4)	Oxidación parcial	Fenol	Catalizador de Cu ²⁺ en zeolitas. Uso de O ₂ ó H ₂ O ₂	Buena actividad de la oxidación, formación de benzoquinona, o-p-dihidroxifenoles independiente
Z. Ding ²⁴	oxidación catalítica supercrítica de agua (SCWO)	Fenol	Reactor de lecho empacado alimentación de aire comprimido T = 450 °C Exceso de O ₂ de 500 % Catalizador = MnO ₂ /CeO o V ₂ O ₅ ,	Se determinó un simple modelo cinético basado en un sistema de reacción en paralelo.

1.3.2.11 Oxidación catalítica

En este proceso los compuestos orgánicos son oxidados a dióxido de carbono y/o compuestos orgánicos más fácilmente biodegradables a temperaturas y presiones mucho más bajas que los procesos térmicos no catalizados. Dentro de los trabajos que se han presentado se encuentran:

Kulkarni y Dixit²⁵ propusieron un mecanismo de oxidación del fenol con un catalizador de CuSO₄.5H₂O siendo el agente oxidante sulfito-oxígeno disuelto (SO₃²⁻-O₂), en el cual



se obtienen productos de ruptura, acoplamiento y de oxidación total. En la oxidación total son el dióxido de carbono y el agua.

Por otro lado Loffe y Rubinskaya²⁶ han realizado la oxidación de compuestos orgánicos (entre ellos el fenol) donde el agua líquida oxida los contaminantes a altas temperaturas (150-280°C) por acción de un catalizador conformado por metales nobles (Ni, Pd, Pt, Re y Rh) soportados en Al₂O₃ y en carbón activado.

Se ha realizado la oxidación catalítica del fenol utilizando catalizadores de Cu, Zn, Al₂O₃ y Mn, en un intervalo de concentraciones son de 0.5 - 5 g/L a temperaturas superiores de 400 K.²⁷

El orden de actividad de los óxidos metálicos encontrados para la oxidación de fenol es:



observando, que en general, las mezclas de óxidos metálicos presentan mayor actividad que los óxidos individuales.²⁸

El punto clave en la efectiva oxidación catalítica heterogénea de compuestos orgánicos en aguas residuales es encontrar un catalizador apropiado, de manera que la temperatura y la presión del proceso sean las más bajas posibles. Algunos trabajos relacionados con la oxidación química de fenol se encuentran descritos en la Tabla 1.6.

Tabla 1.6 Algunos Trabajos experimentales en la oxidación catalítica de fenol

Catalizador	Reactor	C ₀ fenol	Referencia
Ru/ CeO ₂	Slurry	Fenol = 2 g/l 473 K, P= 10 atm	Imamura
Harshaw Cu-0803T 10% CuO-γ -Al ₂ O ₃	Slurry y Cesta Cat= 6 g/l	Fenol = 5 ppm 417 K P _{O₂} =10.5 atm	Ohta H.
Cu- Zn – Al ₂ O ₃ Harshaw Cu-803T Cu-Mn-La-	Slurry Cat=5 g/l	Fenol= 5 g/l 403 K P _{O₂} =5.6 atm	Pintar A.



Aluminato de Zinc			
Zn-Cu- en cemento poroso	Lecho Fijo Líquido saturado en oxígeno Cat=500 g/l	Fenol = 5 g/l 423 -463 K P = 30 atm	Kranjnc M.
V-Mn-Cr-Alumina	Lecho Fijo Trifásico Cat=1000 g/l	Fenol= 0,5 g/l 683 K P > 250 atm	Ding. Z.

1.3.2.12 MÉTODO FOTOCATALÍTICO

En el proceso fotocatalítico, se combinan la fotoquímica y la fotocatálisis en donde se involucra radiación electromagnética (REM) de cierta longitud de onda (λ) así como un catalizador para realizar la transformación química, siendo un método eficiente que contribuye en gran manera a la degradación de contaminantes.²⁹

Los principios básicos de la fotocatálisis incluyen el uso de un semiconductor caracterizado por una estructura de bandas electrónicas, una banda de valencia (BV) y una de conducción (BC), separadas por una banda de energía prohibida. La acción fotocatalítica está basada en la generación de electrones (e^-) y huecos (h^+) positivos, los cuales se mueven rápidamente a la superficie de las partículas iniciando el proceso redox.³⁰

Con el objetivo de comercializar este proceso, se han realizado diversas investigaciones para entender aspectos fundamentales en la fotocatálisis y optimizar reacciones fotocatalíticas, así como para evaluar procesos aplicables para el tratamiento de una gran variedad de contaminantes orgánicos e identificación de productos intermedios y mecanismos de reacción³². Tales estudios están relacionados con el almacenamiento y búsqueda de nuevas fuentes de energía.

La degradación fotocatalítica de compuestos orgánicos es un método de remoción destructiva de contaminantes presentes en el agua residual. Recientemente se han realizado estudios para la degradación de contaminantes orgánicos mediante procesos fotocatalíticos utilizando luz solar, en el instituto de catálisis de Madrid recientemente.³¹



La velocidad de reacción depende del sistema catalítico específico, por ejemplo puede depender del tipo y concentración de los contaminantes, la solución matriz, del pH, de la radiación UV y del tipo de fotocatalizador.³²

Mattehews y McEvoy, mostraron que la desaparición del fenol y la formación del CO₂ sigue la cinética de Langmuir-Hishelwood. Las soluciones a pH entre 3.5 y 8.5 no tienen grandes efectos en la velocidad de degradación y las constantes de equilibrio de adsorción fueron dependientes de la concentración del fenol inicial. Matthews determinó las velocidades de la formación de CO₂ de un número de componentes orgánicos comunes incluyendo al fenol, 2-clorofenol, 3clorofenol y 4-clorofenol.

Wei y Wan³³ estudiaron los factores que influyen la oxidación fotocatalítica del fenol en una solución oxigenada con suspensión de dióxido de titanio. Trillas et al.³⁴ reportaron que la eliminación de fenol en la foto-oxidación depende fuertemente del pH de la solución. La producción máxima fue obtenida a pH de 8 y también en un medio muy alcalino.

Recientemente, Yeber y colaboradores lograron una reducción considerable de la toxicidad y de la carga orgánica (TOC), junto con un aumento sostenido de la biodegradabilidad, empleando la fotocatalisis con TiO₂ y ZnO en suspensión. Los resultados fueron superiores a los logrados con otros sistemas de oxidación avanzada.

1.3.2.12 Fotocatálisis en combinación con el sistema de aireación

M. Salaiques³⁵ y col. realizaron un estudio fotocatalítico en la conversión de fenol en un reactor de mezclado con reciclo e inyección de aire comprimido, utilizando como catalizador TiO₂ (marcas Degussa P25 y Hombikat a 0.15 y 0.29 g L⁻¹ respectivamente) variando la concentración inicial de fenol (10-30 ppm) y considerando un flujo de 16 L/ MIN de solución y 6 L/min de velocidad de inyección de aire, de los resultados se obtuvo una degradación de fenol en 20 hrs de reacción y una completa mineralización del contaminante y subproductos aproximadamente a las 25 hrs con un pH inicial de 4.

Se obtuvo un modelo cinético basado en los métodos experimentales presentando que para la foto conversión de TOC la velocidad de reacción es de orden cero, mientras que para la conversión de fenol se presentó una reacción de primer orden. Se obtuvo finalmente un modelo basado en un sistema en serie-paralelo, de acuerdo a la variación de las condiciones de operación.



Otro tipo de reactores empleado a nivel laboratorio es un reactor de mezclado tipo canasta rotatorio (RCBR) para determinar la oxidación catalítica del fenol en solución acuosa utilizando como catalizador óxido de cobre, además de inyección de aire comprimido. Las ventajas que presenta este tipo de reactor es que no forma sedimentos, ni partículas pesadas, siendo la resistencia a la transferencia de masa despreciable. La degradación de fenol se obtiene a los 100 minutos de reacción a 300 rpm³⁶

1.3.2.13 Proceso Fenton

Una de las más efectivas tecnologías para remover contaminantes orgánicos de soluciones acuosas es el tratamiento con el reactivo Fenton,^{37,38,39} mediante este método los componentes orgánicos son fácilmente oxidados

H.J.H Fenton descubrió en 1894 que varios metales tienen características especiales en la transferencia del oxígeno que mejoran el uso del *peróxido de hidrógeno*. Realmente, algunos metales tienen una energía catalítica fuerte para generar los radicales altamente reactivos de oxhidrilo (OH). El agente contaminador más difícil a oxidar puede requerir H₂O₂ para ser activado con los catalizadores tales como hierro, cobre, manganeso u otros compuestos de los metales de transición. A partir de este descubrimiento, el peróxido de hidrógeno empleando como catalizador más común al hierro se llama la *reacción de Fenton*. Hoy en día, se utiliza para tratar una gran variedad de contaminantes tales como fenoles, formaldehído, pesticidas, etc. A continuación se presentan algunos usos para los cuales se ha empleado el proceso de Fenton.

A) Usos del proceso Fenton

Este proceso puede ser usado en las aguas residuales, en los suelos contaminados y en los lodos con las acciones siguientes:

1. Destrucción orgánica del agente contaminador.
2. Reducción de la toxicidad .
3. Mejora de la biodegradabilidad .
4. Retiro de DBO/DQO .
5. Retiro del olor y del color .
6. Destrucción de la resina en lodos radiactivamente contaminados .



El proceso de Fenton puede alcanzar una significativa degradación de compuestos contaminantes comprendiendo:

- (i) Un *cambio estructural* de los compuestos orgánicos que posibilitan un eventual tratamiento biológico posterior.
- (ii) Una *oxidación parcial* que redunde en una disminución de la toxicidad del efluente,
- (iii) Una *oxidación total* de los compuestos orgánicos en sustancias inocuas que posibilitan una descarga segura del efluente sin necesidad de un posterior tratamiento.

Como se indica en la Tabla 1.7, existen una gran variedad de compuestos orgánicos que son posibles de atacar con el reactivo Fenton,⁴⁰ algunos compuestos son más refractarios que otros, por ejemplo el benceno o fenol se oxidan con mayor facilidad que con los mismos compuestos clorados.

Tabla 1.7 Compuestos orgánicos susceptibles de oxidación mediante el reactivo de Fenton

ÁCIDOS	ALCOHOLES	ALDEHIDOS	AROMÁTICOS	AMINAS	OTROS
Cadena abierta: Fórmico Propiónico	Cadena abierta: Metanol Etanol Isopropanol	Cadena abierta: Formaldehído Acetaldehído Isobutiraldehído	Benceno Fenol Hidroquinona	Cadena abierta: Dietilamina Dimetilformamida n-propilamina Propilendiamina	Éteres: Tetrahidro Furano
Monosustituído: Láctico Málico	Cíclicos: Fenol	Cíclicos: Benzaldehído	Cíclicos: Tolueno Xileno	Cíclicos: Anilina	Cetonas: Metil-Etil -Cetona
Polisustituídos: Glucónico Tartárico	Poliolios: Etilenglicol Glicerol Propilendiol	Sustituídos: Tricloro Acetaldehído	Sustituídos: Clorobenceno Clorofenoles Trinitrotolueno	Derivados: Explosivos (RDX)	Varios: Antraqui- nona Pigmentos

B) Mecanismo general de la reacción Fenton

Después de la adición del hierro y del peróxido de hidrógeno, van a reaccionar juntos para generar algunos radicales oxhidrilo, como se demuestra en las ecuaciones siguientes:





La relación típica para la dosis del hierro es una porción de Fe por 5-25 porciones de H_2O_2 . Después de que los radicales oxhidrilo han reaccionado con los agentes contaminantes para oxidarlos, los radicales remanentes pueden interaccionar con las especies presentes en el medio de reacción mediante los siguientes procesos:

1. Adición: $\text{OH} + \text{C}_6\text{H}_6 \longrightarrow (\text{OH})\text{C}_6\text{H}_6$
2. Abstracción del Hidrógeno: $\text{OH}^* + \text{CH}_3\text{OH} \longrightarrow \text{CH}_2\text{OH} + \text{H}_2\text{O}$
3. Transferencia del Electrón: $\text{OH} + [\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-} \longrightarrow [\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-} + \text{OH}^-$
4. Interacción del radical o recombinación : $\text{OH}^* + \text{OH}^* \longrightarrow \text{H}_2\text{O}_2$

Durante la reacción de Fenton todos los parámetros se ajustan para promover la primera clase de reacción entre el agente contaminador y los radicales del oxhidrilo.

C) Requisitos básicos para llevar acabo la reacción Fenton

1. Ajuste del pH entre 3-5: si el pH es demasiado alto se da el precipitado del hierro en forma de $\text{Fe}(\text{OH})_3$ y se descompone el H_2O_2 a oxígeno y agua. Escencialmente, el pH óptimo ocurre entre 3 y 4. Es realmente importante prestar atención al pH debido a la adición del hierro y del H_2O_2 como se puede observar en la Figura 2. De hecho, el catalizador FeSO_4 que contiene el H_2SO_4 residual y la adición del H_2O_2 es responsable de la fragmentación del material orgánico promoviendo la formación de los ácidos orgánicos.

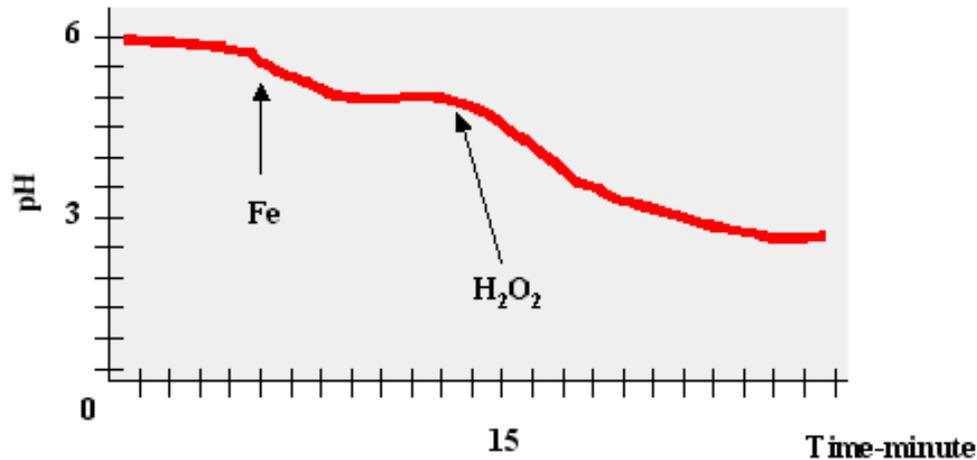


Figura 2. Comportamiento del catalizador de Fe y del agente oxidante (H_2O_2) al disminuir el pH e incrementar el tiempo de reacción.

2. Adición del catalizador de hierro como solución de $FeSO_4$

3. Adición lenta del H_2O_2

D) Ventajas del método

Las ventajas del método son varias: el Fe(II) es abundante y no tóxico, el peróxido de hidrógeno es fácil de manejar y ambientalmente benigno. No se forman compuestos clorados como en otras técnicas oxidantes, y no existen limitaciones de transferencia de masa por tratarse de un sistema homogéneo. El diseño de reactores para la aplicación tecnológica es bastante sencillo. Sin embargo, debe tenerse en cuenta siempre que un exceso de Fe (II) puede causar condiciones para el atrapamiento de HO^\bullet .

Teóricamente, la relación estequiométrica molar H_2O_2 /substrato debe oscilar entre 2 y 10 cuando se usa este reactivo en la destrucción de compuestos solubles. Sin embargo, en la práctica esta relación puede ser de hasta 1000 veces, ya que en muestras ambientales el compuesto a destruir siempre viene acompañado de otras sustancias que también pueden ser atacados por el HO^\bullet . La relación peróxido/Fe/compuesto puede ser mantenida por adición intermitente del oxidante o fijada al inicio de la reacción.

E) Peróxido de hidrógeno



Con el propósito de eliminar el Fenol y compuestos nitrogenados se ha empleado peróxido de hidrógeno en los procesos, ya que se puede disminuir la DQO, DBO, así como la toxicidad de las aguas residuales. En algunos casos, los fenoles son transformados en compuesto menos biodegradables, sin embargo estos últimos pueden ser eliminados mediante una subsecuente coagulación y precipitación.

En la Tabla 1.8 se presentan los potenciales de oxidación de diferentes especies, siendo evidente, que el peróxido de hidrógeno tiene más alcance que el cloro o el dióxido de cloro por ejemplo. Además durante el proceso catalítico, el peróxido de hidrógeno se puede convertir en radicales del oxidrilo, que es el oxidante más poderoso después del flúor.

Tabla 1.8 Diferentes potenciales de oxidación de diferentes especies

Oxidante	Potencial de Oxidación (V)
Flúor	3,0
Radical oxhidrilo	2,8
Ozono	2,1
Peróxido de hidrógeno	1,8
Permanganato de potasio	1,7
Dióxido de cloro	1,5
Cloro	1,4

Recurso: Peróxido de los E.E.U.U.

El peróxido de hidrógeno es extensamente usado gracias a sus excelentes características oxidantes y desinfectantes, además de ofrecer las siguientes ventajas:

- * Da gran alcance
- * Seguro
- * Versátil
- * Selectivo

El agua oxigenada es un reactivo químico probado, versátil y ecológicamente seguro utilizado en el tratamiento de aguas municipales y en la solución de problemas de aguas de desecho industriales



Los usos principales de H_2O_2 son numerosos, por ejemplo el control del olor, el control de la corrosión, desodorización, el retiro de DBO/DQO, la oxidación orgánica y de metales, elimina la acción tóxica^{41,42} dejando subproductos menos peligrosos. Además el peróxido de hidrógeno puede ser combinado con diversos procesos para mejorar los resultados: floculación/precipitación, biotratamiento, filtración, adsorción con carbón activado, depuradores del aire e incineración.

Aplicaciones del reactivo Fenton

Este consiste en la mezcla de peróxido de hidrógeno y sales de hierro. Desde más de un siglo se ha reportado que las sales de hierro son fuertes promotoras de la oxidación del ácido maléico utilizando peróxido de hidrógeno. En trabajos subsecuentes han nombrado a esta combinación como “Reagente Fenton”, como un efectivo oxidante de una amplia variedad de compuestos orgánicos.

El Fe^{3+} considerado como el mejor promotor en la reducción del peróxido de hidrógeno, el cual se descompone catalíticamente en radicales hidroxilo (OH^*), existen mecanismos que proponen estos radicales como especies oxidantes, que en general incluyen las siguientes reacciones:

Para llevar a cabo el proceso han existido diferentes experimentos con la finalidad de evaluar las diferentes sales de hierro bajo las mismas condiciones, las cuales exhiben diferentes velocidades de reacción. En cuanto al consumo de peróxido de hidrógeno en las reacciones no es igual en la generación de los radicales (OH^*), debido a que el H_2O_2 se puede descomponer en agua y oxígeno por diferentes caminos, ejemplos de ellos se incluyen las reacciones biológicas y reacciones con especies químicas inorgánicas tales como el manganeso.

Rivas F.J. y col⁴³. (2001), han estudiado agua residual con contenido de aceite de oliva mediante el reactivo de Fenton empleando concentraciones de H_2O_2 de 1-0.2 M y de $Fe(II)$ de 0.01 a 0.1 M a un pH óptimo en un intervalo de 2.5-3. La reacción fue llevada en un reactor batch en presencia de oxígeno. La reacción fue simulada por una ecuación semiempírica, de los resultados se observó que la reacción entre las sales de Fe y peróxido de hidrógeno, son las etapas controlantes del sistema.



Se ha reportado que se pueden destruir con el reactivo de Fenton al ácido fórmico, fenol, 2,4-diclorofenol, 4-clorofenol y nitrobenceno.⁴⁴ El tratamiento de oxidación hace disminuir apreciablemente la carga orgánica original, aumentando la biodegradabilidad. Usando diferentes relaciones molares $H_2O_2/4$ -clorofenol y H_2O_2/Fe^{2+} , se pudo concluir que la primera regula la extensión de la destrucción del compuesto, mientras que la segunda controla la cinética de destrucción.

Se han realizado combinaciones de derivados de vanadio (V) combinado con pirazina-2-ácido carboxílico (PCA) como catalizadores aplicados a la oxidación de hidrocarburos saturados, empleando el método Fenton, como agente oxidante peróxido de hidrógeno con una solución de acetonitrilo a temperaturas mayores de 40 °C para formar alcali hidroxiperoxidos, de los resultados se obtuvo una máxima velocidad de reacción de oxidación a una relación de (V):(PCA)= 1:4 a 1:10, la actividad de los derivados del vanadio con la PCA en la generación de radicales es tiene un orden de magnitud más grande que los iones de Fe(III).⁴⁵

1.3.2.14 Proceso foto-Fenton

En este proceso se realiza la descomposición de H_2O_2 , usando sales de Fe (II) ó (III), bajo condiciones ácidas y la estimulación del sistema reaccionante con irradiación uv y/o visible. Durante este proceso la producción de radicales HO^* es promovida por la acción de un haz luminoso, en donde la velocidad de remoción y la mineralización de los contaminantes orgánicos mejora considerablemente usando relaciones de Fe(II)/ H_2O_2 o de Fe(III)/ H_2O_2 y bajo la irradiación ultravioleta o visible. Actualmente existe un sistema, que esta comercialmente disponible a nivel escala piloto por “Calgon Rayoxe ENOX water”.

A) Ventajas del Proceso foto-Fenton

La reacción de Fenton aumenta su eficiencia por iluminación debido a varios factores:

1. La fotólisis de hidroxocomplejos de Fe^{3+} es una fuente adicional de HO^* , como se observa en la reacción (5). El rendimiento cuántico de esta reacción es bajo pero aumenta a longitudes de onda menores ($\phi_{HO^*} = 0.017$ a 360 nm y 0.14 a 313 nm).



2. El Fe(II) fotogenerado de esta manera permite la formación de HO[•] y continúa el ciclo.
3. Permite el uso de longitudes de onda desde 300 nm hasta el visible.
4. Las concentraciones de Fe(II) a emplearse pueden ser varios órdenes de magnitud menores que en la reacción de Fenton convencional.
5. Si se usan radiaciones menores a 360 nm, se puede aprovechar la producción de HO[•] por fotólisis del H₂O₂.

El método es eficiente pero se tiene que agregar H₂O₂ continuamente y mantener condiciones ácidas. Los usos más frecuentes de esta tecnología han sido en el tratamiento de aguas industriales, suelos y lixiviados. Trata con éxito compuestos nitroaromáticos, fenoles policlorados, herbicidas (2,4-D y 2,4,5-T) y plaguicidas.¹⁸

En numerosas investigaciones^{46,47,48} se han reportado que el mejoramiento en la oxidación de los contaminantes orgánicos refractarios (pesticidas, colorantes, etc.) se obtiene cuando se realiza una combinación del H₂O₂ con luz UV ya que el potencial de oxidación aumenta a 2.8 V como, se mostró en la Tabla 1.6.

En la Tabla 1.7 se resumen algunos trabajos realizados a escala laboratorio o batch, mientras que en la Tabla 1.8 se presentan estudios realizados a escala banco o piloto, así como algunos resultados que se obtuvieron de dichos trabajos.

Se han estudiado relaciones de Fe²⁺/orgánico de 1, 0.1, y 0.01, para degradar fenol a una concentración inicial de 300 ppm y empleando concentraciones de H₂O₂ de 0.1 a 50 mol.

G. Ruppert, (1993)⁴⁹ y colaboradores estudiaron la degradación fotoquímica de varios compuestos aromáticos (fenol, 4-clorofenol, hidroquinona, 4-cloroanilina, etc) a escala laboratorio, mediante proceso foto-Fenton, utilizando una concentración de sustrato, de peróxido de hidrógeno y de sulfato de hierro de 1X10⁻³ mol/L, 1X10⁻² mol/L y 2.5X10⁻⁴ mol/L respectivamente, a un pH de 3.3 La mineralización de fenol, hidroquinona, 4-clorofenol, y 4, cloroanilina se presentó entre un 92 % y 98 %



La aplicación del proceso foto-Fenton en la eliminación de fenol en altas concentraciones (1-5 g/L) ha sido estudiada por Araña et. al., (2001)⁵⁰, los productos intermedios (catecol e hidroquinona) fueron identificados por espectroscopia FTIR-ATR, mientras que la mineralización del 100 % se determinó por medio del TOC, la reacción se llevó a cabo en un reactor batch con una solución de 200 ml burbujeando continuamente aire. Se empleó una concentración de catalizador de Fe^{2+} de 0.01 g/L, se observó que la formación del complejo de Fe^{3+} reduce la actividad del proceso cuando se tratan altas concentraciones de contaminante, sin embargo en este trabajo se emplea la precipitación y filtración para disolver el carbono orgánico.

Se realizó la destoxificación de agua en una *planta piloto* bajo irradiación solar en la Plataforma Solar de Almería en España.⁵¹ El fotoreactor batch de mezcla perfecta es de 247 L, el cual tiene un colector parabólico de 147 L con una superficie total reflectiva de 8.9 m², a través del cual se hace recircular una suspensión de catalizador (0.2 g/ L de TiO₂ Degusta P-25) a una velocidad de flujo de 3.5 m³/h, se estudiaron dos moléculas (herbicida y benzofurano), (aunque también se ha empleado en la remoción de fenol⁵²), las cuales presentaron una cinética de primer orden, así como una completa mineralización de acuerdo a los análisis de TOC en menos de una hora, el principal producto intermedio para el pesticida fue el clorofenol. La velocidad de reacción en la remoción de contaminantes fue proporcional al flujo de la radiación incluyendo luz directa y difusa.

En la Tabla 1.9 se resumen algunos de los trabajos realizados a en reactores batch, mientras que en la Tabla 1.10 se presentan estudios a nivel banco o escala piloto

Tabla 1.9 Investigaciones realizadas aplicadas en la eliminación de fenol y derivados empleando diferentes PAOs, llevados a cabo en reactores batch.

Autores	Compuesto a degradar	Métodos	Condiciones de Operación	Resultados
F. J. Rivas ⁴³	Aceite de Olivo	Fenton	[H ₂ O ₂] = 1-0.2 M [Fe(II)] = (0.01- 0.1 M Vol reactor = 0.5 L	Se obtuvo un modelo de reacción entre las sales de Fe y H ₂ O ₂ $k=1.8 \times 10^{15} \exp((-12577 \pm 1248))/T$
G. Ruppert ⁴⁹	Fenol 4-clorofenol, Hidroquinona, 4-cloroanilina	foto-Fenton	[sustrato] = 1×10^{-3} mol/L [H ₂ O ₂] = 1×10^{-2} mol/L [Fe ²⁺] = 2.5×10^{-4} mol/L pH = 3.3	La mineralización de fenol, hidroquinona, 4-clorofenol, y 4-cloroanilina se presentó entre un 92 % y 98 %.
E. Chamarro	Fenol Ac. Acético Ac. Fórmico	Fenton	[Fenol] = 300ppm [H ₂ O ₂] = 0.1-50 mol Vol reactor = 1.5 L	Mayor eliminación de fenol y Ac. Acético con una relación de 0.5 mol de orgánico/mol de H ₂ O ₂ .



V. Kavitha ⁵³	Fenol 2-clorofenol	Fenton, Fenton- solar, Fenton-UV	(Fenol)= 200 ppm pH = 3 (Fe ²⁺) = 0.8 mM (H ₂ O ₂) = 30 mM.	Eliminación del 41% para Fenton, 96% para Fenton-solar y 97% para foto-Fenton a 120 min de reacción. La mineralización de los ácidos carboxílicos, ácido acético y ácido oxálico fue completa
--------------------------	-----------------------	---	---	---

Tabla 1.10 Investigaciones realizadas aplicadas en la eliminación de contaminantes y derivados empleando diferentes PAOs, llevados a cabo en reactores a escala banco o piloto.

Autores	Compuesto a degradar	Métodos de Eliminación	Condiciones de Operación	Resultados
C. Canton ⁵⁴		O ₃ /UV/Fe ³⁺	fenol (100 ppm)	Se determinó que las sales de cobre pueden surtir a las sales de Fe para degradar el fenol en condiciones no ácidas.
Ali Safarzadeh-amiri ⁵⁵	benceno, tolueno, xilenos, ácido fórmico y formaldehído	UV-Vis/feroxilatos/H ₂ O ₂	Vol reactor = 30 L Flujo=115L/min (H ₂ O ₂)=50-600 ppm (Fe ³⁺)=20-60 ppm	Fue mas eficiente (por un factor de 3 a 30 comparado con el proceso foto-Fenton), requiere de menor energía y por tanto de un menor costo comparado con el proceso UV/H ₂ O ₂ .
Jean-Marie Herrmann	Fenol herbicida benzofurano	Fotocatálisis-solar	Vol reactor = 247 L TiO ₂ Degusta P-25 (0.2 g/ L) Flujo = 3.5 m ³ /h Reactor de mezcla completa	Una cinética de primer orden, completa mineralización en una hora. La velocidad de reacción fue proporcional al flujo de la radiación incluyendo luz directa y difusa.

1.4 TIPOS DE REACTORES

1.4.1 Reactor ideal discontinuo

Este tipo de reactores tienen la ventaja de su bajo costo de instalación y flexibilidad de funcionamiento, sin embargo presenta desventajas tales como su elevado costo de funcionamiento, mano de obra y control de calidad de producto eficiente, por lo que este tipo de reactores generalmente es adecuado para la producción de pequeñas cantidades de material, o para la producción de materiales diferentes en un mismo reactor.



1.4.2 Reactor de flujo pistón

El reactor tubular o de flujo pistón, el cual consiste de un tubo cilíndrico y normalmente opera en estado estacionario. Los reactivos se consumen continuamente a medida que fluyen a lo largo del reactor. Al modelar el reactor se supone que la concentración varía continuamente en dirección axial a lo largo de todo el reactor, por consiguiente la velocidad de reacción también varía axialmente.

1.4.3 Reactores con recirculación

Se utilizan reactores con recirculación cuando la reacción que se lleva a cabo es autocatálitica, o cuando es necesario mantener una operación casi isotérmica o para promover cierta selectividad.

El tanque de reciclo tiene por principal objetivo permitir la separación de volátiles y gases resultantes de la oxidación, principalmente dióxido de carbono, a la vez que proporciona una adecuada flexibilidad operativa utilizando un inventario mínimo de recirculación. De esta forma es posible someter el efluente a múltiples pasos por el reactor intensificado según sea la naturaleza menos refractaria del contaminante presente en el mismo. Por otra parte la integración energética que se propone permite el máximo aprovechamiento del calor producido junto con un efectivo control de la temperatura. Con esta concepción intensificada del proceso Fenton se pueden atender las necesidades particulares de una corriente de efluente sin la necesidad de optar entre una planta discontinua o un procesado continuo en línea.

1.4.4 Reactor de mezcla completa (CSTR)

Un tipo de reactor de uso común en procesos industriales es un tanque con agitación que opera continuamente, que se conoce como *reactor de tanque con agitación continua* o *reactor de retromezclado*. Opera en estado estacionario y de modo que no existan gradientes de concentración ni temperatura debido a que su contenido debe ser lo más uniforme posible, se asume que la corriente de alimentación alcanza instantáneamente las propiedades de la mezcla reaccionante, se modela sin variaciones espaciales en la concentración, temperatura o velocidad de reacción en cualquier punto del reactor y a la salida del mismo.



Los reactores de tanque agitado pueden operar en discontinuo o en continuo. En un reactor discontinuo, los reactivos son introducidos al comienzo de la reacción y, después de que la temperatura y la presión alcancen un determinado nivel, se deja transcurrir la reacción durante el tiempo necesario para alcanzar el grado de transformación deseado. En un reactor discontinuo la composición de la mezcla reaccionante, y a veces la temperatura, varía a lo largo del tiempo. Se trata de un modo de operación típicamente no estacionario.

En la Figura 3 se muestra un esquema de un reactor continuo de tanque agitado en el que los elementos principales son: el sistema de agitación, la tubería de alimentación de reactivos y la tubería de descarga de productos, así como el elemento calefactor o refrigerante.⁵⁶

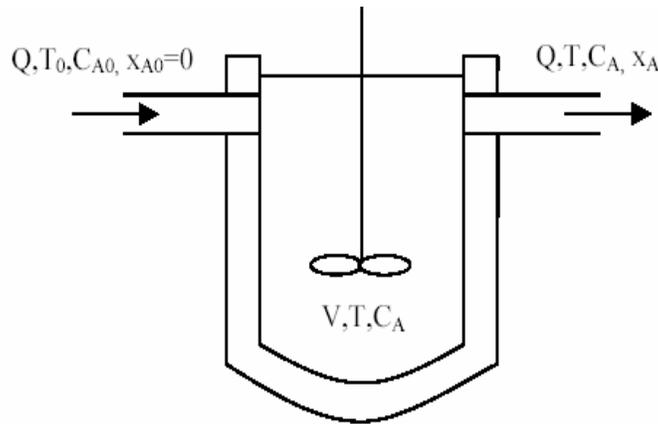


Figura 3. Esquema de un reactor continuo de tanque agitado

Balance de Materia en reactores catalíticos convencionales:

$$\left[\begin{array}{l} \text{Velocidad de} \\ \text{acumulación} \\ \text{de reactivo en} \\ \text{el reactor} \end{array} \right] = \left[\begin{array}{l} \text{Velocidad de} \\ \text{flujo de reactivo} \\ \text{que entra al} \\ \text{reactor} \end{array} \right] - \left[\begin{array}{l} \text{Velocidad de} \\ \text{consumo de} \\ \text{reactivo en el} \\ \text{reactor} \end{array} \right] - \left[\begin{array}{l} \text{Velocidad de} \\ \text{flujo de reactivo} \\ \text{que sale del} \\ \text{reactor} \end{array} \right]$$

$$\frac{dn_A}{dt} = Q * C_{AO} - r_A * V - Q * C_A$$

Balance de Energía

$$\left[\begin{array}{l} \text{Velocidad de} \\ \text{acumulación} \\ \text{de calor en el} \\ \text{reactor} \end{array} \right] = \left[\begin{array}{l} \text{Velocidad de} \\ \text{flujo de calor} \\ \text{que entra al} \\ \text{reactor} \end{array} \right] + \left[\begin{array}{l} \text{Velocidad de} \\ \text{generación de} \\ \text{calor por} \\ \text{reacción} \end{array} \right] - \left[\begin{array}{l} \text{Velocidad de} \\ \text{flujo de calor} \\ \text{que sale del} \\ \text{reactor} \end{array} \right]$$



$$\rho * V * C_p * \frac{dT}{dt} = \rho * Q * c_p * T_0 + (-\Delta_r H) * r_A * V - \rho * Q * C_p * T$$

donde n_A es el número de moles del reactivo dentro del reactor, Q la velocidad volumétrica de flujo, C_{A0} la concentración de reactivo en la alimentación, r_A la velocidad de reacción, V el volumen del reactor, C_A la concentración de reactivo en la corriente de salida, T la temperatura del efluente, T_0 la temperatura de la alimentación, ρ la densidad de la mezcla reaccionante, C_p el calor específico de la mezcla, $\Delta_r H$ la entalpía de reacción.

En el caso de reactores químicos fotocatalíticos de cualquier escala, se realiza el análisis del proceso a partir de la etapa inicial, mediante la emisión de energía radiante en forma de fotones por parte de una fuente (lámpara o del sol), hasta una final, en la cual las moléculas de un contaminante dado son transformadas en productos de menor toxicidad.

Es importante determinar y evaluar la eficiencia, así como una adecuada configuración reactor-lámpara, considerando el modo y las variables óptimas de operación, así como la diferencia que existen entre los foto-reactores catalíticos y los reactores catalíticos convencionales.

Las reacciones fotocatalíticas se inician cuando la partícula de catalizador absorbe un fotón, capaz de generar portadores de carga (huecos y electrones) en su interior, En cualquier foto-reactor casi nunca se presenta como único valor la velocidad de reacción.

1.4.4.1 Balance de Materia en reactores catalíticos convencionales:

Reacciones homogéneas

La ecuación general de conservación de materia para sistemas de varios componentes, ha sido cuidadosamente derivada y se expresa de la forma siguiente:

$$\underbrace{\frac{\partial C_i(x, t)}{\partial t}}_{\text{Velocidad de acumulación}} + \underbrace{\nabla * N_i(x, t)}_{\text{Todos los flujos de materia (Convección y Difusión)}} = \underbrace{R_{Hom, i}(x, t)}_{\text{Reacción química homogénea del componente } i} \quad (6)$$

Esta ecuación es válida para una partícula material ubicada en un punto del espacio de reacción, indicando que la velocidad de cambio de concentración con el tiempo (también



denominada velocidad de acumulación), sólo se puede modificar por flujos de materia de entrada y salida de dicho espacio, y/o por reacción química. La ecuación diferencial anterior es válida únicamente para una fase.

Reacciones heterogéneas

Para la obtención de la ecuación 7 aplicada a reacciones heterogéneas se consideró, un sistema perfectamente mezclado en estado estacionario, donde se lleva a cabo una reacción catalizada por un sólido. También se consideran las etapas de adsorción y desorción, generalmente el reactor se modela como pseudo-homogéneo y por este motivo las velocidades de reacción superficiales son transformadas de acuerdo a la ecuación 2, donde el área superficial por unidad de volumen (a_v) ha sido escrita en términos de la concentración másica del catalizador (C_{mp}) y la superficie específica (Sg) del sólido:

$$R_{Hom,i}^{Pseudo} = \frac{A_{cat}}{V_R} R_{Het,i} = a_v R_{Het,i} = C_{mp} Sg R_{Het,i} \left[= \right] \frac{mol}{cm^3 s} \quad (7)$$

Donde R es la velocidad reacción y A_{cat} es el área del catalizador.

Balance en reactores de mezcla completa

La ecuación (1) contempla el caso general de la existencia de reacciones homogéneas y heterogéneas (catalíticas) simultáneas en un reactor que forma parte de un sistema con reciclo. De ella se pueden derivar dos casos límite correspondientes a una sola de las reacciones, y a la ausencia de un reciclo. La integración de la ecuación (6) en el volumen material formado por la fase líquida de todo el sistema cerrado, conduce a la ecuación (8):

$$\int_{V_{L,T}} \frac{\partial C_i(\underline{x}, t)}{\partial t} dV + \int_{V_{L,T}} \nabla * N_i(\underline{x}, t) dV = \int_{V_{L,T}} R_{Hom,i}(\underline{x}, t) dV \quad (8)$$

Las integrales de superficies se evalúan en el volumen total de contacto entre el líquido y el sólido (interfases), la primera corresponde a la velocidad de reacción, la segunda a la variación del flujo molar y la tercera a la velocidad de reacción homogénea. Considerando que el promedio de la superficie catalítica es expresable como un promedio en el volumen en el reactor, si el catalizador está uniformemente distribuido, se tiene:

$$\left. \frac{dC(t)}{dt} \right|_{TK} = \frac{V_R}{V_T} \left[\left\langle R_{Hom,i}^{Seudo}(\underline{x}, t) \right\rangle_{V_R} + \left\langle R_{Hom,i}(\underline{x}, t) \right\rangle_{V_{L,R}} \right] \quad (9)$$



que representa la velocidad de reacción considerando las propiedades medidas en el reactor, la cual puede ser aplicada cuando cualquiera de las dos velocidades de reacción es cero porque el sistema es puramente homogéneo o puramente heterogéneo. De acuerdo a cada reacción en particular, se podrá escribir la expresión cinética que corresponda para aplicar para $R_{Hom,i}^{Seudo}(x,t)$ y $R_{Hom,i}(x,t)$, considerando que ambas velocidades, son el resultado de un promedio en el volumen de reacción o área interfacial.

1.4.4.2 Expresión de velocidad para la etapas activadas por la radiación

El punto de partida para la derivación de la expresión cinética de un proceso fotocatalítico se requiere de un mecanismo o esquema simplificado de reacción, para ejemplificar la metodología de obtención de dicha expresión se puede representar este modelo de reacción mediante un esquema sencillo presentado en la Tabla 1.11. Consiste de un sistema pseudo homogéneo, para un volumen material en alguna posición determinada dentro del reactor, en donde se deben plantear las velocidades de reacción para cada etapa, considerando que la etapa que incluye la participación de la radiación está representada por la ecuación (1), mientras que el resto conforma una secuencia de etapas oscuras (en ausencia de iluminación o radiación).

1.4.5 Reactores de tres fases

Si existen reactantes en diferentes fases se requerirá de una tercera, que actúe como disolvente o catalizador, es necesario trabajar con un reactor de tres fases (gas-líquido-sólido). Es decir cuando uno de los reactantes es un gas y el otro es un líquido y el catalizador es un sólido. En este tipo de reactor se considera que los efectos de transporte externo son muy importantes, debido a que existen más etapas de interfaciales, el reactante gaseoso debe transferirse del gas al líquido y después del líquido al catalizador sólido, antes que se verifique la reacción.

El efecto de los procesos físicos sobre la operación del reactor resulta más complejo que en el caso de los sistemas de dos fases, pues la velocidad intrínseca debe acoplarse con los efectos interfaciales de transporte tanto gas- líquido como líquido – sólido. Este tipo de reactor es similar al del tipo tanque de dos fases, excepto que se incorporan dispositivos para la dispersión del gas reactante en forma de burbujas en el fondo del reactor. El reactor puede operar con régimen continuo como sistema de flujo estable con respecto a



las fases gaseosas y líquidas. Un ejemplo es la polimerización de etileno en una suspensión de partículas de catalizador sólido en un disolvente como el ciclohexano.

1.4.6 Reactores Comerciales

Existen diversos reactores a escala laboratorio entre los que se encuentran:⁵⁷

1. Catalítico tipo "Berty", con recirculación interna.
2. Reactores tanque agitado con recipiente de vidrio para reacciones gas-líquido o líquido-líquido.
3. Reactores tanque agitado escala banco en acero inoxidable para 300 °C y 40 atm, de 600 y 1000 cm³.
4. Reactor escala piloto, tanque agitado de acero inoxidable de 150 litros, para 60 bar, refrigerado.
5. Reactor tipo tanque agitado a escala piloto, vidriado y capacidad de 75 litros, equipado con sistema de refrigeración o calefacción.
6. Reactor tubular escala piloto catalítico de 2,5 cm de diámetro y 3 m de longitud, de alta presión.
7. Otros reactores de flujo continuo de alta y baja presión.
8. Lecho fluidizado.
9. Tanque agitado discontinuo escala laboratorio. Estos reactores se acoplan a cromatógrafos con columnas capilares o empacadas con detectores FID o TCD, además se complementan con instrumentos de medición y sistemas de adquisición de datos y control asistido por computadora.

1.5 OPTIMIZACIÓN DE REACTORES

El éxito de que los reactores industriales operen adecuadamente radica primordialmente en los parámetros determinados experimentalmente y empleados en el aumento de escala. Por tanto es indispensable diseñar equipo y experimentos que generen datos significativos, lamentablemente no existe un solo reactor de laboratorio que se pueda usar para todo tipo de reacciones y de catalizadores.

Existen criterios que se emplean en para evaluar diversos tipos de reactores de laboratorio (Tabla 1.13).



Tabla 1.13 Criterios empleados para evaluar reactores de laboratorio.

1. Facilidad de muestreo y análisis de producto.

2. Grado de isothermicidad.

3. Eficacia del contacto entre el catalizador y el reactivo.

4. Manejo de la descomposición del catalizador.

5. Costo y facilidad de construcción del reactor.

Se ha realizado una clasificación de los distintos reactores de la Tabla 1.14, se puede observar que el reactor CSTR y el reactor de transporte recirculante al parecer son las mejores opciones, pues son satisfactorios en todas las categorías excepto la de la facilidad de construcción. Si el catalizador que se emplea no se descompone, los reactores por lotes con agitación y de sólidos contenidos parecen ser los mejores. En la práctica se usa más de un tipo de reactor para determinar los parámetros asociados con la ley de la velocidad de reacción.

Tabla 1.14 Resumen de la clasificación de los tipos de reactores utilizados para el estudio de las reacciones a nivel laboratorio.

Tipo de reactor	Muestreo y análisis	Isothermicidad	Contacto fluido-sólido	Catalizador inestable	Facilidad de construcción
Flujo pistón	D-R	R-B	R	D	B
Discontinuo con agitación	R	B	B	D	B
Sólidos contenidos con agitación	B	B	R-B	D	R-B
CSTR	R	B	R-B	R-B	D-R
Recirculante	R-B	B	B	R-B	D-R

B=bueno; R=regular; D=deficiente

La finalidad de la optimización es la de maximizar las utilidades en un proceso o de minimizar costos. El tipo de optimización que puede hacerse se refiere al descubrimiento



del valor óptimo de una función objetivo, que será la mejor aproximación que es posible obtener.

La optimización está relacionada con la relación conversión-tiempo, con la calidad del producto y con la economía, tratando que la conversión o el avance de la reacción se incrementen con el tiempo. En caso de que la difusión juegue un papel controlante, se deseará la mayor turbulencia posible con el fin de minimizar este efecto sobre la rapidez de reacción.

En el caso de sólido- fluido se trata de maximizar la velocidad de reacción por unidad de volumen de reactor, tomando en cuenta las condiciones de trabajo de la fase fluida y el factor de efectividad (no significa que un máximo de efectividad tenga una máxima velocidad de reacción).

Si la reacción es exotérmica, entonces debe efectuarse por debajo de una temperatura límite para evitar las reacciones secundarias indeseables.

Para el caso de una sola reacción, la operación óptima corresponde a la productividad máxima del material deseado por unidad de masa de catalizador. Si intervienen dos o más reacciones, la situación resulta más compleja a causa de la conversión y la selectividad. En este caso la utilidad económica del reactor depende de la producción total de los compuestos y de la selectividad.

A medida que aumenta la temperatura, la conversión total aumenta. Por lo tanto se debe calcular una función de utilidad económica que enfatice a la conversión total, para después determinar las condiciones de operación que permitan un máximo de la función.^{58,59}

Uno de los parámetros más importantes de la eficiencia de un reactor es la calidad del proceso de mezclado. Una variedad de técnicas pueden ser implementadas para mejorar este proceso, que incluyen la optimización de la circulación y de alimentación (difusores, surtidores, etc.)

1.5.1 Influencia de las variables de operación

En muchos casos, un substrato orgánico aparentemente refractario al tratamiento puede ser oxidado alterando las condiciones de temperatura, pH o concentración de catalizador. Las condiciones óptimas del tratamiento dependerán necesariamente de cada efluente en particular, su composición y toxicidad. La realización de estudios a escala banco que



permiten valorar la factibilidad, ajustar de las condiciones operativas y analizar el progreso de la oxidación, resultan imprescindibles para garantizar el éxito de tratamiento para un determinado efluente. El exhaustivo análisis de muestras antes, durante y pos tratamiento, son importantes para identificar intermediarios que son refractarios al tratamiento y cuya acumulación puede constituir un riesgo operativo. Por esta razón el proceso debe contar por tanto con los medios que permitan eliminar los compuestos volátiles intermediarios, evitando así la formación de una mezcla explosiva.⁶⁰

Las principales variables que afectan la velocidad de oxidación, tanto del fenol como de los intermedios de oxidación, son el pH, la temperatura, la presión de oxígeno, la adición de agentes iniciadores de radicales libres (p. ej. peróxido de hidrógeno), la relación fase líquida/fase sólida, y el cociente concentración de contaminante/concentración de catalizador.

Por otra parte, en experimentos realizados con la fase líquida en discontinuo, se observa que durante un cierto tiempo la reacción de oxidación de fenol se produce a una velocidad muy baja y, pasado este tiempo, la velocidad de oxidación de fenol aumenta rápidamente asociado a una disminución de pH, debido a la aparición de compuestos ácidos.

Este tiempo inicial se denomina tiempo de inducción; cuando el tiempo de inducción cambia con el uso repetido del catalizador, para las mismas condiciones de operación, es probable que se deba a que la superficie del catalizador no esté aun estabilizada. En algunos trabajos⁷ parece que en la superficie del catalizador se fijan compuestos de tipo aromáticos antes de que se produzca la reacción de oxidación.

El aumento de temperatura y la presión de oxígeno, como es de esperar, deberá incrementar la velocidad de oxidación. Así, por ejemplo, al pasar de 120 °C a 250°C el tiempo necesario para llevar a cabo la oxidación total del fenol pasa de algunas decenas de minutos a pocos segundos. En cuanto a la presión, parece que afecta a la velocidad con un orden menor que 1 (el orden más frecuente en bibliografía es 0,5). Al aumentar el contenido en oxígeno disuelto se forman menos intermedios de reacción y se obtiene un grado de mineralización mayor.



La relación de fase líquida/fase sólida influye, como ya se ha indicado, en el porcentaje de reacción que tiene lugar en la fase líquida debido a la propagación de los radicales libres en esta fase. En general, al disminuir la relación fase líquida/fase sólida y el cociente concentración de contaminante/catalizador, se obtienen mayores grados de mineralización a CO₂ a las mismas condiciones de operación, al contrario, al disminuir la relación fase líquida/fase sólida aumenta considerablemente el tiempo requerido para alcanzar una cierta conversión de fenol, debido precisamente a que se ha eliminado la contribución de las reacciones en la fase homogénea.

CAPITULO II. DESARROLLO EXPERIMENTAL

2.1 Reactivos

Los reactivos utilizados en la experimentación se presentan en la Tabla 2.1.

Tabla 2.1 Reactivos empleados en la parte

Compuesto	Peso Molecular, g/gmol	Porcentaje de Pureza	Marca
Fenol	94.11	99.9	Fermot
Fe ₂ (SO ₄) ₃	399.98+xH ₂ O	72	Alyt
Na ₂ SO ₃	126.05	98	RASOL
H ₂ O ₂	34	50	FMC
NH ₄ (OH)	35.05	28-30	J.T. Baker
H ₂ SO ₄	98.08	98	Fermont



Metanol	31	grado HPLC	J.T. Baker
Agua	18	grado HPLC	J.T. Baker
Catecol	110.1	99	Sigma Chemical Co.
Hidroquinona	110.1	99	Sigma Chemical Co.
Ácido mucónico	142.1		
Ácido Fumárico	116.1	99	Aldrich Chemical Co. Inc.
Ácido Maléico	116.1	99	Aldrich Chemical Co. Inc
Ácido Oxálico	126	99.9	Monterrey
Ácido Fórmico	46.0	88	J.T. Baker

2.2 Diseño de experimentos

Con el propósito de optimizar las condiciones de operación del sistema de reacción empleado para la eliminación de una solución acuosa de fenol, se realizó una planeación de experimentos, en donde se consideraron factores tales como la variación de la: concentración inicial de fenol, concentración de catalizador $[\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3]$, flujo de adición de oxidante (H_2O_2) y la intensidad de la luz de irradiación.

Se emplearon como POA los métodos Fenton y foto-Fenton combinados con el sistema de aireación.

2.2.1 ETAPA 1. Efecto de la eliminación de fenol empleando diferentes POAs

La primera serie de experimentos corresponde a la comparación de los sistemas Fenton y foto-Fenton con y sin aireación, como se muestra en la Tabla 2.2. En esta Tabla se presentan las condiciones a las cuales se llevaron los procesos de aireación, fotólisis, fotólisis-aireación, fotocátalisis, fotocátalisis-aireación, Fenton, Fenton-aireación, foto-Fenton, foto-Fenton-aireación.

Tabla 2.2. Esquema de trabajo realizado en la segunda etapa de experimentación en la eliminación de fenol, con y sin aireación.

No. de Exp.	Sistema de Aireación	Lámparas					Catalizador	H_2O_2	Concentración inicial de fenol	Temp. (°C)	pH
1	No	No	No	No	No	No	No	200 ppm	23	2-3	



CAPÍTULO II: DESARROLLO EXPERIMENTAL

OPTIMIZACIÓN DE LAS CONDICIONES DE OPERACIÓN DE UN SISTEMA COMBINADO:
FOTO-FENTON Y AIREACIÓN PARA LA ELIMINACIÓN DE FENOL EN SOLUCIÓN ACUOSA



2	Si	No	No	No	No	No	No	200 ppm	23	2-3
3	No	Si	Si	Si	Si	No	No	200 ppm	23	2-3
4	Si	Si	Si	Si	Si	No	No	200 ppm	23	2-3
5	No	Si	Si	Si	Si	Si	No	200 ppm	23	2-3
6	Si	Si	Si	Si	Si	Si	No	200 ppm	23	2-3
7	No	No	No	No	No	Si	Si	200 ppm	23	2-3
8	Si	No	No	No	No	Si	Si	200 ppm	23	2-3
9	No	Si	Si	Si	Si	Si	Si	200 ppm	23	2-3
10	Si	200 ppm	23	2-3						

Los experimentos se iniciaron primeramente haciendo una variante de las lámparas de ultravioleta de 8 watts, las cuales tienen un costo menor y con un espectro de emisión más lejano. Como se presenta en la Tabla 2.3

De los resultados preliminares obtenidos en este estudio a nivel piloto, se logró establecer que la mayor degradación de fenol (100 %) en el menor tiempo (50 min. aprox.) es obtenida mediante el proceso foto-Fenton-aireación. A partir de estas condiciones (ver Tabla 2.3), se planea el estudio sistemático de la influencia de las diferentes variables sobre la rapidez y profundidad de la degradación del fenol.

Tabla 2.3. Variables de operación trabajo realizado en la segunda etapa de experimentación en la eliminación de fenol, con y sin el sistema de aireación.

Variabes	Cantidades
Flujo de Peróxido de Hidrógeno	1.01 ml/min
Concentración inicial de fenol	200 ppm
Concentración de Catalizador (FeCl ₃)	1X10 ⁻³ M
pH	2.5-3.5
Temperatura de reacción	23 °C

2.2.2 ETAPA 2. Variación de la concentración de peróxido de hidrógeno

Partiendo de los resultados de la etapa uno, se seleccionó el proceso que presentó una mayor degradación y se procedió a variar la concentración inicial de H₂O₂, con el propósito de optimizar la cantidad de peróxido a utilizar en el sistema. En la Tabla 2.4 se



presentan los diferentes flujos de H₂O₂ utilizados en el sistema de reacción, el cual deberá operar bajo condiciones atmosféricas y un pH de 2.5 a 3.1

Tabla 2.4. Esquema de trabajo realizado en la segunda etapa de experimentación. Variación del flujo de H₂O₂ en la eliminación de fenol en combinación con el sistema de aireación.

No. de Exp.	Lámparas				Catalizador Fe ₂ (SO ₄) ₃	H ₂ O ₂	Variación de la concentración de H ₂ O ₂	Flujo de H ₂ O ₂ (ml/min)	Temp (°C)	pH
1	Si	Si	Si	Si	Si	Si	134 ml	0.44	23	2.5-3.1
2	Si	Si	Si	Si	Si	Si	193 ml	0.64	23	2.5-3.1
3	Si	Si	Si	Si	Si	Si	345 ml	1.05	23	2.5-3.1
4	Si	Si	Si	Si	Si	Si	368 ml	1.22	23	2.5-3.1
5	Si	Si	Si	Si	Si	Si	414 ml	1.38	23	2.5-3.1
6	Si	Si	Si	Si	Si	Si	591 ml	1.97	23	2.5-3.1

2.2.3 ETAPA 3. Variación de la concentración de catalizador

Del establecimiento de la cantidad de peróxido de hidrógeno a utilizar, en la etapa tres se consideró el estudio de concentraciones por debajo a la establecida inicialmente las cuales corresponden a 5.5×10^{-4} y 1×10^{-4} molar para una concentración inicial de 200 ppm a temperatura ambiente y en un pH entre 2.5-3.1

Tabla 2.5 Esquema de trabajo elaborado en la tercera etapa de experimentación. Variación de la concentración de catalizador, en la eliminación de fenol en combinación con el sistema de aireación.

No. de Exp.	Sistema de Aireación	Lámparas				Catalizador Fe ₂ (SO ₄) ₃	Flujo de H ₂ O ₂ (ml/min)	Concentración inicial de Fe ₂ (SO ₄) ₃	Temp (°C)	pH
1	Si	Si	Si	Si	Si	Si	2.0	1×10^{-3}	23	2.5-3.1
2	Si	Si	Si	Si	Si	Si	2.0	1×10^{-4}	23	2.5-3.1
3	Si	Si	Si	Si	Si	Si	2.0	5.5×10^{-4}	23	2.5-3.1

2.2.4 ETAPA 4. Variación de la concentración inicial de fenol

Se consideró además un estudio de la variación de la concentración inicial de fenol tomando valores de 500 y 100 ppm, en la Tabla 2.6 se presentan las condiciones a las cuales se llevaron acabo.



Tabla 2.6 Esquema de trabajo elaborado en la cuarta etapa de experimentación. Variación de la concentración inicial de fenol, en combinación con el sistema de aireación.

No. de Exp.	Sistema de Aireación	Lámparas					Catalizador $Fe_2(SO_4)_3$	Flujo de H_2O_2 (ml/min)	Concentración inicial de fenol (ppm)	Temp (°C)	pH
1	Si	Si	Si	Si	Si	Si	2.0	500	23	2.5-3.1	
2	Si	Si	Si	Si	Si	Si	2.0	100	23	2.5-3.1	

2.2.5 ETAPA 5. Variación de la intensidad de la luz irradiada a la solución.

Como etapa final se realizó la variación de la intensidad de irradiación, con el objetivo de minimizar costos en el proceso final. En las etapas anteriores, las reacciones se llevaron a cabo empleando veinte lámparas de UV de 8 W, en esta etapa solo se utilizaron diez lámparas, las cuales correspondieron a las primeras dos secciones del reactor (paso 1 y paso 2)

2.3 Descripción de las Pruebas de Actividad.

El estudio se realizó en un reactor continuo tipo tanque de 60 L construido con material acrílico, equipado con 20 lámparas que emiten en la región UV-vis, como se muestra en la Figura 2.1. El sistema de recirculación-aireación constante, permite el control adecuado de la agitación dentro del reactor. La alimentación se llevó a cabo mediante el uso de una bomba centrífuga de 1 Hp, manteniendo un flujo constante de 62 L/min.

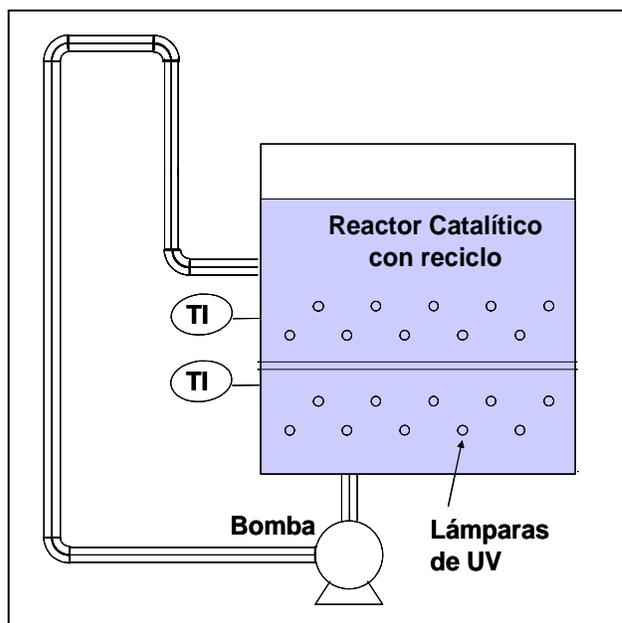




Figura 2.1 Reactor de cuatro pasos con sistema de recirculación.

Con el propósito de evitar la influencia metálica sobre el comportamiento de la reacción, toda la tubería utilizada fue construida de PVC, incluyendo la purga del reactor y los sistemas de distribución y difusor, que tienen como propósito regular el nivel de agua y el burbujeo de aire dentro del reactor, como se muestra en la Figura 2.2.



Figura 2.2 Sistema de bombeo en el reactor y regulador de nivel.

El sistema de tratamiento, está constituido por un aireador con capacidad de 30 L y un fotorreactor con capacidad de 60 L. El primero está diseñado bajo el principio de del acoplamiento eyector-difusor, con el propósito de saturar con oxígeno la solución a tratar. El reactor, como ya se mencionó cuenta con 20 lámparas de 8 W con una emisión comprendida entre los 295-450 nm. Las lámparas se encuentran colocadas en el interior de tubos de cuarzo de $\frac{3}{4}$ " y distribuidas en un arreglo triangular, dicho arreglo permite separar el sistema de reacción en dos secciones y cuatro pasos. En la Figura 2.3 se presenta en forma esquemática el arreglo del sistema combinado, permitiendo una capacidad total de tratamiento de 90 litros de solución. El peróxido de hidrógeno fue alimentado mediante un sistema de goteo localizado directamente en el centro del reactor con el sistema de aireación.

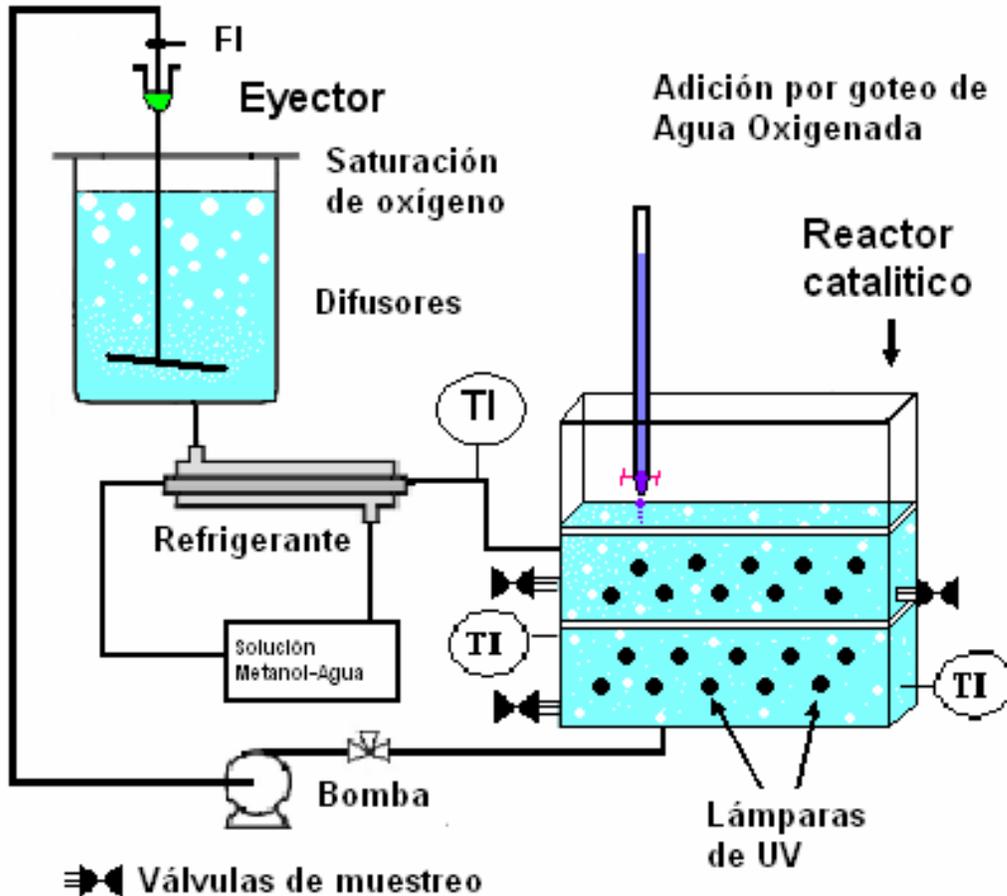


Figura 2.3 Sistema de reacción en combinación con un sistema de aireación mediante recirculación.

Con el propósito de mantener la temperatura constante en 22 ± 2 °C se incorporó al sistema de aireación un refrigerante (del tipo inmersión), el cual mantiene la temperatura constante por medio de la circulación de una solución metanol-agua. El monitoreo de la temperatura se realizó por medio de 4 indicadores colocados en cada una de las celdas de reacción. Asimismo el sistema de reacción está equipado con 8 válvulas de muestreo colocadas a la entrada y salida de cada celda, lo cual permite llevar un control sistemático de la variación en las concentraciones de la mezcla reaccionante. En la Figura 2.4 se presenta el sistema físico que se empleó al combinar los sistemas de aireación-reacción.



Figura 2.4 Sistema de reacción en combinación con un sistema de aireación mediante recirculación.

Las reacciones se llevaron a cabo, para todas las etapas propuestas en el diseño experimental, bajo condiciones atmosféricas y/o en combinación con un sistema de aireación, se prepararon soluciones de $[\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3]_0 = 1 \times 10^{-2}$ a 1×10^{-4} M con una concentración inicial de fenol de 200 ppm. El pH, se ajustó entre 2.5 y 3.1 mediante una solución de H_2SO_4 . Durante el tiempo de reacción, se realizó la toma de cuatro muestras al final de cada sección del reactor; con el propósito de inhibir la formación de radicales OH^\cdot , así como los remanentes en la muestra, se adicionó a cada una un exceso (200 μL) de sulfito de sodio (Na_2SO_3).

2.4 Medición de la cantidad de aire suministrado

La cantidad de aire suministrado al sistema se determinó mediante el uso de un controlador másico de flujo marca ALBORG de intervalo de 0 a 100 L/min, la cual se encuentra localizada a la entrada del eyector. Previo a su uso, dicha válvula de control fue calibrada a una presión de 1.33 atm en el intervalo de 0 a 25 L/min.

2.5 Caracterización de los productos de reacción

La caracterización de los efluentes de reacción se llevó a cabo mediante el empleo de cromatografía de líquidos de alto desempeño (HPLC), y espectrofotometría UV-Vis.



2.5.1 Análisis por Cromatografía de Líquidos

En el análisis para monitorear la degradación de fenol y la formación de subproductos se utilizó un Cromatógrafo de Líquidos de alta Resolución (HPLC) marca Perkin Elmer serie 200, equipado con un automuestreador (tipo y modelo), bomba binaria operando en condicione isocrática y detector ultravioleta visible (DAD) serie 200 (190–460 nm). Durante el análisis se utilizó una columna C₋₁₈ HYPERSIL ODS de 5 μ de 250mm de longitud y 4.6 mm de diámetro, empleando como fase móvil una mezcla de Metanol/agua/ACN/H₂SO₄ en una relación volumétrica de 40:50:10:0.1, el flujo de alumentación se fijó en 0.8 mL min⁻¹, mientras que la mejor resolución se logró a uan longitud de onda de 254 nm; debido a la sensibilidad del equipo fue posible detectar compuestos de bajo peso molecular.

Tabla 2.7 Condiciones de operación empleadas en los experimentos preliminares.

Condiciones de operación	
Fase Móvil	Metanol/agua (50/50)
Columna	HYPERSIL ODS de 5 μ de 250 X 4.6 mm fase reversa
Flujo de fase móvil	1.0 ml/min
Volumen de Inyección	20 μ L
Longitud de onda	254 nm
Presión	2200-2400 Psi
Detector	UV

Con la finalidad de la obtener una mayor definición y resolución de los picos correspondientes para cada especie a través de esta técnica, fue necesario modificaron las condiciones establecidas el trabajo previo (J. Driden, 2004⁶¹), (Tabla 2.7). Lo anterior, permitió no solo una mejor resolución en el análisis, sino que además se logró disminuir con ello, el tiempo de análisis, así como la normalización de las condiciones de operación. Las características generales consideradas como condiciones óptimas de separación se resumen en la Tabla 2.8, a partir de las cuales se realizaron las curvas de calibración para la validación del método y posteriormente la cuantificación de la cantidad de fenol eliminado.

Tabla 2.8 Condiciones de operación óptimas utilizadas en los análisis por cromatografía de líquidos.

Condiciones de operación	
---------------------------------	--



Fase Móvil	Metanol/agua/ACN/H ₂ SO ₄ (40/50/10/0.1)
Columna	HYPERSIL ODS de 5µ de 250 X 4.6 mm fase reversa
Flujo de fase móvil	0.8 ml/min
Volumen de Inyección	10 µ
Longitud de onda	254 nm en
Presión	1600-2000 Psi
Detector	UV

Partiendo de estas condiciones se realizó la validación de las curvas de calibración en un intervalo de concentraciones de 5 a 200 ppm. En la Figura 2.5 se presenta el promedio de los valores obtenidos durante un análisis por triplicado de cada muestra de referencia; en el anexo (A) se presentan los resultados individuales.

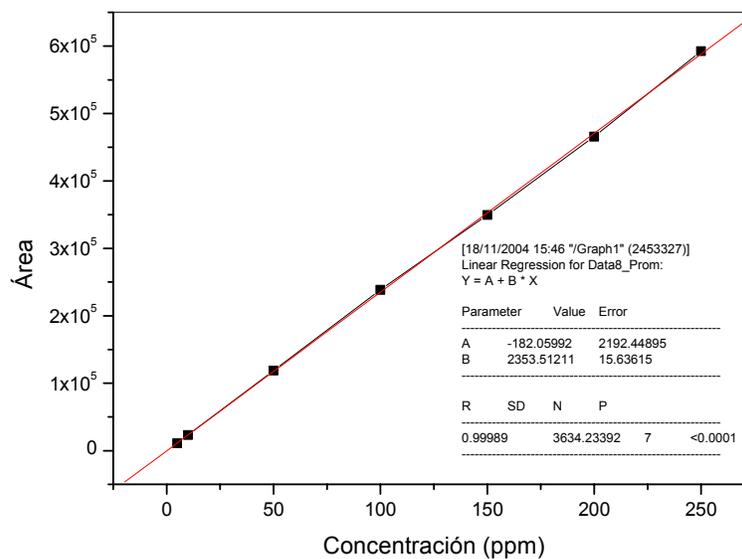


Figura 2.5 Curva de calibración promedio obtenida por cromatografía de líquidos.

2.4.2 Análisis por espectrofotometría UV-Vis

Para dar seguimiento a la eliminación de los contaminantes se realizó un estudio a través de los espectros de absorción del fenol, cresol e hidroquinona obtenidos a diferentes tiempos en cada experimento. Para tal fin, se utilizó un espectrofotómetro Ultravioleta-Visible Perkin-Elmer Lambda 2S'' tomando un intervalo de longitud de onda de 400 nm a 190 nm, teniendo como referencia la disminución de la banda característica de fenol a 271 nm y de algunos subproductos de reacción que absorben en el ultravioleta.



Inicialmente se realizó la validación de la curva con un barrido hasta una longitud de 400 nm a una velocidad de 240 nm/min. Con la finalidad de poder realizar un análisis cuantitativo, fue necesario preparar las curvas de calibración características para fenol, cresol e hidroquinona. Para tal efecto se seleccionaron soluciones con concentraciones de 5, 10, 50, 100, 150 y 200 ppm. En la Figura 2.6 se presentan el promedio de las curvas de calibración realizadas, mientras que en el anexo A se presentan los espectros de absorción correspondientes a cada una de las muestras.

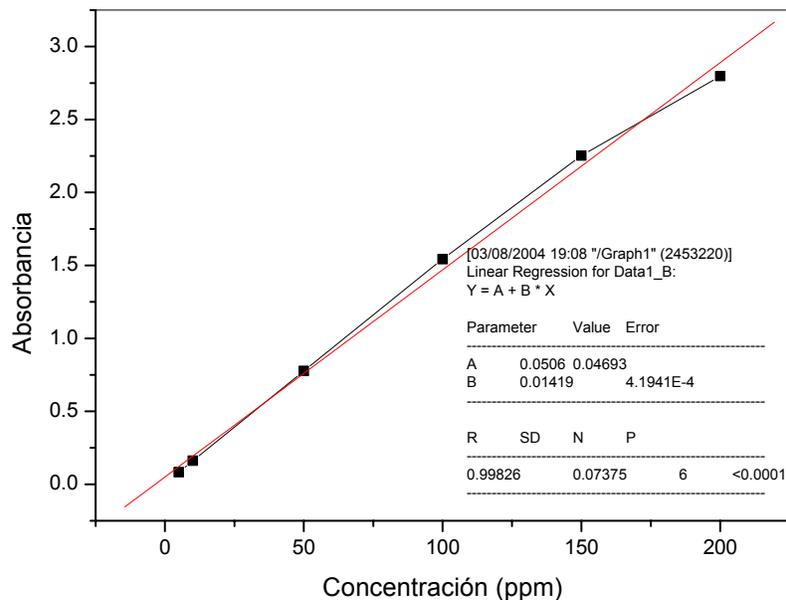


Figura 2.6 Curva de calibración promedio obtenida por espectrofotometría UV-Vis.

25.3 Determinación del Carbono Orgánico Total.

Para la determinación del Carbono Total en cada una de las muestras se utilizó un analizador de carbono orgánico total modelo 1020 A. (Fig. 2.7). En este equipo se realiza la oxidación total de los componentes orgánicos a dióxido de carbono y vapor de agua. En el analizador la muestra en solución acuosa es introducida a un horno precalentado a 680 °C en un ambiente de oxígeno, mientras que el agua es evaporada y removida del sistema, mientras que el CO₂ es enviado a un detector infrarrojo para su cuantificación. De acuerdo con la espectroscopia vibracional en la región infrarroja, se sabe que el



contenido de carbón orgánico total presente en la muestra, es directamente proporcional a la cantidad de luz absorbida por el CO₂.

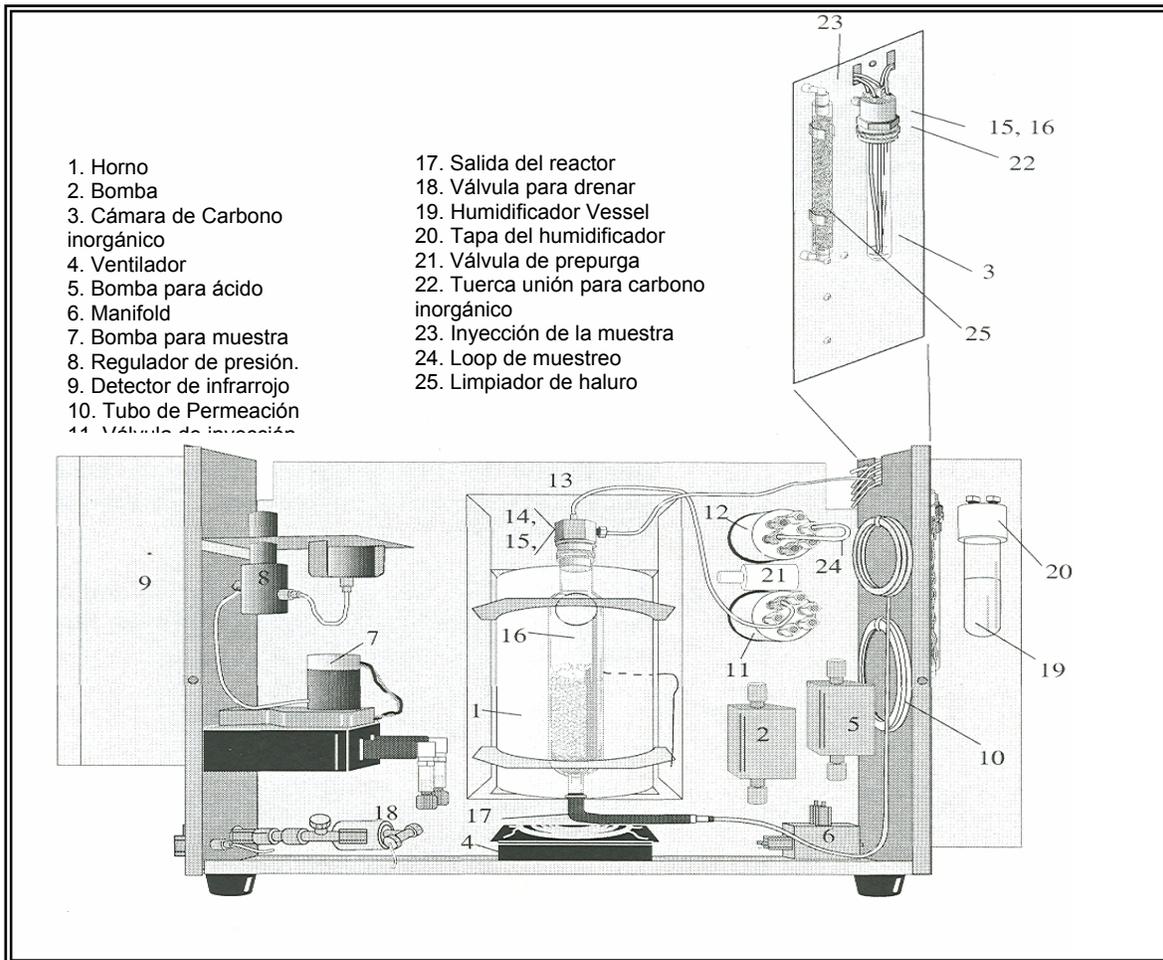


Figura 2.7 Partes que integran el equipo analizador de Carbono Total Orgánico

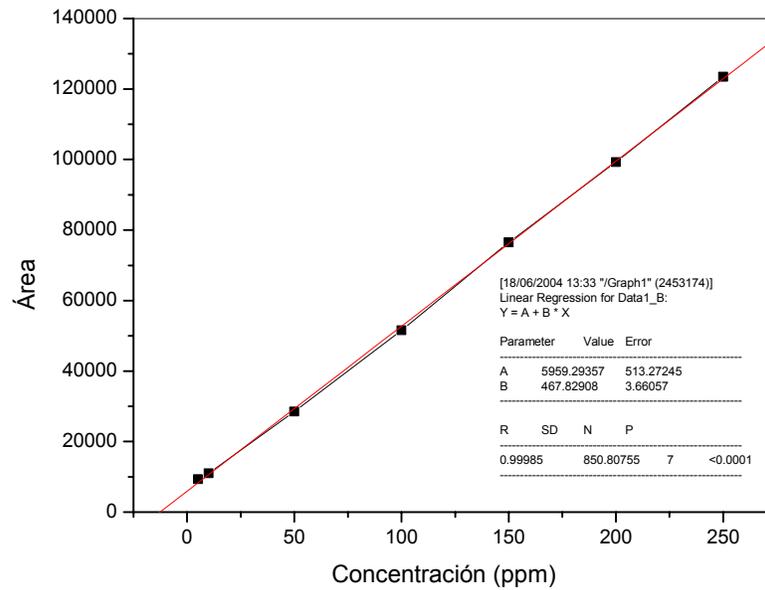


Figura 2.8 Curva de calibración promedio obtenida para el equipo analizador de Carbono Total Orgánico

De los resultados analíticos, se encontró que la degradación fotocatalítica del fenol va acompañada por la presencia de dihidroxicbenzenos (catecol e hidroquinona), así como por varios ácidos carboxílicos, entre los que se encuentran: ácido fórmico, oxálico, maléico,



¹ R. Andrezzi, V. Caprio, A. Insola, R. Marotta; “Procesos de Oxidación Avanzada (POA) para la purificación de agua”; *Catálisis Today*; 53; p. 51; 1999.

² Kivi J. Pulgarin C. and Peringer P.; “Effect of Fenton and photo-Fenton reaction on the degradation and biodegradability of 2- and 4-nitrophenols in water treatment”; *Applied Catalysis B: Environmental*; 3; p. 335-350; 1994.

³ Scout J. P. and Ollas D.F.; “Integration of chemical and biological oxidation process for water treatment: review and recommendations”; *Environmental Progress*; 14[2]; p. 88-103; p. 1995

⁴ US/EPA; “Handbook of Advanced Photochemical Oxidation Processes”; EPA/625/R-98/004; (1998).

⁵ NORMA Oficial Mexicana NOM-041-SSA1-1993, Bienes y servicios.

⁶ Vaughne Millar, Frances Cox y Bárbaa Labiejko; 1985; “Contaminación, energía renovable y proyectos alternativos”; Edit. Instituto Anglo-Mexicano de cultura A.C; p. 1; (1985).

⁷ Yurii I. Matatov-Meytal and Moshe Sheintuch; “Catalytic Abatement of Water pollutants”; *Ind. Eng. Chem. Res.*; 37; p. 309-326; (1998).

⁸ **Eco-USA: A Source for Environmental Information**; <http://www.eco-usa.net/toxics/phenol.shtml>.

⁹ Pérez M., Torrades F., García-Hortal; “Removal of organic contaminants in paper pulp treatment effluents under Fenton and photo-Fenton conditions”; *Appl. Catal. B: Environ.*; 36; p. 63-74; (2002).

¹⁰ Lenntech, Industria Petroquímica; <http://www.lenntech.com/espanol/industria-petroquimica.htm>.

¹¹ Félix García-Ochoa y Aurora Santos; “Oxidación catalítica de compuestos fenólicos en aguas residuales”; Dpto. de Ingeniería Química. Facultad de CC. Químicas. Universidad Complutense de Madrid; (1998).

<http://www.icp.csic.es/cyted/Monografias/Monografias1998/B2-269.html>

¹² Juan J. Bravo S., Sonia A. Giraldo, Aristóbulo Centeno y Edgar Páez Mozo; “Catalizadores para purificación de aguas industriales que contengan compuestos resistentes a la biodegradación”; Centro de Investigaciones en Catálisis. Universidad Industrial de Santander; A.A. 678, Bucaramanga, Colombia.

http://www.icp.csic.es/cyted/Monografias/Monografias1998/B2_NDICE.html

¹³ Barraque, Ch. y otros; “Manual técnico del agua”; Ed. Degremont; (1979)

¹⁴ F. Rodríguez Reinoso y M. Molina Sabio; “El carbón activado en procesos de descontaminación”; Departamento de Química Inorgánica. Universidad de Alicante. España; E-mail: reinoso@ua.es

¹⁵ Métodos avanzados de tratamiento de aguas contaminadas.

http://www.sagan-gea.org/hojared_AGUA/paginas/29aqua.html

¹⁶ Lipezyska-Kochany, E. and Bolton J.R.; “Flash photolysis high-performance liquid chromatography method for studying the sequence of photochemical reactions. Direct photolysis of phenol”; *Environ. Sci. Technol.*; 26; p. 2524-2527; (1992).

¹⁷ I. Hernández P., J. Aguilar P., E. López S. y I. Schifter S; “Descomposición de fenol en medio acuoso con peróxido de hidrógeno catalizada por cenizas provenientes de la combustión del carbón mineral”; UAM-Azcapotzalco e IMP; (1998).

<http://www.icp.csic.es/cyted/Monografias/Monografias1998/B2-265.html>

¹⁸ Xavier Domènech, Wilson F. Jardim y Marta I. Litter “Procesos avanzados de oxidación para la eliminación de contaminantes”.

<http://www.ingenieroambiental.com/newinformes/eliminacionresiduosfoto.pdf>



- ¹⁹ R. Andreozzi, V. Caprio, A. Insola, R. Marotta; “Advanced oxidation processes (AOP) of wastewater purification and recovery”, *Catálisis Today*; 53, p. 51 (1999)
- ²⁰ Handbook on advanced photochemical, oxidation processes, EPA/625/R-98/004, december **1998**
- ²¹ . Fenoles y compuestos Fenólicos
<http://www.atexport.com/pagesp/infoagua/fenol.htm>
- ²² Renán Arriagada A. Ruby Cid A. y Rafael García L.; “Retención de organoclorados en carbones activados”; Facultad de Ciencias Químicas, Universidad de Concepción, Edmundo Larenas 129, casilla 3-c, Chile”.
- ²³ Manfred R. Morper ; “Combination therapy tackles wastewater toxins”; Chem. Eng; Agosto; p. 66-70; (1999).
- ²⁴ Z. Ding, Sudhir N.V.K. y M.A. Abraham; “Catalytic supercritical Water oxidation: phenol conversion and product selectivity”; *Environ. Sci. Technol.*; 29; p. 2748-2753; (1995).
- ²⁵ Kulkarni, U.S.; Dixit, S.G.; “Destruction of phenol from wastewater by oxidation with sulfite-oxygen”; *Industrial Engineering Chemical Research*; 30 [8], 1916; (1991)
- ²⁶ Loffe, I.I.; Rubinskaya, E.V.; “Heterogeneous photocatalytic oxidation of phenol with titanium dioxide powders”; *Industrial Engineering Chemical Research*; 30; 1293; (1991).
- ²⁷ Ding, Z.; S.N. Aki, y M.A. Abraham; “Catalytic supercritical water oxidation: phenol conversion and product selectivity”; ”; *Environmental Science & Technology*; 29 [11]; p. 2748; (1995).
- ²⁸ Matatov, Y.I. y M. Sheintuch; “Catalytic Abatement of Water Pollutants”; *Industrial Engineering Chemical Research*; 37 [2]; p. 309; (1998).
- ²⁹ 4. Hu Chun, Wang Yizhong; **Applied Catalysis B: Environmental**; 2001; 30; p. 277-285.
- ³⁰ Marta I. Litter; “Heterogeneous photocatalysis. Transition metal ions in photocatalytic systems”; *Applied Catalysis B: Environmental*; 23; p. 89-114; (1999).
- ³¹ Kirill I. Zamaraez, Michail I., y Valentín N.; “Possible impact of heterogeneous photocatalysis on the global chemistry of the earth’s atmosphere”; *Catalysis Review-Science Engineering*.; 36 [4]; p. 617; (1994).
- ³² Dionysios D. Dionmysiou, Makram T. Suidan; “Effect of ionic strength and hydrogen peroxide on the photocatalytic degradation of 4-chlorobenzoic acid water”; *Applied Catalysis B: Environmental*; 26; p.153-171; (2000).
- ³³ Wei T.y Wan C.C.; “Heterogeneous photocatalytic oxidation of phenol with titanium dioxide powders”;; 30 [6]; p. 1293; (1991).
- ³⁴ Trillas M., Pujol M. y Doménech X.; “Phenol photodegradation over titanium dioxide”; *Journal of Chemical Technology Biotechnology*; 55; p. 85; (1992).
- ³⁵ M. Salaices, B. Serrano y H.I. de Lasa, “Photocatalytic conversion of phenolic compounds in slurry reactors”, **Chem. Eng. Sci.**, 59, p. 3-15, **2004**.



- ³⁶ Hideki Ohta, Shigeo Goto y Hideo Teshima, "Liquid-Phase Oxidation of phenol in a Rotating Catalytic Basket Reactor", **Ind. Eng. Chem. Fundam.**, 19, p. 180-185, **1980**.
- ³⁷ Bidga R. J.; "Consider Fenton chemistry for waste-water treatment"; **Chemical Engineering Progress**; 91[12]; p. 62-66; 1995
- ³⁸ Joseph J. Pignatello, Di Liu y Patrick Huston; "Evidence for Additional Oxidant in the Photoassisted Fenton Reaction"; *Environ. Sci. Technol.*; 33; p. 1832-1839; 1999.
- ³⁹ Wai P. Kwan y Bettina M. Voelker; "Rates of Hydroxyl Radical Generation and Organic Compound Oxidation in Mineral-Catalyzed Fenton-like Systems"; *Environ. Sci. Technol.*; 37; p. 1150-1158; 2003.
- ⁴⁰ Nesheiwat, F. K. y A. G. Swanson, "Clean contaminated sites using Fenton's Reagent," *Chemical Engineering Progress*, Vol. **96**, No. 4, 61-66 (2000).
- ⁴¹ Asim K. De, Sekhar Bhattacharjee y Binay K., " Kinetics of phenol photooxidation by hydrogen peroxide and ultraviolet radiation", *Ind. Eng. Chem. Res.*, 36, p. 3607-3612, **1997**.
- ⁴² Electroquímica Mexicana, S.A. de C.V., Tratamiento de Aguas , Salamanca 102-10 piso 06700 México, D.F.
- ⁴³ Francisco J. Rivas y Fernando L. Beltran; "Treatment of olive oil Mill Wastewater by Fenton's Reagent"; *J. Agric. Food Chem.*; 49, p. 1873-1880; (**2001**).
- ⁴⁴ E.Chamarro, A. Marco y S. Esplugas, *Wat. Res.*, **35**, 1047-1051 (2001).
- ⁴⁵ Yuriy N. Kozlov y Georgia B. Shul'pin; "Alkane oxidation with participation of hydroxyl radicals from H₂O₂. A comparison of V- and Fe-based catalytic systems"; *J. Chem. Soc., Perkin Trans*; 2(8); p. 1351-1371; (2001).
- ⁴⁶ Malaiyani M., Sadar M. H. y Lee P., "Removal of organics in water using H₂O₂ in presence of UV light", *Water Res.*; 14, p. 1131-1134, **1980**.
- ⁴⁷ Mehmet H., Resat A., "Photooxidation of some mono-, di-, and tri-chlorophenols in aqueous solution by hydrogen peroxide/UV combinations", *J. Chem Technol. Biotechnol.*, 67, p. 221-226, **1996**.
- ⁴⁸ Yue P. Legrini O., "Photochemical degradation of organics in water", *Water Pollut. Res. J. Can.*, 27, p. 123-137, **1992**.
- ⁴⁹ G. Ruppert y R. Heisler; " Mineralization of cyclic organic water contaminants by the photo-fenton reaction. Influence of structure and substituents"; 27(8); p. 1339-1347; (1993).
- ⁵⁰ Araña, J. Rendón, y E.T. Rodriguez; "Highly concentrated phenolic wastewater treatment by photo-Fenton reaction, mechanism study by FTIR- ATR"; *Chemosphere*; 44; p. 1017-1023; (2001).
- ⁵¹ - Jean-Marie Herrmann, J. Disdier y P. Pichat ; TiO₂-based solar photocatalytic detoxification of water containing organic pollutants. Case studies of 2,4-dichlorophenoxyacetic acid (2,4-D) and benzofuran; *Applied Catalysis B: Environmental*; 17; p. 15-23; (1998).
- ⁵² D. Curco, S. Malato y J. Blanco; *Solar Energy*; 56; p. 387; (1996).



⁵³ Kavitha V., Palanivelu, K.; “The role of ferrous ion in Fenton and photo-Fenton processes for the degradation of phenol”; *Chemosphere*; 55; p. 1235-1243 (2004).

⁵⁴ Cristina Canton, Santiago Espulgas y Juan Casado; “Mineralization of phenol in aqueous solution by ozonation using iron or copper salts and light”; *Applied Catálisis B: Environmental*; 43(2),p. 139-149; (2003).

⁵⁵ Ali Safarzadeh-amiri, J.R. Bolton y S.R. Cater; “Ferrioxalate-mediated photodegradation of organic pollutants in contaminated water”; *Wat. Res.*; 31(4); p. 787-798, (1997).

⁵⁶ *Bernardo Martínez Marcos, Ana M. Portillo de la Fuente;*” una práctica con matlab puente entre las asignaturas ingeniería de la reacción química y métodos matemáticos en ingeniería química”; *Dpto. de Ingeniería Química. E.U. Politécnica. Universidad de Valladolid y Dpto. Matemática Aplicada. E.U. Politécnica. Universidad de Valladolid.*
<http://www.upc.es/euetib/xiicueet/comunicaciones/din/comunicaciones/44.pdf#search='reactor%20tipo%20tanque%20agitado'>

⁵⁷ **Planta Piloto de Ingeniería Química (PLAPIQUI), REPUBLICA ARGENTINA.**
<http://www.plapiqui.edu.ar>

⁵⁸ Froment G. F., and Bischoff K. B., *Chemical Reactor Analysis and Design*, Wiley, Nueva York 1990

⁵⁹ J.F. Richardson & D.G. Peacock., *Chemical Engineering*, Primera Edición 1971

⁶⁰ E. C. Martínez y G. D. López; “Tratamiento químico de contaminantes orgánicos. El proceso Fenton.”; Síntesis: Artículo de la revista Ingeniería Química (España), INGAR, Instituto de Desarrollo y Diseño (Conicet) y Universidad Tecnológica Nacional, Santa Fe, Argentina; p. 149-153, **2001**

⁶¹ J. Dríden Galicia; *Eliminación de fenol en proceso.*



CAPITULO III RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1 Comparación de los PAOs empleados en la eliminación de fenol

De acuerdo con la Tabla 2.3 la comparación de la eliminación de una solución de fenol, empleando los cinco métodos diferentes en forma individual y en combinación con el sistema de aireación.

3.1.1 Resultados de las pruebas preliminares para la eliminación de fenol

En la primera serie de experimentos, se ha observado que cuando la reacción se lleva a cabo a un pH de 3.1, a temperatura ambiente y presión atmosférica, en ausencia de iluminación, peróxido de hidrógeno, catalizador y aire, no ocurre degradación. En las Figuras 3.1 y 3.2 se presenta el comportamiento de la concentración de fenol en función del tiempo.

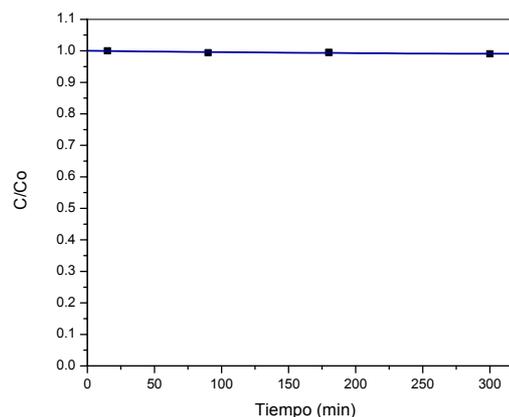
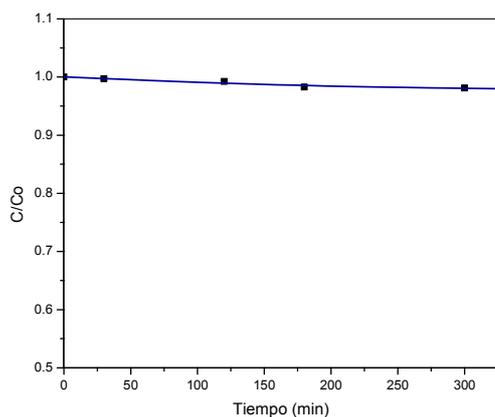


Figura 3.1 Resultados obtenidos de la reacción en función del tiempo llevado a cabo sin utilizar algún sistema de eliminación

Figura 3.2 Disminución de la concentración de fenol por espectroscopia UV-Vis

De acuerdo con los resultados obtenidos por cromatografía de líquidos y espectrofotometría UV-vis, al inicio y al final de la reacción (300 min), éstos no presentan diferencias significativas en la intensidad del pico cromatográfico, ni de la banda de absorción a 271 nm (correspondiente al fenol), lo anterior pone de manifiesto que la reacción térmica no se puede llevar a cabo en estas condiciones, como se muestra en las Figuras 3.3 (a) y (b).

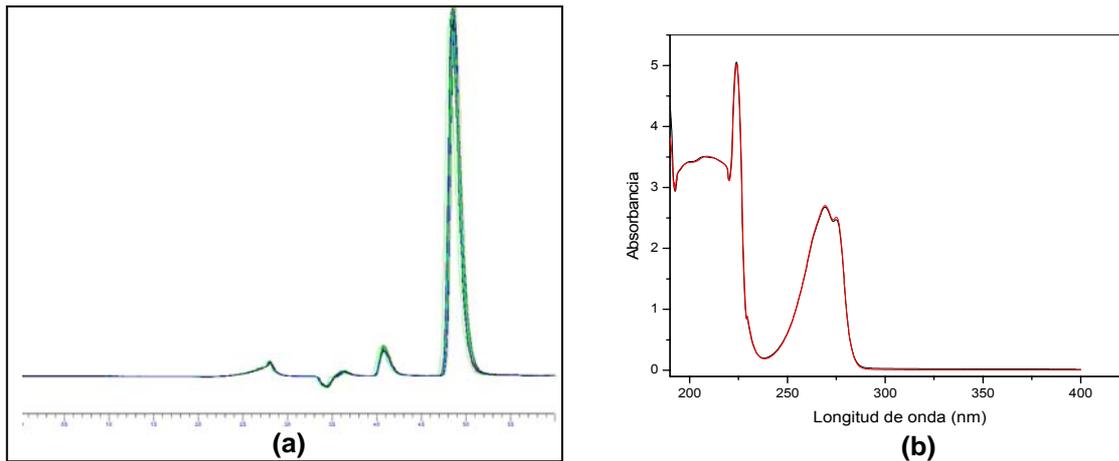


Figura 3.3 (a) Cromatogramas y (b) espectros de absorción para el proceso de eliminación sin iluminación, sin aireación, sin catalizador y sin peróxido.

A continuación se presentan los resultados de la degradación de fenol que se obtuvieron para cada método (fotólisis, fotocátalisis, fenton y foto-Fenton con y sin aireación), manteniendo constantes las concentraciones iniciales de $[\text{fenol}]_0 = 200$ ppm, $[\text{H}_2\text{O}_2]_0 = 0.052$ M y $[\text{Fe}^{3+}]_0 = 1 \times 10^{-3}$ M, un pH de 3.1, temperatura y presión atmosférica.

3.1.2 Eliminación de fenol empleando el sistema de aireación

Para llevar a cabo la segunda reacción se implementó el sistema de aireación, empleado como único medio para degradar la solución de fenol durante 300 minutos de reacción, de acuerdo con los resultados obtenidos por cromatografía de líquidos, la disminución de la concentración del contaminante es sólo del 5 % (Fig. 3.4).

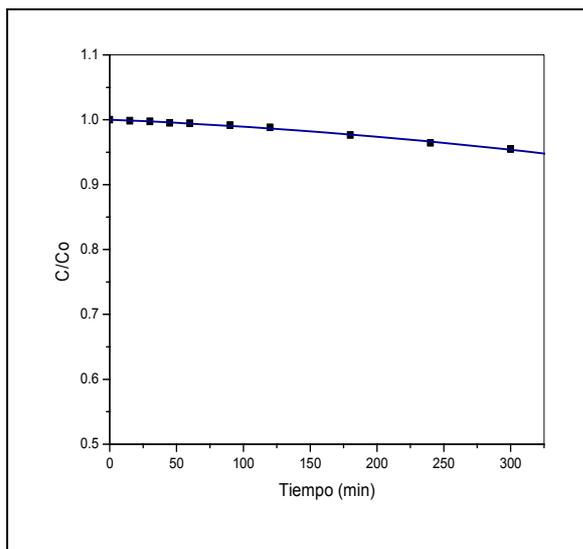


Figura 3.4 Disminución de la concentración de fenol en función del tiempo para el proceso de aireación.

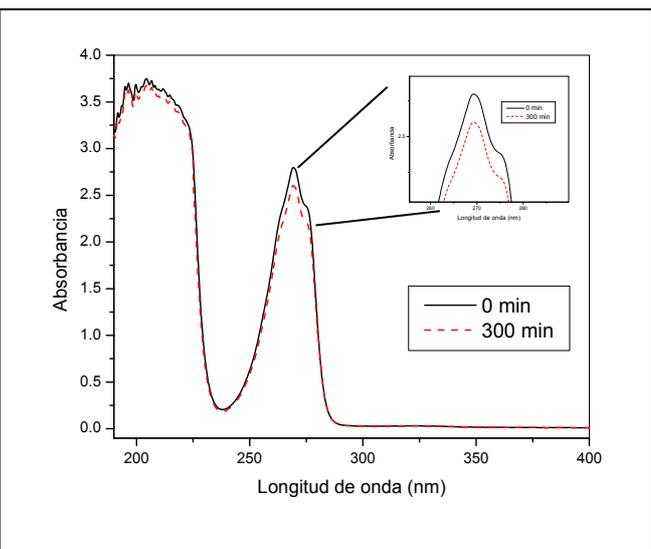


Figura 3.5 Variación de espectros de absorción obtenidos por UV-Vis obtenidos en el proceso de aireación.



En la Figura 3.4 se presentan los espectros de absorción para el fenol durante el tratamiento por aireación, al inicio y final de la reacción (300 min). Asimismo se observa la aparición de una banda de absorción ancha entre 190-220 nm, que se puede asociar con la formación de compuestos orgánicos de menor masa molecular.

3.1.2 Eliminación de fenol utilizando el proceso de fotólisis

A partir de los resultados de cromatografía para la fotólisis del fenol, se encontró una disminución aproximada del 9 % en la concentración inicial del contaminante (Fig. 3.6), mientras que los resultados de absorción UV-Vis mostrados en la Fig. 3.7, indican que la degradación alcanza un 7 % para el mismo tiempo de reacción (300 min.) y para la misma muestra.

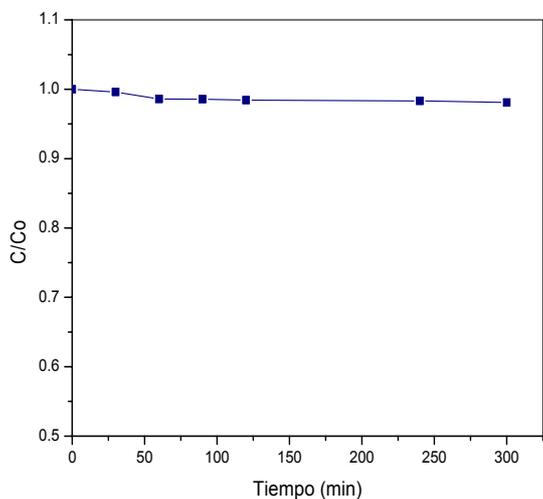


Figura 3.6 Degradación del fenol en función del tiempo para el proceso de fotólisis sin aireación, resultados de cromatografía de líquidos.

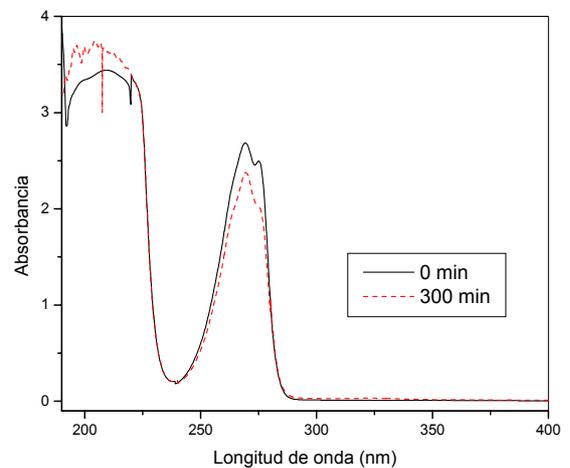


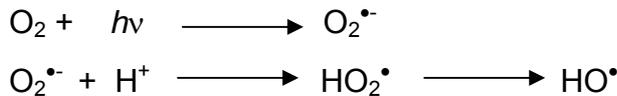
Figura 3.7 Disminución de la concentración de fenol mediante fotólisis, resultados de espectrofotometría UV-Vis

Esta diferencia del 2% aproximadamente entre las composiciones determinadas mediante cromatografía y espectrofotometría, aunque no es considerable si representa una incertidumbre en los resultados, sin embargo esto se puede atribuir al error experimental en las técnicas analíticas.

Considerando que en el sistema de reacción existen únicamente la solución de contaminante y la radiación, no se puede esperar un elevado porcentaje de degradación, debido a que la radiación incidente presenta un máximo de emisión a 365 nm, que aunque se encuentra en la región UV, no tiene la energía suficiente como para producir la fotólisis del agua, la cual requiere de una energía mínima correspondiente a una radiación de 290 nm, mientras que el máximo de absorción del fenol se localiza en 271nm.



De acuerdo con lo anterior, se propone que la etapa inicial deberá involucrar la formación de radicales HO•, como se muestra a continuación.



Dichos especies probablemente provienen del O₂ disuelto en la solución.

3.1.3 Eliminación de fenol utilizando el proceso fotólisis-aireación

Para este procedimiento se encontró, que la disminución en la concentración de fenol corresponde a una conversión del 11.5 %, como se indica en la Figura 3.8, sin embargo a diferencia del proceso sin aireación, los espectros de absorción a los 300 min de reacción muestran una disminución mayor en la intensidad de la banda correspondiente al anillo aromático (Fig 3.9).

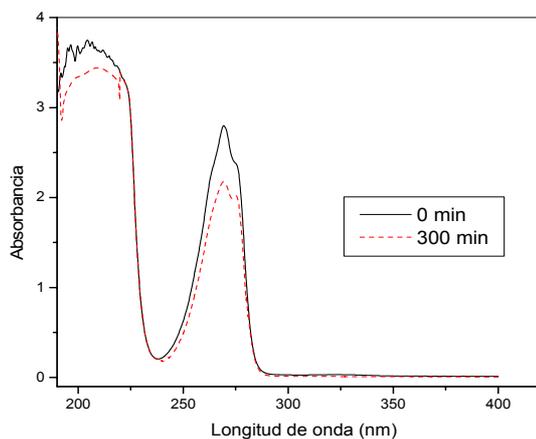
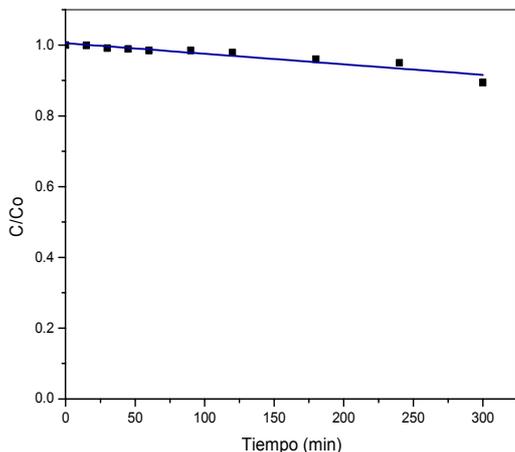
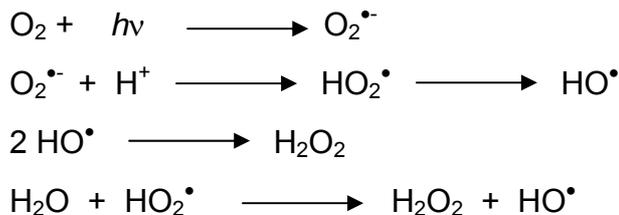


Figura 3.8 Concentración en función del tiempo para el proceso de fotólisis utilizando el sistema de aireación.

Figura 3.9 Eliminación de fenol empleando el sistema combinado fotólisis-aireación y sus espectros de absorción.

La adición de oxígeno (del aire) promoverá la formación de un mayor número de radicales. Como se indica en las siguientes ecuaciones de reacción, existen por lo menos tres etapas para la formación de los mismos.



A pesar de existir una elevada concentración de radicales en la solución, la conversión es de apenas un 30 % comparado con el método anterior.

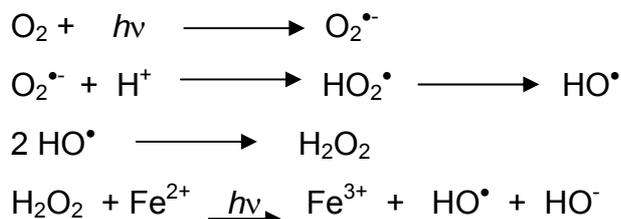


Para poder explicar este comportamiento, hay que recordar que el tiempo de vida medio de estos radicales es de unos cuantos nanosegundos, por lo que sólo algunos podrán reaccionar con el contaminante, mientras que la mayoría deberán recombinarse.

3.1.5 Eliminación de fenol mediante catálisis homogénea

En el proceso fotocatalítico, se observó que a 300 minutos de reacción la degradación alcanza un **18 %**, lo que implica una transformación 60% mayor comparando con el desempeño del sistema fotólisis-aireación y casi dos veces la conversión obtenida durante la fotólisis, como se muestra en la Fig. B.1 del Anexo B. En esta figura se presenta el comportamiento de la disminución en la concentración de fenol obtenido por cromatografía de líquidos, mientras que en los espectros presentados en la Figura B.2 se observa una mejor definición de la disminución de la banda de absorción del anillo aromático a 271 nm, lo cual indica una mejora con la adición de catalizador.

De acuerdo con la presencia de catalizador se establece la siguiente modificación en la ruta de reacción:



Por otro lado, los OH que se encuentran ligados a la esfera de coordinación del hierro $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+/2+}$ pueden ser fotoexcitados y generar los correspondientes radicales que son los principales responsables de la formación de productos de oxidación profunda.

3.1.6 Eliminación de fenol utilizando catálisis homogénea y sistema de aireación

Mediante la adición del sistema de aireación al proceso de fotocatalisis, se encontró que después de 315 minutos de reacción ocurre una disminución de 60 ppm en la concentración inicial del fenol, lo que corresponde a una actividad del 30% (ver Fig. B.3). Los resultados obtenidos por espectrofotometría UV-Vis de la Figura B.4, confirman lo observado por los análisis cromatográficos.

El incremento en la degradación del 18 al 31 % se puede atribuir simplemente a que existe una mayor disponibilidad de oxígeno al inicio de la reacción. Además, tanto las curvas cinéticas como los espectros de absorción presentan el mismo comportamiento que la fotodegradación catalítica, por lo tanto se considera que en ambos casos opera el mismo esquema de reacción.



3.1.7 Eliminación de fenol utilizando el método Fenton

Empleando el reactivo Fenton en la eliminación de fenol adicionando por goteo en el sistema de reacción peróxido de hidrógeno como iniciador de la reacción al 50 % con un flujo de 0.5 mL/min y catalizador $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$, se mejora considerablemente la degradación de fenol debido a que el porcentaje de disminución de la concentración inicial es de 100 % a los 150 minutos de reacción (Fig. B.5), comparado con la degradación utilizando el método fotocatalítico ya que sólo se eliminó el 30 % en 300 min es decir se redujo el tiempo de reacción en un 50 %.

El comportamiento del anillo bencénico, así como la aparición de compuestos de bajo peso molecular aproximadamente en el intervalo de 190-240 nm, se presenta en la Figura B.6, también al observar detenidamente los espectros de la Figura es notoria la presencia de nuevas bandas de absorción a 280 y 324 nm,

A partir de los procesos donde se consideró la adición de oxidante para la generación de radicales OH se realizaron estudios de la cantidad de carbono total presente durante el tiempo de reacción. De acuerdo a la Figura B.7 se observó una mineralización del 30 % a los 300 minutos de reacción, lo que significa que todavía existe materia orgánica presente al final de la reacción

3.1.8 Eliminación de fenol utilizando el método Fenton y sistema de aireación

Considerando la combinación del reactivo Fenton con el sistema de aireación se observó que el tiempo de eliminación se redujo a 120 min de acuerdo con los resultados por cromatografía de líquidos, es decir se presentó una disminución del tiempo de reacción del 60 % (Fig. B.8), lo cual significó que el fenol se transformara rápidamente a catecol a 274 nm e hidroquinona a 288 nm (Ver Fig. C.3), sin embargo de acuerdo con los cromatogramas presentados en el Anexo B, a este tiempo los productos intermedios tóxicos se degradan a compuestos de bajo peso molecular.

La Figura B.9 presenta los espectros UV de descomposición del fenol, donde se observó que la disminución de la banda de absorción del anillo bencénico se presenta hasta un tiempo de 45 minutos, y posteriormente vuelve a incrementarse, lo cual es debido probablemente a que el catalizador de Fe^+ se está acomplejando con alguna de las especies que podrían estar absorbiendo a esta misma longitud.



El porcentaje de mineralización de las muestras fue del 50 % de la concentración inicial de fenol a los 300 minutos de acuerdo con la Figura B.10, lo cual corresponde a 20 % más con respecto al mismo sistema pero sin combinarlo con el sistema de aireación.

3.1.9 Eliminación de fenol utilizando el método foto-Fenton

Como parte final de la primera etapa de experimentos se utilizó el proceso foto-Fenton, de los resultados por cromatografía de líquidos se presentó una descomposición de fenol a 90 minutos de reacción correspondiente a una reducción del 70 % del tiempo total de reacción (Fig. B.11) lo cual se corrobora con los espectros de ultravioleta, en donde aparecen a este tiempo sólo compuestos de bajo peso molecular (Fig. B.12). Se presenta un comportamiento similar al proceso Fenton, en donde a los 45 minutos empieza a incrementarse nuevamente una banda no definida y después vuelve a disminuir. La mineralización de la materia a los 300 min de reacción corresponde aproximadamente al 58 % según para la Figura B.13.

3.1.10 Eliminación de fenol utilizando el método foto-Fenton y sistema de aireación

Se presenta en la Figura B.14 la eliminación de fenol total a los 60 minutos de descomposición, correspondiente a 30 minutos menos (reducción del 80% del tiempo final de reacción lo cual significó una disminución del 10% más que cuando no se combina con el sistema de aireación). Los cromatogramas obtenidos muestran la formación sólo de hidroquinona la cual se degrada rápidamente y picos correspondientes a compuestos de bajo peso molecular (Anexo C.4).

De acuerdo la Figura B.15 se observa la disminución rápida de los espectros de absorción, encontrándose que aproximadamente a los 45 minutos la absorbancia se leva debido probablemente que en el mecanismo el catalizador de Fe^+ se está acomplejando, sin embargo la absorbancia disminuye hasta obtener un espectro característico solo para el Fe^+ (Anexo D).

Los resultados del TOC demuestran (Figura B.16) que la mineralización alcanza un 70 %, debido a que el peróxido de hidrógeno en combinación con una solución saturada de oxígeno ayudan a incrementar más rápidamente la producción de radicales hidroxilo, que cuando la eliminación se realiza sólo empleando la adición de H_2O_2 .



3.1.11 Análisis comparativo de los sistemas de eliminación sin combinarlos con el sistema de aireación

En la Figura 3.10 se presenta un estudio comparativo de los resultados obtenidos por cromatografía de líquidos, empleando los métodos sin combinarlos con el sistema de aireación, donde se observa que la descomposición es más rápida para los procesos Fenton y foto-fenton en comparación con fotólisis y catálisis homogénea a las condiciones de operación establecidas inicialmente.

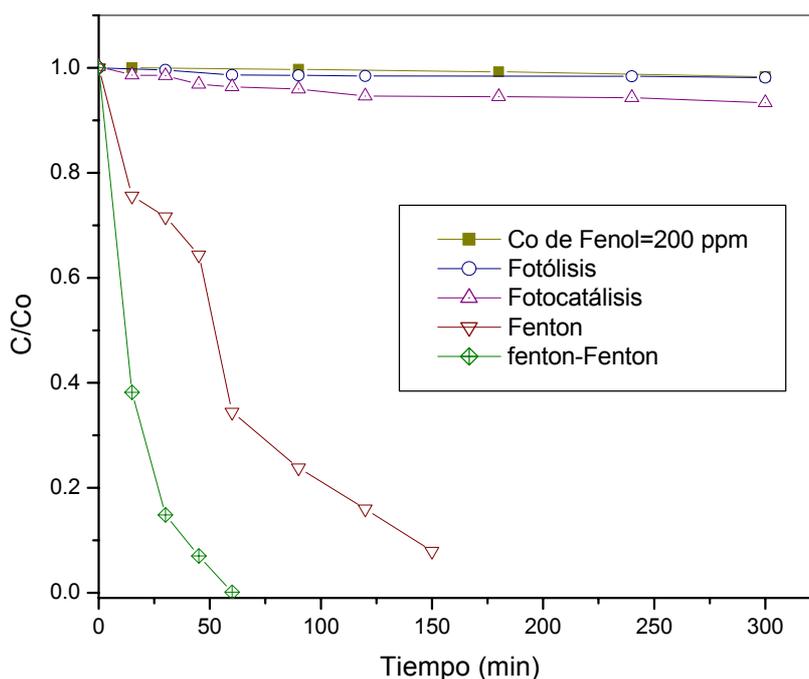


Figura 3.10 Estudio comparativo de los sistemas de eliminación durante 300 minutos de reacción, obtenidos por cromatografía de líquidos.

En la Figura 3.27 los procesos que presentan una disminución drástica del anillo bencénico con los sistemas Fenton y foto-Fenton, comparados con el sistema de fotólisis y fotocatalítico.

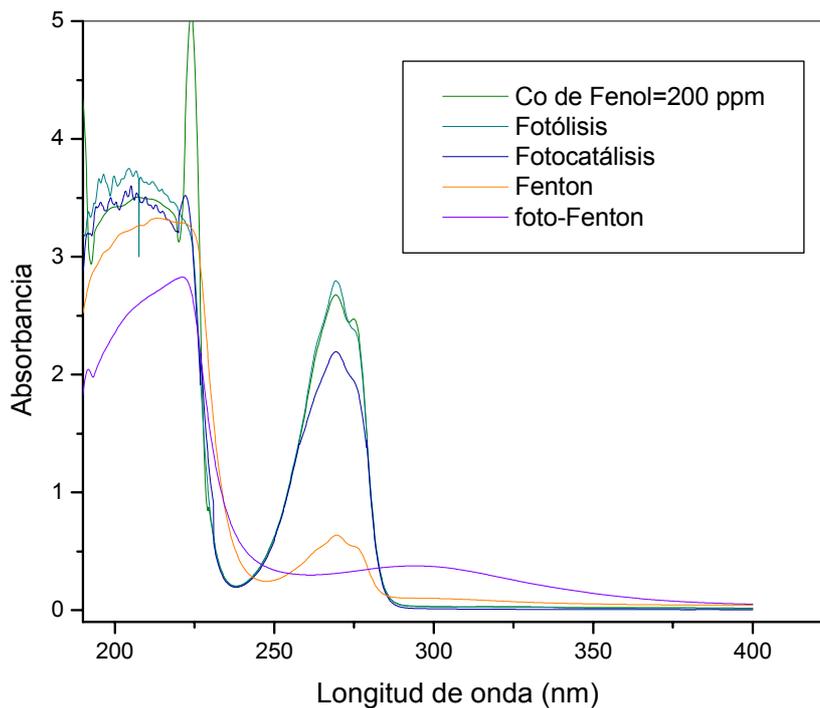


Figura 3.27 Comparación de espectros de absorción obtenidos de los sistemas de eliminación durante 300 minutos de reacción.

3.1.12 Comparación de los métodos de eliminación en combinación con el sistema de aireación

Se puede observar que el proceso fotocatalítico se mejora cuando se lleva a cabo en combinación con el sistema de aireación, según los resultados por cromatografía de líquidos (Fig. 3.28) por otro lado se observa el proceso Fenton y Foto-Fenton siguen un comportamiento similar al disminuir la concentración drásticamente los primeros 30 minutos de reacción y posteriormente la degradación empieza a disminuir más lentamente cuando se combinan con el sistema de aireación, situación que no sucede cuando no se emplea este último sistema. De los espectros de absorción se observa que la rapidez con que disminuyen las bandas es proporcional (Fig.3.29), sin embargo se debe de considerar que para los picos obtenidos para los procesos de fotólisis y fotocatalisis corresponden al tiempo de 300 minutos de reacción, mientras que para Fenton el espectro corresponde el tiempo es de 120 min aproximadamente y para foto-Fenton de 100 minutos de reacción.



CAPÍTULO III: DISCUSIÓN Y RESULTADOS

OPTIMIZACIÓN DE LAS CONDICIONES DE OPERACIÓN DE UN SISTEMA COMBINADO: FOTO-FENTON Y AIREACIÓN PARA LA ELIMINACIÓN DE FENOL EN SOLUCIÓN ACUOSA

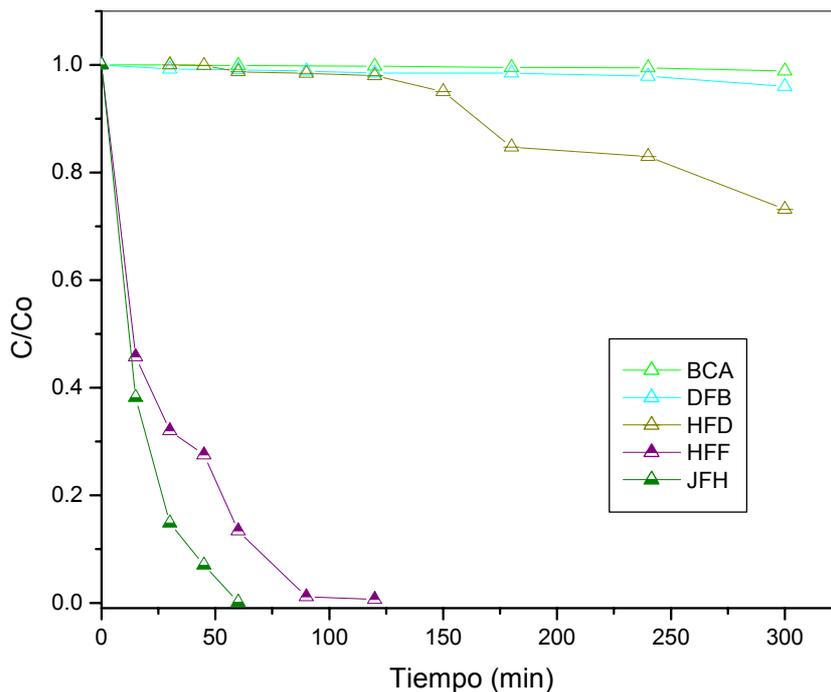


Figura 3.28 Comparación de los procesos de Aireación, Fotólisis-CA, Fotocatálisis-CA, Fenton-CA y foto-Fenton-CA

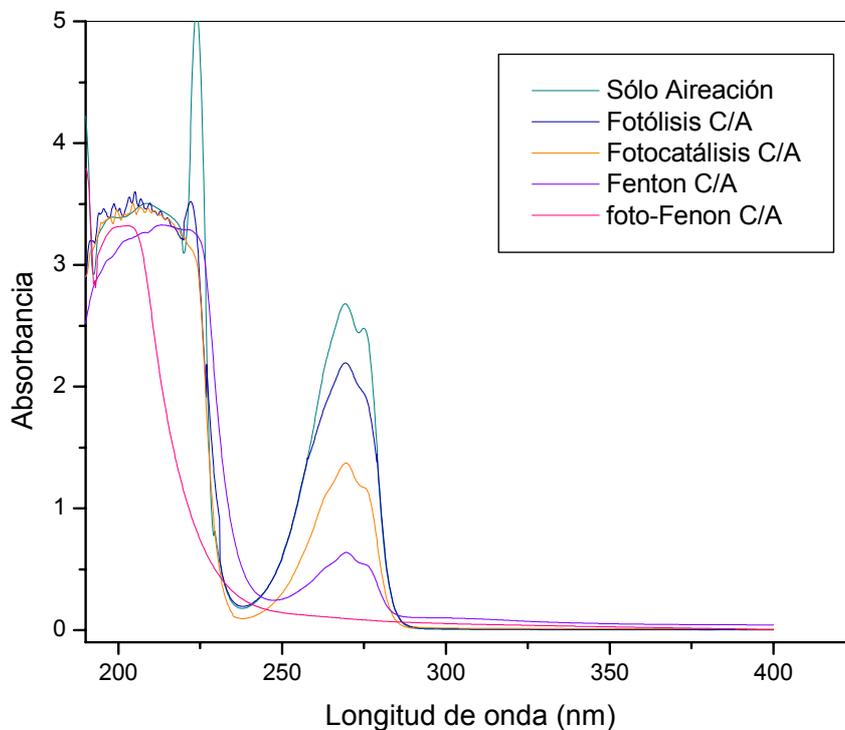


Figura 3.29 Bandas de absorción de fenol obtenidas del proceso foto-Fenton durante 300 minutos de reacción

Se realizó un estudio comparativo de los resultados obtenidos por espectrofotometría UV-Vis de los métodos de eliminación: fotólisis, Fotólisis-Aireación, Fotocatálisis y Fotocatálisis-Aireación, de los cuales se observa que el efecto del aire sobre la rapidez de reacción es favorable ya que al mismo tiempo de reacción y considerando la misma cantidad de energía del sistema, se disminuye el 10 % más para fotólisis y fotocatalisis cuando se combinan con el sistema de aireación. En la Figura 3.30 se presentan el comportamiento de la concentración en función del tiempo mediante el análisis de UV.

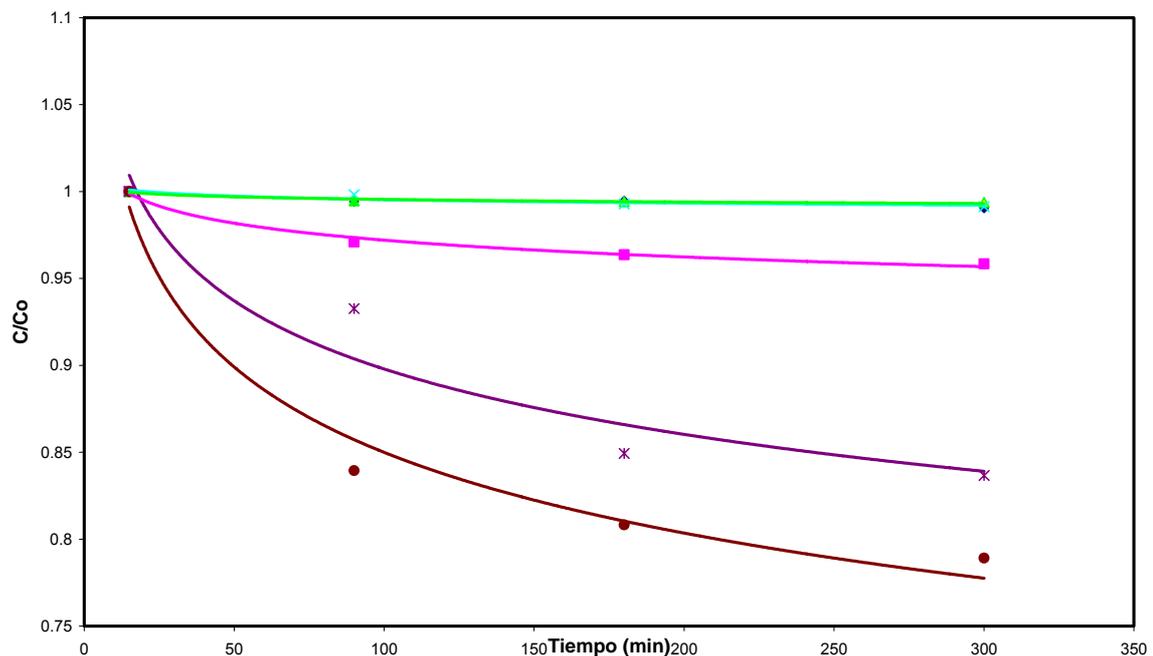


Figura 3.30 -♦ Eliminación sin aireación; x eliminación con aireación; -▲ eliminación empleando fotólisis; ■ eliminación empleando Fotólisis-Aireación; * Fotocatálisis; ● Fotocatálisis-Aireación.

3.1.13 Estudio de la mineralización de los procesos Fenton y foto-Fenton

Se realizó, por otro lado se realizó un estudio comparativo de la mineralización de los productos de reacción, de los sólo los métodos Fenton y foto-Fenton ya que fueron los que presentaron un mayor porcentaje de degradación de fenol, con y sin el sistema de aireación (Figura 3.31) de donde se observó que la remoción del TOC fue más apreciable en el proceso foto-Fenton-Aireación, ya que el comportamiento de la disminución para Fenton y Fenton-Aireación es muy similar, estos resultados se obtuvieron de acuerdo a la adición de flujo de H_2O_2 de 0.5 mL/min en ambos procesos.

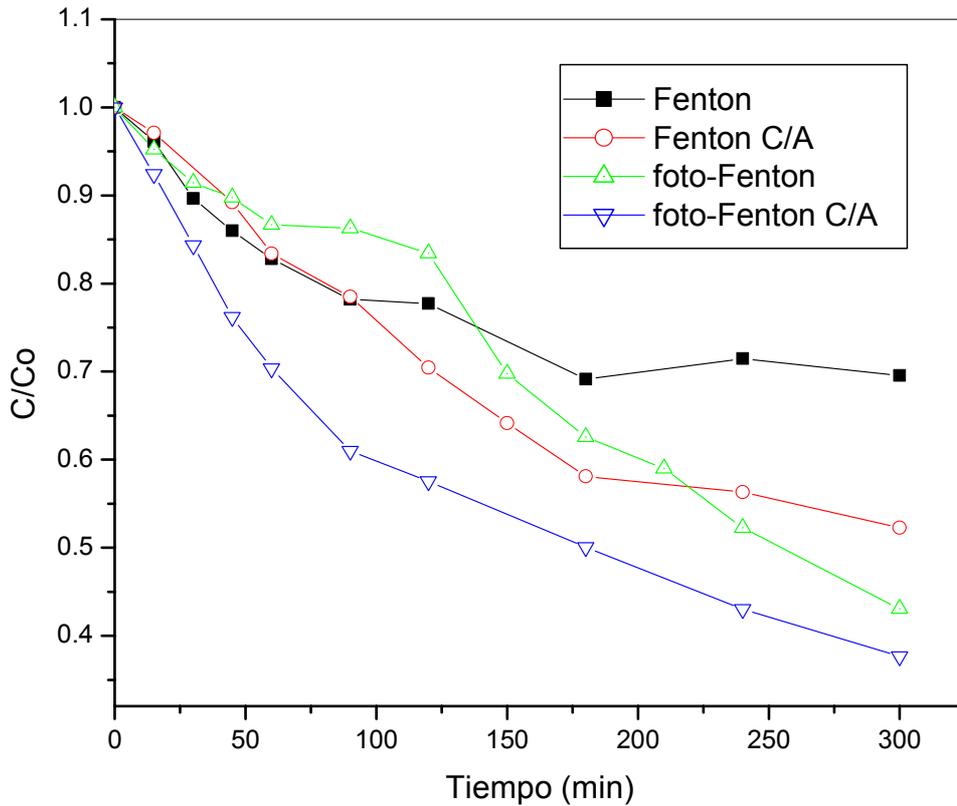


Figura 3.31 Estudio comparativo de la mineralización de fenol en los procesos Fenton, Fenton-aireación, foto-Fenton, y foto-Fenton-Aireación.

3.1.14 Comparación de los procesos sin y en combinación con el proceso de aireación todos los sistemas.

Finalmente se realizó una comparación de los métodos de eliminación, como se presenta en la Figura 3.32

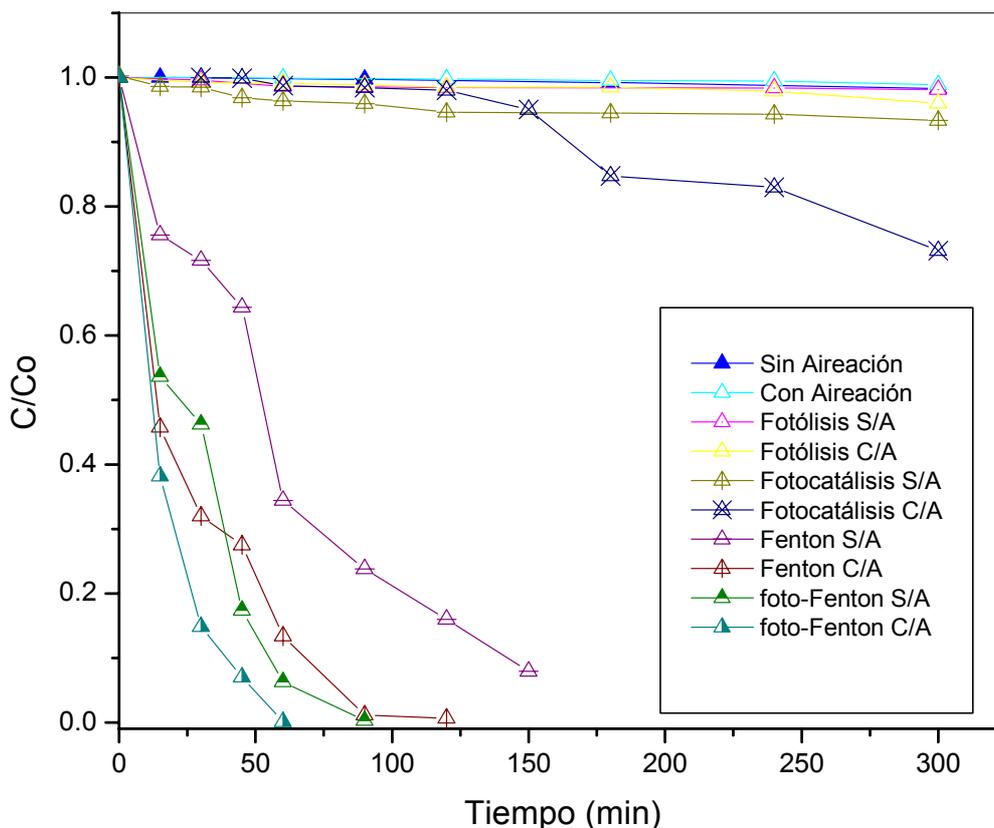


Figura 3.32 Concentración en función del tiempo de los diferentes POAs como métodos individuales y en combinación con el sistema de aireación.

3.2 ETAPA 2.

Variación de la concentración de peróxido de hidrógeno

En el anexo C se presentan las Figuras correspondientes a la descomposición de fenol mediante cromatografía de líquidos, así como la variación de los espectros de absorción de UV-Vis a través del tiempo, para los diferentes flujos de adición de peróxido de hidrógeno por goteo en el proceso foto-Fenton-Aireación, de acuerdo a la Tabla 2.4 se observa que el tiempo de eliminación de fenol hasta un 100 % a los 30 minutos de reacción considerando un flujo de 1.9 mL/min, aumentado a un flujo de 2.2 mL/min se obtienen resultados similares



CAPÍTULO III: DISCUSIÓN Y RESULTADOS

OPTIMIZACIÓN DE LAS CONDICIONES DE OPERACIÓN DE UN SISTEMA COMBINADO: FOTO-FENTON Y AIREACIÓN PARA LA ELIMINACIÓN DE FENOL EN SOLUCIÓN ACUOSA



Tabla 2.4 Comparación de los tiempos de eliminación de fenol utilizando el método foto-Fenton-Aireación con adición de diferentes flujos de peróxido de hidrógeno.

Volumen total de H_2O_2 (mL)	Flujo de adición de H_2O_2 (mL/min)	Tiempo de Eliminación de fenol (min)
134	0.5	60
193	0.65	60
345	1.05	45
368	1.22	45
414	1.4	45

En la figura 3.33 se presenta la comparación de las curvas que describen la descomposición de fenol de acuerdo a los resultados obtenidos por HPLC

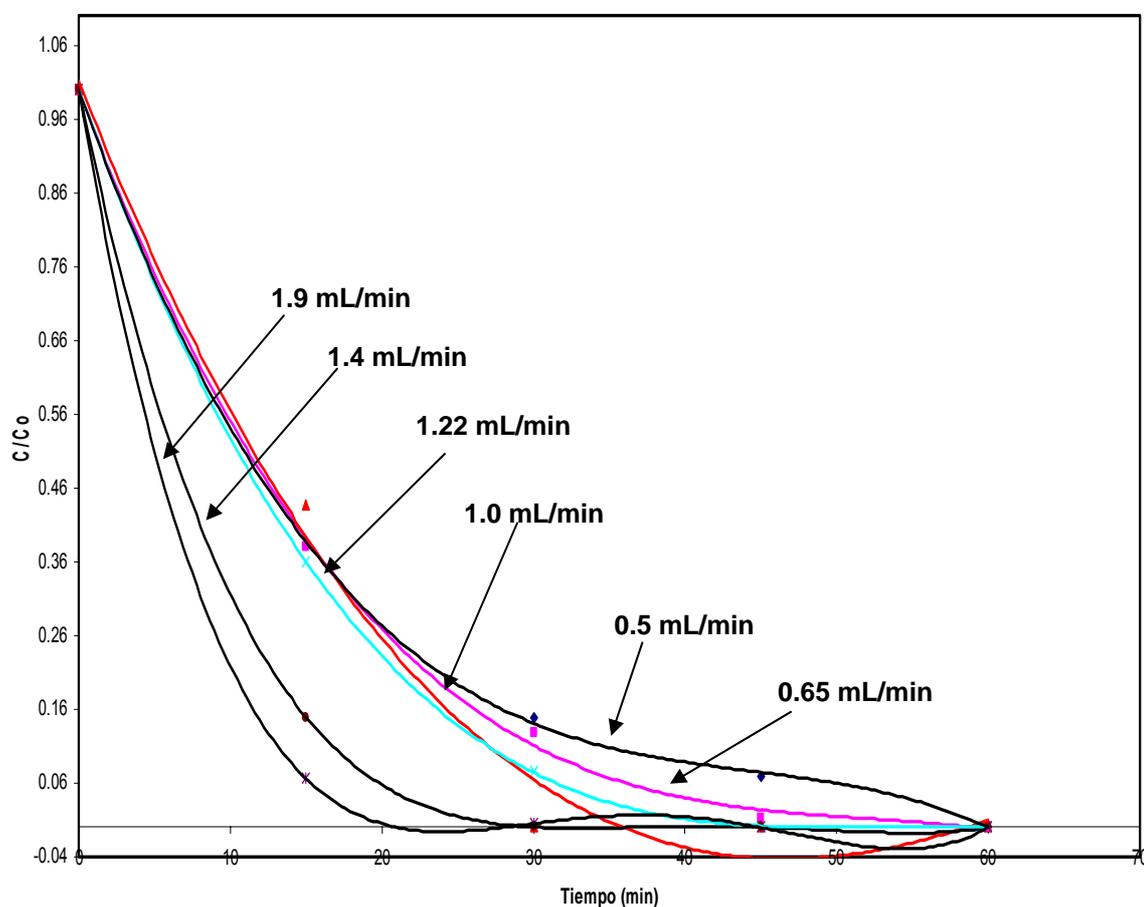


Figura 3.33 Estudio de la optimización de la cantidad de H_2O_2 adicionada en el proceso foto-Fenton-Aireación, empleado en la descomposición de fenol.

El efecto del incremento de la adición de peróxido de hidrógeno (0.5 mL/min-2.0 mL/min), en combinación con el sistema de aireación en la remoción del TOC se presenta en la Figura 3.34, se observa que para los flujos de 0.5-1.4 mL/min la el porcentaje de disminución es lenta, sin embargo cuando se acerca a 2 mL/min, la mineralización aumenta, sin embargo para adición de un mayor flujo de H_2O_2 , no



CAPÍTULO III: DISCUSIÓN Y RESULTADOS

OPTIMIZACIÓN DE LAS CONDICIONES DE OPERACIÓN DE UN SISTEMA COMBINADO: FOTO-FENTON Y AIREACIÓN PARA LA ELIMINACIÓN DE FENOL EN SOLUCIÓN ACUOSA



mejora este porcentaje, debido a lo cual se tomo el flujo adecuado para llevar acabo la reacción sin la necesidad de aumentar la concentración de oxidante. En la Tabla 2.5 se presenta el porcentaje de mineralización a 300 minutos de reacción.

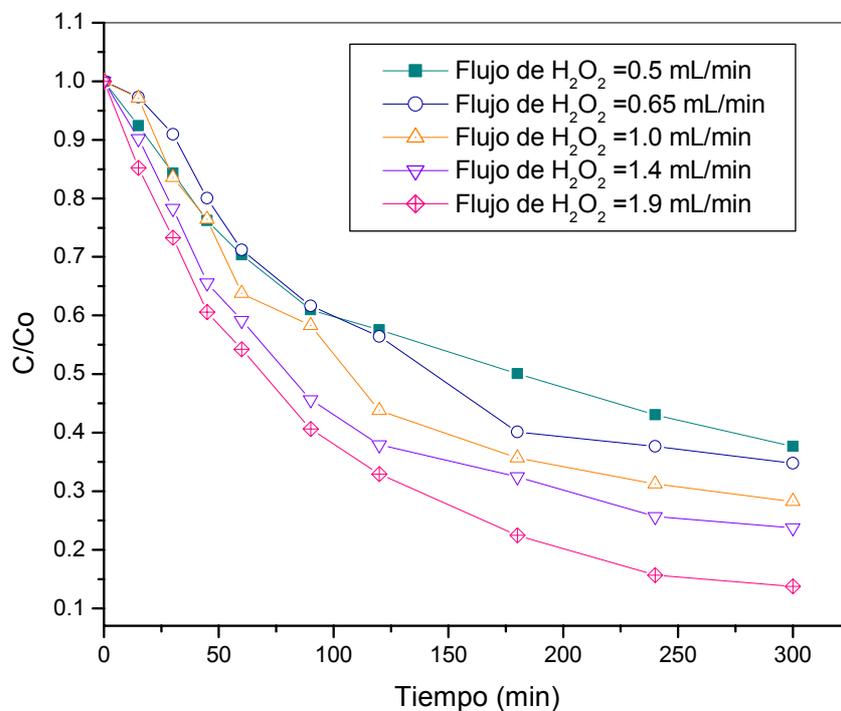


Figura 3.34 Comparación de la mineralización de los productos de reacción de fenol llevada acabo en el proceso foto-fenton-Aireación realizando la variación de flujo de peróxido de hidrógeno.

El porcentaje de remoción de TOC que se obtuvo para cada flujo debe a que la formación de subproductos tales como catecol e hidroquinona durante la reacción se pueden acomplejar dentro de la esfera de coordinación del Fe, disminuyendo el número de centros activos, o bien debido a la recombinación de dos radicales HO^{*}, otra de las posibles causas es la descomposición catalítica del H₂O₂ en O₂ y H₂O

Tabla 2.5 Disminución de la TOC a 300 minutos de reacción empleando el método foto-Fenton-Aireación con adición de diferentes flujos de peróxido de hidrógeno.

Volumen total de H₂O₂ (mL)	Flujo de adición de H₂O₂ (mL/min)	% de Remoción de TOC
134	0.5	63
193	0.65	66
345	1.05	70
368	1.22	72
414	1.4	77
590	1.9	87



Esto pone de manifiesto, que no solo de ocurre la degradación de los contaminantes iniciales, sino también de los compuestos intermedios catecol, hidroquinona y benzoquinona y en menor medida los correspondientes ácidos, mucónico, maléico, oxálico, acético, etc., esto es considerando un flujo de adición de H_2O_2 de 1.9 mL/min. Por lo tanto se hace evidente que la utilización de un semiconductor de banda ancha puede no solo actuar como catalizador, sino que debido a su baja energía de band gap, es capaz de fotogenerar radicales HO^\bullet , los cuales se ha comprobado que son los principales responsables de la fotodegradación de compuestos orgánicos tóxicos.

3.3 ETAPA 3

Variación de la concentración de catalizador

Para determinar el efecto de la concentración de catalizador se realizaron dos estudios considerando valores por debajo de la concentración establecida inicialmente (1×10^{-3} M), es decir concentraciones de 1×10^{-4} y 5.5×10^{-4} molar, partiendo de que el flujo de adición de peróxido de hidrógeno óptimo es de 2.0 mL/min, un pH entre 2-3 y una concentración inicial de fenol de 200 ppm.

En la Figura 3.35 se presenta el comportamiento obtenido por HPLC de la descomposición de fenol empleando el proceso foto-Fenton empleando una concentración de catalizador de 1×10^{-4} M, se observó que a 300 minutos de reacción todavía existe la presencia de aproximadamente el 5 % de fenol, lo cual hace menos eficiente el proceso.

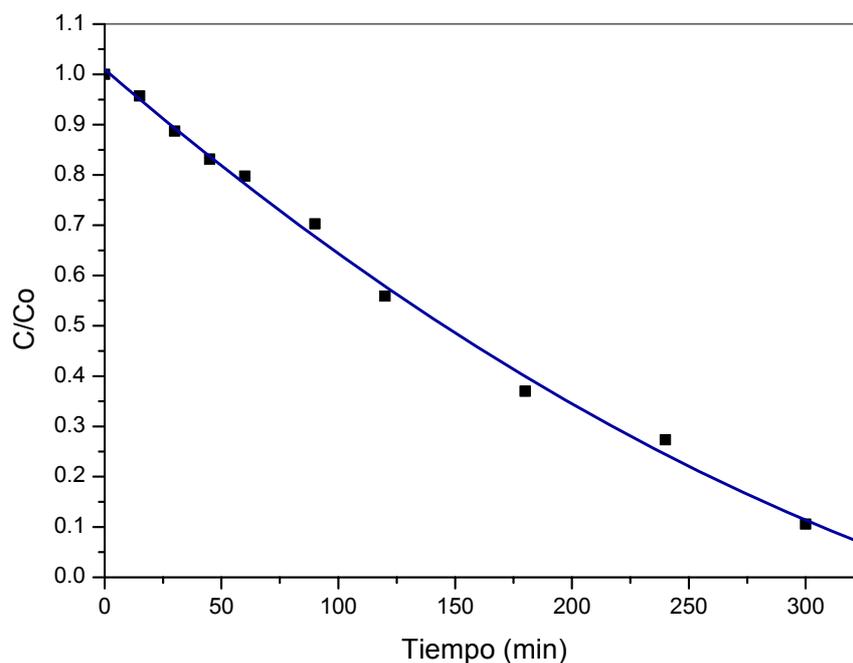


Figura 3.35 Disminución de la concentración de fenol empleando una concentración de 1×10^{-4} molar de catalizador

De acuerdo a los cromatogramas presentados en la Figura 3.36 se puede observar que el catecol (tiempo de retención de 4.6) y la hidroquinona (tiempo de retención 5.3) desaparecen al término de la reacción. De acuerdo a la Figura 3.37 se observa que la banda de absorción sigue un comportamiento similar que cuando se empleó una concentración de catalizador de 1×10^{-3} M, donde a 45 minutos de reacción la banda de absorción en una longitud de onda entre 260 y 280 nm aumenta, sin embargo a los 240 minutos esta banda vuelve a disminuir.



CAPÍTULO III: DISCUSIÓN Y RESULTADOS

OPTIMIZACIÓN DE LAS CONDICIONES DE OPERACIÓN DE UN SISTEMA COMBINADO:
FOTO-FENTON Y AIREACIÓN PARA LA ELIMINACIÓN DE FENOL EN SOLUCIÓN ACUOSA

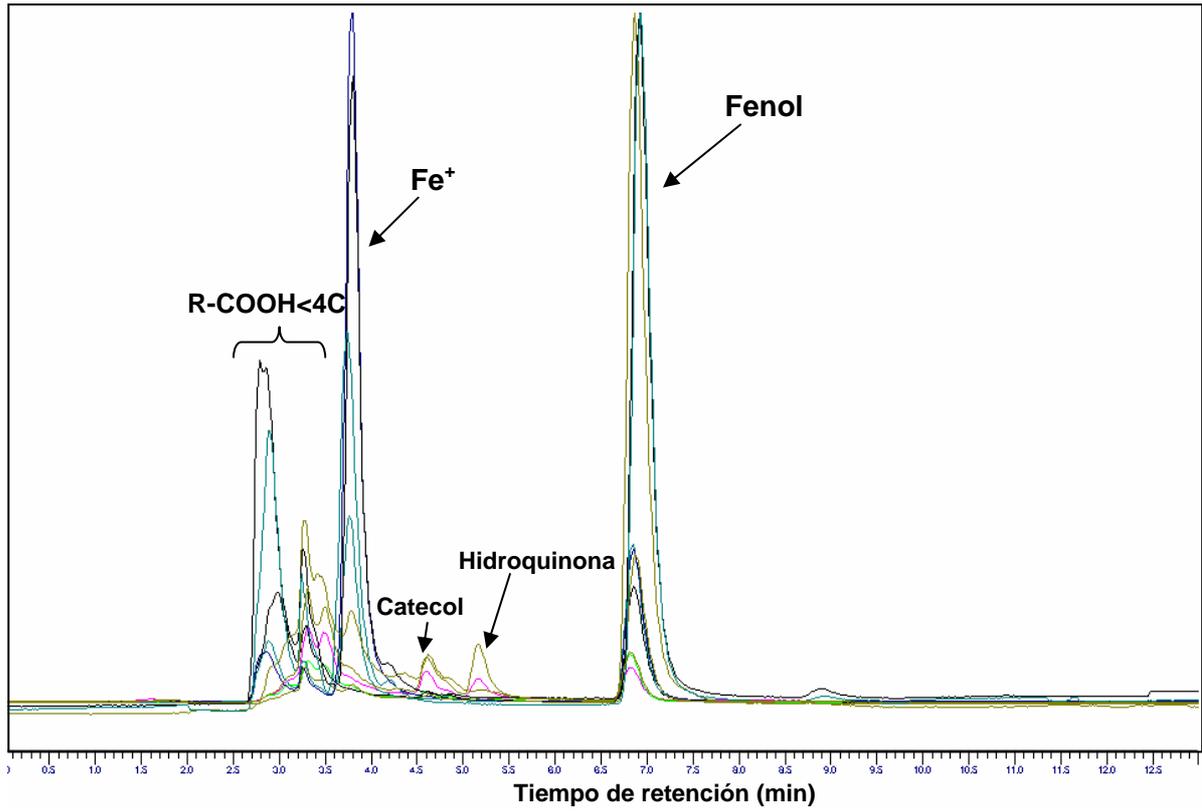


Figura 3.36 Cromatogramas obtenidos por HPLC a través de la reacción empleando una concentración de 1×10^{-4} molar de catalizador

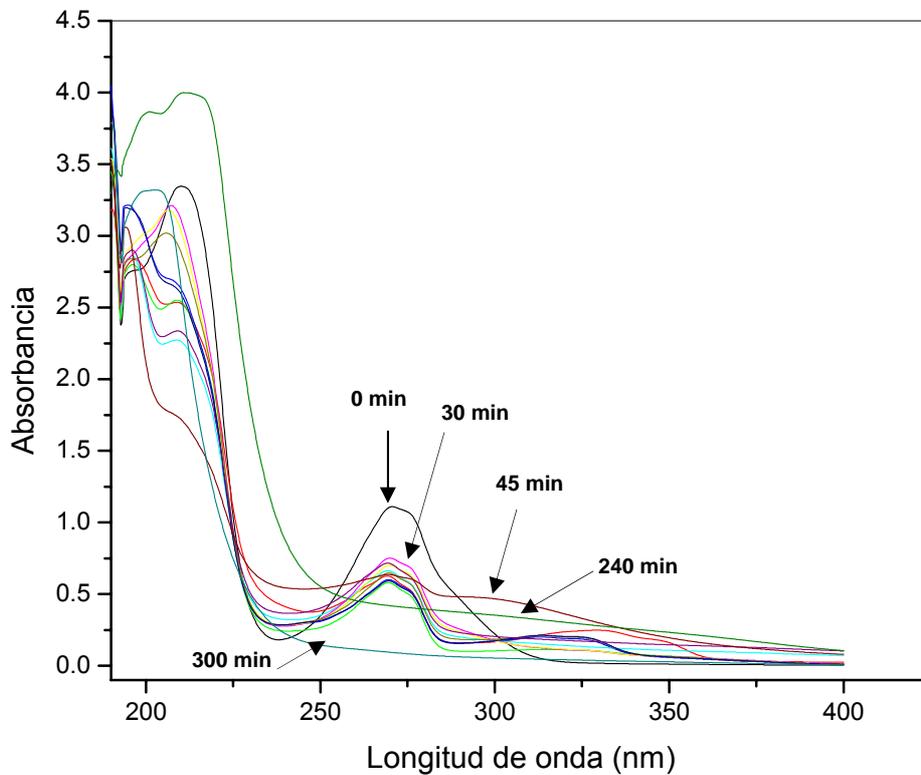




Figura 3.37 Variación de los espectros de UV-Vis a través de la reacción empleando una concentración de 1×10^{-4} M de catalizador

Posteriormente se tomo un valor intermedio entre los valores anteriores para la concentración del catalizador (5.5×10^{-4} M) y se observó que el tiempo se redujo hasta 50 minutos para una eliminación total de fenol, según lo indica la Figura 3.38 la cual presenta la descomposición en función del tiempo obtenidos por HPLC, de acuerdo con los cromatogramas obtenidos todavía aparecen al final de la reacción compuestos de bajo peso molecular entre los que se encuentran probablemente ácidos tales como: oxálico, masónico, maléico, fórmico, en una mayor proporción que cuando se empleo una cantidad de catalizador de 1×10^{-3} M, cabe mencionar que no se pudo hacer una separación y por tanto la identificación completa de dichos compuestos debido a que se dificulto la separación de ellos, aun modificando las condiciones de la fase móvil a utilizar así como de su velocidad de flujo.

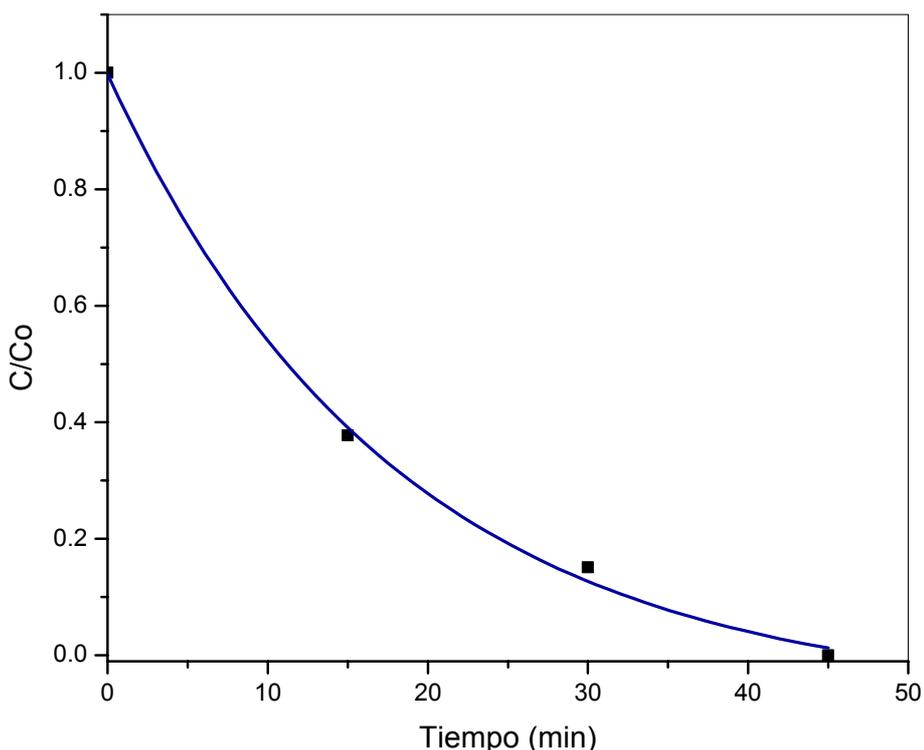


Figura 3.38 Comportamiento de la concentración de fenol en función del tiempo, empleando una concentración de catalizador de 5.5×10^{-4} M.

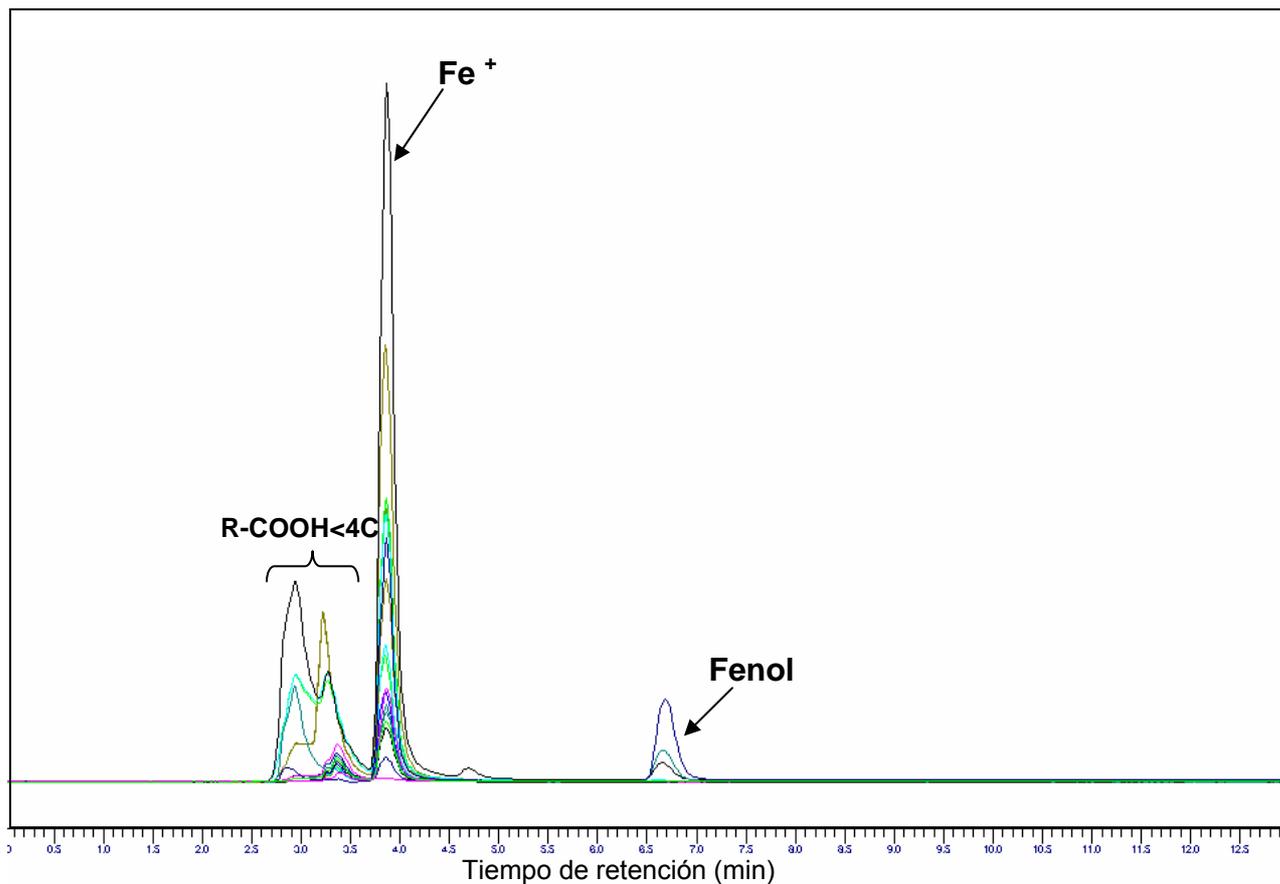


Figura 3.39 Cromatogramas obtenidos por HPLC a través de la reacción empleando una concentración de 1×10^{-4} M de catalizador

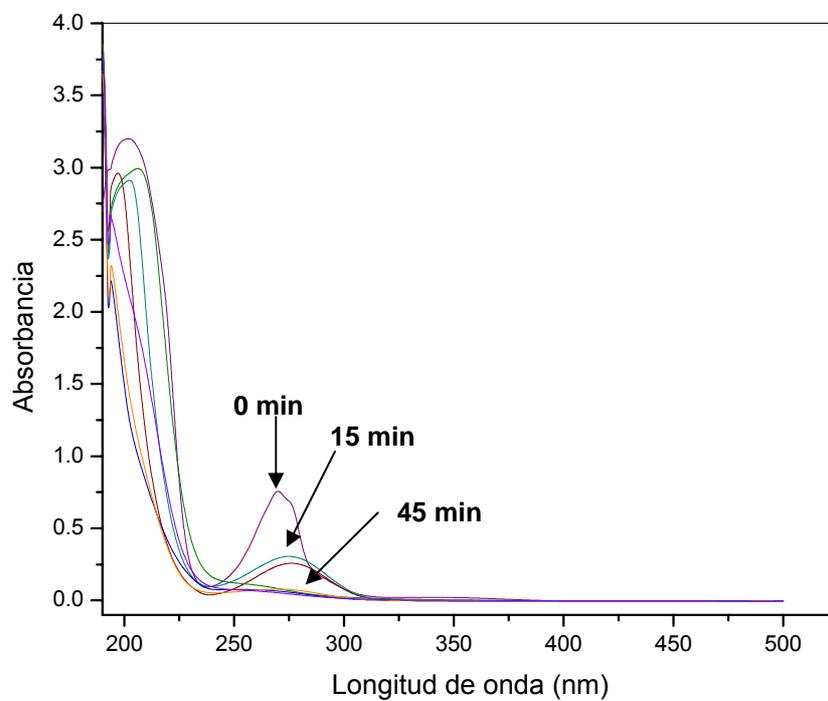


Figura 3.40 Variación de los espectros de UV-Vis a través del tiempo empleando una concentración de 5.5×10^{-4} M de catalizador



Finalmente para concluir con la etapa de optimización del catalizador se realizó un estudio comparativo de la descomposición de fenol a traves del tiempo de acuerdo con las concentraciones obtenidas por HPLC (Figura 3.41)

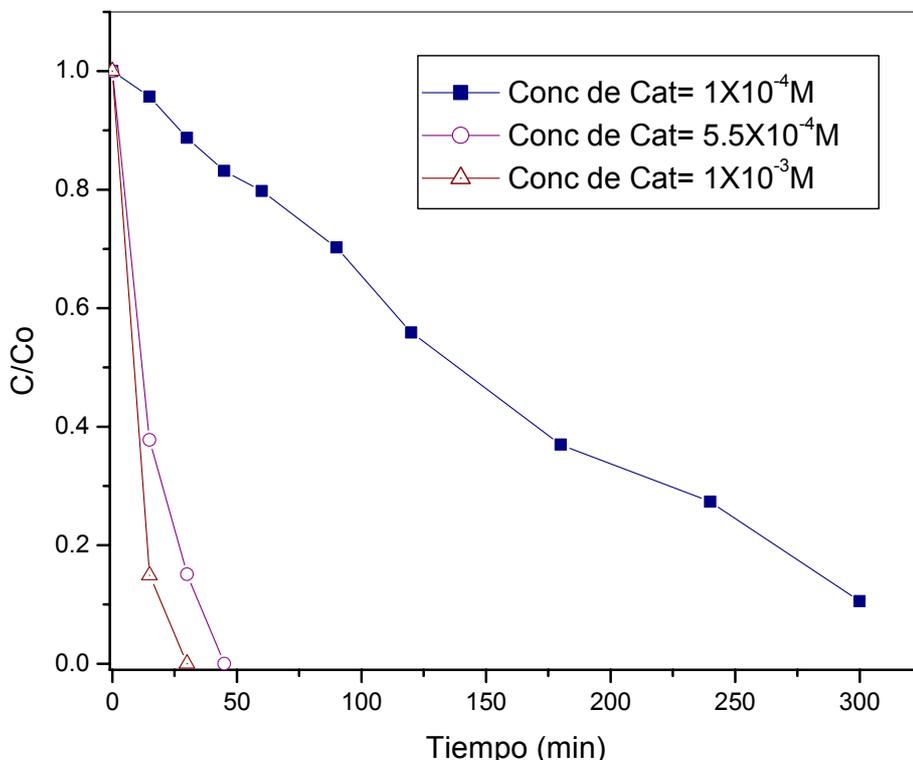


Figura 3.41 Estudio comparativo de la descomposición de fenol obtenido por HPLC a través del tiempo de reacción utilizando concentraciones de catalizador de 1×10^{-3} , 5.5×10^{-4} M y 1×10^{-4} M

3.4 ETAPA 4

Variación de la concentración de fenol

Tomando en cuenta que se han realizado estudios de eliminación de fenol partiendo de concentraciones de fenol de 500 ppm hacia abajo donde se consideran cantidades no permitidas por la ley y que se encuentran presentes en diversos tipos de efluentes, se realizó el estudio de la degradación empleando una concentración inicial de 500 y 100 ppm, a un pH entre 2-3, y como concentración óptima de catalizador 1×10^{-3} M y un flujo de adición de peróxido de hidrógeno óptimo de 2.0 mL/min.

De acuerdo con los espectros de UV-Vis obtenidos para una degradación de 100 ppm, se observa que existe una degradación muy rápida, ya que aproximadamente a los 20 minutos de reacción ya no existe la presencia de fenol (Figura 3.42), así también lo demuestran las áreas obtenidas por HPLC (Figura 3.43), donde el pico de fenol



CAPÍTULO III: DISCUSIÓN Y RESULTADOS

OPTIMIZACIÓN DE LAS CONDICIONES DE OPERACIÓN DE UN SISTEMA COMBINADO:
FOTO-FENTON Y AIREACIÓN PARA LA ELIMINACIÓN DE FENOL EN SOLUCIÓN ACUOSA



desaparece a los 15 minutos aunque el pico de Fe aumenta, esto es debido probablemente a que se acomplejó ó a que no se realizó una buena filtración y preparación de las muestras antes del análisis.

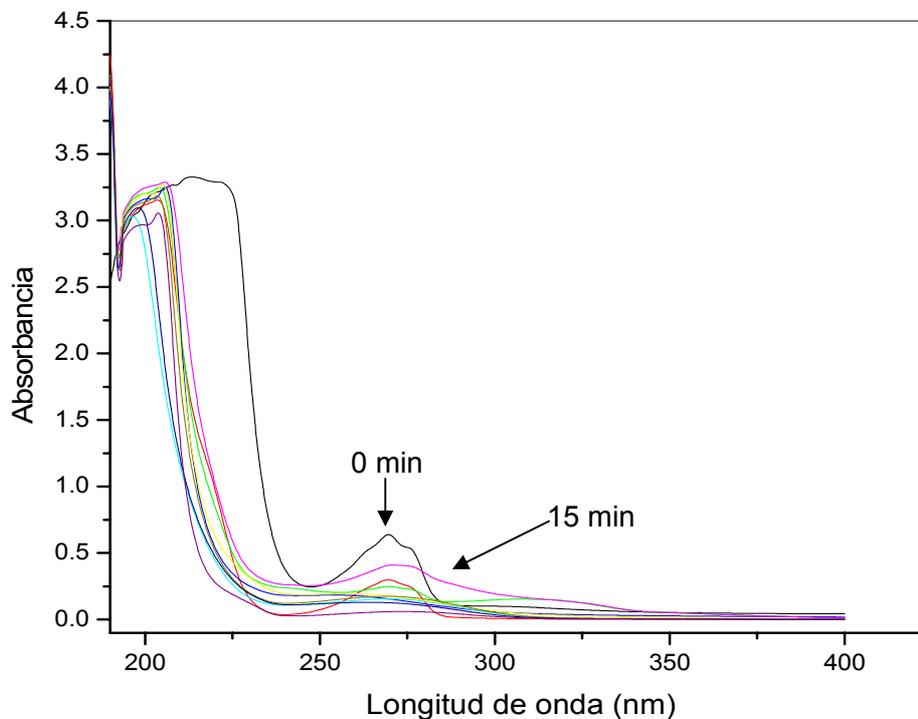


Figura 3.42 Bandas de absorción de fenol obtenidas del proceso foto-Fenton-Aireación hasta 30 minutos de reacción (Co de fenol =100 ppm)

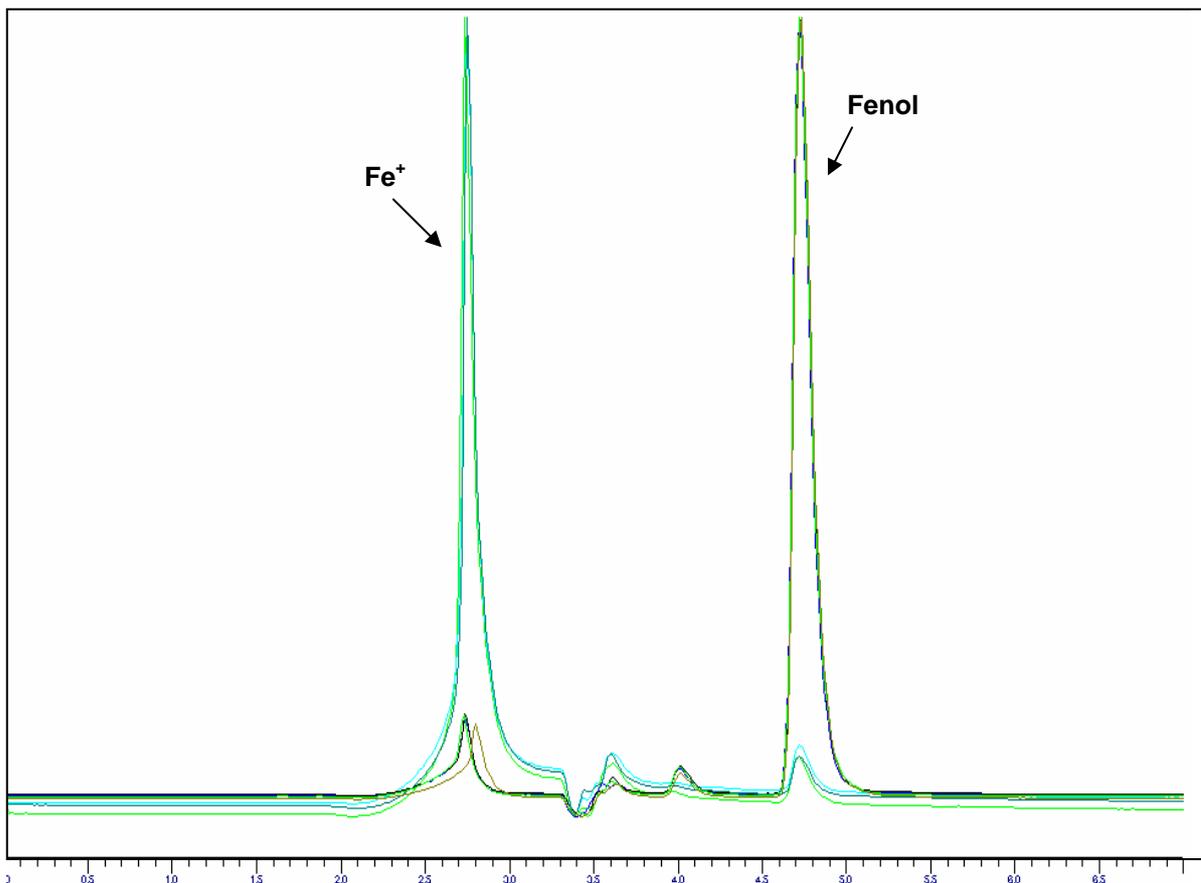


Figura 3.43 Cromatogramas de la eliminación de fenol obtenidas del proceso foto-Fenton-Aireación hasta 30 minutos de reacción (Co de fenol =100 ppm) **CHECAR**

Por otro lado cuando se inició el análisis cuando la concentración fue de 500 ppm, se observó que la descomposición de fenol se realizó a los 120 minutos de reacción (Figura 3.44), sin embargo de acuerdo con la Figura 3.45 a los 300 minutos de reacción se observa la presencia de compuestos de bajo peso molecular, pero además se observan otros picos los cuales no se identificaron, puesto que la finalidad del trabajo es estudiar la degradación de fenol y poder identificar algunos posibles subproductos y no cuantificarlos.



CAPÍTULO III: DISCUSIÓN Y RESULTADOS

OPTIMIZACIÓN DE LAS CONDICIONES DE OPERACIÓN DE UN SISTEMA COMBINADO:
FOTO-FENTON Y AIREACIÓN PARA LA ELIMINACIÓN DE FENOL EN SOLUCIÓN ACUOSA

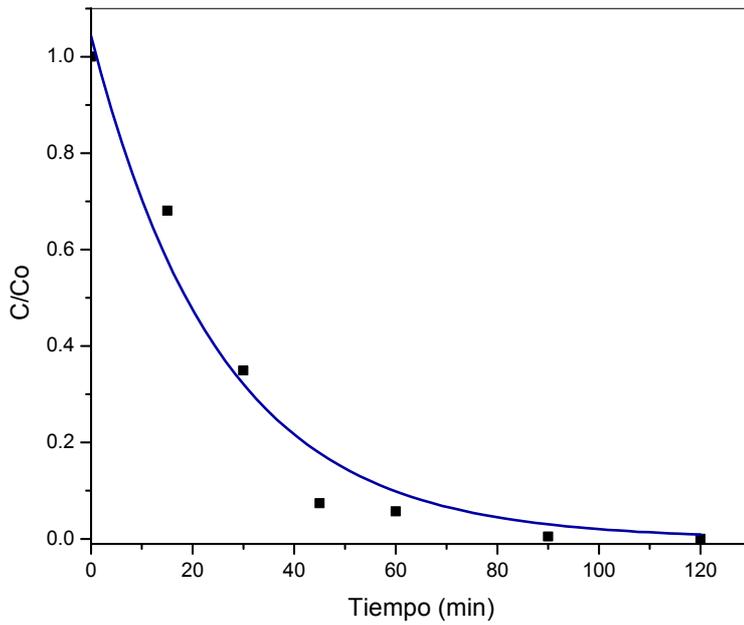


Figura 3.44 Disminución de la concentración de fenol empleando una concentración inicial de fenol de 500 ppm.

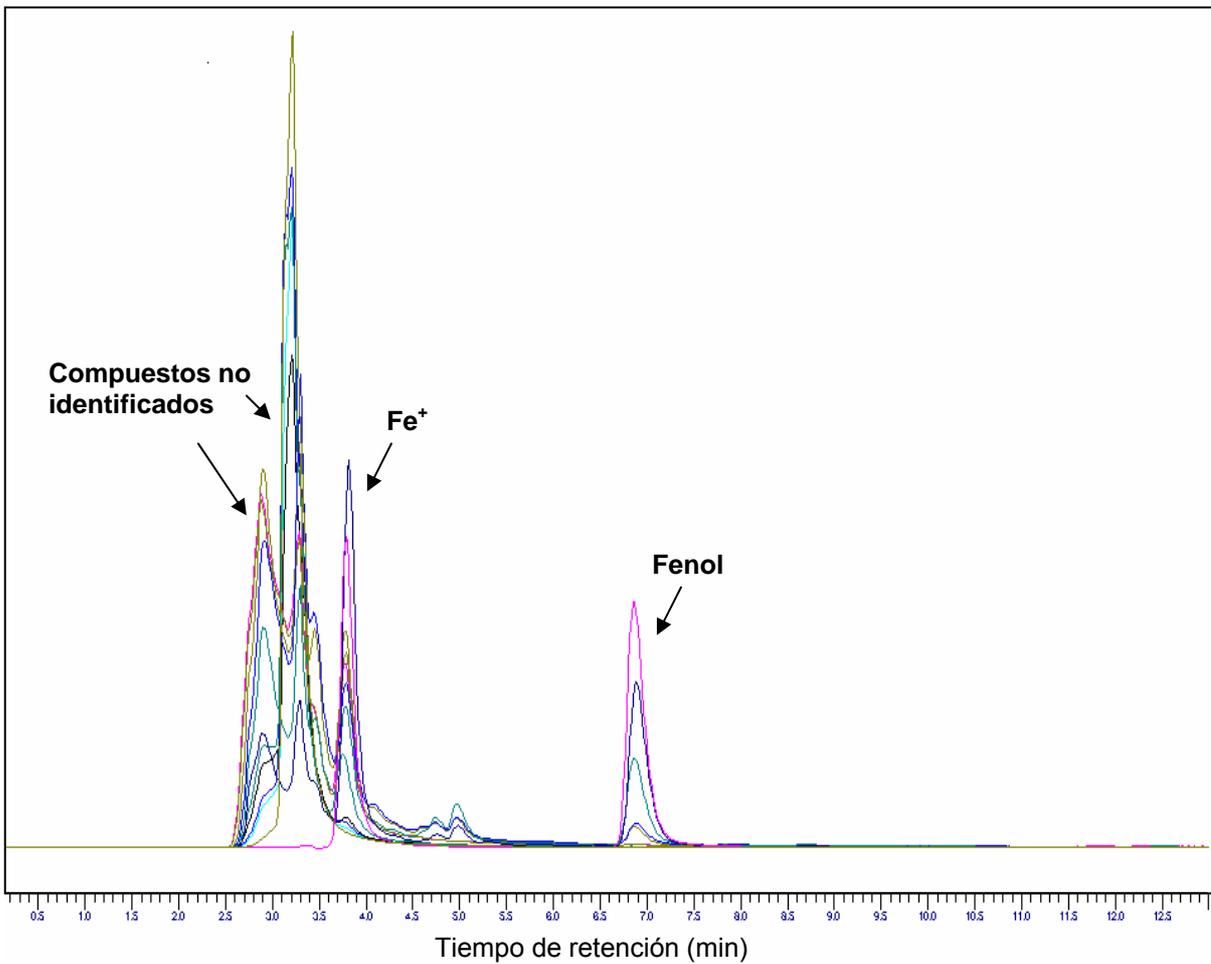




Figura 3.45 Subproductos de la reacción de fenol empleando una concentración inicial del contaminante de 500 ppm.

En este caso cuando se trato una solución de 500 ppm de fenol, la Figura 3.46 muestra que la longitud de onda característica se observa que existe un aumento de la absorbancia después de los 60 minutos de reacción en una longitud de onda entre 260 y 300nm, lo cual puede ser debido a la formación de catecol (con longitud de onda de 274 nm) e hidroquinona (con longitud de onda de 288 nm) o algún otro compuesto derivado, posteriormente se observa en los espectros, que se degradaron hasta después de 150 minutos. El pico característico de fenol (271 nm) disminuye a los 120 minutos.

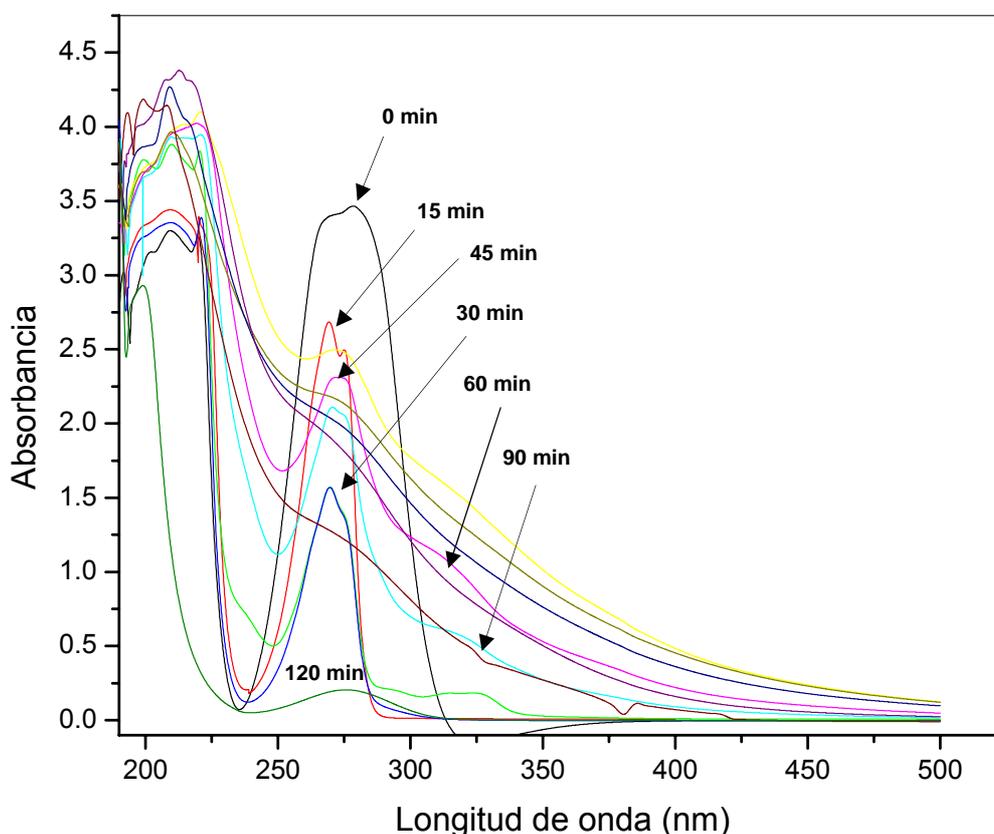


Figura 3.46 Espectros UV para la reacción empleando una concentración inicial del contaminante de 500 ppm.

Finalmente se realizó la comparación de la degradación de las tres diferentes cantidades de fenol, en la Figura 3.47 se observa claramente que el método puede ser eficiente considerando una concentración de 500 ppm.

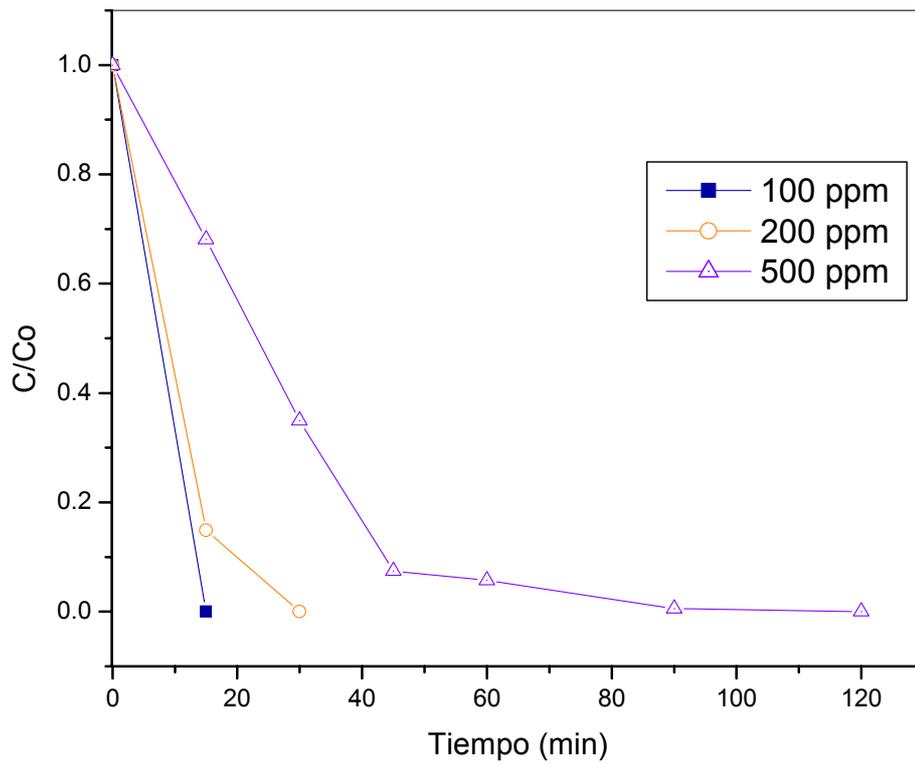


Figura 3.47. Comportamiento de la variación de la concentración inicial de fenol empelando el método foto-Fenton-aireación.

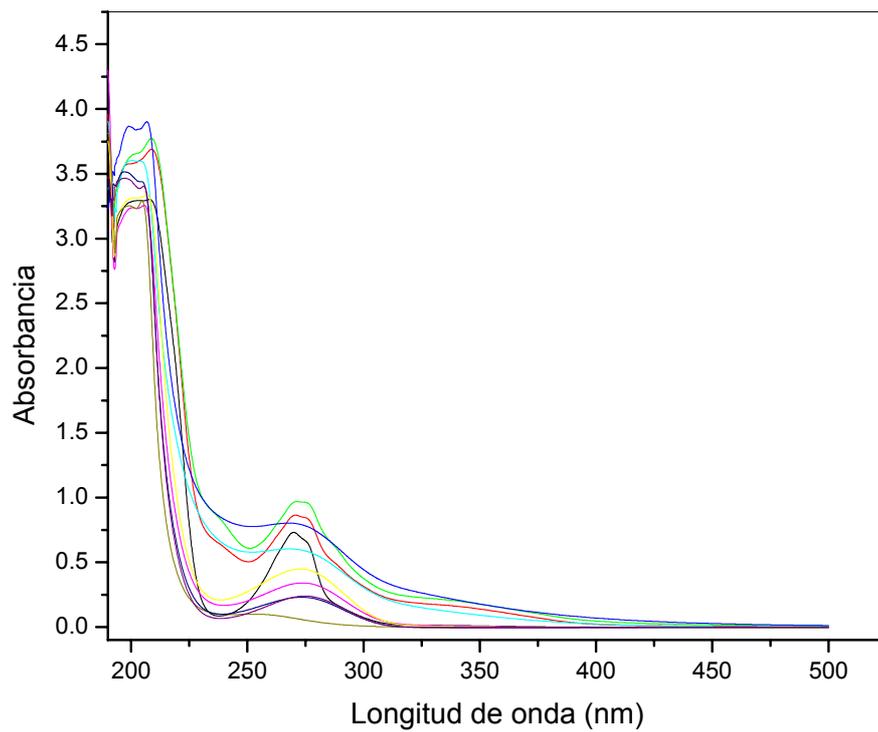
3.5 ETAPA 5

Variación de la intensidad de luz ultravioleta



CAPÍTULO III: DISCUSIÓN Y RESULTADOS

OPTIMIZACIÓN DE LAS CONDICIONES DE OPERACIÓN DE UN SISTEMA COMBINADO:
FOTO-FENTON Y AIREACIÓN PARA LA ELIMINACIÓN DE FENOL EN SOLUCIÓN ACUOSA



CAPITULO IV. CONCLUSIONES

1. Se presentaron los resultados de las etapas involucradas en la optimización del sistema de reacción involucrando las variables de operación tales como, concentración de fenol, concentración de peróxido de hidrogeno, concentración de catalizador intensidad de la emisión de las lámparas de UV.
2. De la primera etapa se concluye que el proceso que presentó una mayor degradación de fenol es el sistema foto-Fenton con Aireación empleando una concentración de sulfato de hierro de 1×10^{-3} M y un flujo de peróxido de hidrógeno de 0.5 ml/min, la degradación de fenol ocurrió a los 60 min de reacción. Se observó que la presencia del sistema de aireación mejoró el proceso de eliminación ya que el mezclado y la turbulencia generada, aumenta la velocidad de reacción.
3. De acuerdo a los resultados que se obtuvieron realizado la variación de flujo de peróxido de hidrógeno, se observó que realizando la adición por goteo con flujo de 2 ml/ min, se obtuvo una degradación del 100 % de fenol a los 60 min de reacción. De acuerdo a los resultados de carbono orgánico total dl 70 % de la mineralización de los productos.
4. Utilizando concentraciones menores de catalizador en el proceso foto-Fenton-Aireación (1×10^{-4} M) se aumento el tiempo de reacción de la eliminación de fenol, ya que a los 300 min se presenta un 10 % de fenol ene la solución.
5. Los resultados demuestran que es posible degradar una solución a escala piloto bajo las mismas condiciones que en los reactores a nivel laboratorio. Se ha comprobado que el proceso de degradación de fenol mediante los procesos Fenton y foto-Fenton presentan comportamientos similares, independientemente del volumen de reacción esta afirmación se hace con base en la distribución de productos observados.

En un trabajo a futuro a este, se plantea utilizar el sistema con otros compuestos orgánicos y que presenten estructuras más complejas, tales como los colorantes, así como recurrir a la energía solar en los procesos fotoquímicos con la finalidad de abatir los costos energéticos.

, al sistema, ya que la degradación de fenol ocurre a los 40 minutos de reacción.

Para la segunda etapa se observa que la presencia del sistema de aireación provoca una disminución favorable en el proceso de eliminación, ya que el mezclado y turbulencia generada aumentan la velocidad de reacción.

Los resultados generales presentan que el proceso de fotólisis requiere de un tiempo mucho mayor para realizar la eliminación del contaminante ya que solo se degradan 15 ppm, sin embargo, cuando se adiciona catalizador al proceso se incrementa la eliminación a 30 ppm aproximadamente el cual mejoro el proceso, comparando estos resultados con el proceso Foto-fenton se observa una degradación total del fenol a los 40 minutos aproximadamente.

De los resultados de eliminación de fenol se observó que el sistema combinado mejoró el tiempo en el cual se degrada el contaminante, sin embargo el sistema de aireación además de aportar oxígeno al fluido provocó un aumento en la turbulencia en el reactor ayudando a llevar a cabo la reacción.

Como trabajo posterior se requiere la repetibilidad de los experimentos, así como el análisis de carbono total para concluir el grado de mineralización del resto de los experimentos cuando se realice la variación de la concentración de catalizador, de las lámparas de UV así como del pH.

En un trabajo futuro a este se plantea utilizar el sistema con otros compuestos orgánicos y que presenten estructuras más complejas tales como los colorantes, así como recurrir a la energía solar en los procesos fotocatalítico y fenton con la finalidad abartir los costos energéticos.

Análisis de uV para descartar otros subproductos

**BIBLIOGRAFIA**

1. R. Andreozzi, V. Caprio, A. Insola, R. Marotta; "Procesos de Oxidación Avanzada (POA) para la purificación de agua"; *Catálisis Today*; 53; p. 51; (1999).
2. Kivi J. Pulgarin C. and Peringer P.; "Effect of Fenton and photo-Fenton reaction on the degradation and biodegradability of 2- and 4-nitrophenols in water treatment"; *Applied Catalysis B: Environmental*; 3; p. 335-350; (1994).
3. Scout J. P. and Ollas D.F.; "Integration of chemical and biological oxidation process for water treatment: review and recommendations"; *Environmental Progress*; 14[2]; p. 88-103; p. (1995).
4. US/EPA; "Handbook of Advanced Photochemical Oxidation Processes"; EPA/625/R-98/004; (1998).
5. NORMA Oficial Mexicana NOM-041-SSA1-1993, Bienes y servicios.
6. Vaughne Millar, Frances Cox y Bárbaa Labiejko; 1985; "Contaminación, energía renovable y proyectos alternativos"; Edit. Instituto Anglo-Mexicano de cultura A.C; p. 1; (1985).
7. Yurii I. Matatov-Meytal and Moshe Sheintuch; "Catalytic Abatement of Water pollutants"; *Ind. Eng. Chem. Res.*; 37; p. 309-326; (1998).
8. Eco-USA: A Source for Environmental Information.
<http://www.eco-usa.net/toxics/phenol.shtml>.
9. Pérez M., Torrades F., García-Hortal; "Removal of organic contaminants in paper pulp treatment effluents under Fenton and photo-Fenton conditions"; *Appl. Catal. B: Environ.*; 36; p. 63-74; (2002).
10. Lenntech, Industria Petroquímica.
<http://www.lenntech.com/espanol/industria-petroquimica.htm>.
11. Félix García-Ochoa y Aurora Santos; "Oxidación catalítica de compuestos fenólicos en aguas residuales"; Dpto. de Ingeniería Química. Facultad de CC. Químicas. Universidad Complutense de Madrid; (1998).
<http://www.icp.csic.es/cyted/Monografias/Monografias1998/B2-269.html>
12. Juan J. Bravo S., Sonia A. Giraldo, Aristóbulo Centeno y Edgar Páez Mozo; "Catalizadores para purificación de aguas industriales que contengan compuestos resistentes a la biodegradación"; Centro de Investigaciones en Catálisis. Universidad Industrial de Santander; A.A. 678, Bucaramanga, Colombia.
http://www.icp.csic.es/cyted/Monografias/Monografias1998/B2_NDICE.html
13. Barraque, Ch. y otros; "Manual técnico del agua"; Ed. Degremont; (1979).



BIBLIOGRAFIA

OPTIMIZACIÓN DE LAS CONDICIONES DE OPERACIÓN DE UN SISTEMA COMBINADO:
FOTO-FENTON Y AIREACIÓN PARA LA ELIMINACIÓN DE FENOL EN SOLUCIÓN ACUOSA



14. F. Rodríguez Reinoso y M. Molina Sabio; "El carbón activado en procesos de descontaminación"; Departamento de Química Inorgánica. Universidad de Alicante. España.
15. Métodos avanzados de tratamiento de aguas contaminadas.
http://www.sagan-gea.org/hojared_AGUA/paginas/29agua.html
16. Lipezynska-Kochany, E. and Bolton J.R.; "Flash photolysis high-performance liquid chromatography method for studying the sequence of photochemical reactions. Direct photolysis of phenol"; *Environ. Sci. Technol.*; 26; p. 2524-2527; (1992).
17. I. Hernández P., J. Aguilar P., E. López S. y I. Schifter S; "Descomposición de fenol en medio acuoso con peróxido de hidrógeno catalizada por cenizas provenientes de la combustión del carbón mineral"; UAM-Azcapotzalco e IMP; (1998).
<http://www.icp.csic.es/cyted/Monografias/Monografias1998/B2-265.html>
18. Xavier Domènech, Wilson F. Jardim y Marta I. Litter "Procesos avanzados de oxidación para la eliminación de contaminantes".
<http://www.ingenieroambiental.com/newinformes/eliminacionresiduosfoto.pdf>
19. R. Andreozzi, V. Caprio, A. Insola, R. Marotta; "Advanced oxidation processes (AOP) of water purification and recovery", *Catálisis Today*, 53, p. 51 (1999).
20. Handbook on advanced photochemical, oxidation processes, EPA/625/R-98/004, december (1998).
21. Fenoles y compuestos Fenólicos
<http://www.atexport.com/pagesp/infoagua/fenol.htm>
22. Renán Arriagada A. Ruby Cid A. y Rafael García L.; "Retención de organoclorados en carbones activados"; Facultad de Ciencias Químicas, Universidad de Concepción, Edmundo Larenas 129, casilla 3-c, Chile".
23. Manfred R. Morper ; "Combination therapy tackles wastewater toxins"; *Chem. Eng*; Agosto; p. 66-70; (1999).
24. Z. Ding, Sudhir N.V.K. y M.A. Abraham; "Catalytic supercritical Water oxidation: phenol conversion and product selectivity"; *Environ. Sci. Technol.*; 29; p. 2748-2753; (1995).
25. Kulkarni, U.S.; Dixit, S.G.; "Destruction of phenol from wastewater by oxidation with sulfite-oxygen"; *Industrial Engineering Chemical Research*; 30 [8], 1916; (1991).
26. Loffe, I.I.; Rubinskaya, E.V.; "Heterogeneous photocatalytic oxidation of phenol with titanium dioxide powders"; *Industrial Engineering Chemical Research*; 30; 1293; (1991).



BIBLIOGRAFIA

OPTIMIZACIÓN DE LAS CONDICIONES DE OPERACIÓN DE UN SISTEMA COMBINADO:
FOTO-FENTON Y AIREACIÓN PARA LA ELIMINACIÓN DE FENOL EN SOLUCIÓN ACUOSA



27. Ding, Z.; S.N. Aki, y M.A. Abraham; "Catalytic supercritical water oxidation: phenol conversion and product selectivity"; *Environmental Science & Technology*; 29 [11]; p. 2748; (1995).
28. Matatov, Y.I. y M. Sheintuch; "Catalytic Abatement of Water Pollutants"; *Industrial Engineering Chemical Research*; 37 [2]; p. 309; (1998).
29. Hu Chun, Wang Yizhong; *Applied Catalysis B: Environmental*; 30; p. 277-285; (2001).
30. Marta I. Litter; "Heterogeneous photocatalysis. Transition metal ions in photocatalytic systems"; *Applied Catalysis B: Environmental*; 23; p. 89-114; (1999).
31. Kirill I. Zamaraez, Michail I., y Valentín N.; "Possible impact of heterogeneous photocatalysis on the global chemistry of the earth's atmosphere"; *Catalysis Review-Science Engineering*; 36 [4]; p. 617; (1994).
32. Dionysios D. Dionmysiou, Makram T. Suidan; "Effect of ionic strength and hydrogen peroxide on the photocatalytic degradation of 4-chlorobenzoic acid water"; *Applied Catalysis B: Environmental*; 26; p.153-171; (2000).
33. Wei T.y Wan C.C.; "Heterogeneous photocatalytic oxidation of phenol with titanium dioxide powders"; 30 [6]; p. 1293; (1991).
34. Trillas M., Pujol M. y Doménech X.; "Phenol photodegradation over titanium dioxide"; *Journal of Chemical Technology Biotechnology*; 55; p. 85; (1992).
35. M. Salaices, B. Serrano y H.I. de Lasa, "Photocatalytic conversion of phenolic compounds in slurry reactors", *Chem. Eng. Sci.*, 59, p. 3-15, (2004).
36. Hideki Ohta, Shigeo Goto y Hideo Teshima, "Liquid-Phase Oxidation of phenol in a Rotating Catalytic Basket Reactor", *Ind. Eng. Chem. Fundam.*, 19, p. 180-185, (1980).
37. Bidga R. J.; "Consider Fenton chemistry for waste-water treatment"; *Chemical Engineering Progress*; 91[12]; p. 62-66; (1995).
38. Joseph J. Pignatello, Di Liu y Patrick Huston; "Evidence for Additional Oxidant in the Photoassisted Fenton Reaction"; *Environ. Sci. Technol.*; 33; p. 1832-1839; (1999).
39. Wai P. Kwan y Bettina M. Voelker; " Rates of Hydroxyl Radical Generation and Organic Compound Oxidation in Mineral-Catalyzed Fenton-like Systems"; *Environ. Sci. Technol.*; 37; p. 1150-1158; (2003).
40. Nesheiwat, F. K. y A. G. Swanson, "Clean contaminated sites using Fenton's Reagent," *Chemical Engineering Progress*; 96 (4); p. 61-66 (2000).
41. Asim K. De, Sekhar Bhattacharjee y Binay K., " Kinetics of phenol photooxidation by hydrogen peroxide and ultraviolet radiation"; *Ind. Eng. Chem. Res.*; 36; p. 3607-3612; (1997).



BIBLIOGRAFIA

OPTIMIZACIÓN DE LAS CONDICIONES DE OPERACIÓN DE UN SISTEMA COMBINADO:
FOTO-FENTON Y AIREACIÓN PARA LA ELIMINACIÓN DE FENOL EN SOLUCIÓN ACUOSA



42. Electroquímica Mexicana, S.A. de C.V., Tratamiento de Aguas, Salamanca 102-10 piso 06700 México, D.F.
43. Francisco J. Rivas y Fernando L. Beltran; "Treatment of olive oil Mill Wastewater by Fenton's Reagent"; *J. Agric. Food Chem.*; 49, p. 1873-1880; (2001).
44. E.Chamarro, A. Marco y S. Esplugas, *Wat. Res.*, 35, 1047-1051 (2001).
45. Yuriy N. Kozlov y Georgia B. Shul'pin; "Alkane oxidation with participation of hydroxyl radicals from H₂O₂. A comparison of V- and Fe-based catalytic systems"; *J. Chem. Soc., Perkin Trans*; 2(8); p. 1351-1371; (2001).
46. Malaiyani M., Sadar M. H. y Lee P., "Removal of organics in water using H₂O₂ in presence of UV light", *Water Res.*, 14, p. 1131-1134, (1980).
47. Mehmet H., Resat A., "Photooxidation of some mono-, di-, and tri-chlorophenols in aqueous solution by hydrogen peroxide/UV combinations", *J. Chem Technol. Biotechnol*; 67; p. 221-226; (1996).
48. Yue P. Legrini O., "Photochemical degradation of organics in water", *Water Pollut. Res. J. Can.*, 27, p. 123-137, (1992).
49. G. Ruppert y R. Heisler; "Mineralization of cyclic organic water contaminants by the photo-fenton reaction. Influence of structure and substituents"; 27(8); p. 1339-1347; (1993).
50. Araña, J. Rendón, y E.T. Rodriguez; "Highly concentrated phenolic wastewater treatment by photo-Fenton reaction, mechanism study by FTIR-ATR"; *Chemosphere*; 44; p. 1017-1023; (2001).
51. Jean-Marie Herrmann, J. Disdier y P. Pichat; TiO₂-based solar photocatalytic detoxification of water containing organic pollutants. Case studies of 2,4-dichlorophenoxyacetic acid (2,4-D) and benzofuran; *Applied Catalysis B: Environmental*; 17; p. 15-23; (1998).
52. D. Curco, S. Malato y J. Blanco; *Solar Energy*; 56; p. 387; (1996).
53. Kavitha V., Palanivelu, K.; "The role of ferrous ion in Fenton and photo-Fenton processes for the degradation of phenol"; *Chemosphere*; 55; p. 1235-1243 (2004).
54. Cristina Canton, Santiago Espulgas y Juan Casado; "Mineralization of phenol in aqueous solution by ozonation using iron or copper salts and light"; *Applied Catalysis B: Environmental*; 43(2), p. 139-149; (2003).
55. Ali Safarzadeh-amiri, J.R. Bolton y S.R. Cater; "Ferrioxalate-mediated photodegradation of organic pollutants in contaminated water"; *Wat. Res.*; 31(4); p. 787-798, (1997).
56. Bernardo Martínez Marcos, Ana M. Portillo de la Fuente; "una práctica con matlab puente entre las asignaturas ingeniería de la reacción química y métodos matemáticos"



BIBLIOGRAFIA

OPTIMIZACIÓN DE LAS CONDICIONES DE OPERACIÓN DE UN SISTEMA COMBINADO:
FOTO-FENTON Y AIREACIÓN PARA LA ELIMINACIÓN DE FENOL EN SOLUCIÓN ACUOSA



en ingeniería química”; *Dpto.de Ingeniería Química. E.U. Politécnica. Universidad de Valladolid y Dpto. Matemática Aplicada. E.U. Politécnica. Universidad de Valladolid.*

<http://www.upc.es/euetib/xiicueet/comunicaciones/din/comunicacions/44.pdf#search='reactor%20tipo%20tanque%20agitado'>

57. Planta Piloto de Ingeniería Química (PLAPIQUI), *REPUBLICA ARGENTINA.*
<http://www.plapiqui.edu.ar>

58. Froment G. F., and Bischoff K. B., *Chemical Reactor Analysis and Design*, Wiley, Nueva York (1990).

59. J.F. Richardson & D.G. Peacock., *Chemical Engineering*, Primera Edición (1971).

60. E. C. Martínez y G. D. López; “Tratamiento químico de contaminantes orgánicos. El proceso Fenton.”; Síntesis: Artículo de la revista *Ingeniería Química (España)*, INGAR, Instituto de Desarrollo y Diseño (Conicet) y Universidad Tecnológica Nacional, Santa Fe, Argentina; p. 149-153; (2001).

61. J. Driden Galicia; *Eliminación de fenol TESIS en proceso.*



ANEXO A

A.1 Resultados de la validación de la curva de calibración de fenol en Cromatografía de Líquidos (HPLC)

Se realizó la validación de la curva de calibración de fenol preparada mediante cromatografía de líquidos, a través de la preparación de tres curvas a diferentes concentraciones desde 5 ppm hasta 200 ppm, de las cuales se obtuvieron las áreas de los picos cromatográficos correspondientes al fenol, así como de los valores de los factores de correlación. Los datos de la las áreas se presentan en la Tabla A1.

Tabla A1. Resultados de las áreas obtenidas en la validación de la curva de calibración de fenol por cromatografía de líquidos

CONCENTRACIÓN (ppm)	ÁREA		
	CURVA 1	CURVA 2	CURVA 3
5	17245.5	18566	20753
10	45276	36983.5	40543
50	204117	184750.29	146847.5
100	339651	355840.32	396141
150	510567	496306	588088
200	700960	679028	782921
250	888015	807543	975286.5

Una vez obtenidas las áreas se graficaron para las tres curvas obteniéndose un factor de correlación de aproximadamente de 0.999 (Figs. A2-A4), a partir de estos resultados se realizaron las determinaciones de las cantidades de fenol eliminadas.

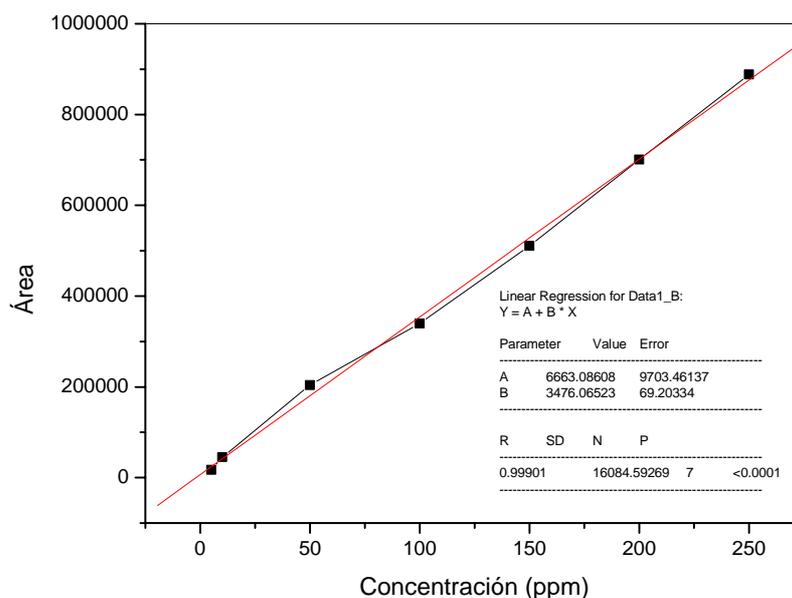


Figura A2. Curva 1 de calibración para el fenol por cromatografía de líquidos.

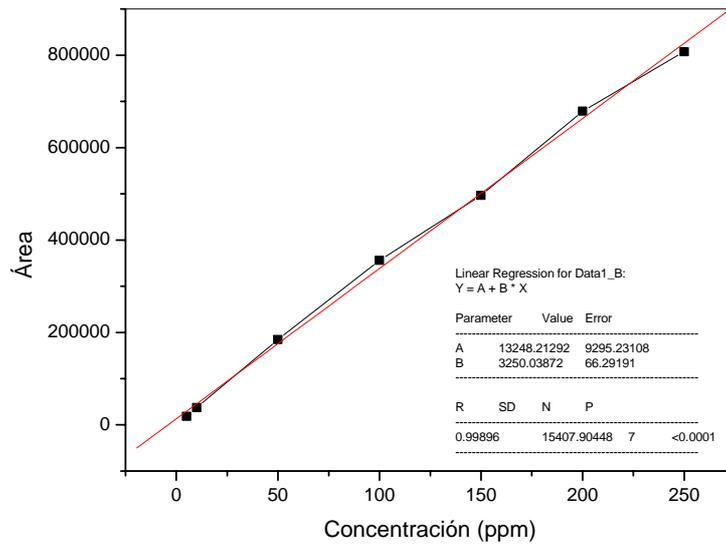


Figura A3. Curva 2 de calibración para el fenol por cromatografía de líquidos.

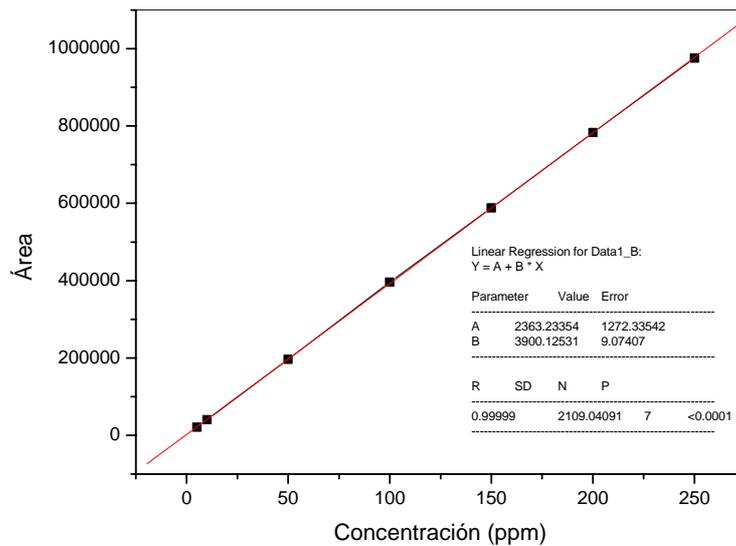


Figura A4. Curva 3 de calibración para el fenol por cromatografía de líquidos.

En la tabla 4 se presenta la reproducibilidad de las curvas de calibración se prepararon 10 muestras de las concentraciones de 5, 100 y 250 ppm para cada curva y se obtuvo el promedio de cada una de ellas.



Tabla A2. Resultados de reproducibilidad de las concentraciones de 5, 100 y 250 ppm de cada una de las curvas de fenol por cromatografía de líquidos

CONCENTRACIÓN (ppm)	ÁREA		
	CURVA 1	CURVA 2	CURVA 3
5	17124.6	16490.3	17757.6
100	350566.4	355840.3	345292.5
250	906668.6	899627.5	913709.6

A.2 Resultados de la validación de la curva de calibración de Fenol mediante Espectroscopia Ultravioleta Visible

Para dar seguimiento a la eliminación de los contaminantes se realizó, un estudio de la disminución de la concentración de los compuestos a través de los espectros que se obtuvieron a diferentes tiempos en cada experimento, utilizando un espectrofotómetro Ultravioleta-Visible Perkin-Elmer Lambda se prepararon tres curvas de concentraciones de 5, 10, 50, 100, 150, 200 y 250 ppm, en la Figuras A5-A7 se presentan las curvas y los espectros de una de las curvas de calibración.

De acuerdo con estos resultados se observa que la banda de absorción característica del fenol está situada a $\lambda=271\text{nm}$, a partir del cual se realizaron las curvas de calibración obteniéndose un factor de correlación de aproximadamente 0.997. Considerando que la absorbancia es directamente proporcional a la concentración según la Ley de Beer,ⁱ la cual se cumple solo a 200 ppm, ésta se determinará a partir de las curvas de calibración obtenidas con las soluciones de los contaminantes.

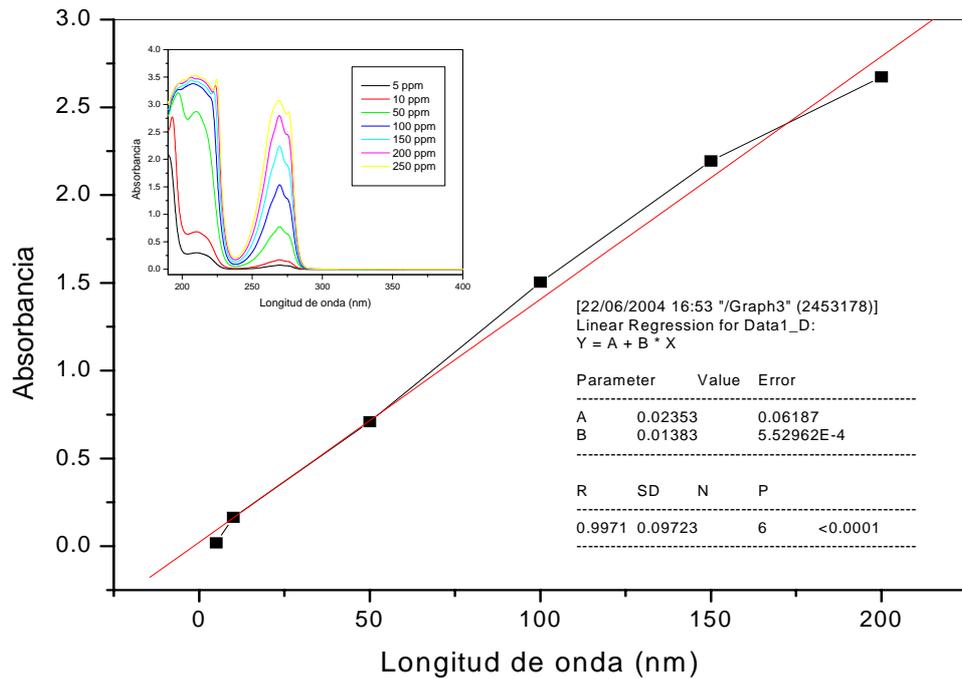


Figura A5. Curva de calibración No 1 de fenol a una longitud de onda de 271 nm, concentraciones de 5, 10, 50, 100, 150, y 200 ppm.

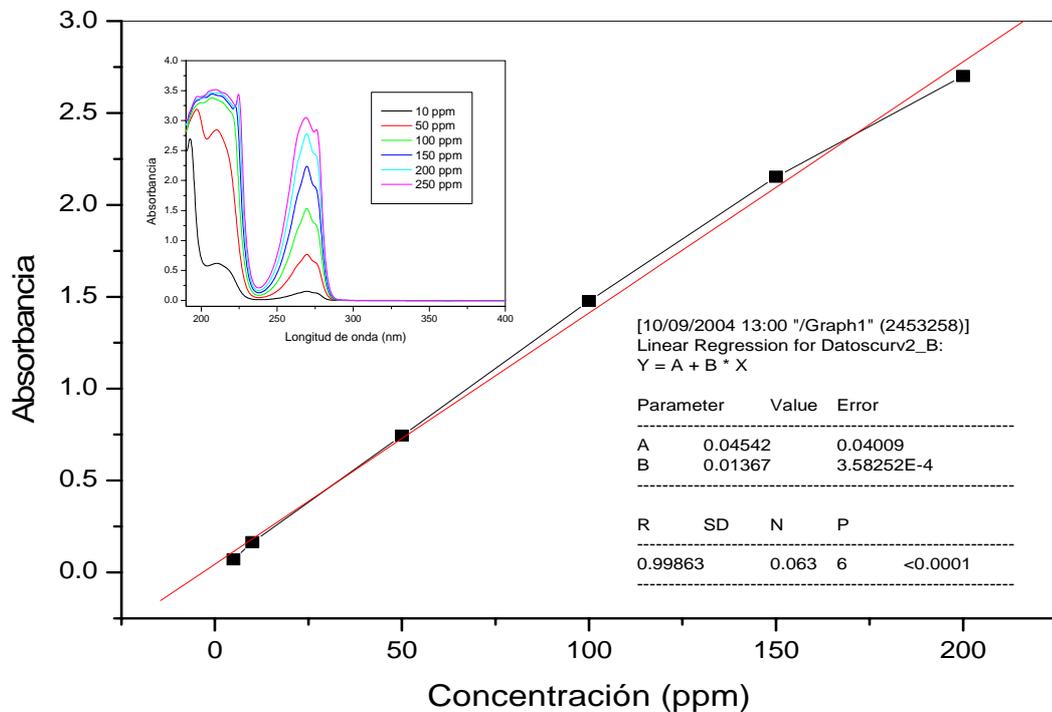


Figura A6. Curva de calibración No 2 de fenol a una longitud de onda de 271 nm, concentraciones de 5, 10, 50, 100, 150, y 200 ppm

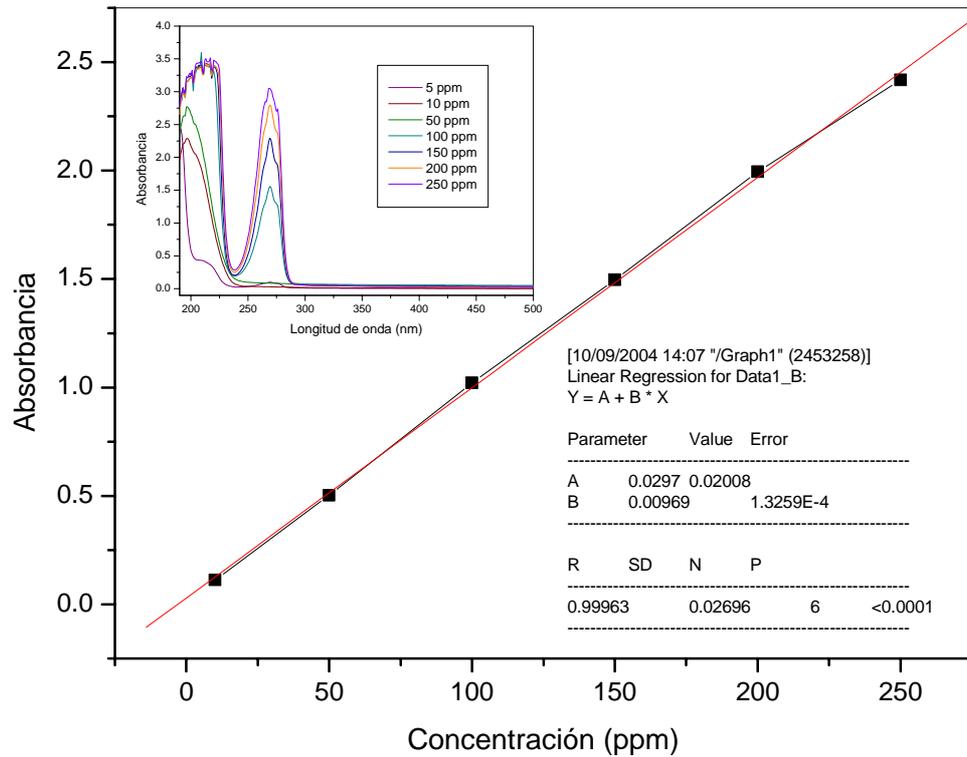


Figura A7. Curva de calibración No 3 de fenol a una longitud de onda de 271 nm, concentraciones de 5, 10, 50, 100, 150, y 200 ppm

A.3 Validación de la curva de calibración de fenol para la obtención de carbono orgánico total (TOC).

Para realizar la validación de la curva de calibración para el fenol, al igual que por espectroscopia UV-Vis y HPLC se realizaron tres curvas de calibración de 5 a 250 ppm de fenol, los resultados de las áreas obtenidas se presentan en la Tabla A3.

Tabla A3. Resultados del área obtenida por el analizador de Carbono Total Orgánico de concentraciones de 5 a 250 ppm para cada una de las curvas de fenol.

CONCENTRACIÓN (ppm)	ÁREA		
	CURVA 1	CURVA 2	CURVA 3
5	9358	9277	9318
10	12648	10955	11802
50	29241	28508	28875
100	52540	51583	52062
150	75920	76513	76217
200	99062	99295	99179
250	128233	123473	125853

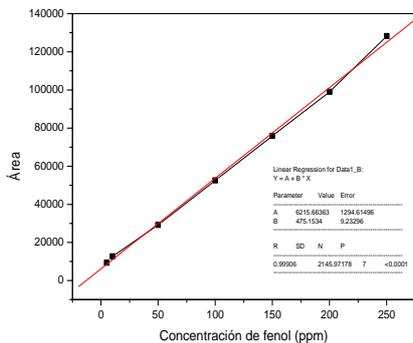


En la tabla A3 se presenta la reproducibilidad de las concentraciones de 5, 100 y 250 ppm de las muestras con lo cual se puede corroborar el que las áreas están dentro de un mismo intervalo, cabe mencionar que en este tipo de análisis es importante un factor denominado STD, el cual debe ser menor al 3 %, del cual se obtuvieron de las muestras de 0.5 a 2 % aproximadamente.

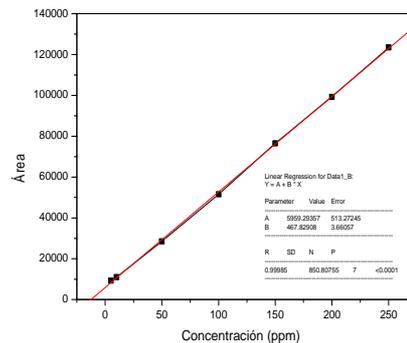
Tabla A3. Reproducibilidad de las concentraciones de 5, 100 y 250 ppm de cada una de las curvas de fenol

CONCENTRACIÓN (ppm)	ÁREA		
	CURVA 1	CURVA 2	CURVA 3
5	9525.458	9277.33333	12408.2
100	52125.36	50769.6667	52356.1
250	124524.2	123808.8	123354

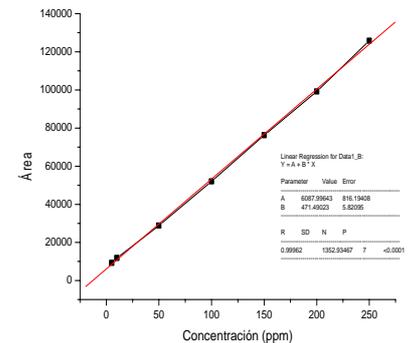
En la Figura A8 se presentan las curvas de calibración obteniéndose un factor de correlación de 0.999, a partir de estos resultados se estudiara la mineralización de las muestras obtenidas en los diferentes experimentos.



a)



b)



c)

Figura A8. Curva de calibración No1 de fenol utilizada en la determinación del carbono total en las muestras obtenidas.

ⁱ Douglas A. Skoog y F. James Holler: “Principios de Análisis Instrumental”; 5ª edición; Edit. Mc Graw-Hill; (1992).



**ANEXO A: RESULTADOS DE LAS CURVAS DE CALIBRACIÓN DETERMINADAS
MÉTODOS DE ANÁLISIS: HPLC, UV-Vis Y TOC**





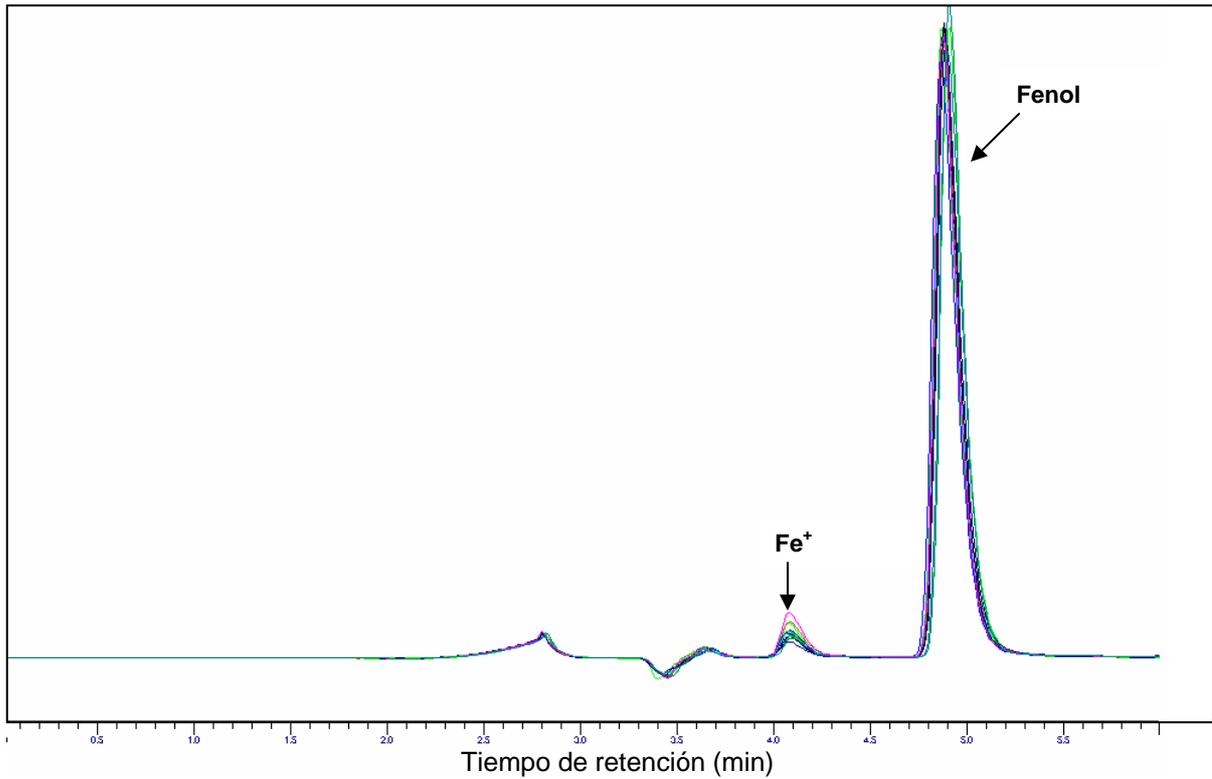
**ANEXO A: RESULTADOS DE LAS CURVAS DE CALIBRACIÓN DETERMINADAS
MÉTODOS DE ANÁLISIS: HPLC, UV-Vis Y TOC**



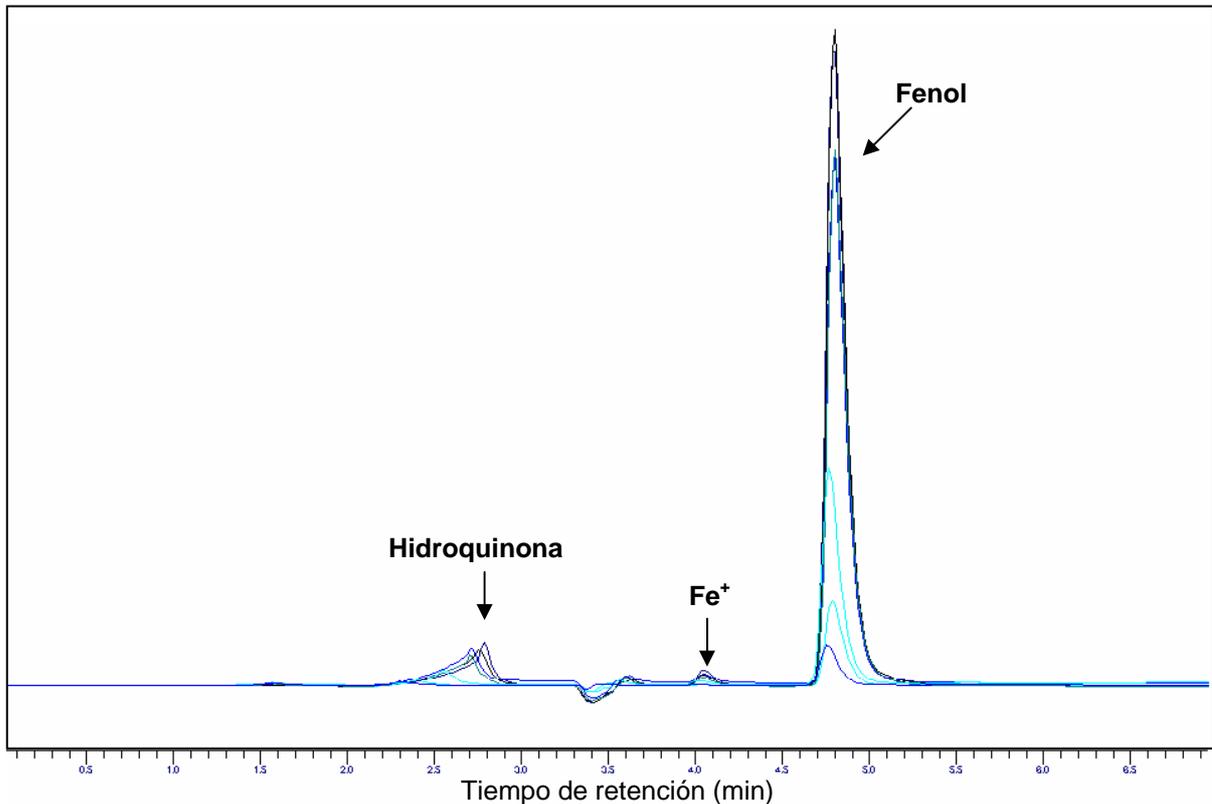


ANEXO B

A) PROCESO DE FOTÓLISIS - AIREACIÓN

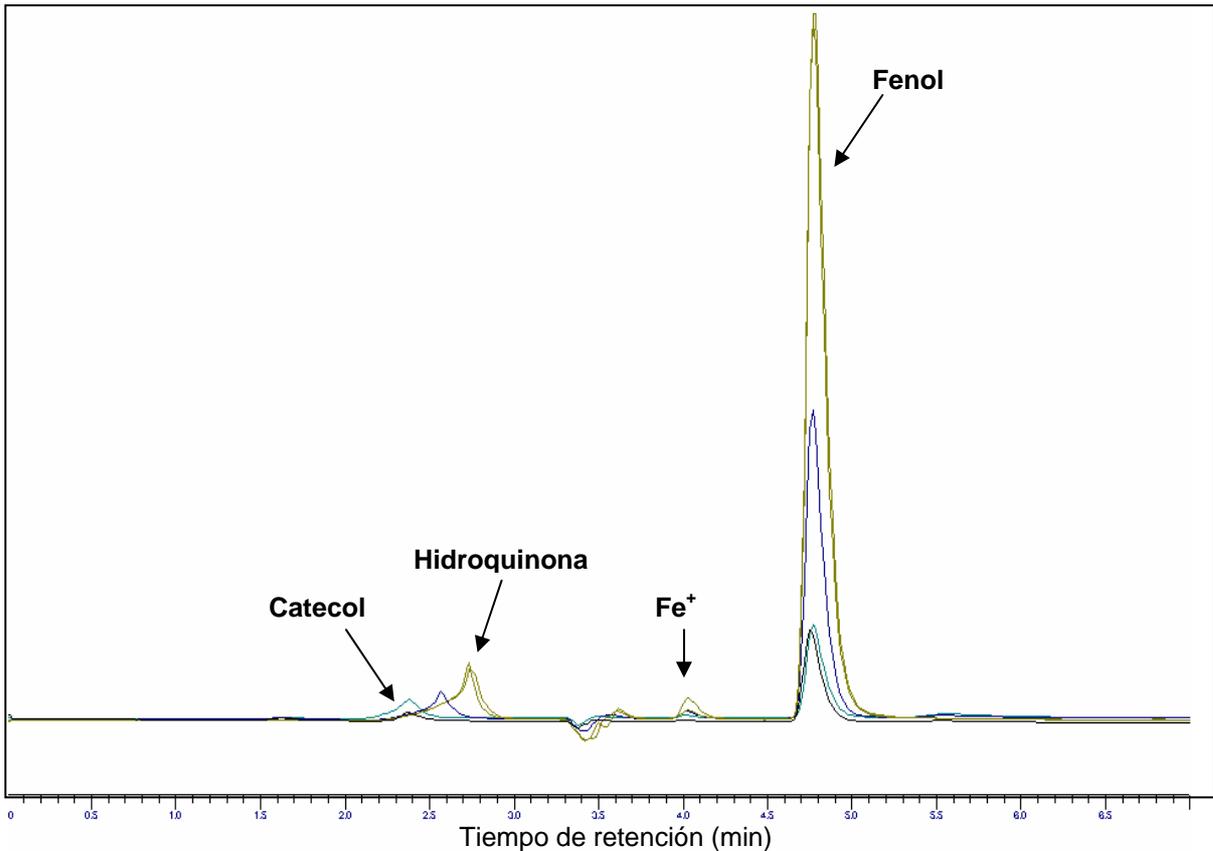


B) PROCESO DE FOTOCATÁLISIS - AIREACIÓN





C) PROCESO DE FENTON - AIREACIÓN

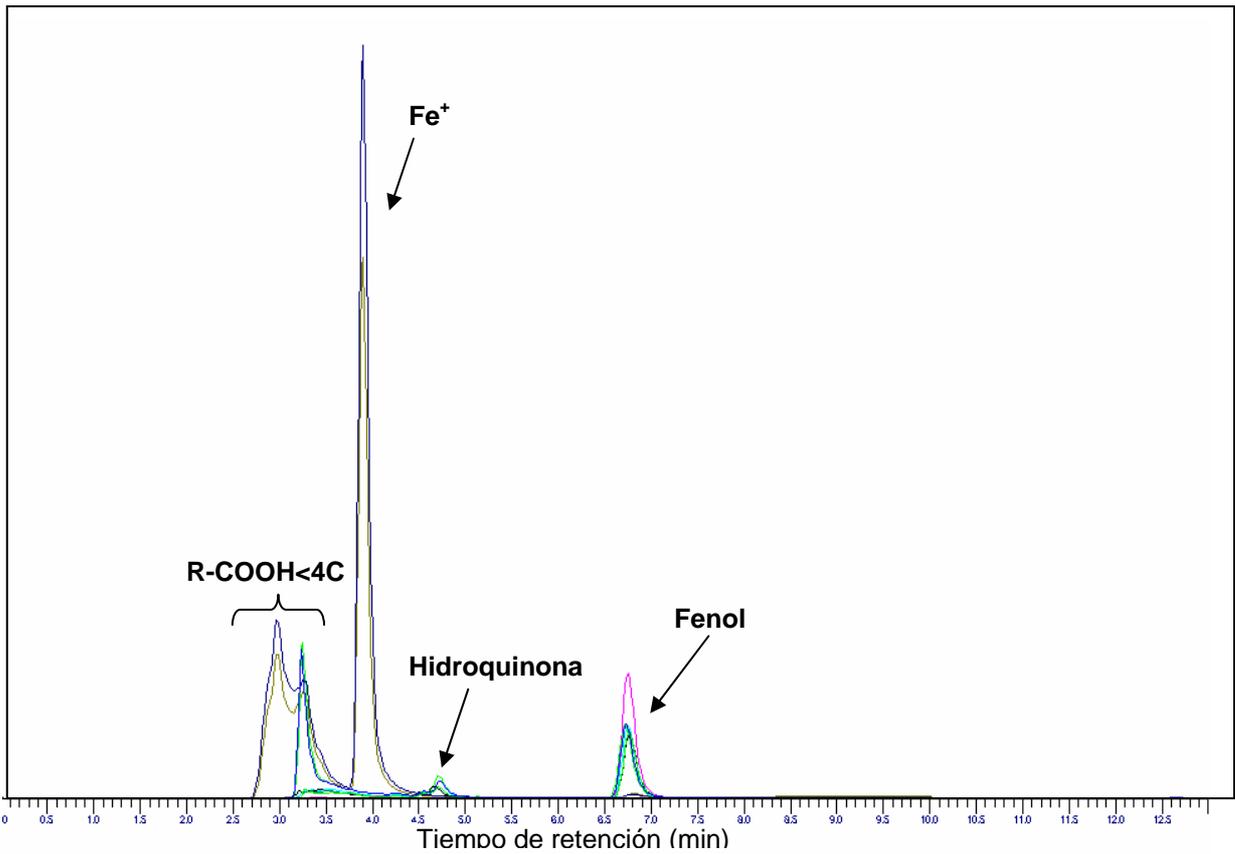


D) PROCESO DE FOTO-FENTON – AIREACIÓN (Flujo de H₂O₂ = 0.5 mL/min)

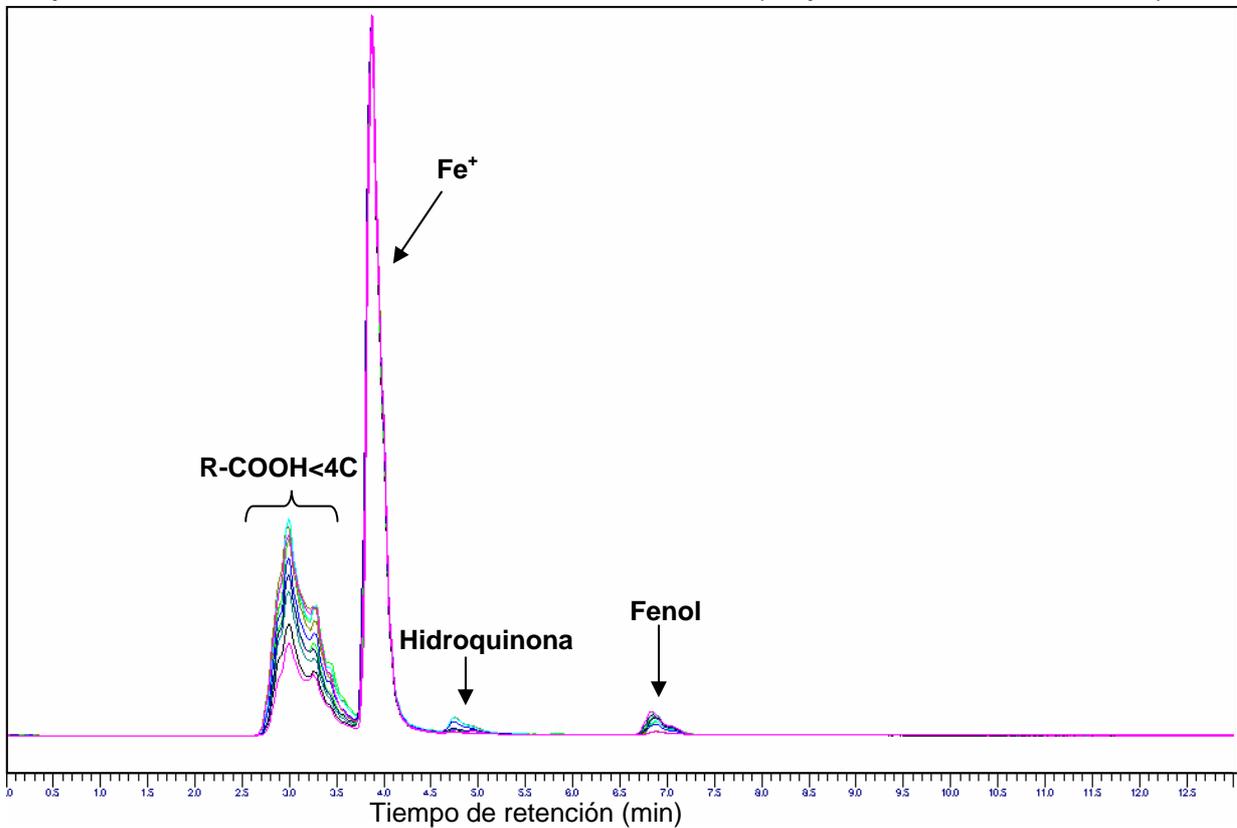
A partir de los estudios empleando el método foto-Fenton, se realizó el cambio de fase móvil, para obtener una mejor separación de los picos de los productos intermedarios de la reacción. En la Tabla B.1 se presenta la variación de la fase móvil y del resto de las condiciones de operación para llevar acabo los análisis llevados acabo por HPLC.

Tabla B.1 Condiciones de operación modificadas utilizadas en los análisis por cromatografía de líquidos.

Fase Móvil	Metanol/agua/ACN/H ₂ SO ₄ (40/49.9/10/0.1)
Columna	HYPERSIL ODS de 5μ de 250 X 4.6 mm fase reversa
Flujo de fase móvil	0.8 ml/min
Volumen de Inyección	10 μ
Longitud de onda	254 nm
Presión	1600-2000 Psi
Detector	UV

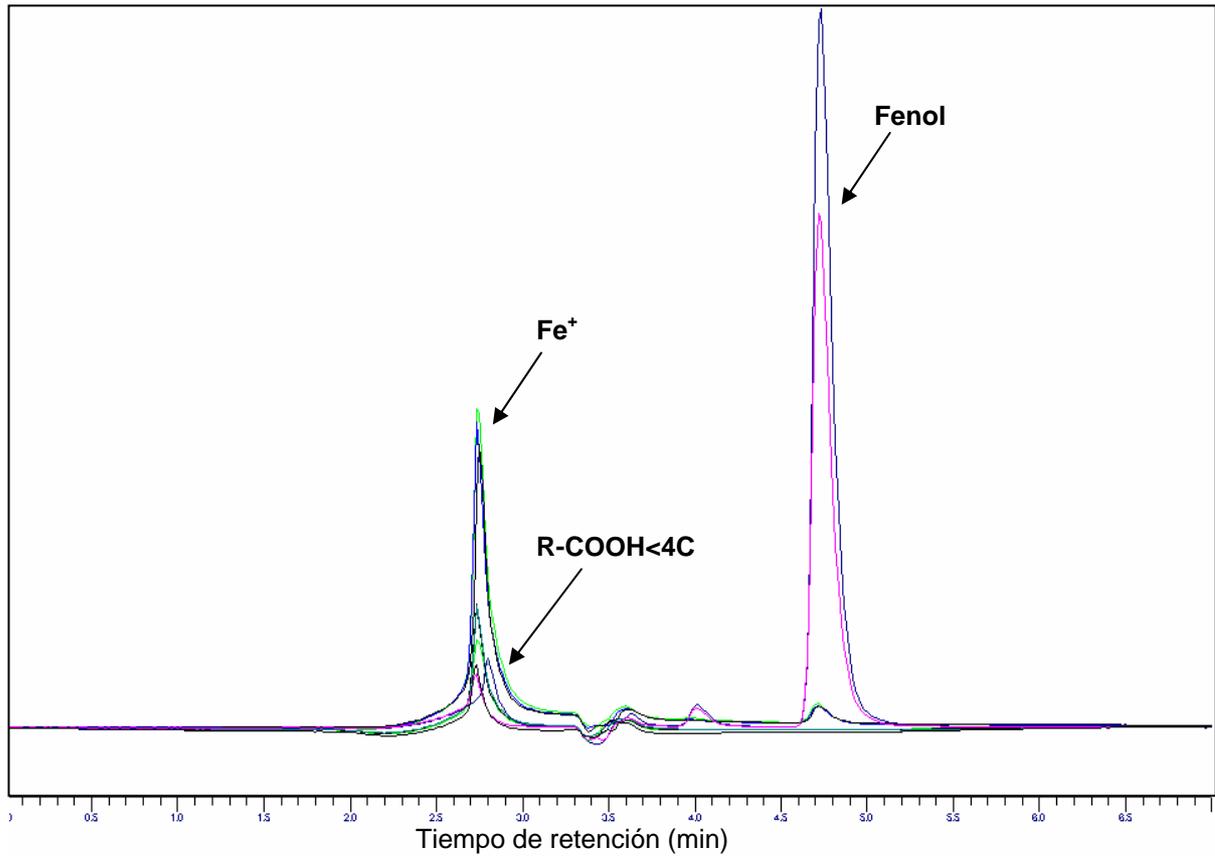


E) PROCESO DE FOTO-FENTON – AIREACIÓN (Flujo de H₂O₂ = 1.0 mL/min)





E) PROCESO DE FOTO-FENTON – AIREACIÓN (Flujo de $H_2O_2 = 2.0 \text{ mL/min}$)





ANEXO C

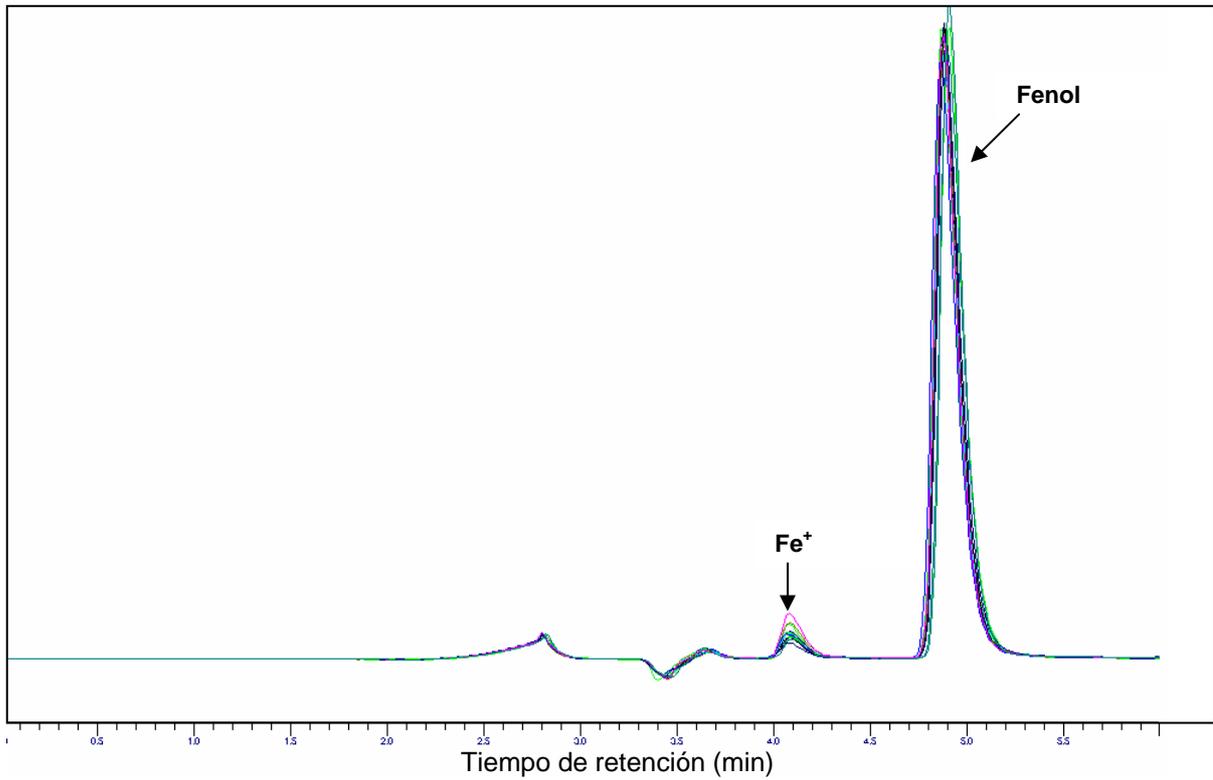


Figura C.1 Cromatogramas obtenidos en función del tiempo mediante el proceso fotólisis-Aireación.

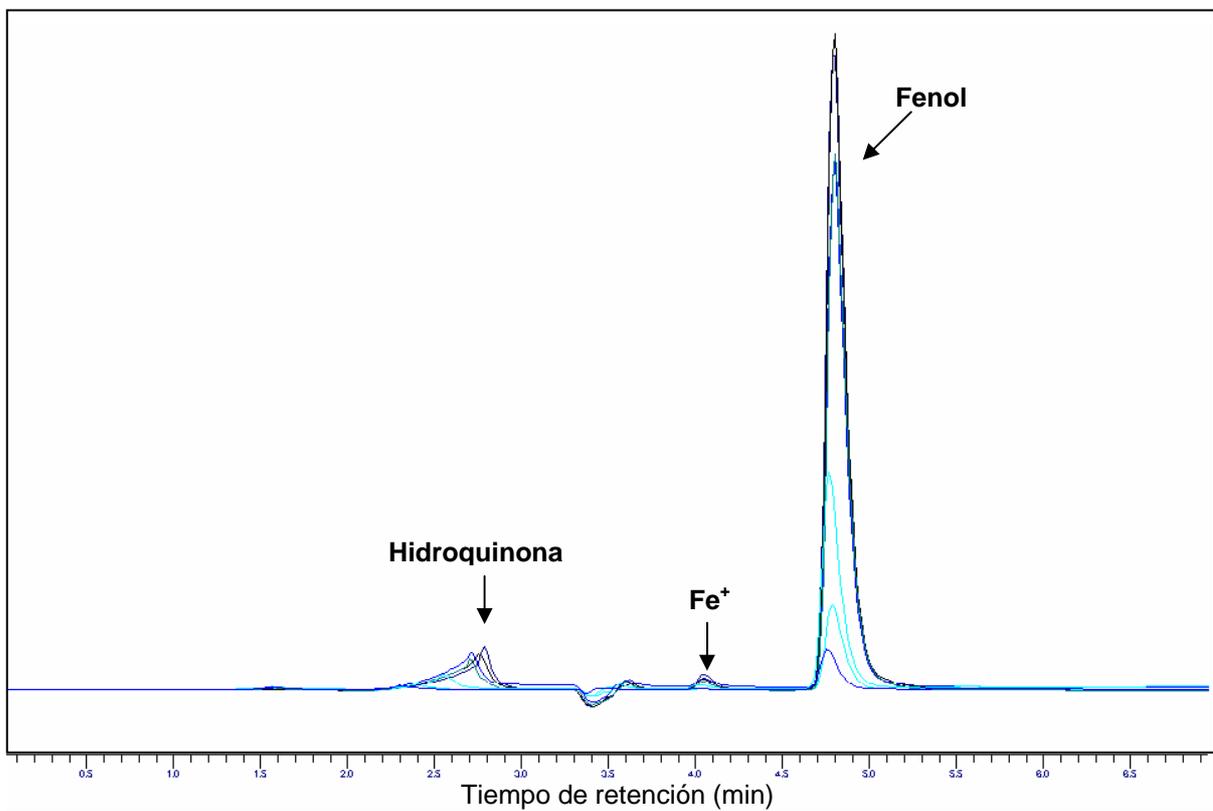




Figura C.2 Cromatogramas obtenidos en función del tiempo mediante el proceso Catálisis homogénea-Aireación.

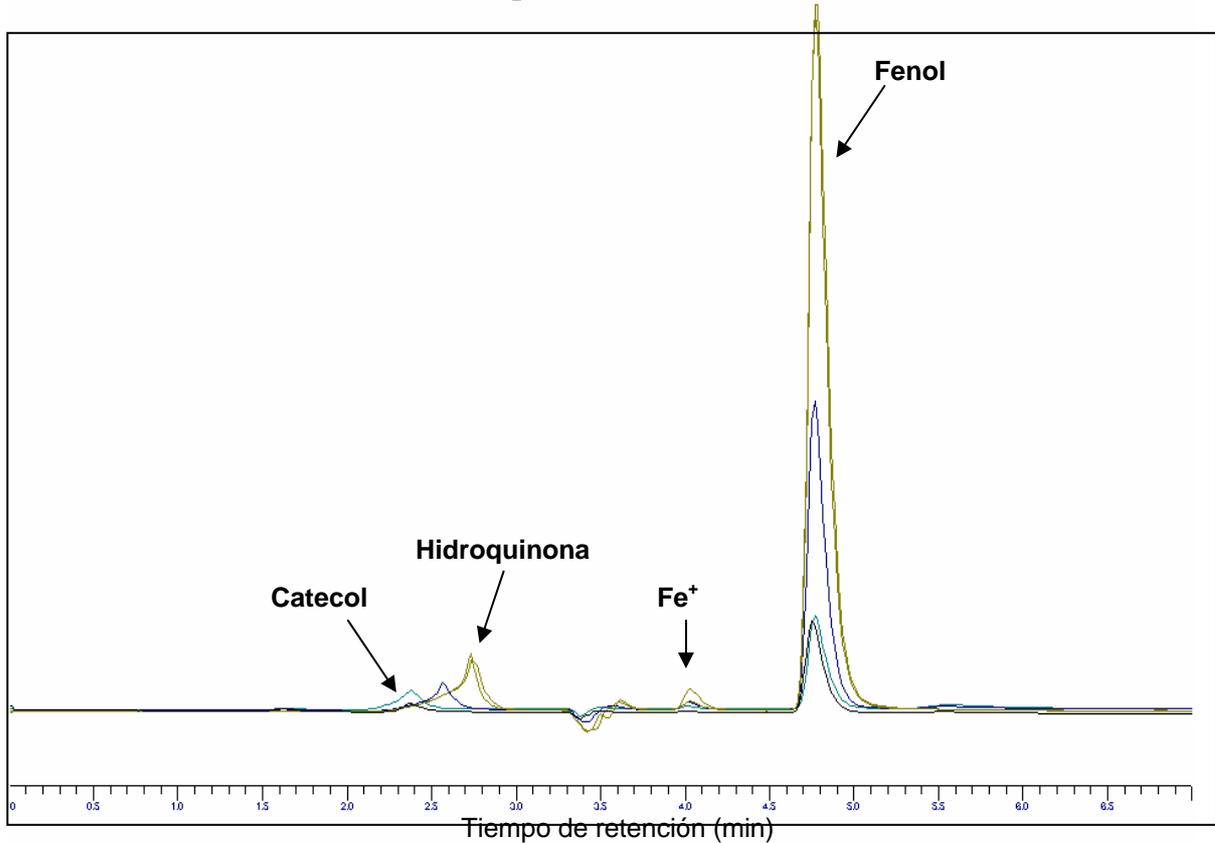


Figura C.3 Cromatogramas obtenidos en función del tiempo mediante el proceso Fenton-Aireación.

D) PROCESO DE FOTO-FENTON – AIREACIÓN (Flujo de H₂O₂ = 0.5 mL/min)

A partir de los estudios empleando el método foto-Fenton, se realizó el cambio de fase móvil, para obtener una mejor separación de los picos de los productos intermedios de la reacción. En la Tabla C.1 se presenta la variación de la fase móvil y del resto de las condiciones de operación para llevar a cabo los análisis llevados a cabo por HPLC.

Tabla C.1 Condiciones de operación modificadas utilizadas en los análisis por cromatografía de líquidos.

Fase Móvil	Metanol/agua/ACN/H ₂ SO ₄ (40/49.9/10/0.1)
Columna	HYPERSIL ODS de 5 μ de 250 X 4.6 mm fase reversa
Flujo de fase móvil	0.8 ml/min
Volumen de Inyección	10 μ
Longitud de onda	254 nm
Presión	1600-2000 Psi



Detector	UV
----------	----

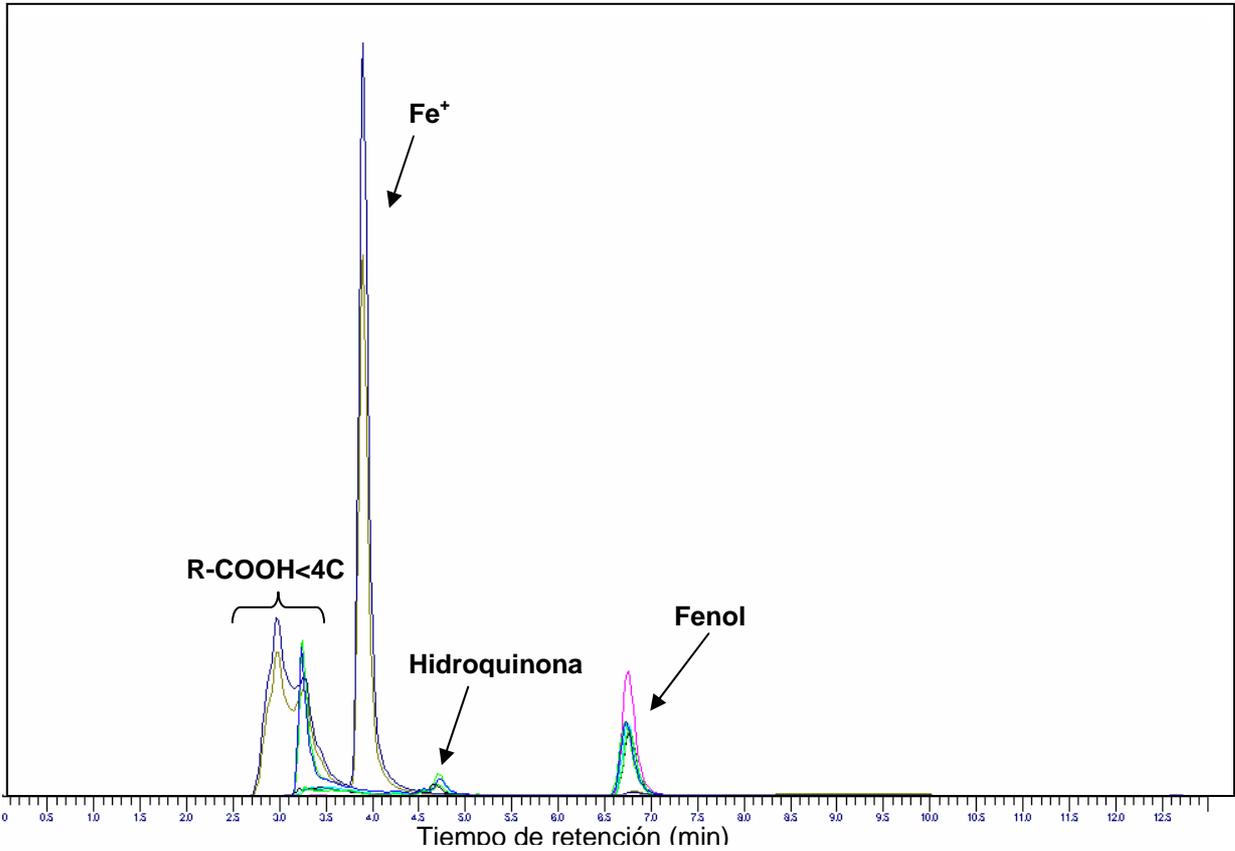


Figura C.4
E) PROCESO DE FOTO-FENTON – AIREACIÓN (Flujo de $H_2O_2 = 1.0$ mL/min)

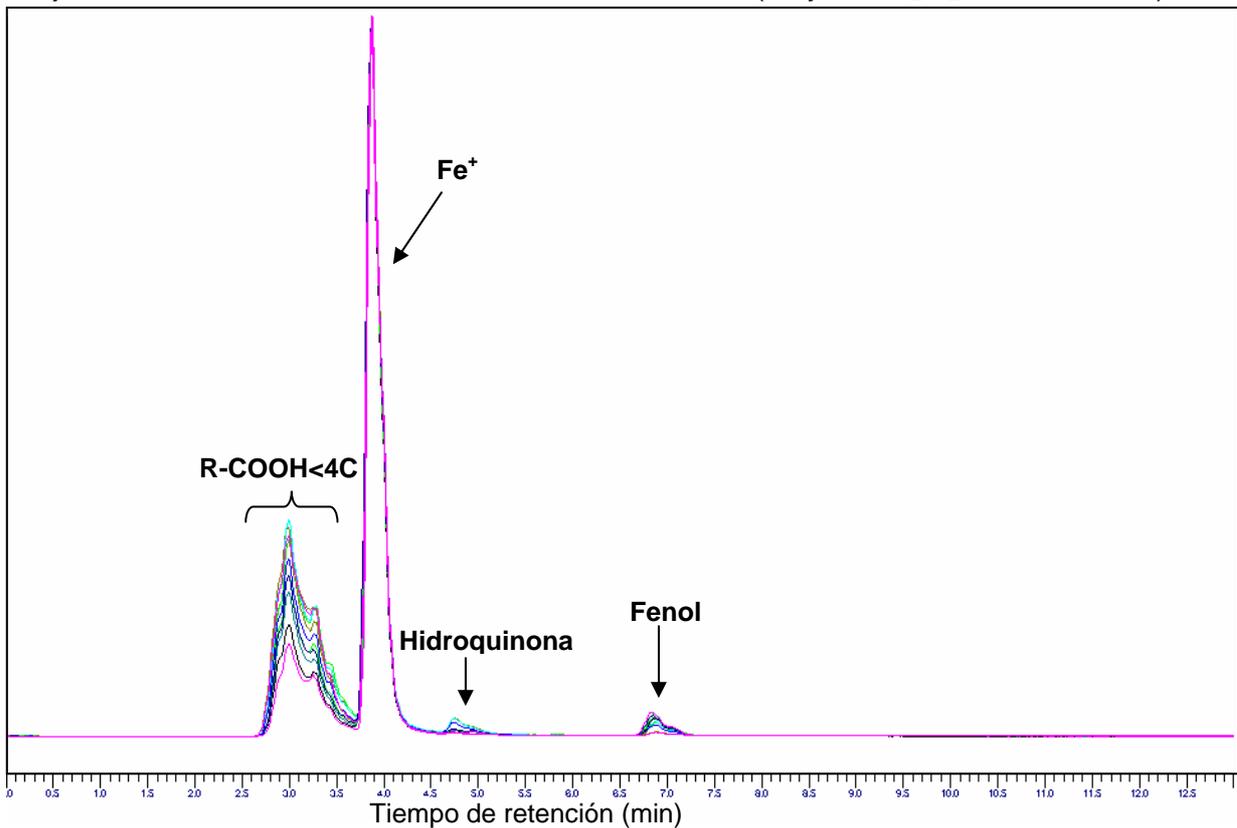
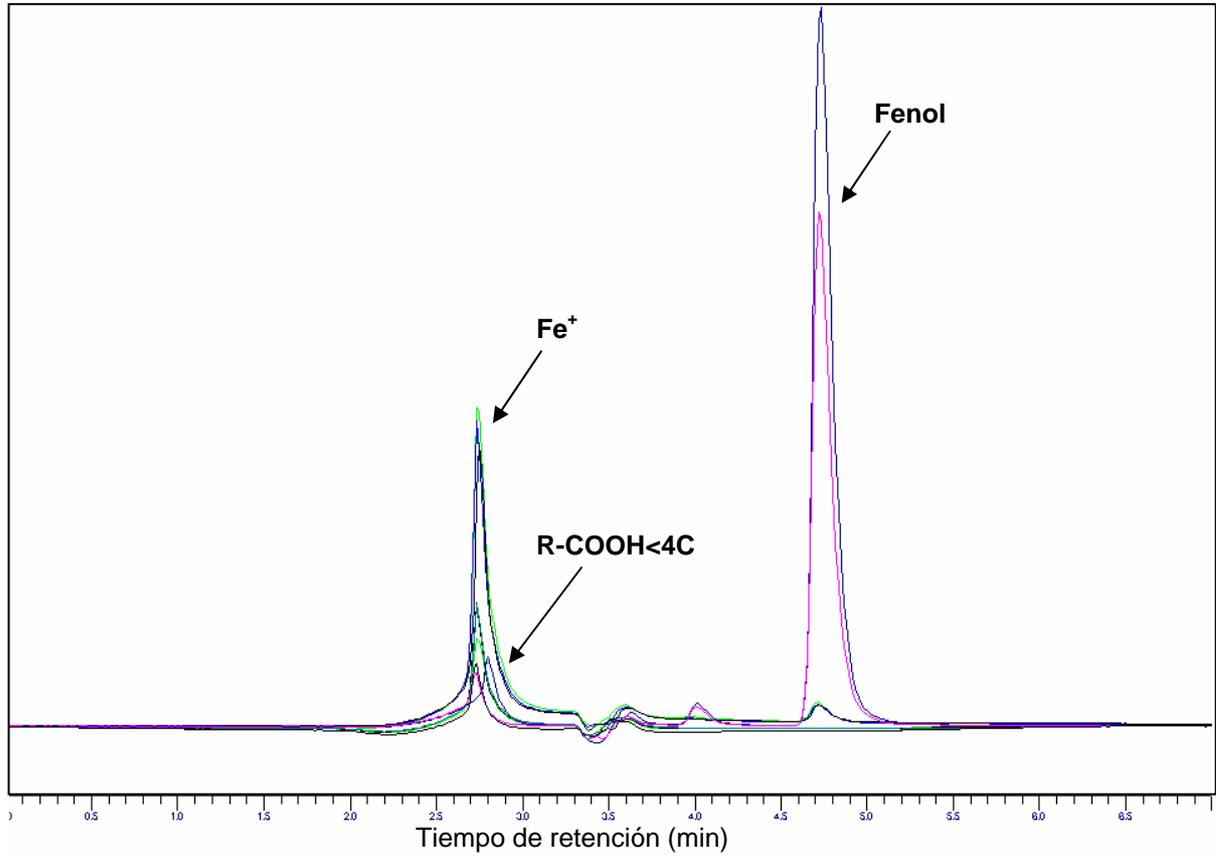




Figura C.5

E) PROCESO DE FOTO-FENTON – AIREACIÓN (Flujo de $H_2O_2 = 2.0 \text{ mL/min}$)





ANEXO D

En la Figura D.1 se muestran los espectros correspondientes a las soluciones de FeCl_2 , FeO (obtenido al mezclar FeCl_2 con H_2O_2) y a soluciones de FeCl y Fe_2O_3 obtenidos con soluciones frescas, de los cuales se observa independientemente del tipo de precursor, al reaccionar con el H_2O_2 se forman los mismos compuestos, ya que los espectros de absorción son muy parecidos, por lo que se concluye que contienen las mismas especies.

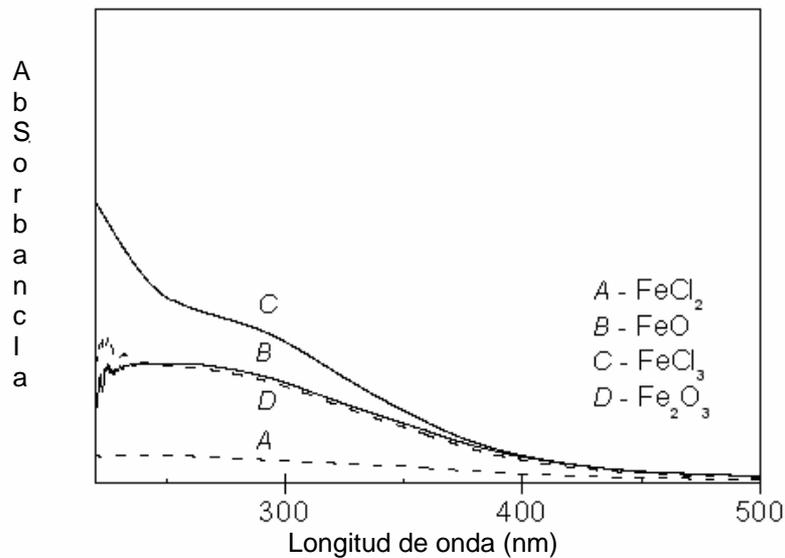


Figura D.1 Espectros obtenidos con diferentes precursores de sales de Fe.

En la Figura D.2 se presenta el espectro obtenido para el catalizador de $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$

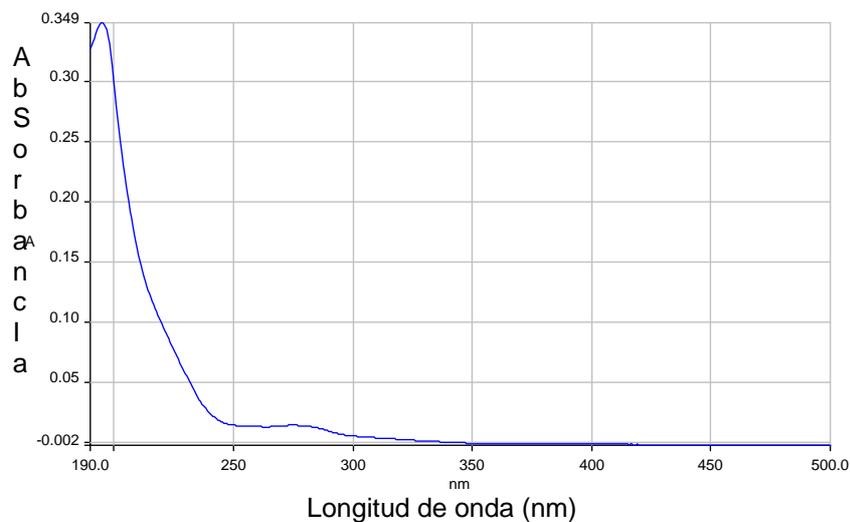


Figura D.2 Espectros obtenidos con diferentes precursores de sales de Fe.



**ANEXO D: ESPECTROS DE ABSORCIÓN DEL CATALIZADOR DE HIERRO
EMPELANDO DIFERENTES PRECURSORES**



archivo: espectros 2.3,4 Etapa 1



ANEXO E

El cálculo de las relaciones C/C₀ se realizó a través de HPLC

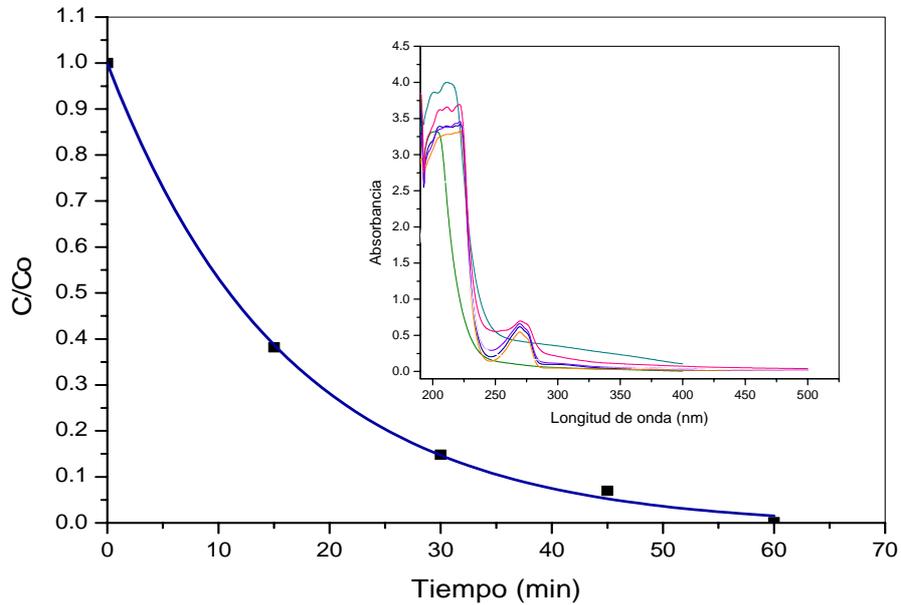


Figura E.1 Flujo de peróxido de hidrógeno = 0.5 mL/min; volumen total a 300 minutos de reacción: 134 mL

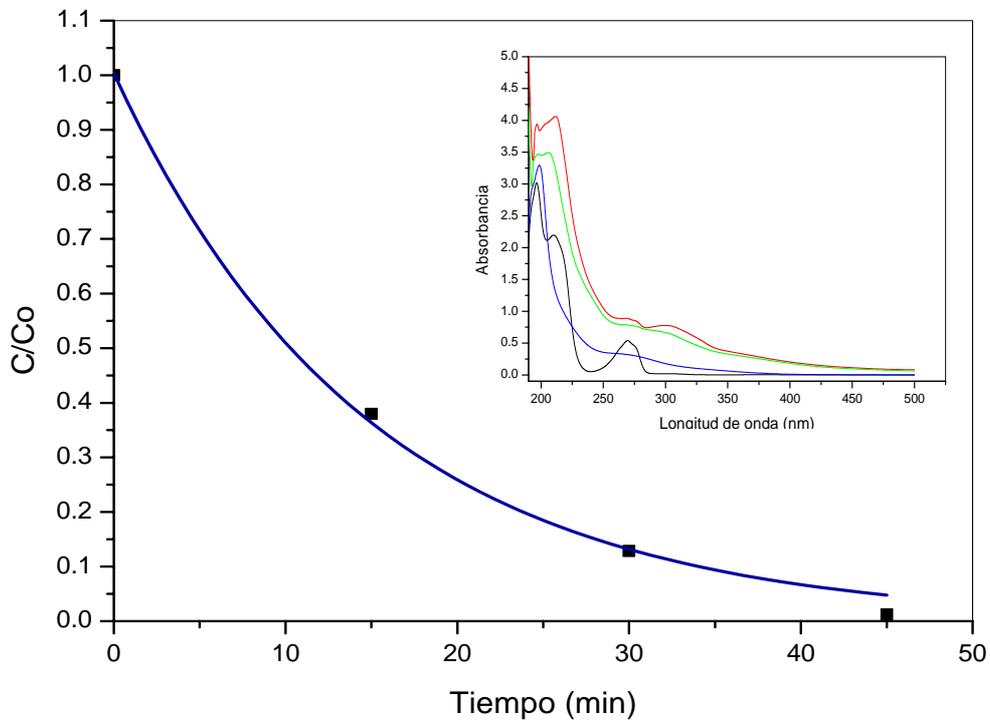


Figura E.2 Flujo de peróxido de hidrógeno = 0.65 mL/min; volumen total a 300 minutos de reacción: 193 mL

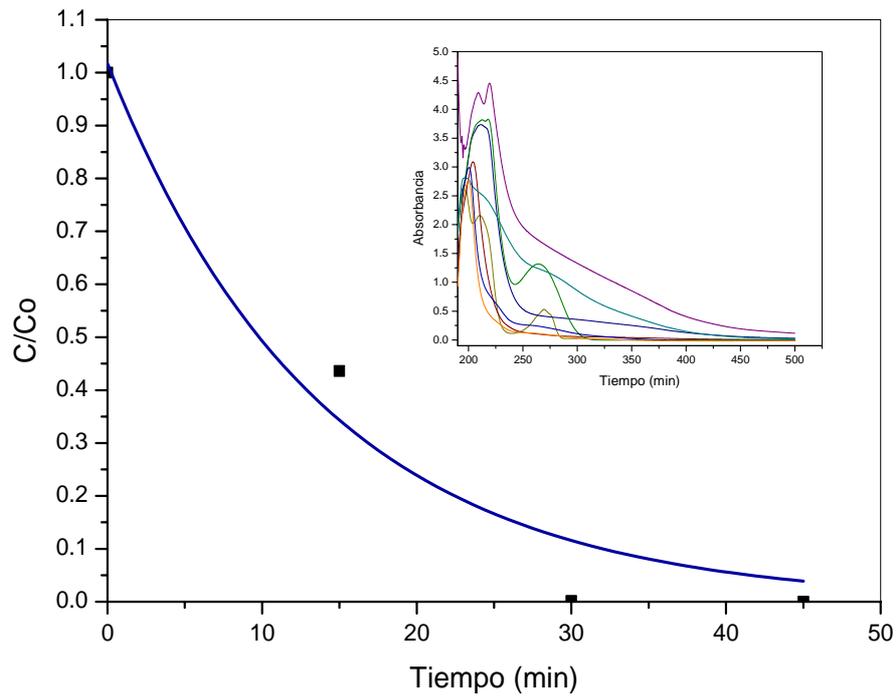


Figura E.3 Flujo de peróxido de hidrógeno = 1.05 mL/min; volumen total a 300 minutos de reacción: 345 mL

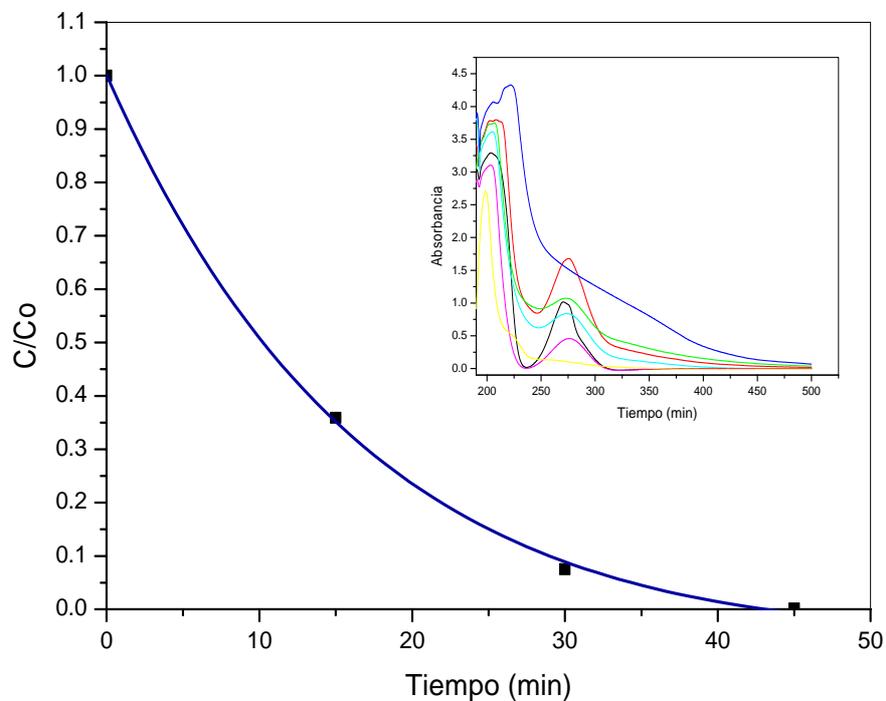


Figura E.4 Flujo de peróxido de hidrógeno = 1.22 mL/min; volumen total a 300 minutos de reacción: 368 mL

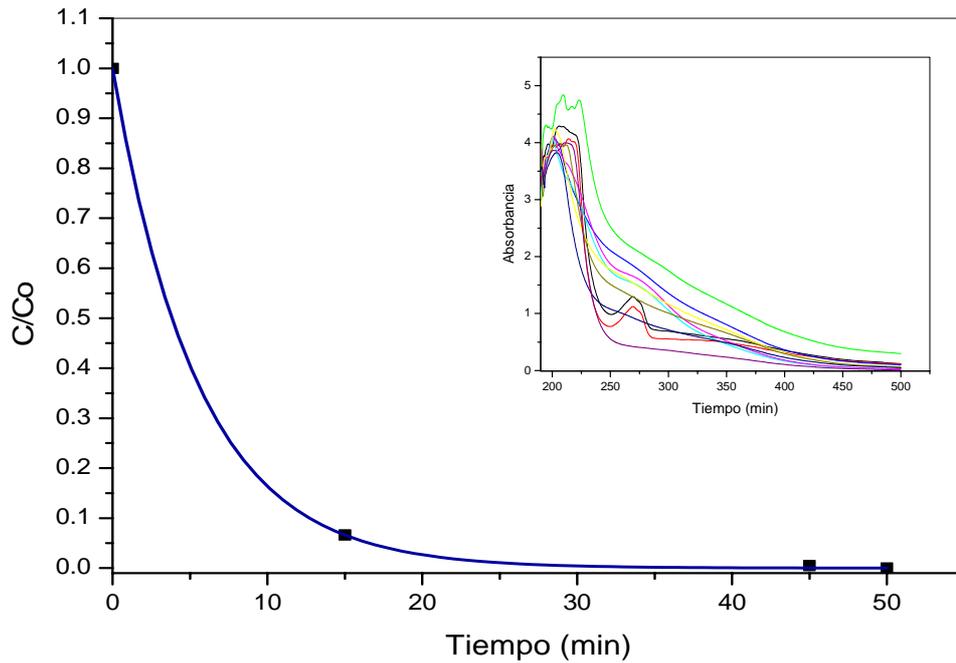


Figura E.5 Flujo de peróxido de hidrógeno = 1.4 mL/min; volumen total a 300 minutos de reacción: 414 ML.

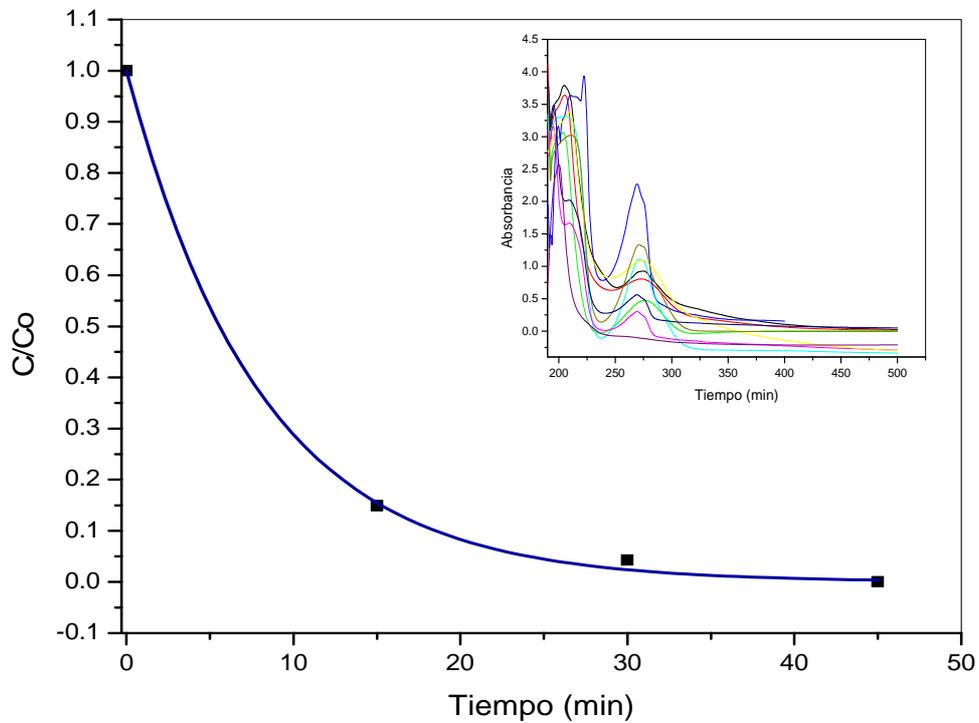


Figura E.6 Flujo de peróxido de hidrógeno = 1.9 mL/min; volumen total a 300 minutos de reacción: 591 mL



**ANEXO E: OPTIMIZACIÓN DE LA CANTIDAD DE H₂O₂ A EMPLEAR
ESTUDIO DE LA DEGRADACIÓN DE FENOL CON RESPECTO AL TIEMPO**

