

**INSTITUTO POLITÉCNICO NACIONAL**

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

**SECCION DE ESTUDIOS DE POSGRADO E INVESTIGACION**

**Efecto del carbón activado en la descomposición de  
clorobenceno con ozono/UV y regeneración  
simultánea del carbón en un reactor de lecho  
fluidizado**

**T E S I S  
QUE PARA OBTENER EL GRADO DE  
MAESTRÍA EN CIENCIAS  
EN INGENIERÍA QUÍMICA**

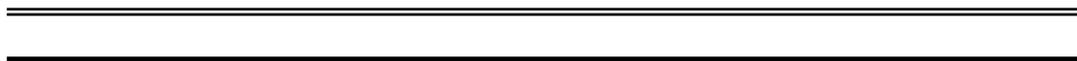
**P R E S E N T A**

**LUIS ALBERTO CAMPA MACIAS**

**DIRECTOR DE TESIS: DR. ROBERTO LIMAS BALLESTEROS**

**MEXICO, D.F.**

**JULIO 2007**





# INSTITUTO POLITECNICO NACIONAL

## SECRETARIA DE INVESTIGACION Y POSGRADO

### ACTA DE REVISION DE TESIS

En la Ciudad de México, D.F., siendo las 18:00 horas del día 03 del mes de Julio del 2007 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:

"EFECTO DEL CARBON ACTIVADO EN LA DESCOMPOSICION DE CLOROBENCENO CON OZONO/UV Y REGENERACION SIMULTANEA DEL CARBON EN UN REACTOR DE LECHO FLUIDIZADO"

Presentada por el alumno:

CAMPA  
Apellido paterno

MACIAS  
materno

LUIS ALBERTO  
nombre(s)

Con registro: B 

0	4	1	1	8	1
---	---	---	---	---	---

Aspirante al grado de:

### MAESTRIA EN CIENCIAS EN INGENIERIA QUIMICA

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. ROBERTO LIMAS BALLESTEROS

DRA. REFUGIO RODRIGUEZ VAZQUEZ

DR. RICARDO MACIAS SALINAS

DR. JUAN RAMON AVENDAÑO GOMEZ

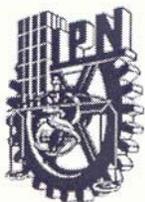
DRA. TATIANA TIMOSHINA LUKIANOVA

DR. MARIO GONZALO VIZCARRA MENDOZA

EL PRESIDENTE DEL COLEGIO

DR. JOSÉ JAVIER CASTRO ARELLANO





INSTITUTO POLITÉCNICO NACIONAL

SECRETARÍA DE INVESTIGACIÓN Y POSGRADO

### CARTA DE CESIÓN DE DERECHOS

En la Ciudad de México, D.F., el día 5 del mes de Julio del 2007 el (la) que suscribe ING. LUIS ABERTO CAMPA MACÍAS alumno (a) del Programa de **MAESTRÍA EN CIENCIAS EN INGENIERÍA QUÍMICA** con número de registro B041181, adscrito a la Escuela Superior de Ingeniería Química e Industrias Extractivas, manifiesta que es autor (a) intelectual del presente trabajo de tesis bajo la dirección del DR. ROBERTO LIMAS BALLESTEROS y ceden los derechos del trabajo intitulado “EFECTO DEL CARBÓN ACTIVADO EN LA DESCOMPOSICIÓN DE CLOROBENCENO CON OZONO/UV Y REGENERACIÓN SIMULTÁNEA DEL CARBÓN EN UN REACTOR DE LECHO FLUIDIZADO”, al Instituto Politécnico Nacional para su difusión, con fines académicos 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 [rballesteros@yahoo.com.mx](mailto:rballesteros@yahoo.com.mx). Si el permiso se otorga, el usuario deberá dar el agradecimiento correspondiente y citar la fuente del mismo.

  
Luis Alberto Campa Macías  
Nombre y firma

---

# Agradecimientos

“Abandonar mi misión, sería temer a la muerte, y esto es para el soldado frente al enemigo, lo peor y lo más insensato. Antes morir que ser cobarde”

“Ser cobarde es un mal y lo malo hay que evitarlo, o con la vida termina todo y entonces la paz del sueño se trunca en paz eterna”

“La vida prosigue en otro lugar, y entonces allí continuaré mis preguntas y mis averiguaciones”

Sócrates

**HELEN SÉLLER:** Cuando la puerta de la felicidad se cierra, otra se abre, pero a menudo estamos tan obsesionados con la que se cerró que no podemos ver la que se ha abierto para nosotros

**PAULO COELHO:** La búsqueda de la felicidad es personal y no un modelo que podamos dar a los demás.

**ALLAN CHALMERS:** Las tres cosas más importantes: algo que hacer, alguien a quien amar y algo para esperar.

**BUDA:** El secreto para la salud del cuerpo y de la mente es no lamentarse por el pasado, no preocuparse por el futuro y no anticipar los problemas, es vivir el momento presente con sabiduría y pasión.

**HUGO BLACK:** La primera condición para estar siempre felices es tener un propósito, un objetivo en la vida fuera de nosotros mismos.

---

Al **INSTITUTO POLITÉCNICO NACIONAL** por darme la oportunidad de crecer como profesional para colaborar con el desarrollo del país.

A la **Escuela Superior de Ingeniería Química e Industrias Extractivas** por permitirme dar un paso más adelante en mi formación profesional y llevarlo a cabo en la misma institución la cual me vio crecer como profesional y como persona seis años de mi vida.

A mi profesor consejero y director de tesis: **Dr. Roberto Limas Ballesteros**, por aceptar que participara en sus proyectos y compartir conmigo sus conocimientos sin reserva alguna, por ayudarme a finalizar con éxito la tesis, y apoyarme siempre como director de tesis, consejero, maestro y amigo.

A la **Dra. Refugio Rodríguez Vázquez**, por brindarme su tiempo y contar siempre con su fina atención compartiendo conmigo sus conocimientos y permitirme adquirir conocimientos adicionales en el Departamento de Biotecnología del CINVESTAV.

A todos mis **Maestros de la Maestría**, por colaborar en la enseñanza y apoyar mi proyecto de tesis, mostrándome que los conocimientos no se encuentran aislados, y por dejarme en claro que los valores también son importantes para triunfar en la vida.

Ing. Luis Alberto Campa Macias

---

A mis **Padres**, por haberme dado la vida y la oportunidad de crecer como persona y profesionalista, por ser mis amigos, por ayudarme y por apoyarme en todas las decisiones que tomo en la vida.

A **Dios**, por darme la fuerza de seguir adelante, por no desfallecer en ningún momento para poder lograr siempre mis objetivos y por dejarme creer en mi y en mi capacidad para llegar muy alto.

A la **Vida**, por darme momentos tan maravillosos los cuales me llenan de satisfacciones y me ayudaron a llegar a obtener éxito, por motivarme para nunca darme por vencida logrando con esto alcanzar mis metas.

A una persona especial, por estar cerca de mí tantos años y ser un motivo más para seguir, apoyarme y por darme ánimos para que siga superándome, dándome una lección de vida y enseñarme que el que quiere puede seguir adelante lo hace con o sin apoyo de sus seres queridos

Ing. Luis Alberto Campa Macias

---

## AGRADECIMIENTOS ESPECIALES

- Por permitirme hacer la Maestría y darme el apoyo económico, agradezco a:

Escuela Superior de Ingeniería Química e Industrias Extractivas (ESIQIE-IPN)

Laboratorio de Investigación en Ingeniería Química Ambiental

Programa de Becas CONACYT

Programa Institucional de Formación de Investigadores (PIFI)

Instituto Politécnico Nacional por la Beca Tesis Recibida

- Por su colaboración en el recubrimiento sintético de la primera parte experimental de la tesis:

Departamento de Farmacia de la Escuela Nacional de Ciencias Biológicas (IPN)

Ing. Marcela Ramírez Campos

Ing. Hugo Alfonso Ceballos Romero

- Por su colaboración en la parte microbiológica de la tesis y los cursos recibidos:

Departamento de Biotecnología y Bioingeniería (CINVESTAV)

Dr. Refugio Rodríguez Vázquez

Dra. Josefina Barrera Cortés

Q. Fernando Maldonado García

Ing. Jorge Ruiz Sánchez

- Por colaborar con nosotros y permitirnos obtener más evidencia en la parte microbiológica con la ayuda del Microscopio Electrónico de Barrido (MEB) agradezco especialmente a:

Departamento de Física (CINVESTAV)

Dr. Ciro Falcón Guajardo

Ing. Ana Berta Soto

---

---

---

# INDICE

Página

RESUMEN

ABSTRACT

INDICE DE TABLAS

INDICE DE FIGURAS

SIMBOLOGIA

INTRODUCCION

## **CAPÍTULO I. GENERALIDADES**

I.1. Clorobenceno. Características, usos y medios de contaminación en el agua.

I.1.1. Propiedades físicas y químicas.....2

I.1.2. Toxicidad.....3

I.2 Ozonación.

I.2.1 Características del ozono.....4

I.2.2 Ventajas y desventajas del tratamiento de agua con ozono.....5

I.3 Métodos de descomposición de ozono en solución acuosa

I.3.1 Procesos de oxidación avanzada.....6

I.3.1.1 Definición.....6

I.3.1.2 Procesos no fotoquímicos.....7

I.3.1.3 Procesos fotoquímicos.....9

I.3.2 Ozono en presencia de carbón activado en solución acuosa

I.3.2.1 Definición.....11

I.3.2.2 Aplicaciones del sistema O<sub>3</sub>/CA.....14

I.4. Métodos de eliminación de compuestos aromáticos en aguas subterráneas contaminadas

I.4.1. Métodos no destructivos.....17

I.4.1.1. Separación por Membranas.....18

I.4.1.2. Carbón Activado.....18

I.4.1.3. Extracción con disolventes.....19

---

I.4.2. Métodos Destructivos.....	19
I.4.2.1. Oxidación Biológica.....	19
I.4.2.2. Procesos de oxidación avanzados (POAs).....	20
I.5. Los materiales adsorbentes.....	21

## **CAPÍTULO II. ANTECEDENTES**

II.1. Oxidación de Compuestos Aromáticos.....	25
II.2. Oxidación de Hidrocarburos Halogenados.....	27
II.2.1. Contaminación de agua con compuestos organoclorados.....	30
II.3. Oxidación de Clorobenceno.....	31
II.4. El carbón activado como adsorbente.....	35
II.4.1. Factores característicos de los procesos de adsorción .....	36
II.4.2. El carbón activado en procesos de descontaminación.....	38
II.4.3. La adsorción como tratamiento para aguas contaminadas.....	40
II.5 Degradación de compuestos orgánicos volátiles adsorbidos sobre carbón activado granular mediante procesos de oxidación avanzada.....	41

## **CAPÍTULO III. DESARROLLO TEORICO**

III.1. Desarrollo Teórico del análisis del fenómeno de adsorción, mediante el cálculo de las difusividad de superficie y la difusividad de poro.....	52
III.1.1. Análisis de Cinética de Adsorción en partículas homogéneas.....	52
III.1.2. Estudio Matemático del fenómeno de Adsorción para sistemas de un solo componente isotérmicos considerando isoterma lineales.....	54
III.2. Desarrollo teórico para el diseño experimental.....	58

## **CAPÍTULO IV. DESARROLLO EXPERIMENTAL**

IV.1. Descripción del equipo.....	62
IV.1.1. Sistema de suministro y salida de agua.....	62
IV.1.2. Sistema de suministro y salida de ozono.....	62
IV.1.3. Sistema de Foto-reacción.....	64

---

---

	Página
IV.1.4. Generación de ozono.....	65
IV.1.5. Medición de ozono en fase gas.....	65
IV.2. Calibración de los instrumentos.....	66
IV.3. Materiales y reactivos. ....	67
IV.4 Descripción de los métodos instrumentales utilizados para el seguimiento de la oxidación del clorobenceno y la identificación de subproductos generados durante la ozonación de las muestras.....	68
IV.4.1 Análisis por espectrofotometría UV-Vis.....	68
IV.4.2 Análisis por cromatografía de líquidos.....	68
IV.4.3 Análisis por cromatografía de gases acoplada a un detector de masas (CG-MS).....	69
IV.5. Determinación de la capacidad de adsorción inicial del carbón activado $C_{AD0}$ .....	70
IV.6. Determinación de la capacidad de adsorción del carbón activado después de cada oxidación ( $C_{ADC}$ ).....	70
IV.7. Determinación de la capacidad de desorción inicial ( $C_{DE0}$ ).....	70
IV.8. Determinación de las Isotermas de Adsorción y Desorción para el CAG.....	70
IV.9. Micrografías de las estructuras del carbón activado granular antes y después del proceso.....	71
IV.10. Análisis Elemental del CAG y del CAE.....	71
IV.11 Pruebas de Oxidación de clorobenceno en un reactor semibatch sin Carbón Activado.....	71
IV.12 Pruebas de Oxidación de clorobenceno en un reactor semibatch con Carbón Activado.....	72
IV.13. Pruebas de Oxidación de clorobenceno adsorbido en carbón activado en un Foto-Reactor de Lecho Fluidizado.....	72
IV.13.1. Carga del reactor.....	72
IV.13.2. Operación del reactor.....	72
IV.13.3. Conclusión de la prueba.....	73
IV.14. Clorobenceno sin reaccionar en el medio acuoso.....	73
IV.15. Clorobenceno sin reaccionar en el carbón activado.....	73

---

IV.16. Ozono sin reaccionar en fase gaseosa.....74

## **CAPÍTULO V. RESULTADOS Y DISCUSIÓN**

V.1. Determinación de las propiedades microestructurales del carbón activado.....75

    V.1.1. Determinación de la capacidad de adsorción inicial del carbón activado  $C_{AD0}$ .....75

    V.1.2. Determinación de la capacidad de adsorción final después de cada oxidación ( $C_{ADC}$ ).....76

    V.1.3. Determinación de la capacidad de desorción inicial ( $C_{DE0}$ ).....76

    V.1.4. Isotermas de Adsorción y Desorción.....78

    V.1.5. Análisis de Área superficial BET.....80

    V.1.6. Análisis de Volumen de poro y Diámetro de Poro.....82

    IV.1.7. Micrografías de las estructuras del carbón activado granular antes y después del proceso. ....84

    IV.1.8. Análisis Elemental del CAG y del CAE.....92

V.2. Determinación Teórica de la Difusividad de superficie y la Difusividad de Poro para el CAG y el CAE.....93

V.3. Estudio de la Oxidación de clorobenceno.....98

    V.3.1. Descomposición de ozono en agua bajo diferentes pH.....98

    V.3.2. Análisis de Espectros UV de la Oxidación.....99

    V.3.3. Oxidación de clorobenceno en un reactor semibatch sin Carbón Activado.....100

    V.3.4. Oxidación de clorobenceno adsorbido en Carbón Activado Granular en un reactor semibatch.....102

    V.3.5. Oxidación de clorobenceno adsorbido en CAG en un reactor de lecho fluidizado mediante Ozonación directa.....104

    V.3.6. Oxidación de clorobenceno adsorbido en CAG en un reactor de lecho fluidizado mediante Ozonación combinada con luz Ultravioleta (UV).....106

    V.3.7. Oxidación de clorobenceno adsorbido en CAE en un reactor de lecho fluidizado mediante Ozonación combinada con luz Ultravioleta (UV).....108

---

V.3.8. Identificación de intermediarios y subproductos.....	110
V.3.9. Mecanismos de reacción propuestos para la oxidación de clorobenceno mediante ozono/UV en un reactor de lecho fluidizado.....	111
V.4. Análisis Estadístico del diseño de experimentos. ....	115
V.4.1. Cálculo de los efectos principales.....	115
V.4.2. Interacción entre variables.....	115
V.4.3. Análisis de Varianza.....	116
V.4.4. Curvas de Probabilidad.....	118
V.4.5. Análisis de Regresión.....	119
V.4.6. Validación del modelo estadístico mediante el análisis de residuales.....	121
V.4.7. Superficies de Respuesta. ....	122

## **CAPITULO VI. CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES**

VI.1. Conclusiones.....	127
VI.2. Recomendaciones.....	131

<b>BIBLIOGRAFÍA</b> .....	132
---------------------------	-----

<b>ANEXO A. Curvas de Calibración</b> .....	A-1
---	-----

---

# Resumen

En este trabajo se estudio la influencia de la propiedades microestructurales del carbón activado en el proceso de oxidación avanzada con ozono/UV de clorobenceno adsorbido combinado con regeneración del medio adsorbente en un reactor de lecho fluidizado. Se emplearon 2 tipos de carbón activado principalmente: uno de tipo granular (CAG) y otro de forma esférica (CAE). La primera etapa de este trabajo consistió en la caracterización de la capacidad de adsorción y desorción de clorobenceno que presentaba ambos tipos de carbón activado inicialmente, antes y después de cada ciclo de regeneración. Asimismo, se elaboraron las isothermas de adsorción de Nitrógeno de muestras de carbón activado granular inicial y sometidas a 1, 2 y 3 ciclos de regeneración. A partir de los resultados de isothermas de adsorción, fue posible determinar el área superficial promedio de las muestras, el diámetro de poro y el volumen de poro. Se encontró que el proceso reduce las propiedades microestructurales del carbón activado a medida que se avanza con los ciclos de regeneración, disminuyéndose el área superficial, tamaño y volumen de poro en un orden de 3 a 5% por ciclo de operación. La capacidad de adsorción también se disminuye con los ciclos de oxidación.

Con estos datos, se realizó un cálculo matemático de la difusividad de superficie y de la difusividad de poro a partir de un análisis matemático propuesto por Duong (1998) con el fin de establecer que fenómeno de difusividad tenía mayor influencia en el proceso de adsorción de contaminante, para así poder establecer que propiedades son las más importantes al momento de seleccionar un carbón activado adecuado para la adsorción de los contaminantes deseados y que pueda soportar los ciclos de regeneración de manera sustancial, con el fin de alargar el tiempo de vida del mismo dentro del proceso y mejorar la eficiencia de adsorción.

---

La segunda etapa del trabajo consistió en estudiar la oxidación de clorobenceno primero en un reactor semibatch de 250 ml evaluando la ozonación simple del clorobenceno en solución acuosa sin la presencia de carbón activado y adsorbido en carbón activado granular. Posteriormente en el reactor de lecho fluidizado se evaluó la oxidación mediante ozonación simple y ozono/luz ultravioleta de clorobenceno adsorbido en agua. Finalmente, se hizo una identificación de las especies intermediarias formadas en la oxidación, así como de los subproductos finales al terminar la oxidación, proponiendo un mecanismo para la formación de los intermediarios y un esquema de reacción de estos para formar los subproductos.

Se obtuvieron eliminaciones máximas de clorobenceno de 99.88% con un pH de 12.1, concentración de ozono de 30 a 35 mg/L N, flujo de ozono de 0,5 L/min, gasto de 13.25 L/min y un tiempo de prueba de 20 minutos. Durante los primeros 6 minutos de la oxidación se observó la formación de algunos compuestos intermediarios identificando fenol, 2-clorofenol, 4-clorofenol, 2,4-diclorobifenil, 4,4-Diclorobifenil y Bifenil. Estos intermediarios reaccionan con el ozono en fase acuosa para dar paso a la formación de subproductos como son: catecol, hidroquinona y ácidos orgánicos: mucónico, fumárico y oxálico. Con base en esto, se hizo una propuesta de mecanismo de la formación de los productos intermedios y un esquema de reacción de la formación de los subproductos.

Con los datos de eliminación de clorobenceno, se analizó de manera estadística el efecto del tipo de carbón activado usado para la adsorción con base en sus propiedades microestructurales, el flujo de fotones irradiados durante la operación y el flujo de ozono alimentado. Los resultados de este análisis arrojaron que el tipo de carbón activado empleado en la adsorción es el que tiene un mayor grado de influencia en el grado de oxidación de clorobenceno en fase acuosa, seguido del número de lámparas empleadas y finalmente del flujo de ozono alimentado. De las propiedades microestructurales del carbón activado, se determinó que es el área superficial la que tiene más influencia en el proceso de adsorción y oxidación, de las 3 propiedades analizadas, por lo que es esta la que se tiene que considerar con mayor detalle al momento de seleccionar un carbón activado para el proceso descrito.

---

# Abstract

In this work study the influence of the microstructural properties of the activated carbon in the oxidation process with ozone/UV of chlorobenzene adsorbed combined with regeneration of adsorbent means in a fluidized bed reactor. 2 types of activated carbon were used mainly: one of granular type (CAG) and another one of spherical form (CAE). The first stage of this work consisted of the characterization of the capacity of adsorption and desorption of chlorobenzene that presented both types of activated carbon initially, before and after each cycle of regeneration. Also, the isotherms of Nitrogen adsorption were elaborated of activated carbon samples to granulate initial and successive 1, 2 and 3 cycles of regeneration. From the results of adsorption isotherms, it was possible to determine the superficial area average of the samples, the diameter of pore and the volume of pore. One was that the process reduces to the microstructural properties of the activated carbon as it advances with the cycles of regeneration, diminishing itself the superficial, so large area and volume of pore in an order from 3 to 5% by operation cycle. The adsorption capacity also is diminished with the cycles of oxidation.

With these data, a mathematical calculation of the diffusivity of surface and the diffusivity of pore from a mathematical analysis proposed by Duong (1998) with the purpose of establishing was made that diffusivity phenomenon had greater influence in the process of polluting agent adsorption, thus to be able to establish that properties are most important at the time of selecting an activated carbon suitable for the adsorption of the wished polluting agents and that can support the cycles of regeneration of substantial way, with the purpose of extending the time of life of the same one within the process and to improve the adsorption efficiency.

The second stage of the work consisted of studying the oxidation of chlorobenzene the first in

---

a semibatch reactor of 250 milliliter evaluating simple ozonation of the chlorobenzene in water solution without the activated carbon presence and adsorbed in granular activated carbon. After, in a fluidized bed reactor evaluated the oxidation by means of simple ozonation and ozone/UV light of chlorobenzene adsorbed in water. Finally, an identification became of the formed intermediary species in the oxidation, as well as of final by-products when finishing the oxidation, proposing a mechanism for the formation of the intermediaries and a scheme of reaction of these to form by-products.

Maximum eliminations of chlorobenzene of 99,88% with pH of 12,1, ozone concentration from 30 to 35 mg/L N, ozone flow of 0.5 L/min, cost of 13,25 L/min and a time of test of 20 minutes were obtained. During the first 6 minutes of the oxidation we observed the formation of some intermediary compounds identifying phenol, 2-chlorophenol, 4-chlorophenol, 2,4-dichlorobiphenyl, 4,4-Dichlorobiphenyl and Biphenyl. These intermediaries react with ozone in water phase to take step to the by-product formation. Of base in this, we propose a mechanism of the formation of intermediate products and a scheme of reaction of the formation of by-products.

With the data of chlorobenzene elimination, we analyze of statistical way the effect of the type of activated carbon used for the adsorption with base in its microstructural properties, the photon flow radiated during the operation and the fed ozone flow. The results of this analysis threw that the type of activated carbon employed in the adsorption is the one that has a greater degree of influence in the degree of oxidation of chlorobenzene in watery phase, followed of the number of used lamps and finally of the fed ozone flow. Of the microstructural properties of the activated carbon, one determined that it is the superficial area the one that has more influence in the adsorption process and oxidation, of the 3 analyzed properties, reason why she is this the one that must consider with greater detail at the time of selecting an activated carbon for the described process.

---

## ÍNDICE DE TABLAS

	Página
Tabla I.1 Propiedades físicas y químicas del clorobenceno.....	2
Tabla 1.2 Potenciales relativos de oxidación de algunas especies oxidantes.....	6
Tabla 1.3 Formación de OH• derivados de la fotólisis con ozono y H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> .....	9
Tabla 1.4 Estudios llevados a cabo en la descomposición de ozono en medio acuoso.....	13
Tabla 1.5 Estudios realizados utilizando el sistema O <sub>3</sub> /CA.....	15
Tabla 3.1. Constantes numéricas para el cálculo de las difusividades de superficie y de poro en función del tipo de partícula estudiada.....	56
Tabla 3.2. Variables consideradas para el Diseño Factorial.....	58
Tabla 3.3. Propiedades de los 2 tipos de carbón activado granular considerados para el diseño de experimentos.....	59
Tabla 3.4. Condiciones constantes del proceso.....	60
Tabla 3.5 Matriz del diseño 2 <sup>3</sup> con variables codificadas.....	61
Tabla 3.6. Matriz del diseño 2 <sup>3</sup> con variables naturales.....	61
Tabla 4.1 Reactivos empleados en el desarrollo del trabajo experimental.....	67
Tabla 4.2 Características del carbón activado*.....	67
Tabla 4.3 Condiciones de operación para HPLC.....	68
Tabla 5.1 Resultados de saturación de algunos lotes de CAG y CAE.....	75
Tabla 5.2 Resultados de saturación de CAG y CAE luego de 3 ciclos.....	76
Tabla 5.3 Área Superficial BET para cada muestra de CAG-1101.....	80
Tabla 5.4 Volumen y Diámetro de Poro promedio para cada muestra de CAG-1101.....	82
Tabla 5.5. Análisis Elemental del Carbón Activado Granular (CAG).....	92
Tabla 5.6 Análisis Elemental del Carbón Activado Esférico (CAE).....	92
Tabla 5.7. Datos de concentración de equilibrio y tiempo medio de adsorción para CAG y CAE.....	93
Tabla 5.8. Constantes $\alpha$ , $\beta$ y $\gamma$ del modelo de Duong para el cálculo de la difusividad en CAG y CAE.....	94

	Página
Tabla 5.9. Resultados del cálculo de X y Y para CAG y CAE.....	95
Tabla 5.10. Resultados del cálculo de $D_S$ y $D_P$ para CAG y CAE.....	97
Tabla 5.11. Resultados obtenidos de la identificación de las especies intermediarias presentes durante el proceso de oxidación de clorobenceno adsorbido en CAG y CAE mediante Ozono/UV en un reactor de lecho fluidizado.....	110
Tabla 5.12. Resultados obtenidos de la identificación de las especies intermediarias y subproductos presentes durante el proceso de oxidación de clorobenceno adsorbido en CAG y CAE mediante Ozono/UV en un reactor de lecho fluidizado.....	111
Tabla 5.13. Efectos principales e interacciones para el diseño experimental $2^3$ , para la oxidación de clorobenceno.....	116
Tabla 5.14. Análisis de varianza para la matriz experimental propuesta.....	117
Tabla 5.15. Intervalos de confianza.....	118
Tabla 5.16 Parámetros de las ecuaciones de regresión y coeficiente de correlación para el caso de estudio.....	120
Tabla 5.17. Análisis de varianza para probar $H_0$ en el modelo estadístico múltiple.....	121

## ÍNDICE DE FIGURAS

Página

Figura 1.1. Mecanismos de oxidación del compuesto (sustrato) durante la ozonación en agua.....	5
Figura 2.1. Compuestos aromáticos típicos presentes en agua subterránea contaminada.....	26
Figura 2.2. Compuestos poliaromáticos típicos presentes en agua subterránea contaminada...	28
Figura 2.3. Hidrocarburos Halogenados presentes en aguas subterráneas contaminadas.....	29
Figura 2.4. Reactor usado por Dilmeghani y Zahir para la oxidación de Clorobenceno.....	33
Figura 2.5. Reactor utilizado por Lin y Wang para la oxidación de Fenoles.....	42
Figura 2.6. efecto de la concentración inicial del fenol sobre la remoción del fenol (a) y COD (b) con 300 gr de CAG, velocidad de los impulsores de 1500 rpm, flujo másico de ozono de 79.6 mg/min y 30°C.....	43
Figura 2.7. Reactor utilizado por Ruiz para la degradación de clorobenceno.....	44
Figura 2.8. Reactor de regeneración para el experimento Ozono/H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> .....	47
Figura 2.9. Reactor de regeneración para el experimento H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /luz UV a temperatura ambiente.	48
Figura 2.10. Reactor de regeneración para el experimento H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /luz UV con aplicación de temperatura.....	49
Figura 4.1. DTI del equipo experimental.....	63
Figura 4.2. Generador de ozono (AZCOZON).....	65
Figura 4.3. Analizador de Ozone BMT.....	66
Figura 4.4. Diagrama de flujo del programa en Matlab que genera los perfiles de ozono sin reaccionar a la salida del reactor.....	74
Figura 5.1 Capacidad de Adsorción luego de 4 ciclos de operación.....	77
Figura 5.2 Capacidad de Desorción del CAG y del CAE inicial.....	77
Figura 5.3. Isotherma de Adsorción y Desorción iniciales para muestra de CAG-1101 (Antes de proceso).....	78
Figura 5.4. Isotherma de Adsorción y Desorción para muestra de CAG-1101 (un ciclo).....	79

---

	Página
Figura 5.5. Isotherma de Adsorción y Desorción para muestra de CAG-1101 (Dos ciclos).....	79
Figura 4.6. Isotherma de Adsorción y Desorción para muestra de CAG-1101 (Tres ciclos).....	80
Figura 5.7. Análisis del Área superficial BET para muestras de CAG-1101.....	81
Figura 5.8. Gráfica Adsorción por Volumen de Poro (dV/dlog(D)) de Muestra CAG-1101 (Inicial).....	82
Figura 5.9. Gráfica Adsorción por Volumen de Poro (dV/dlog(D)) de Muestra CAG-1101 (Ciclo 1).....	83
Figura 5.10. Gráfica Adsorción por Volumen de Poro (dV/dlog(D)) de Muestra CAG-1101 (Ciclo 2).....	83
Figura 5.11. Gráfica Adsorción por Volumen de Poro (dV/dlog(D)) de Muestra CAG-1101 (Ciclo 3).....	84
Figura 5.12. Micrografía de un grano partido de CAG antes de ser sometido a proceso.....	85
Figura 5.13. Micrografía de un grano partido de CAG antes de ser sometido a proceso. (Otra toma de la micrografía mostrada en la Fig. 5.12).....	86
Figura 5.14. Micrografía de un grano partido de CAG antes de ser sometido a proceso. (Grano distinto al de las figuras anteriores, pero de la misma muestra).....	86
Figura 5.15. Micrografía de los granos de CAG que integraban la muestra observada.....	87
Figura 5.16. Micrografía de granos de CAG desgastados por el proceso.....	88
Figura 5.17. Micrografía de la superficie de un grano de CAG ya usado en el proceso. ....	89
Figura 5.18. Micrografía de los granos que integraban la muestra de CAG ya usado en el proceso (muestra distinta a la de la figura 4.17) .....	90
Figura 5.19. Micrografía de la superficie de un grano de CAG ya usado en el proceso (muestra distinta a la de la figura 5.17).....	90
Figura 5.20. Micrografía de las estructuras porosas de un grano de CAG ya usado en el proceso.....	91
Figura 5.21. Gráfico de Y vs. X para el carbón activado granular (CAG).....	96
Figura 5.22. Gráfico de Y vs. X para el carbón activado esférico (CAE).....	96

---

	Página
Figura 5.23 Ozonogramas que muestran la saturación de ozono en agua a diversos pHs.....	99
Figura 5.24 Espectros UV para la oxidación de clorobenceno a distintos tiempos.....	100
Figura 5.25 Dinámica de la oxidación de clorobenceno.....	101
Figura 5.26 Perfil de concentración de ozono en fase gas a la salida del reactor para la ozonación del clorobenceno.....	102
Figura 5.27 Dinámica de la oxidación de clorobenceno adsorbido en CAG.....	103
Figura 5.28 Perfil de concentración de ozono en fase gas a la salida del reactor para la ozonación del clorobenceno adsorbido en CAG.....	104
Figura 5.29 Dinámica de la oxidación de clorobenceno adsorbido en CAG en un reactor de lecho fluidizado.....	105
Figura 5.30 Perfil de concentración de ozono en fase gas a la salida del reactor de lecho fluidizado para la ozonación del clorobenceno adsorbido en CAG.....	106
Figura 5.31 Dinámica de la oxidación de clorobenceno adsorbido en CAG mediante ozono y luz UV en un reactor de lecho fluidizado.....	107
Figura 5.32 Perfil de concentración de ozono en fase gas a la salida del reactor de lecho fluidizado para la ozonación del clorobenceno adsorbido en CAG.....	107
Figura 5.33 Dinámica de la oxidación de clorobenceno adsorbido en CAE mediante ozono y luz UV en un reactor de lecho fluidizado.....	109
Figura 5.34 Perfil de concentración de ozono en fase gas a la salida del reactor de lecho fluidizado para la ozonación del clorobenceno adsorbido en CAE.....	109
Figura 5.35 Etapa de iniciación del mecanismo de fotólisis por medio de luz UV.....	112
Figura 5.36 Etapa de propagación del mecanismo de fotólisis por medio de luz UV.....	112
Figura 5.37 Etapa de terminación del mecanismo de fotólisis por medio de luz UV.....	113
Figura 5.38 Etapa de iniciación del mecanismo de oxidación por Ozono/luz UV.....	113
Figura 5.39 Etapa de propagación del mecanismo de oxidación por Ozono/luz UV.....	114
Figura 5.40 Etapa de terminación del mecanismo de fotólisis por medio de luz UV.....	114
Figura 5.41 Esquema de reacción propuesto para la formación de subproductos.....	115
Figura 5.42. Probabilidad Normal vs. Efectos e Interacciones.....	119
Figura 5.43. Gráfico de Distribución de Residuales.....	122

---

Figura 5.44. Superficie de Respuesta, eliminación de clorobenceno sobre carbón activado granular (CAG), en función del flujo de ozono y el flujo de fotones irradiados para la operación.....123

Figura 5.45. Superficie de Respuesta, eliminación de clorobenceno sobre carbón activado granular (CAG), en función de las propiedades del carbón activado: área superficial y Diámetro de poro.....124

Figura 5.46. Superficie de Respuesta, eliminación de clorobenceno sobre carbón activado granular (CAG), en función de las propiedades del carbón activado: Diámetro de poro y Volumen de Poro.....124

Figura 5.47. Superficie de Respuesta, eliminación de clorobenceno sobre carbón activado granular (CAG), en función de las propiedades del carbón activado: Volumen de Poro y Área Superficial.....125

Figura A.1. Curva de Calibración Cloroformo – Clorobenceno..... A-1

Figura A.2. Curva de calibración del rotámetro de 26.5 LPM.....A-2

Figura A.3. Curva de calibración del rotámetro de 9.5 LPM.....A-2

Figura A.4. Medición del flux de fotones.....A-3

Figura A.5. Comportamiento del generador de ozono variando el flujo de oxígeno.....A-4

Figura A.6. Comportamiento del generador de ozono variando su voltaje.....A-5

---

## SIMBOLOGÍA

% W	Por ciento Peso
$\varepsilon$	Porosidad de la partícula
$\alpha$	Coefficiente de adherencia difusiva
$\beta$	Coefficiente de afinidad difusiva
$\gamma$	Coefficiente de actividad difusiva
$\sigma$	Desviación Estándar
$\lambda$	Longitud de onda (nm)
$\mu$	Viscosidad (gr/ cm seg)
$\rho$	Densidad (gr/mL)
$\sigma^2$	Varianza
$A_{BET}$	Área superficial BET (cm <sup>2</sup> /gr)
b	Constante de afinidad de Langmuir
$C_{\mu 0}$	Concentración adsorbida en equilibrio (mol/cm <sup>3</sup> )
$C_{\mu S}$	Concentración de saturación adsorbida (mol/cm <sup>3</sup> )
CA	Carbón Activado
$C_{AD0}$	Capacidad de Adsorción inicial
$C_{ADC}$	Capacidad de Adsorción para cada ciclo
$C_{ADn}$	Capacidad de Adsorción calculada por ciclo
CAE	Carbón Activado Esférico
CAG	Carbón Activado Granular
CB	Clorobenceno
$C_{DE0}$	Capacidad de Desorción inicial
$C_{DEC}$	Capacidad de Desorción calculada por ciclo
$D_P$	Difusividad de poro (m <sup>2</sup> /seg)
$D_S$	Difusividad de superficie (m <sup>2</sup> /seg)
$E^0$	Potencial de Oxidación
GPM	Galones por minuto
H	Altura
$N_{Ciclo}$	Números de ciclos de operación
ppb	Partes por billón
ppm	Partes por millón
R	Radio de partícula (cm)
$R^2$	Coefficiente de correlación
$t_a$	Tiempo de análisis
Ta	Temperatura de la línea de transferencia
Th	Temperatura del horno
Ti	Temperatura del inyector
V	Volumen
$W_{Muestra}$	Peso de Muestra
$W_{Residuo}$	Peso del Residuo a peso constante

# Introducción

La mayoría de los procesos de producción de satisfactores generan sustancias contaminantes como productos secundarios. Estos contaminantes ponen en riesgo la salud y la vida de los seres vivos y degradan el ambiente.

La forma tradicional de desecho de contaminantes peligrosos ha sido vertiéndolos en fosas o bien descargarlos en ríos y mares, sin medir las consecuencias ambientales, como es la contaminación de cuerpos de agua, pozos y mantos freáticos, provocando grandes problemas de contaminación. La necesidad de resolver estos problemas ha hecho que desde hace ya varias décadas se investiguen nuevas formas de prevenir, controlar o remediar la contaminación producida por sustancias peligrosas en agua, en suelo y aire de la manera más económica posible.

Entre los contaminantes más controlados por su toxicidad y volumen están los compuestos orgánicos clorados, que son de los contaminantes más comunes en las emisiones industriales.

Los métodos de eliminación de este tipo de compuestos pueden ser de dos tipos: destructivos y no destructivos. En los métodos destructivos, los compuestos orgánicos clorados se transforman en compuestos inertes o menos tóxicos que los compuestos iniciales. En los no destructivos, los compuestos orgánicos clorados presentes son retenidos por algún medio o agente externo, pero no son transformados. Beltrán (1997) y Keller (1998) refieren entre los primeros, como los tratamientos más comunes a la incineración o quemado térmico, la oxidación catalítica y la oxidación química. Entre los métodos no destructivos más comunes Glaze (1988), Legrini (1993) y Androzzzi concuerdan que están la adsorción, la condensación y la absorción sobre otros compuestos orgánicos.

---

Keller (1998) señala que algunos de estos métodos son esencialmente procesos para el control de estos compuestos, ya que no son una forma definitiva de eliminarlos, en el mejor de los casos sólo se les aísla y confina en lugares especiales. Por lo tanto, es evidente la necesidad de transformarlos químicamente en sustancias menos peligrosas

Roote (1997) refiere que los procesos de tratamiento más comunes de corrientes de aguas subterráneas, están basados comúnmente en tratamientos como son la filtración, adsorción y coagulación-floculación, en donde los contaminantes sólo se transfieren de una fase a otra, la cual resulta también contaminada, por lo que el problema solo se transfiere.

Glaze (1988), Marco-Aieta (1988), Beltrán (1997), Dimelghani (2001 y Andreozzi (2005) entre otros, han venido diseñado nuevos procesos químicos para la reducción de compuestos orgánicos presentes en cuerpos de agua, mediante degradación empleando agentes oxidantes como cloro, ozono, radiación UV, etc. El objetivo de estas oxidaciones es realizar la transformación de los contaminantes en sustancias menos dañinas. Algunos tipos de contaminantes que resultan particularmente resistentes a las oxidaciones, sobre todo con un solo agente oxidante. Para estos casos, los procesos de oxidación avanzada (POA) han surgido demostrado una alta eficiencia en los tratamientos de degradación química.

Los procesos de oxidación avanzada (POA) han demostrado ser una opción viable como parte de los trenes de tratamiento de aguas contaminadas, tanto residuales como provenientes de cuerpos de aguas (ríos, mares, lagunas) y mantos freáticos (pozos y aguas subterráneas); y se han publicado gran cantidad de investigaciones para el tratamiento específico de contaminantes orgánicos en fase homogénea y heterogénea, como son las investigaciones de Peyton (1982 y 1988), Beltrán (1995 y 1998), Benítez (1996), Karimi, (1997), Müller (2001) y Espuglas (2002), entre otras. Estos procesos consisten en combinaciones de dos o más agentes oxidantes: ozono y radiación UV, peróxido de hidrógeno y radiación UV, ozono y peróxido de hidrógeno, etc. Y están basados en la generación de radicales libres oxidantes reactivos en solución acuosa, en su mayoría radicales hidroxilo.

---

Los resultados de la degradación en fase homogénea de sustancias tóxicas y no biodegradables como es el clorobenceno por ejemplo, son variados dependiendo del tipo de reactor donde se lleve a cabo la oxidación, así como de la combinación de agentes oxidantes ya sea ozono, peróxido de hidrógeno, radiación ultravioleta o pH elevado.

La aplicación del carbón activado en combinación con ozono en medio acuoso ha tenido buenos resultados en la generación de radicales hidroxilo, los cuales son los principales agentes oxidantes producidos por la descomposición del ozono en la superficie del carbón activado. Estos resultados son comparables incluso con los que se obtienen por combinación de ozono/ultravioleta, ozono/peróxido de hidrógeno/ultravioleta u ozono a pH elevado.

La idea de llevar a cabo la oxidación sinérgica del contaminante en fase homogénea con la combinación de una regeneración in situ del carbón activado contaminado por el mismo contaminante, ha hecho que algunos investigadores propongan el diseño de nuevos reactores, los cuales mejoran la solubilidad del ozono en la fase acuosa para ampliar las posibilidades de reacción catalítica en la superficie de carbón activado.

Sin embargo, los resultados de estas investigaciones son degradaciones que van de dos a tres horas de tiempo de oxidación, lo que resulta una desventaja práctica para la regeneración del carbón activado.

En el Laboratorio de Investigación en Ingeniería Química Ambiental se realizó la investigación de un nuevo proceso de oxidación avanzada para la eliminación de compuestos orgánicos volátiles. En su fase preliminar la oxidación de los contaminantes estudiados se realizó usando un reactor tipo semi-lote con aplicación de ozono/ultravioleta obteniendo resultados alentadores. Por tal motivo, se continuo la investigación ahora utilizando un nuevo diseño de Foto-reactor con una configuración de lecho fluidizado que favoreció la renovación constante de la solución hacia el seno de una lámpara ultravioleta y hacia las cercanías del carbón activado, logrando la constante generación de radicales hidroxilo. Este proceso mejoro notablemente el tiempo de degradación logrando obtener degradaciones de hasta el 82% en comparación con el foto-reactor semi-lote con tiempos mucho mayores, pero degradaciones de

---

85%

Con base en lo descrito anteriormente, el objetivo de este trabajo es estudiar la influencia de las propiedades microestructurales del carbón activado en la eficiencia del proceso de oxidación avanzada por ozono/UV de clorobenceno adsorbido combinado con regeneración del medio adsorbente en un reactor de lecho fluidizado, con el fin de evaluar como se afecta la eficiencia al emplear el mismo medio adsorbente en repetidas ocasiones y si existe alguna mejora al emplear un carbón activado de forma esférica, en comparación con la forma irregular del carbón activado granular. Para ello, se harán pruebas de adsorción y desorción de clorobenceno así como una caracterización de las propiedades microestructurales del carbón activado mediante un análisis teórico del proceso de difusividad de superficie y de poro presentes para cada material, la obtención de isothermas de adsorción de nitrógeno a partir de muestras de carbón que han sido sometidas hasta 3 ciclos de oxidación mediante ozono y luz UV en un reactor de lecho fluidizado. Además se hará un análisis estadístico con los datos obtenidos con el fin de establecer el efecto que tienen dentro de la eficiencia del proceso las propiedades microestructurales caracterizadas (área superficial, la distribución de tamaño y volumen de poro).

En el capítulo I se mencionan algunas generalidades sobre las propiedades físicas y químicas del clorobenceno y su nivel de toxicidad. Además se describen conceptos básicos sobre la ozonación, los procesos de ozonación avanzada, la ozonación en presencia de carbón activado y una revisión de los métodos de eliminación de compuestos aromáticos de aguas contaminadas.

En el capítulo II se describen los antecedentes del presente trabajo en relación a la oxidación de compuestos orgánicos contaminantes, la oxidación de clorobenceno y la utilización de carbón activado como adsorbente.

En el capítulo III se presenta el planteamiento teórico para el análisis del efecto de las propiedades microestructurales del carbón activado en el proceso de oxidación avanzada en

---

lecho fluidizado y el diseño factorial de los experimentos necesarios para la evaluación estadística de los resultados de eliminación de clorobenceno en función de las propiedades microestructurales del carbón activado.

En el capítulo IV se describen las etapas experimentales desarrolladas y las condiciones de operación aplicadas. Se menciona también una descripción del equipo de oxidación empleado, los materiales utilizados y las técnicas y métodos empleados durante la investigación.

En el capítulo V se presentan los resultados de las pruebas de adsorción y desorción del carbón activado granular y esférico. Se incluyen los resultados de la caracterización de las propiedades microestructurales de los carbones empleados, las isothermas de adsorción y desorción obtenidas para las diferentes muestras, la evaluación de la distribución de tamaño y volumen de poro de cada una de las muestras analizadas así como las micrografías tomadas a la superficie de los granos de carbón activado antes y después de ser usados en el proceso. También se muestra la descomposición del clorobenceno en donde se realizó la comparación del proceso de ozonación simple en un reactor semibatch con y sin presencia de carbón activado y los resultados en el reactor de lecho fluidizado. Además se presenta la identificación de los intermediarios y de los subproductos generados durante la oxidación. Se hizo además una propuesta de mecanismo de reacción para la formación de las especies intermediarias y un esquema de reacción para los subproductos obtenidos. Finalmente se incluye el análisis estadístico de los resultados anteriores mediante superficies de respuesta.

En el capítulo VI se presentan algunas recomendaciones y sugerencias para la continuación de un trabajo futuro y las conclusiones obtenidas del presente trabajo.

En el anexo A se muestran las curvas de calibración obtenidas para las técnicas analíticas empleadas y en el anexo B los procedimientos estadísticos seguidos para el análisis estadístico de los resultados.

---

# CAPÍTULO I.

## Generalidades

El problema de la protección del medio ambiente de diferentes tipos de contaminantes, es actualmente un tema de atención en todo el mundo. Junto con el desarrollo industrial y la transportación, el incremento en los volúmenes de producción y la variedad de productos terminados, también se ha incrementado la generación de contaminantes.

Para poder definir el tipo de contaminante que genera cada industria es necesario conocer a cada una en particular, algunos de los factores que afectan a la diversidad de las aguas residuales de diferentes plantas de un mismo giro son: la tecnología del proceso, el uso eficiente del agua en la industria, el tipo de materias primas empleadas y el manejo en las descargas residuales.

Por otra parte, las crecientes demandas sobre la utilización del agua, las regulaciones con referencia su calidad y las nuevas reglamentaciones ecológicas hacen necesario el tratamiento de las diversos fuentes de obtención, así como los efluentes, mediante la modificación de las instalaciones existentes, el desarrollo de procedimientos eficientes, así como las sinergias para su reutilización.

Aunque existen desechos sin valor en los que no existe ningún incentivo económico para recuperarlo, se han establecido reglamentaciones que establecen el control de los usos de los desechos químicos.

## **1.1. Clorobenceno. Características, usos y medios de contaminación en el agua.**

### **1.1.1. Propiedades físicas y químicas.**

El clorobenceno es un líquido incoloro, inflamable, de olor aromático parecido a almendras. Es levemente soluble en agua, pero se evapora rápidamente al aire. No ocurre en forma natural en el ambiente. Es una de las sustancias químicas más ampliamente utilizadas dentro de la industria química, aunque la producción mundial de clorobenceno ha disminuido por más de un 60% del máximo registrado en 1960. En el pasado fue usado para fabricar otras sustancias químicas, tales como fenol, anilina y DDT. En la actualidad, el clorobenceno es usado como solvente para formulaciones de pesticidas, para desgrasar partes de automóviles y como intermediario en la manufactura de otras sustancias químicas. Además, es la materia prima más importante para la producción de orto y para-nitroclorobenceno. Estos químicos a su vez son ampliamente utilizados como intermediarios en la fabricación de plásticos, polímeros, químicos para agricultura, antioxidantes y colorantes y pigmentos.

*Tabla 1.1 Propiedades físicas y químicas del clorobenceno.*

<b>Característica o propiedad</b>	<b>Clorobenceno</b>
Peso molecular (g/mol)	112.56
Punto de ebullición °C	45.6
Punto de fusión °C	132.0
Solubilidad en agua (mg/L)	466.3
Densidad (a 20°C)	1.1058
Densidad del vapor (aire = 1)	3.9
Presión de vapor (mmHg a 20°C)	11.7
Punto de Flasheo (°C)	29.4
Constante de Ley de Henry (atm m <sup>3</sup> mol <sup>-1</sup> )	3.58x10 <sup>-3</sup>
Reactividad	Flamable

### **1.1.2. Toxicidad.**

El clorobenceno liberado al aire es degradado lentamente por reacciones con otras sustancias químicas y por la luz solar, o puede ser removido por la lluvia. En el agua, el clorobenceno se evaporará al aire y/o será degradado por bacterias. Cuando se libera al suelo, es degradado rápidamente por bacterias, pero cierta cantidad se evaporará al aire y otra parte puede filtrarse al agua subterránea. El clorobenceno no se acumula en la cadena alimentaria. Estos datos son publicados y actualizados periódicamente por la Agencia de Protección al Ambiente de los Estados Unidos (EPA) en el 2004. Actualmente se pueden consultar en su portal en línea dentro del apartado destinado para la “National Primary Drinking Water Regulations” donde el clorobenceno es considerado como una de las prioridades en la lista de contaminantes del agua potable publicada por la EPA (2006).

Los trabajadores expuestos a niveles altos de clorobenceno en el aire se han quejado de dolores de cabeza, náusea, insomnio, adormecimiento y vómitos. Sin embargo, no es posible aún asegurar con estudios médicos que todos estos efectos fueron causados por exposición al clorobenceno. Estudios en animales indican que el hígado, los riñones y el sistema nervioso central son afectados por exposición al clorobenceno. Los efectos de respirar clorobenceno sobre el sistema nervioso incluyen pérdida de la conciencia, temblores, agitación y la muerte. La exposición prolongada ha producido daño al hígado y los riñones. La poca información disponible indica que el clorobenceno no produce defectos de nacimiento o infertilidad. La Secretaria del Trabajo y Previsión Social (STPS), a través de la norma NOM-010-STPS-1999 publicada en agosto de 2000 ha establecido una concentración límite para clorobenceno en el aire del trabajo de 75 ppm durante una jornada de 8 horas, durante máximo 40 horas semanales. Estas recomendaciones han sido actualizadas con fecha de marzo de 2005.

La EPA ha establecido un Nivel de Contaminación Máximo (MCL) de 0.1 partes por millón (0.1 ppm) para el clorobenceno en agua potable. La concentración en agua potable para exposiciones breves (hasta 10 días) no debe exceder 2 ppm. La EPA recomienda que los niveles de bencenos clorados (un grupo de sustancias químicas que incluyen al clorobenceno)

en lagos y corrientes de agua se limiten a 0.488 ppm para evitar posibles efectos sobre la salud como consecuencia de tomar agua o comer pescado contaminado con este grupo de sustancias químicas. Toda liberación de 45 kilogramos o más, de clorobenceno al medio ambiente debe notificarse a las instancias regulatorias ambientales de cada país, siendo la *EPA* el organismo rector en el territorio de los Estados Unidos y en México la Secretaría del Medio Ambiente y Recursos Naturales (SEMARNAT) a través de la Procuraduría Federal de Protección al Medio Ambiente (PROFEPA).

## **1.2 Ozonación.**

### **1.2.1 Características del ozono**

Glaze (1987) define al ozono como un oxidante poderoso (el segundo después del radical hidroxilo), selectivo e inestable. Este ha sido usado en el tratamiento de agua. Es capaz de oxidar muchos compuestos orgánicos e inorgánicos en agua, tales como pesticidas, fenol, aminas, etc.

Como se muestra en la figura 1.1 (el ozono puede reaccionar por dos mecanismos en solución acuosa.

- Por oxidación directa de los compuestos con ozono molecular.
- Por oxidación de compuestos con radicales hidroxilo producidos durante la descomposición de ozono.

Especialmente en sistemas acuosos, ambos tipos de mecanismos pueden ocurrir simultáneamente, esto depende de factores tales como:

- pH
- Tipos de impurezas presentes
- Temperatura
- Carácter iónico de la solución

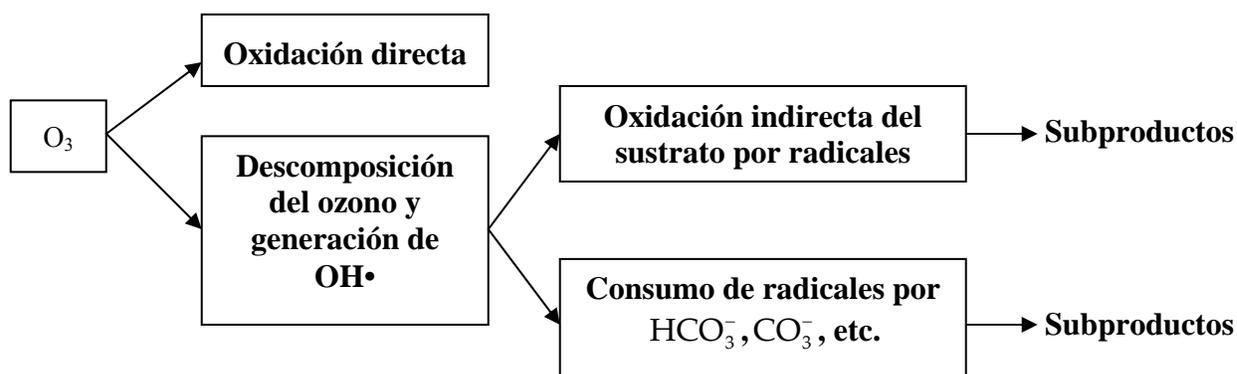


Figura 1.1. Mecanismos de oxidación del compuesto (sustrato) durante la ozonación en agua

### 1.2.2 Ventajas y desventajas del tratamiento de agua con ozono

Las ventajas que se presentan en la utilización del ozono son:

- Es el agente oxidante y desinfectante más fuerte empleado en la potabilización de agua y tratamiento de aguas contaminadas actualmente.
- Al descomponerse las moléculas de ozono, solo se produce oxígeno.
- Es usado en procesos de oxidación avanzada, para la generación de especies más oxidantes.

Algunas desventajas son:

- Es inestable y presenta baja solubilidad en agua.
- Se puede llegar a la mineralización total de compuestos orgánicos, para ello se necesita un alto consumo de ozono (no es viable económicamente), es por eso que se presenta la alternativa de sólo oxidar parcialmente los compuestos orgánicos presentes en el agua.
- Los equipos y sistemas que utilizan ozono deben ser diseñados con materiales resistentes, al igual que los equipos de seguridad para los operadores expuestos a ozono.

### **I.3 Métodos de descomposición de ozono en solución acuosa**

#### **I.3.1 Procesos de oxidación avanzada**

##### **I.3.1.1 Definición**

Los procesos de oxidación avanzada involucran la generación de radicales hidroxilo para efectuar la purificación de agua, a condiciones ambientales. Los radicales hidroxilos son oxidantes químicos no selectivos, una vez generados, atacan rápida y agresivamente a los compuestos orgánicos. Dependiendo de la naturaleza de la especie orgánica, se presentan dos tipos de ataque posible: el radical hidroxilo puede tomar un átomo de hidrógeno desde el compuesto, esto sucede en alcoholes y alcanos, o puede agregarse al contaminante como en el caso de las olefinas y compuestos aromáticos. [Andreozzi (1999)]

En la tabla 1.2 se presentan los potenciales de oxidación de diferentes especies, es evidente que el radical hidroxilo, es el segundo oxidante mas fuerte después del fluor, es por ello que los POAs involucran la generación de este tipo de radical.

*Tabla 1.2 Potenciales relativos de oxidación de algunas especies oxidantes*

<b>Especie oxidante</b>	<b>Potencial relativo de oxidación (V)</b>
Fluor	3.03
Radical hidroxilo	2.80
Oxigeno atómico	2.42
Ozono	2.07
Peroxido de Hidrogeno	1.77
Permanganato	1.67
Acido hipobromoso	1.59
Dióxido de cloro	1.50
Acido hipocloroso	1.49

Como los radicales hidroxilos son reactivos y no son estables, ellos pueden ser continuamente producidos por reacción química o fotoquímica. Es difícil hacer una clasificación de los POAs, por las diversas combinaciones que pueden ser presentadas, por esta razón, se considera la siguiente división como una de la más apropiadas.

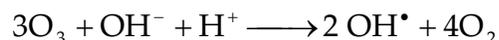
### **I.3.1.2 Procesos no fotoquímicos**

Hay cuatro métodos para la generación de radicales hidroxilo sin utilizar luz UV-Vis. Estos métodos son: la ozonación a pHs elevados (pH > 8.5), combinación O<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, O<sub>3</sub>/catalizador y el sistema Fenton.

#### *Ozonación a pHs elevados*

Conforme se incrementa el pH de la solución acuosa se genera un aumento en la descomposición de ozono en agua; esto es debido a que el ion hidroxilo actúa como un iniciador en el mecanismo de descomposición. La oxidación de especies orgánicas bajo estas condiciones ocurren debido a la combinación de reacciones con ozono molecular y con radicales OH<sup>•</sup>.

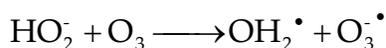
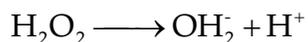
La reacción entre el ion hidroxilo y ozono lleva a la formación del anión radical super-óxido O<sub>2</sub><sup>-•</sup> y radical hidropéroxil HO<sub>2</sub><sup>•</sup>, éste radical y ozono producen un radical llamado anión ozónido O<sub>3</sub><sup>-•</sup>, el cual se descompone inmediatamente produciendo el radical OH<sup>•</sup>. En resumen, tres moléculas de ozono producen dos radicales OH<sup>•</sup>.



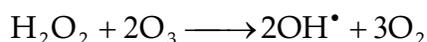
Los bicarbonatos y los carbonatos tienen un papel importante como inhibidores de radicales OH<sup>•</sup>, los productos de esta reacción no interactúan con ozono o compuestos orgánicos.<sup>(24)</sup>

#### *Proceso O<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>*

La adición de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> al ozono puede iniciar la descomposición del ozono, resultando la formación de radicales OH<sup>•</sup>.<sup>(25)</sup>



La combinación de diferentes pasos de reacción muestran que dos moléculas de ozono producen dos radicales OH<sup>•</sup>.



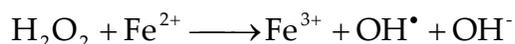
#### *Proceso O<sub>3</sub>/Catalizador*

Otra forma de acelerar las reacciones de ozonación es utilizando la catálisis homogénea o heterogénea. Varios óxidos e iones metálicos (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, MnO<sub>2</sub>, Ru/CeO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub>, Fe<sup>2+</sup>, Fe<sup>3+</sup>, Mn<sup>2+</sup>, etc) han sido estudiados<sup>(25)</sup> y algunas veces se obtiene una aceleración significativa en la descomposición de los compuestos orgánicos, aunque el mecanismo de reacción en todos los casos no es muy representativo.

La ozonación catalítica tiene como objetivo la eliminación de compuestos recalcitrantes del agua tales como: ácidos carbolixílicos de cadena corta, cetonas, aldehídos, etc., los cuales son formados en un proceso de oxidación convencional (ejemplo: ozonación); éstas sustancias permanecen como productos finales, los cuales evitan la mineralización de la materia orgánica.

#### *Sistema Fenton (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/Fe<sup>2+</sup>)*

El proceso Fenton se lleva a cabo por medio de la siguiente reacción:



Las sales de hierro actúan como un catalizador para la descomposición del peróxido de hidrógeno, además de que se regenera el hierro(II). El uso de este proceso para la oxidación de

aguas residuales es atractivo debido a que el hierro es muy abundante y es un elemento no tóxico.

El proceso Fenton<sup>(25)</sup> es muy efectivo para la generación de radicales OH<sup>•</sup>; aunque por una molécula de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> consumida se genera sólo un radical OH<sup>•</sup>, por lo que se necesitan altas concentraciones de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, para producir mayores cantidades de este radical.

### I.3.1.3 Procesos fotoquímicos

Los procesos fotoquímicos involucran radiación UV y su cinética de reacción puede ser aumentada por la adición de peróxido de hidrógeno y/o ozono, sales metálicas o semiconductores. El sistema UV/oxidante involucra una excitación directa de un sustrato debido a la radiación con una posterior reacción de oxidación.

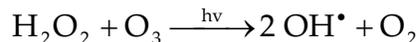
#### *Proceso UV/O<sub>3</sub>*

Este sistema es un método que se ha usado para la oxidación y destrucción de compuestos orgánicos en agua. Básicamente se tiene un sistema acuoso saturado con ozono, el cual es irradiado con luz UV de 254 nm. El coeficiente de extinción del O<sub>3</sub> a 254 nm es 3300 L mol<sup>-1</sup> cm<sup>-1</sup>, y es más alto que el del H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 20 L mol<sup>-1</sup> cm<sup>-1</sup>, lo que significa una alta producción de radicales OH<sup>•</sup> utilizando ozono (ver tabla 1.3).

*Tabla 1.3 Formación de OH<sup>•</sup> derivados de la fotólisis con ozono y H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>*

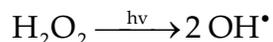
<b>Oxidante</b>	$\epsilon_{254 \text{ nm}}, \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$	<b>Estequiometría</b>	<b>Formación de OH<sup>•</sup> por fotón incidente</b>
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	20	$\text{H}_2\text{O}_2 \xrightarrow{h\nu} 2 \text{ OH}^\bullet$	0.09
O <sub>3</sub>	3300	$3\text{O}_3 \xrightarrow{h\nu} 2 \text{ OH}^\bullet$	2.00

Los POAs con radiación UV y ozono se inician con la fotólisis del ozono, produciendo H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> como intermediario y finalmente esto conduce a la formación de dos radicales hidroxilo.



Proceso UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>

La fotólisis directa del peróxido de hidrógeno conduce a la formación de radicales OH<sup>•</sup>:



En la tabla 1.3 se muestra la fotólisis del ozono la cual produce más radicales que el proceso UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> debido a la baja absorptividad del H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> a 254 nm, lo que limita la producción de estos radicales.

Proceso O<sub>3</sub>/UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>

La adición de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> al sistema UV/O<sub>3</sub> acelera la descomposición del ozono, lo que resulta en un incremento en la generación de radicales OH<sup>•</sup>. Algunas ventajas de este proceso son:

- \* Es un proceso de destrucción de contaminantes que puede generar productos finales tales como dióxido de carbono, agua y sales inertes.
- \* No requiere algún tratamiento adicional.
- \* Los tiempos de residencia necesarios para la disminución de la concentración del contaminante (hasta ciertos niveles), son más bajos que utilizando sistemas como O<sub>3</sub>, UV/O<sub>3</sub> y UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>.

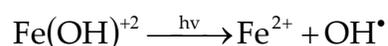
Algunas desventajas:

- \* Cada constituyente que lo conforma es peligroso. El ozono es explosivo, tóxico e irrita la piel, ojos, tracto respiratorio y la membrana de la mucosa. El peróxido de hidrógeno es un irritante, puede causar quemaduras y es explosivo. La luz ultravioleta puede dañar el sistema nervioso central, inflamación de la nariz y el tracto respiratorio, además de causar quemaduras en la piel.

- \* Las sustancias que presentan una alta turbiedad, partículas sólidas y metales pesados en las soluciones acuosas puede interferir en este sistema reduciendo la efectividad del mismo.

#### Proceso foto-Fenton

Walling (1975) señaló que el proceso Fenton es fuertemente acelerado por irradiación con luz UV-Vis por lo tanto, se presenta un aumento en la velocidad de degradación de contaminantes orgánicos. Es una ampliación del proceso Fenton, la fotólisis que se lleva a cabo se resume en la siguiente reacción:



Las aplicaciones de este proceso requieren un estricto control del pH y de los lodos que pueden ser formados.

#### Fotocatálisis heterogénea

En los últimos veinte años el crecimiento de la fotocatalisis heterogénea ha estado en aumento. Esta oxidación química se realiza en presencia de un catalizador (semiconductor) y radiación UV que foto excita al mismo, empleando oxígeno. Bajo estas circunstancias la especie oxidante, puede formar radicales hidroxilo o huecos libres. El proceso es heterogéneo porque hay dos fases activas (sólido y líquido). El  $\text{TiO}_2$  es el catalizador más ampliamente usado debido a su alta estabilidad, bajo costo y su buen desempeño.

### **I.3.2 Ozono en presencia de carbón activado en solución acuosa**

#### **I.3.2.1 Definición**

Diversos estudios han planteado el efecto de la formación de radicales hidroxilo, lo que se conoce como ozonación catalítica heterogénea, esta involucra el uso de un material sólido (catalizador) que logra la descomposición del ozono en agua. Los estudios de Mourand (1995), Dewulf (2001), Lin (2003) entre otros han demostrado que la generación de radicales  $\text{OH}^{\bullet}$  durante la ozonación de contaminantes aromáticos se incrementa por la presencia de

carbón activado, ya que no solo actúa como adsorbente si no también promueve la descomposición del ozono.

La tabla 1.4 presenta un resumen de diversas investigaciones que se han realizado en la descomposición de ozono en medio acuoso en presencia de carbón activado.

Jans (1998) concluyó que las suspensiones de carbón activado (CA) y carbón negro (CB) aceleran la transformación de ozono a radicales  $\text{OH}^{\bullet}$ . Este proceso (CA/ $\text{O}_3$ ) es similar a los sistemas en los cuales el  $\text{O}_3$  ha sido transformado utilizando altos pH o luz UV. El radical  $\text{OH}^{\bullet}$  formado no está unido en la superficie del carbón, se encuentra reaccionando libre en la fase acuosa. El carbón activado es por lo tanto, un iniciador de una reacción en cadena de tipo radical que transforma  $\text{O}_3$  en  $\text{OH}^{\bullet}$  en la fase acuosa. Conclusiones similares han sido reportadas por Beltrán (2002).

Beltrán (2002) estudió la descomposición de ozono homogénea y heterogénea a diferentes pHs. La descomposición de  $\text{O}_3$  fue mayor conforme se aumentó el pH por encima de 8 con y sin CA. Los estudios que realizó con un espectrofotómetro IR con transformada de Fourier (FTIR) del CA, demuestran que diferentes mecanismos de reacción toman lugar de acuerdo al pH del agua y que los iones hidroxilo afectan significativamente la descomposición  $\text{O}_3$ .

Guiza (2004) estudió el efecto de agregar CA en la descomposición del ozono en medio acuoso, pero estando presente un promotor e inhibidor. Básicamente demostró que la descomposición de ozono en agua en presencia de CA sigue una cinética de primer orden. Además, que la descomposición de ozono se incrementa linealmente con la concentración de CA y ésta es promovida por el incremento en el área del CA.

*Tabla 1.4 Estudios llevados a cabo en la descomposición de ozono en medio acuoso*

Referencia	Condiciones	Resultados
Faria C.C. Orfão J.M. Pereira M.F. 2006 <sup>(28)</sup>	Norit GAC 1240 Plus Modificaron las propiedades químicas y de textura utilizando HNO <sub>3</sub> , N <sub>2</sub> y H <sub>2</sub>	La descomposición de ozono en fase acuosa es controlada por el pH de la solución y aumenta significativamente con la presencia de CA. El proceso de descomposición es favorecido utilizando un CA con área superficial grande (la cual se ve afectada por la exposición con ozono disuelto) y una alta basicidad.
Guiza M. Ouederni A. Ratel A 2004 <sup>(29)</sup>	100 ml Reactor de vidrio con agitación. Olive Stones CA, Norit, Ceca and Chemviron Se utiliza metanol como promotor y acetato de sodio como inhibidor. $S_{Langmuir} = 900 - 1496 m^2 g^{-1}$ 0 - 15 mg/L de CA	La descomposición de O <sub>3</sub> en agua sigue una cinética de primer orden. Además el incremento de la concentración del CA tiene una tendencia lineal respecto a la descomposición de O <sub>3</sub> , esto es debido al aumento en el tiempo de residencia del CA.
Beltrán F.J. Rivas J. Álvarez P. Montero R. 2002 <sup>(30)</sup>	1L Reactor batch CA Gmi (12*40 US tamaño) $S_{BET} = 789 m^2 g^{-1}$ 0.5 g de CA	La ozonación en presencia de CA en solución acuosa acelera la descomposición del ozono en agua, especialmente para pH > 6 Algunas modificaciones en la estructura del carbón activado observaron por FTIR principalmente a pHs básicos.
Valdes H Sánchez P.M. Rivera U.J. Zaror C.A. 2002 <sup>(31)</sup>	CA Filtrasorb 400 2 g de CA $S_{N_2} = 1000 m^2 g^{-1}$	La exposición prolongada del CA con O <sub>3</sub> transforma la composición química de la superficie del carbón. Los sitios básicos del CA son transformados en sitios ácidos por la oxidación. Estos sitios ácidos son generados por grupos tales como: anhídridos, lactonas y ácidos carboxílicos. El ozono modificó las características del CA: el área superficial disminuyó debido a la formación de grupos oxigenados y reduce la capacidad de adsorción.
Jans Urs Hoigné Jürg 1998 <sup>(32)</sup>	Reactor batch CA Chemviron $S_{BET} = 1300 m^2 g^{-1}$ CB Degussa FS101 $S_{BET} = 20 m^2 g^{-1}$ Printex 60 $S_{BET} = 115 m^2 g^{-1}$ FW2 $S_{BET} = 460 m^2 g^{-1}$ 20 mg L <sup>-1</sup> de CA o CB	Las suspensiones de CA o CB inician una reacción tipo cadena que procede en el volumen de la solución y acelera la transformación de ozono en un oxidante secundario, tal como el radical OH <sup>•</sup> , utilizando sólo pequeñas cantidades del CA o CB.

Sánchez (2005) investigó la capacidad del CA de descomponer el ozono en especies altamente oxidantes en fase acuosa y concluyeron que depende fuertemente de sus propiedades

superficiales. En su trabajo indicó, que los electrones en el plano basal, los centros metálicos del material mineral y los grupos de superficie que contienen oxígeno de naturaleza básica (cromeno y pirona) que se encuentran en el CA son los principales responsables de la descomposición de ozono en medio acuoso. La reducción del ozono sobre la superficie del carbón activado resulta en la formación de  $\text{OH}^-$  y formación de  $\text{H}_2\text{O}_2$ , que como se sabe, estos compuestos son potentes iniciadores del proceso de descomposición de  $\text{O}_3$  en fase acuosa.

Finalmente, algunas otras investigaciones como las de Faria (2006) y Valdés (2002), han indicado que el proceso combinado  $\text{O}_3/\text{CA}$  presenta modificaciones en la composición química de los grupos superficiales del CA. Los cuales podrían determinar la capacidad de adsorción del carbón activado, su eficiencia de regeneración, y el proceso de factibilidad económica

### **I.3.2.2 Aplicaciones del sistema $\text{O}_3/\text{CA}$**

El carbón activado ha sido utilizado como un poderoso adsorbente en el tratamiento de aguas residuales y en gases. El gran poder de oxidación del ozono junto con la alta capacidad de adsorción del CA eliminan efectivamente la toxicidad de contaminantes orgánicos, alcanzando un aumento en la biodegradabilidad y previniendo su actividad mutagénica.

La tabla 1.5 muestra algunas investigaciones realizadas empleando el sistema  $\text{O}_3$  en presencia de carbón activado.

*Tabla 1.5 Estudios realizados utilizando el sistema O<sub>3</sub>/CA*

Referencia	Compuesto orgánico	Condiciones	Resultados
Álvarez P.M. (2005)	Fenol p-nitrofenol p-clorofenol	GAC Filtrasorb 400 AQ40 $S_{BET, Filtrasorb} = 866.4 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ $S_{BET, AQ-40} = 863.7 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ 0.25 g de CA	La estructura porosa de los carbonos tratados con O <sub>3</sub> , permanecen prácticamente sin cambio con respecto a GAC virgen. El tratamiento con ozono a dos temperaturas (25 y 100°C) presentaron, un aumento en los grupos ácidos.
Faria C.C. (2005)	Azul ácido 113 Reactivo rojo 241 Rojo básico 14	800 ml Reactor semibatch Norit GAC 1240 Plus Modificaciones del CA original para obtener 2 CA (ácido y básico) 300 mg de CA $S_{BET} = 909 - 972 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$	El CA no fue capaz de eliminar totalmente el color, mientras que la ozonación decoloró la solución rápidamente pero no disminuyó la materia orgánica. La combinación O <sub>3</sub> /CA aumentó la decoloración de la solución y especialmente la mineralización de la materia orgánica.
Sánchez P. M. (2005)	p-Clorobenzoato Lago de Zurich	1L Reactor batch Filtrasorb 400 $S_{N_2} = 1075 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ Witco $S_{N_2} = 808 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ Witco-Urea $S_{N_2} = 1057 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ 0.5 g L <sup>-1</sup> de CA	Los carbonos activados con más alta basicidad y más grande área superficial fueron los mejores para la eliminación del compuesto modelo. Los resultados obtenidos con el tratamiento del agua del Lago de Zurich indicaron que el proceso O <sub>3</sub> /CA reduce la concentración de materia orgánica disuelta.
Ma Jun Sui Minghao 2004 <sup>(41)</sup>	Nitrobencono (NB)	3L Reactor semibatch CA Timber Carbonization Factory 5 g de CA	Se llevaron a cabo tres procesos: la ozonación que logró un 16.38% de eliminación del NB, la adsorción en CA 6.38% de eliminación y el proceso combinado de O <sub>3</sub> /CA un 25.75% de descomposición del NB en 10 minutos.
Rivera U. (2004)	Acido 1,3,6- naftalenotrisulfónico (NTS)	1 L Reactor semibatch CA Witco modificaciones en su acidez o basicidad. Con áreas en un intervalo de $S_{BET} = 808 - 1301 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$	Se obtuvo mejor degradación del compuesto modelo con el carbón activado que presentaba mayor grado de basicidad, además de lograr un 83% en TOC.
Lin S.H. (2003)	Fenol	7 L Reactor de gas inducido de lecho fijo 3.6(D)*6.2(L) mm CA Norit $S_{BET} = 1147 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$	Se alcanzó un 99% de eliminación de fenol en menos de 120 min., en presencia de CA. Sólo se obtuvo un 87% de eliminación COD debido a que los compuestos orgánicos de cadena pequeña formados son más difíciles de descomponerse.

Aunque el fenol puede ser eliminado del agua por ozonación simple, los productos generados de ese proceso (principalmente ácidos saturados como ejemplo: ácido oxálico) son compuestos que son difíciles de degradar, los investigadores Lin S.H. (2003) y Álvarez (2005) han utilizando el sistema  $O_3/CA$  obteniéndose resultados favorables (reducción de tiempo) en la descomposición de fenol.

Faria C.C (2005) trabajó con compuestos utilizados en la industria textil. Desarrollo tres procesos: la adsorción sobre CA,  $O_3$  y  $O_3/CA$ . Comparando los tres procesos fue evidente que la  $O_3/CA$  presentó un incremento en la eliminación de color y en el grado de mineralización, excepto para rojo básico 14 debido a que el mejor proceso fue la adsorción con CA. El CA lo sometieron a dos métodos, uno con  $HNO_3$  para obtener un CA que presente una gran cantidad de acidez ( $CA_a = 716 \mu eq/g_{CA}$ ,  $pH_{PZC} 2.7$ ) y el otro a una atmósfera de  $H_2$ , para darle propiedades básicas ( $CA_b = 437 \mu eq/g_{CA}$ ,  $pH_{PZC} 10.8$ ). Los resultados del TOC después de 90 minutos, fueron de la siguiente manera:  $O_3 < O_3 / CA_a < O_3 / CA < O_3 / CA_b$

Los resultados de Álvarez P.M. (2005) indicaron que cuando F400 Y AQ40 GAC (carbones activados comerciales) son expuestos a moderadas dosis de ozono hay menores alteraciones en la textura del GAC (área superficial BET, volumen de poro, volumen medio) sin embargo, hay modificaciones en sus grupos funcionales. Se formaron sitios ácidos en el CA, la cantidad y naturaleza de ellos estuvo en función de la temperatura del pre-tratamiento. A temperatura ambiente ( $25^\circ C$ ) se forman ácidos carboxílicos, mientras que a  $100^\circ C$  resulta una distribución homogénea de grupos carboxílicos, lactonas, carbonilos e hidroxilos. Como consecuencia de la oxidación GAC, el pH decrece a un valor ácido. La capacidad de adsorción de los compuestos modelo fue la siguiente: fenol < p-nitrofenol < p-clorofenol.

Rivera (2004) utilizó diversos carbones y obtuvo una mejor descomposición con aquellos que presentaban mayor grado de basicidad. Se modificaron las propiedades de un tipo específico de CA (con amonio, carbonato de amonio y urea), logrando un aumento en la basicidad del mismo y por lo tanto en su actividad catalítica, debido a la presencia de grupos pirrol en la

superficie del CA. La degradación del NTS se elevó en presencia del CA/urea y disminuyó la concentración de materia orgánica disuelta en agua.

Sánchez P.M. (2005) investigó la actividad del CA para la transformación de ozono en radicales  $\text{OH}\cdot$ , bajo diferentes parámetros operacionales (dosis, tipo y tiempo en el tratamiento de CA), usando p-clorobenzoato como compuesto modelo. De acuerdo a su trabajo las propiedades químicas y las propiedades de textura como son el área superficial y el diámetro de poro del CA son los factores que gobiernan la transformación del ozono.

#### **I.4. Métodos de eliminación de compuestos aromáticos en aguas subterráneas contaminadas.**

En el diseño de procesos para remover contaminantes tóxicos del agua se debe considerar el uso de nuevas tecnologías, que permitan minimizar o destruir en su totalidad a estos compuestos en aguas subterráneas contaminadas.

Uno de los compuestos orgánicos que tienen gran persistencia en el ambiente y que son de enorme importancia para la industria, son los compuestos aromáticos, cuya estructura se basa en anillos bencénicos sumamente resistentes a la degradación natural y altamente tóxicos cuando se trata de compuestos halogenados.

A continuación se mencionan brevemente los diferentes procesos existentes para el tratamiento de contaminantes orgánicos en medio acuoso, donde se pueden distinguir dos tipos dentro de los procesos de depuración:

##### **I.4.1. Métodos no destructivos.**

Estos métodos permiten la recuperación de compuestos orgánicos y su reutilización, estos métodos se seleccionan cuando las cargas de los compuestos orgánicos son elevadas, principalmente cuando sólo se contiene uno o dos componentes, lo que permite que estos compuestos orgánicos sean recuperados como productos intermediarios o finales de mayor valor agregado. Entre los métodos más empleados se encuentran.

#### **I.4.1.1. Separación por Membranas**

Los procesos de filtración a través de membranas suelen ser procesos utilizables en la depuración de aguas contaminadas por compuestos orgánicos, aunque en la actualidad no están difundidas a escala industrial. Actualmente se están utilizando membranas de alúmina, sílica, titanio y circonia, ya que presentan características microestructurales apropiadas para tales aplicaciones. En general las condiciones de hiperfiltración son preferibles a las de ultrafiltración.

Este proceso constituye la continuación de los procesos clásicos de filtración, hasta llegar a separaciones cada vez más finas. Por ejemplo: el proceso que se utiliza en la eliminación de tintes de la industria textil es la ósmosis inversa, el cual separa el agua de sales inorgánicas y compuestos orgánicos de peso molecular alto, el contaminante pasa a través de una membrana semipermeable.

En la industria metalúrgica se han aplicado con buena efectividad membranas electrolíticas para el reciclado de aguas, se han estudiado membranas a colorantes inmovilizando hierro en membranas para aplicar el proceso de Fenton y foto-Fenton.

#### **I.4.1.2. Carbón Activado:**

En este proceso se utiliza un material de carbón que se prepara en la industria para que tenga una elevada superficie interna y así poder adsorber (retener sobre su superficie) una gran cantidad de compuestos muy diversos, tanto en fase gaseosa como en disolución.

En general, los mesoporos (tamaño comprendido entre 2-50nm) y macroporos (tamaño >50nm) son necesarios para retener moléculas de gran tamaño, como lo son los colorantes o coloides, y para favorecer el acceso y la rápida difusión de las moléculas a la superficie interna del sólido. Por su naturaleza apolar y por el tipo de fuerzas implicadas en el proceso de adsorción, retendrá preferentemente moléculas apolares y de alto volumen molecular (hidrocarburos, colorantes, etc.).

Cuando se aplican estos carbones en procesos de eliminación de sustancias disueltas en agua, como son los colorantes, el grado de activación es bajo y la microporosidad es tan estrecha que la superficie no está totalmente disponible para la retención de los contaminantes por tener un tamaño molecular mayor que el de una fracción de los microporos. Este efecto es más notable en la retención del colorante azul de metileno, cuyas dimensiones moleculares son mucho mayores comparadas con el paranitrofenol.

#### **I.4.1.3. Extracción con disolventes**

Este método consiste en poner en contacto la corriente acuosa residual que contiene un compuesto orgánico en un disolvente orgánico en el que el compuesto orgánico se disuelve en forma preferente. El proceso incluye extracción, recuperación y separación del disolvente arrastrado por la corriente acuosa. Los principales problemas que presentan los procesos de extracción son: obtener una buena transferencia de materia, y a la vez una buena separación de fases, evitar la separación de la interfase y conseguir un sistema de control eficaz.

La extracción con disolventes es el método más económico y eficaz de recuperación de compuestos orgánicos cuando la concentración es elevada. Sin embargo las pérdidas de disolvente pueden ser significativas creando así un problema adicional de contaminación.

#### **I.4.2. Métodos Destructivos.**

Estos métodos, en los que el compuesto orgánico es transformado, son empleados cuando se presentan concentraciones bajas del contaminante. Dentro de estos métodos se encuentran:

##### **I.4.2.1. Oxidación Biológica**

Se emplea principalmente, en aguas contaminadas por compuestos orgánicos. La oxidación biológica consiste en la destrucción orgánica e inorgánica de contaminantes, utilizando un microorganismo de naturaleza conocida, siempre y cuando sus concentraciones sean bajas.

Los tratamientos biológicos de los efluentes líquidos de la industria textil incluyen básicamente tratamientos aeróbicos y anaeróbicos que pueden ser precedidos por una o más etapas de tratamientos primarios, como sedimentación, tamizado, coagulación, equalización o cualquier otro tratamiento químico avanzado, como la ultrafiltración o adsorción sobre carbón activado.

#### **I.4.2.2. Procesos de oxidación avanzados (POAs)**

Los procesos convencionales (adsorción, extracción con solvente, floculación-filtración y oxidación biológica) para el tratamiento de aguas residuales que contienen compuestos aromáticos, resultan muy complejos y por lo mismo su costo es elevado, además de que las concentraciones de aromáticos no se pueden reducir a menos de 10 ppm. Estos métodos son susceptibles a contaminantes tóxicos que son estables y que dañan a la salud.

En las aguas residuales el tratamiento depende del tipo de compuestos presentes, en estos casos y cada vez más crecientemente, se está recurriendo en los países industrializados al uso de los llamados POAs, muy poco aplicados y difundidos en los países de economías emergentes como los de América Latina. La mayoría de los POAs pueden aplicarse a la remediación y destoxificación de aguas especiales, generalmente a pequeña o mediana escala. Los métodos pueden usarse solos o combinados con métodos convencionales, pudiendo ser aplicados también a contaminantes de aire y suelos.

Los POAs se basan en procesos fisicoquímicos capaces de producir cambios profundos en la estructura química de los contaminantes. El concepto fue inicialmente establecido por Glaze y colaboradores, quienes definieron a los POAs como procesos que involucran la generación y usos de especies transitorias poderosas, incluyendo el radical hidroxilo, el cual posee alta efectividad para la oxidación de materia orgánica y que puede ser generado por medios fotoquímicos (incluyendo la luz solar o por otras formas de energía).

Con este fin, se han empleado métodos que utilizan la luz como energía eficiente y barata, como la oxidación por microorganismos y la fotocatalisis, que son capaces de transformar a los compuestos orgánicos tóxicos en sustancias menos dañinas.

La oxidación de compuestos orgánicos con agentes químicos es un método de depuración eficaz y ampliamente utilizado, se han utilizado diferentes POAs para la degradación química de los colorantes: ozono, ozono combinado con radiación UV, peróxido de hidrógeno/UV y fotocatalisis heterogénea. También se han estudiado tratamientos combinados de fotocatalisis y oxidación electrolítica.

En el caso de peróxidos e hidropéroxidos orgánicos, los cuales son agentes oxidantes muy activos, tienen la desventaja de un costo elevado y además durante su descomposición o degradación llegan a producir subproductos orgánicos de igual o mayor toxicidad que los mismos reactivos que se desean degradar. Entre los reactivos tipo peróxido se pueden mencionar el ácido de Caro  $H_2SO_5$  que contiene el grupo hiperóxido, el dipersulfato de amonio  $(NH_4)_2S_2O_8$  y el peróxido de hidrógeno  $H_2O_2$ , estas sustancias se descomponen generando átomos de oxígeno muy reactivo, el oxígeno no aparece libre en disolución, sino que actúa directamente sobre la molécula a degradar.

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.

### **I.5. Los materiales adsorbentes**

Los materiales sólidos empleados como adsorbentes son productos naturales o sintéticos. En cualquier caso, el proceso de fabricación ha de asegurar un gran desarrollo superficial mediante una elevada porosidad. Los adsorbentes naturales (arcillas, zeolitas) tienen pequeñas superficies. Los adsorbentes industriales y los carbones activados de buena calidad pueden llegar a tener entre 1.000 y 1.500  $m^2/g$ .

Otras características importantes que debe reunir un buen adsorbente son las siguientes:

- Alta capacidad de adsorción. La relación de equilibrio entre las fases influye en la eficacia con que se alcanza la capacidad final y, en muchos casos, controla la capacidad real del soluto.

Como quiera que los mecanismos de unión son muy complejos y no se han determinado con precisión aún, no se dispone de una norma satisfactoria mediante la cual puedan preverse, a priori las afinidades relativas entre un material poroso y una sustancia.

- Propiedades físicas y tamaño de partícula adecuados para garantizar la necesaria resistencia mecánica y facilidad de manejo, produciendo la menor pérdida de carga posible tanto en lechos fijos como en los móviles o fluidizados.
- Coste bajo, tanto de la materia prima como del proceso de fabricación.
- Fácil regeneración; por desorción, especialmente en el caso de los procesos continuos.

*Tipos de poros dentro de una partícula de carbón.*

El carbón activado tiene una gran variedad de tamaños de poro los cuales pueden clasificarse de acuerdo a su función, en poros de adsorción y poros de transporte.

Los primeros consisten en espacios entre placas de grafito con una separación de entre una y cinco veces el diámetro de la molécula que va a retenerse. En éstas ambas placas de carbón están lo suficientemente cerca como para ejercer atracción sobre el adsorbato y retenerlo con mayor fuerza.

Los poros mayores que los de adsorción son los de transporte, y tienen un rango muy amplio de tamaños, que van hasta el de las grietas que están en el límite detectable por la vista, y que corresponde a 0.1 mm. En esta clase de poros, sólo una placa ejerce atracción sobre el adsorbato y entonces lo hace con una fuerza menor, o incluso insuficiente para retenerlo. Actúan como caminos de difusión por los que circula la molécula hacia los poros de adsorción en los que hay una atracción mayor. Por lo tanto, aunque tienen poca influencia en la capacidad del carbón activado, afectan a la cinética o velocidad con la que se lleva a cabo la adsorción.

Otra clasificación de los poros, es la de la IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemists), que se basa en el diámetro de los mismos, de acuerdo a lo siguiente:

- microporos: menores a 2 nm
- mesoporos: entre 2 y 50 nm
- macroporos: mayores de 50 nm (típicamente 200 a 2000 nm)

Los microporos tienen un tamaño adecuado para retener moléculas pequeñas, que aproximadamente corresponden a compuestos más volátiles que el agua, tales como olores, sabores y muchos solventes. Los macroporos atrapan moléculas grandes, tales como las que son coloreadas o las sustancias húmicas -ácidos húmicos y fúlvicos- que se generan al descomponerse la materia orgánica. Los mesoporos son los apropiados para moléculas intermedias entre las anteriores

Por lo tanto, la capacidad de un carbón activado para retener una sustancia determinada, no sólo está dada por su área superficial, sino por la proporción de poros cuyo tamaño es el adecuado: una a cinco veces el diámetro de la molécula de dicha sustancia.

#### *Propiedades y condiciones que afectan la adsorción en carbón activado*

La adsorción en carbón activado se ve afectada por diversas propiedades tanto del carbón como del adsorbato, así como por condiciones del gas o el líquido en el que se lleva a cabo este fenómeno. Algunas de éstas ya se describieron en la sección anterior, pero a continuación se listarán de una manera organizada, junto con otras que aún no se han mencionado.

##### - Propiedades relacionadas con el tipo de carbón activado

- La adsorción aumenta cuando el diámetro de los poros predominantes esta entre una y cinco veces el diámetro del adsorbato.
- Diferencias en la química superficial y en los constituyentes de las cenizas pueden afectar la adsorción, especialmente en fase líquida. Sin embargo, estas propiedades tienen una influencia pequeña respecto a cualquier otra de las que se están listando.

- Propiedades relacionadas con el adsorbato

Antes de listarlas, hay que mencionar que todo tipo de moléculas orgánicas se adsorben bien en el carbón activado. No así la inorgánicas, excepto en algunos casos como los molibdatos, los cianuros de oro, el dicianuro de cobre, el cloruro de mercurio, el yodo y las sales de plata, entre otros.

- La adsorción de orgánicos es más fuerte al aumentar su peso molecular, mientras el tamaño de la molécula no rebase al del poro.
- Las moléculas orgánicas no polares se adsorben con mayor fuerza que las polares.
- Las moléculas orgánicas ramificadas se adsorben con mayor fuerza que las lineales.
- La mayoría de las moléculas orgánicas que tienen ligados átomos de cloro, bromo o yodo, se adsorben con mayor fuerza.
- Para el caso de adsorción en fase líquida, ésta aumenta al disminuir la solubilidad del adsorbato.

Las moléculas orgánicas de más de tres carbonos generalmente se adsorben, a menos que sean extremadamente solubles.

*Propiedades relacionadas con el gas o el fluido que rodea al carbón activado*

En fase líquida, generalmente aumenta la adsorción al disminuir el pH. Para el caso de adsorción en fase líquida, la teoría dice que ésta no se ve afectado por la temperatura. Sin embargo, a mayor temperatura, aumenta la solubilidad del adsorbato, y se adsorbe en menor proporción. Por otro lado, a mayor temperatura, también disminuye la viscosidad del solvente, facilitando la movilidad del adsorbato y por lo tanto acelerando su velocidad de difusión hacia los poros. Todo lo anterior generalmente resulta en un aumento de la adsorción al aumentar la temperatura.

# CAPÍTULO II.

## Antecedentes

En este capítulo se discuten los trabajos anteriores relacionados con la oxidación avanzada de compuestos orgánicos clorados, específicamente los de la familia del clorobenceno en fase homogénea. También se da un panorama de las aplicaciones del carbón activado tanto en su uso como adsorbente de contaminantes como en aplicaciones catalíticas en fase gas y líquida, así como su uso catalítico en la generación de radicales hidroxilo en procesos de oxidación avanzada así como las aplicaciones del carbón activado en la degradación de compuestos orgánicos volátiles.

### II.1. Oxidación de Compuestos Aromáticos.

Muchos compuestos orgánicos, particularmente los de tipo aromáticos son muy resistentes a los tratamientos químicos y biológicos convencionales. Por esta razón, otros métodos han sido estudiados como una alternativa a los procesos biológicos y físico-químicos tradicionales. De estos métodos, los procesos de oxidación avanzada (POA's) probablemente constituyen la mejor opción en un futuro cercano.

Es ampliamente conocido que muchos compuestos aromáticos, particularmente, los hidrocarburos polinucleares aromáticos (HPA's) y los hidrocarburos nitroaromáticos (NA) son clasificados como prioridad como contaminantes de agua y su remoción merece especial atención (figuras 2.1 y 2.2.). La conveniencia de la oxidación y de los procesos de oxidación avanzada (POA's) para la remoción de estos hidrocarburos aromáticos ha sido ampliamente estudiada. Dichos trabajos, por lo general, se han enfocado a la determinación de los

rendimientos cuánticos de la fotólisis directa y de las constantes de velocidad de las reacciones entre el ozono y el radical hidroxilo con los compuestos aromáticos. Sin embargo, otro aspecto importante de estudiar es el modelado cinético de dichos procesos de oxidación avanzada. Los modelos cinéticos de estos procesos pueden ser herramientas muy útiles tanto para la simulación como para la predicción de velocidades de oxidación, concentraciones de contaminante remanente y dosis de oxidante necesarias.

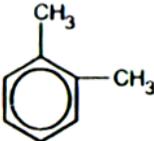
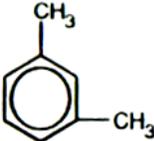
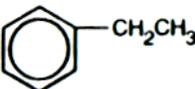
Name	Structure	Molecular weight	in water (mg/L)	coefficient
Benzene		78.11	1780	97
Toluene		92.1	500	242
Xylene, ortho		106.17	170	363
Xylene, meta		106.17	173	182
Xylene, para		106.17	200	331
Ethyl benzene		106.17	150	622

Figura 2.1. Compuestos aromáticos típicos presentes en agua subterránea contaminada

Los POA's utilizados comúnmente para la eliminación de los compuestos aromáticos son caracterizados por la generación de radicales hidroxilo, especies con un alto poder de oxidación, los que reaccionan con la materia presente en el agua de manera no selectiva. Hasta ahora, la literatura reporta diferentes investigaciones orientadas al desarrollo y prueba de modelos cinéticos de procesos como son ozonación, sola o combinada con peróxido de hidrógeno o luz UV, oxidación por fotólisis de peróxido de hidrógeno u otros como es Fenton o procesos de haz electrónico. Un punto común en muchos de estos trabajos es la naturaleza de los compuestos investigados. Así, con algunas excepciones, muchos de las investigaciones se han realizado con compuestos aromáticos y organoclorados de bajo peso molecular. Estos compuestos, considerados como contaminantes acuíferos de alta prioridad, no conducen a compuestos intermedios que podrían competir con el compuesto original para el oxidante (ozono, radicales hidroxilo, luz UV, etc.).

Glaze (1998) es uno de los primeros en desarrollar este tema, en cuyo caso estudió la oxidación de tetracloroetileno con ozono cambiando con peróxido de hidrógeno basándose en un mecanismo de radicales libres. Algunos otros trabajos como el de Lin (2003) y Ma Jun (2004) los modelos cinéticos estudiados fueron establecidos a partir de las características de flujo de agua a través de un reactor previo diseño experimental. En algunos trabajos compuestos aromáticos y pesticidas también han sido tratados.

## **II.2. Oxidación de Hidrocarburos Halogenados.**

Los hidrocarburos halogenados son uno de los más grandes e importantes grupos e contaminantes encontrados en el agua subterránea. Este grupo consiste en ambas subclases, alifáticos y aromáticos y están caracterizados por la presencia de uno o más átomos halógenos (Cl, Br, F). Incluso en la subclase de los alifáticos existen solventes como son el cloruro de metileno, cloroformo, tetracloruro de carbono, TCE, cloruro de vinilo y pesticidas como son el Aldrin y el Dieldrin. La subclase aromática incluye pesticidas como son el DDD, DDE y varios compuestos de PCB. Muchos de estos compuestos que contienen grupo halógeno son usados como solventes, insecticidas, desengrasantes para metales y productos de la degradación de otros compuestos clorados en la producción de plásticos (figura 2.3).

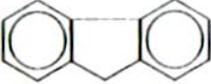
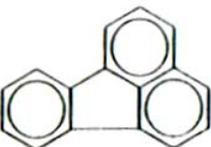
Name	Structure	Molecular Weight	in Water (mg/L)	Coefficient
Naphthalene		128.16	31.7	1300
Acenaphthene		154.21	7.4	2580
Acenaphthylene		152.2	3.93	3814
Fluorene		166.2	1.98	5835
Fluoranthene		202	0.275	19,000
Phenanthrene		178.23	1.29	23,000
Anthracene		178.23	0.073	26,000

Figura 2.2. Compuestos poliaromáticos típicos presentes en agua subterránea contaminada

Name	Structure	Uses and Other Sources
Trichloromethane (chloroform)	$\begin{array}{c} \text{Cl} \\   \\ \text{Cl}-\text{C}-\text{Cl} \\   \\ \text{H} \end{array}$	Liquid used in manufacture of anesthetics, pharmaceuticals, fluorocarbon refrigerants, and plastics. Used as solvent and insecticide. Formed from methane when chlorinating drinking water.
Vinyl chloride (chloroethene)	$\begin{array}{c} \text{H} \quad \text{H} \\ \diagdown \quad / \\ \text{C}=\text{C} \\ / \quad \diagdown \\ \text{H} \quad \text{Cl} \end{array}$	Gas used in the manufacture of polyvinyl chloride. End product of microbial degradation of chlorinated ethenes.
Chloroethane	$\begin{array}{c} \text{H} \quad \text{H} \\   \quad   \\ \text{H}-\text{C}-\text{C}-\text{Cl} \\   \quad   \\ \text{H} \quad \text{H} \end{array}$	Liquid used to manufacture tetraethyl lead. Degradation product of chlorinated ethanes.
1,2-Dichloroethane	$\begin{array}{c} \text{H} \quad \text{H} \\   \quad   \\ \text{Cl}-\text{C}-\text{C}-\text{Cl} \\   \quad   \\ \text{H} \quad \text{H} \end{array}$	Liquid used to manufacture vinyl chloride. Degradation product of trichloroethane.
Trichloroethene (Trichloroethylene)	$\begin{array}{c} \text{Cl} \quad \text{Cl} \\ \diagdown \quad / \\ \text{C}=\text{C} \\ / \quad \diagdown \\ \text{Cl} \quad \text{H} \end{array}$	Solvent used in dry cleaning and metal degreasing. Organic synthesis. Degradation product of tetrachloroethene.
Tetrachloroethene (perchloroethene) (perchloroethylene)	$\begin{array}{c} \text{Cl} \quad \text{Cl} \\ \diagdown \quad / \\ \text{C}=\text{C} \\ / \quad \diagdown \\ \text{Cl} \quad \text{Cl} \end{array}$	Solvent used in dry cleaning and metal degreasing. Used to remove soot from industrial boilers. Used in manufacture of paint removers and printing inks.
1,2-Dibromo-3-chloropropane (DBCP)	$\begin{array}{c} \text{Br} \quad \text{Br} \quad \text{Cl} \\   \quad   \quad   \\ \text{H}-\text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{H} \\   \quad   \quad   \\ \text{H} \quad \text{H} \quad \text{H} \end{array}$	Soil fumigant to kill nematodes. Intermediate in organic synthesis.
o-Dichlorobenzene (1,2-dichlorobenzene)		Chemical intermediate. Solvent. Fumigant and insecticide. Used for industrial odor control. Found in sewage from odor-control chemicals used in toilets.

Figura 2.3. Hidrocarburos Halogenados presentes en aguas subterráneas contaminadas.

La toxicidad específica de los hidrocarburos halogenados varía con los compuestos, pero en su mayoría tienen una afectación al sistema nervioso central. El Tetracloruro de Carbono, por ejemplo, es un veneno sistemático que afecta el sistema nervioso, el tracto intestinal, hígado y riñones. Durante años, la Administración de Drogas y Alimentos de los E.U.A. (FDA) ha recopilado una gran cantidad de información de los efectos tóxicos y eventualmente lo ha

prohibido como producto doméstico desde 1970. El Cloruro de Vinilo ha sido utilizado extensamente para la fabricación de materiales de Cloruro de Polivinilo (PVC), y la exposición puede afectar el sistema nervioso central, el sistema respiratorio, el hígado, la sangre y el sistema linfático. Más notablemente, el Cloruro de Vinilo es un cancerígeno. Los Clorobencenos son irritantes y afectan al sistema respiratorio, al hígado, la piel y ojos a través de inhalación o contacto. Los Bifenilos Policlorados (PCB's) son ampliamente utilizados en la industria eléctrica como fluidos hidráulicos en transformadores. Estos representan contaminantes ambientales extremadamente persistentes con una fuerte tendencia a la bioacumulación en los tejidos finos del lípido.

### **II.2.1. Contaminación de agua con compuestos organoclorados.**

Como consecuencia del uso del agua (industrial, agrícola o uso urbano) se produce la contaminación de ésta por la presencia de diferentes tipos de sustancias, entre ellas, sustancias químicas como los compuestos organoclorados sobre los que se va a centrar el presente trabajo.

Los compuestos organoclorados son sustancias de gran importancia en la sociedad moderna, y se les utiliza en procesos y aplicaciones muy variadas. Como se señaló anteriormente, los compuestos organoclorados son ampliamente utilizados y entre las más importantes aplicaciones de estos compuestos están su uso como pesticidas agrícolas (clorofenoles) y el desgrasado de metales y lavado en seco (tricloroetileno) y en muchos casos no es posible su sustitución. Paralelo a su utilización se encuentra el problema de su adecuado manejo, transporte, control y eliminación posterior a su uso. Estos aspectos son de gran relevancia si se considera la gran toxicidad que presentan estos compuestos y por ende el gran daño que puede ocasionar al hombre y al medio ambiente si sus emisiones no son controladas e idealmente si no son eliminados luego de su utilización.

Las fuentes más importantes de contaminación de hidrocarburos halogenados, la constituyen el uso indiscriminado de pesticida y tratamiento de maderas, las descargas de aguas residuales de plantas de gas de carbón, siderurgias y refinerías de petróleo, además de su producción

indeseada posterior a los procesos de blanqueo de pulpa y papel, cloración de las aguas e incineración inapropiadas de residuos orgánicos<sup>(1)</sup>. Aún más peligroso para el medio ambiente y las personas que en forma directa o indirecta pueden estar en contacto con este tipo de compuestos, es que al quemar materiales contaminados con hidrocarburos halogenados, se producen dioxinas y/o compuestos aromáticos complejos como es el dibenzofurano. En general, productos químicos de los más tóxicos existentes en la actualidad.

Aunado a lo anterior, en los últimos años se ha demostrado que muchos de ellos tienen efectos nocivos sobre los seres vivos que se agravan por su capacidad de acumulación en los organismos vivos.

Entre estos compuestos se destacan los clorofenoles y los derivados clorados del etileno y metano.

Los efluentes acuosos conteniendo compuestos organoclorados se caracterizan por su baja concentración dada su solubilidad en agua. A pesar de su baja concentración, tiene una gran peligrosidad debido a su persistencia en el medio y su capacidad de contaminar corrientes acuosas naturales, introduciéndose en la cadena trófica de los seres vivos. Estos efluentes se pueden dividir en efluentes industriales cuya fuente de emisión está localizada y es fácil someterlos a tratamiento, y efluentes lixiviados de tierras agrícolas que contienen fundamentalmente pesticidas clorados, y cuyo origen no se encuentra localizado. Ambos casos pueden derivar en la contaminación de los depósitos de agua subterráneos, lo que acarrea una grave amenaza para la vida y el medio ambiente.

### **II.3. Oxidación de Clorobenceno**

La familia de clorobencenos son sustancias estables, no biodegradables y altamente tóxicas. Estos compuestos pueden ser detectados a bajas concentraciones en los efluentes y aguas residuales pues son utilizados como disolventes y materias primas de algunos procesos industriales. Por tal motivo, algunos investigadores como Álvarez (2005) y Andreozzi (1999)

han estudiado la oxidación de clorobencenos (monobencenos, diclorobencenos, triclorobencenos, tetraclorobencenos, pentaclorobencenos y hexaclorobencenos) en fase homogénea..

La ozonación simple es muy selectiva pero reacciona muy lentamente con compuestos aromáticos como los bencenos clorados. En estos casos es muy ventajoso realizar ozonación a pH alto, o en combinación con catalizadores metálicos. Además, resulta efectiva la combinación de ozono con luz UV, con peróxido de hidrógeno o bien con la directa aplicación de luz UV.

La oxidación de clorobenceno mediante la ozonación a pH elevado usando un reactor semi-lote (líquido con continuo y gas continuo) es menos eficiente en la degradación de clorobencenos que la ozonación en presencia de catalizadores (Fe II y Mn II) debido al efecto catalítico de estos metales, por lo tanto la velocidad de oxidación es superior en la ozonación catalítica que en la ozonación simple<sup>(3)</sup>. Las degradaciones que se obtienen en 20 minutos son cercanas al 100% a concentraciones iniciales bajas del orden de 0.03 mg/L. Algunos subproductos detectados en estos estudios son principalmente formaldehído, acetaldehído y metilglioxal.

Dimelghani (2001) estudio la degradación de clorobenceno con procesos fotoquímicos mediante un reactor continuo (gas y líquido continuo, Figura 2.1) en condiciones anaeróbicas y aeróbicas, para concentraciones iniciales de 0.2 g/L hasta 1.0 g/L. En estos procesos la fotólisis directa se presenta como la opción más lenta en la degradación de clorobenceno. Sin embargo, las combinaciones UV/peróxido de hidrógeno, UV/Ozono y UV/Peróxido de hidrógeno/Ozono son más efectivas y presentan degradaciones del 90% dentro de los primeros 5 minutos, debido principalmente a la mejor distribución del ozono y los radicales generados, que se obtienen en reactores en medio acuoso. El pH en estos procesos decrece, lo cual indica la formación de subproductos ácidos. Los intermediarios más comunes en este proceso, dentro de los primeros minutos de degradación son clorofenol, bifenil, diferentes isómeros de

clorobifenil y diclorofenil, estos intermediarios se siguen degradando hasta alcanzar la completa mineralización formando dióxido de carbono y agua.

En la fotólisis directa, la velocidad de reacción es de primer orden, en donde la degradación de clorobenceno es independiente de la concentración inicial del mismo. Bajo condiciones aeróbicas, la degradación de clorobenceno es de tres a cuatro veces más rápida que la degradación bajo condiciones anaeróbicas. Esta observación sugiere que el oxígeno molecular está involucrado en el paso determinante de la velocidad de reacción. La interacción de compuestos aromáticos en estado excitado con oxígeno molecular a través de la transferencia de energía ya ha sido estudiada por Beltrán (1995), así como la reactividad del oxígeno fotosensibilizado simple ( $O_2$ ) con moléculas orgánicas. Sin embargo, considerando que el tiempo de vida del oxígeno fotosensibilizado en medio acuoso es solo de unos microsegundos, el ataque del oxígeno fotosensibilizado no es el único camino para la degradación de clorobenceno. En estas condiciones el oxígeno fotosensibilizado así como la descomposición directa de clorobenceno podrían operar simultáneamente permitiendo un mejoramiento en la velocidad de degradación.

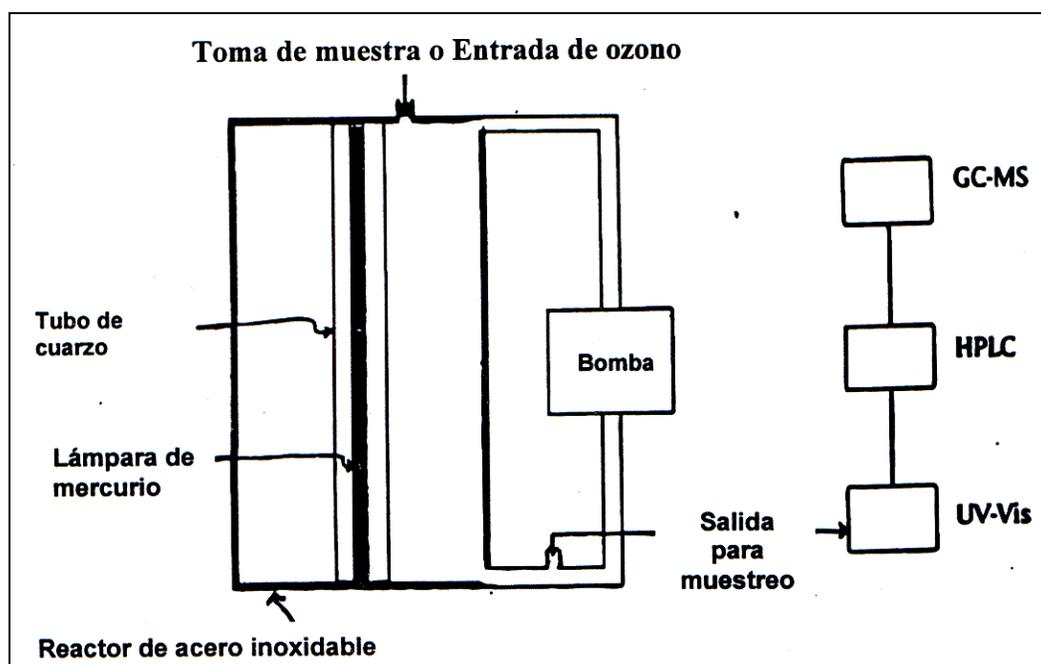


Figura 2.4. Reactor usado por Dilmeghani y Zahir para la oxidación de Clorobenceno.

Por otra parte, estudios como los de Lin (2003) han referido que la ozonación fotolítica degrada efectivamente compuestos que son refractarios a la ozonación simple, como lo es el clorobenceno. La química del ozono en solución, como ya se ha mencionado antes, involucra una variedad de reacciones y es complicada cuando otros factores como UV y  $H_2O_2$  se incluyen. En estos mecanismos se puede formar superóxido ( $O_2^-$ ) y  $HO_3$  para finalmente generar radicales  $HO\cdot$ . La fotólisis del ozono en soluciones acuosas produce peróxido de hidrógeno, que en combinación con el ozono participa en reacciones secundarias para producir radicales hidroxilo.

Existe competencia por luz UV entre el  $H_2O_2$  y el clorobenceno, por lo tanto hay una distribución relativa de la luz dependiendo de las concentraciones y absorptividades molares de los dos compuestos a la longitud de onda de la emisión de la lámpara. La absorción de la luz por  $H_2O_2$  permitirá su descomposición, generando radicales hidroxilo con una producción cuántica de dos. El radical hidroxilo entonces ataca al anillo aromático produciéndose la degradación del clorobenceno también puede producir esta descomposición mediante fotólisis directa.

Los datos cinéticos muestran que los valores de la constante de velocidad ( $k_{obs}$ ) para UV/ $H_2O_2$  y UV/ $O_3$  son muy similares considerando que el radical hidroxilo es la principal especie activa en la ozonación fotolítica y también la especie activa formada debido a la descomposición inducida por UV del  $H_2O_2$ . Se propone que ambos procesos UV/ $H_2O_2$  y UV/ $O_3$  actúan mediante el ataque de  $HO\cdot$  sobre el clorobenceno como el paso determinante de la velocidad de reacción. Esta conclusión es sustentada por el hecho de que los productos intermedios formados por el sistema UV/ $O_3$  fueron los mismos que los productos intermedios formados por el sistema UV/ $H_2O_2$  y  $k_{obs}$  se encontró independiente de la concentración inicial de clorobenceno.

#### **II.4. El Carbón Activado como adsorbente.**

La adsorción es un proceso de separación y concentración de uno o más componentes de un sistema sobre una superficie sólida o líquida. Los distintos sistemas heterogéneos en los que puede tener lugar la adsorción son: sólido-líquido, sólido-gas y líquido-gas. Como en otros procesos de este tipo, los componentes se distribuyen selectivamente entre ambas fases.

La adsorción constituye uno de los procesos más utilizados dentro de los sistemas de tratamiento de aguas contaminadas, provenientes de fuentes de agua potable (pozos, mantos freáticos o cuerpos de agua dulce), aguas residuales industriales y municipales y otras más. Se emplea, fundamentalmente, para retener contaminantes de naturaleza orgánica, presentes, en general, en concentraciones bajas, lo que dificulta su eliminación por otros procedimientos. Dentro de los principales compuestos eliminados mediante técnicas de adsorción se encuentra la eliminación de compuestos fenólicos, hidrocarburos aromáticos nitrados, derivados clorados, sustancias coloreadas, así como otras que comunican olor y sabor a las aguas. La operación es menos efectiva para sustancias de pequeño tamaño molecular y estructura sencilla, que suelen ser fácilmente biodegradables y, por ello, susceptibles de tratamiento biológico.

Los adsorbentes más empleados son el gel de sílice, la alúmina y, sobre todo, el carbón activo y determinadas resinas sintéticas. Estas últimas son particularmente interesantes para la eliminación de compuestos polares. Además, son fácilmente regenerables, lo que las hace competitivas frente al carbón activo en muchos casos. El adsorbente más ampliamente utilizado para el tratamiento de aguas contaminadas es, no obstante, el carbón activo. Los primeros estudios sobre la aplicación de este adsorbente al tratamiento de aguas residuales se remontan a 1935; en la década de los años 50 ya se utilizaba para el tratamiento de efluentes industriales procedentes de la fabricación de pesticidas y, hacia 1960, comienza a considerarse de interés su posible aplicación al tratamiento de agua potable.

Entre los aspectos positivos de la adsorción como método de tratamiento de aguas contaminadas cabe señalar: su capacidad para trabajar eficazmente a concentraciones bajas de

contaminante, su flexibilidad frente a las variaciones de caudal y concentración, sus moderadas necesidades de espacio, la facilidad de automatización, la posibilidad de regenerar el adsorbente y la posibilidad de recuperar sustancias retenidas cuando ello resulte de interés económico.

Entre los aspectos negativos hay que señalar que el coste de operación suele ser comparativamente alto y, por esta razón, su empleo queda restringido, en general, a los casos de necesidad o a otros en que convenga reutilizar las aguas tratadas o, como se ha indicado, recuperar algún producto de las mismas.

#### **II.4.1. Factores característicos de los procesos de adsorción**

Los factores a considerar en un proceso de adsorción son los siguientes:

*1. El sistema adsorbente-adsorbato, en lo relativo a:*

1. Superficie específica y porosidad del sólido.
2. Tamaño de partícula.
3. Tamaño, estructura y distribución de los poros.

Estas características son muy importantes en las etapas de transferencia de masa por adsorción:

- Difusión del soluto desde el seno de la fase fluida hasta superficie externa del adsorbente.
- Difusión de las moléculas de adsorbato hasta el interior de los poros para alcanzar la superficie libre de los mismos.
- Adsorción de las moléculas de soluto sobre la superficie del sólido, por fuerzas de tipo físico o químico.

En general, la etapa de adsorción es muy rápida en relación con los procesos de difusión. En sistemas hidrodinámicos bien agitados (elevada velocidad relativa entre fases) la difusión interna es muy rápida, por lo que cinéticamente es el proceso de difusión externa la etapa que controla, siendo determinante al respecto, el tamaño de las partículas del adsorbente y el diámetro de poro del mismo.

4. Afinidad respecto del adsorbato, que depende de los grupos funcionales existentes en la superficie del adsorbente.
5. Presión parcial o concentración del adsorbato en la fase fluida.

La capacidad final del adsorbente para un determinado soluto puede utilizarse o no plenamente en las condiciones del proceso real. En el límite, se establece un equilibrio entre la concentración del adsorbato en disolución y la masa del mismo adsorbida por unidad de masa (o de superficie) del adsorbente; en muchos casos esta relación de equilibrio se puede formular mediante ecuaciones relativamente sencillas, como las establecidas por Langmuir o Freundlich. Es importante el carácter polar de las moléculas de adsorbato, así como el tamaño de las mismas. Se puede decir que el soluto se adsorberá más fácilmente cuando la afinidad de aquél por la superficie sea superior a su afinidad por el disolvente. Por tanto, la energía de unión entre la superficie y la sustancia considerada depende de la naturaleza de los solutos que han de adsorberse.

Por ello, hay que conocer los aspectos cinéticos y termodinámicos del proceso, con los mecanismos y las resistencias que los regulan, pues éstas determinan el tiempo de contacto necesario y, así, el tamaño de las instalaciones.

### *2. Las condiciones del medio*

- a) El pH que afecta al grado de ionización de los compuestos ácidos o básicos. Es frecuente que un pH ácido facilite la adsorción sobre carbón activo.
- b) La temperatura, que influye sobre la velocidad del proceso y el estado final de equilibrio.

### *3. Los factores económicos.*

Desde el punto de vista industrial, las consideraciones económicas del proceso han de tener en cuenta tanto la inversión necesaria, incluida la planta de regeneración del adsorbente si la hubiese, como los costes de operación. Cabe destacar el precio del adsorbente, la capacidad del mismo que determina la dosis necesaria y las posibilidades técnico-económicas de su regeneración.

#### **II.4.2. El carbón activado en procesos de descontaminación.**

El carbón activado es un material de carbón que se prepara en la industria para que tenga una elevada superficie interna y así poder adsorber (retener sobre su superficie) una gran cantidad de compuestos muy diversos, tanto en fase gaseosa como en disolución.

El carbón activado normalmente se fabrica por descomposición térmica de material de carbón seguida de una activación mediante vapor de agua o dióxido de carbono a elevada temperatura (700-1100 °C). El proceso de activación involucra esencialmente la remoción de productos de carbonización alquitranados formados durante la pirólisis, lo que permite la apertura de los poros.

Son dos las características fundamentales en las que se basan las aplicaciones del carbón activado: elevada capacidad de eliminación de sustancias y baja selectividad de retención. La elevada capacidad de eliminación de sustancias se debe a la alta superficie interna que posee, si bien porosidad y distribución de tamaño de poros juegan un papel importante. En general, los microporos (tamaño inferior a 2nm) le confieren la elevada superficie y capacidad de retención, mientras que los mesoporos (tamaño comprendido entre 2-50nm) y macroporos (tamaño >50nm) son necesarios para retener moléculas de gran tamaño, como pueden ser colorantes o coloides, y para favorecer el acceso y la rápida difusión de las moléculas a la superficie interna del sólido.

Por otra parte, el carbón activado tiene escasa especificidad ante un proceso de retención, es un adsorbente "universal". No obstante, por su naturaleza no polar y por el tipo de fuerzas implicadas en el proceso de adsorción, retendrá preferentemente moléculas no polares y de alto volumen molecular (hidrocarburos, fenoles, colorantes, etc.), mientras que sustancias como el nitrógeno, oxígeno y agua prácticamente no se retienen por el carbón a temperatura ambiente.

Las propiedades adsorbentes de un carbón activado no dependen únicamente de la superficie y porosidad. En particular, las sustancias polares se retienen débilmente sobre la superficie (no polar) del carbón. En estos casos, la fijación al carbono de "heteroátomos", principalmente oxígeno e hidrógeno, formando estructuras o grupos funcionales tipo ácido carboxílico, lactonas, carbonilo, etc., eleva la afinidad de las sustancias polares por la superficie del adsorbente, pudiendo imprimir un carácter ácido-base al carbón.

Finalmente, cuando la sustancia a eliminar tiene una polaridad apreciable, bajo volumen molecular y está muy diluida en aire la retención a temperatura ambiente por el carbón sólo es efectiva si se impregna con reactivos específicos o se aprovechan las propiedades catalíticas del carbón. De esta manera, tras la adsorción se producen reacciones químicas que transforman los productos tóxicos en inertes que se desorben o quedan retenidos en la porosidad del carbón.

Una forma simple de seleccionar un carbón activado para su uso en procesos de eliminación de gases no polares (p.e. hidrocarburos) o de sustancias disueltas (p.e. fenoles) es cuantificando su superficie. En general, una mayor superficie conlleva mayor capacidad de retención de contaminantes y la forma de aumentarla es prolongando el nivel grado de activación (cuantificado a través del porcentaje de carbono perdido durante el proceso o porcentaje de quemado). Sin embargo, existe un valor óptimo superficie-microporosidad-grado de activación adecuado a cada proceso de aplicación ya sea en procesos de eliminación en gases o en sustancias disueltas.

Cartula (1988) estudió la influencia del pH en el proceso de retención sobre carbón activado es particularmente relevante. Los resultados obtenidos indican que a pH básico la capacidad de retención del carbón es alrededor de la mitad de la que tiene cuando el pH es ligeramente ácido. Por tanto, parece que la influencia del pH en la retención de sustancias orgánicas iónicas es tanto menor cuanto mayor sea el volumen de la parte "no polar" de la molécula.

Las propiedades adsorbentes de un carbón activado no dependen únicamente de la porosidad. Puesto que la superficie del carbón es no polar, la capacidad de retención de moléculas polares en fase gas es limitada. Para incrementarla, es necesario introducir grupos superficiales que favorezcan las interacciones específicas con la sustancia a retener. Por ejemplo con reactivos oxidantes se aumenta el contenido de oxígeno, con amoníaco el contenido en nitrógeno, con sulfuro de carbono el azufre, etc. La situación es más compleja en procesos de adsorción en disolución, ya que se establece una competencia entre el soluto y el disolvente por la superficie.

Se ha comprobado que la presencia de estructuras tipo ácido carboxílico y lactonas son las principales responsables del descenso del área superficial del carbón activado, y se debe a la preferencia de las moléculas de agua respecto al soluto por estos grupos hidrofílicos, ocupándose así una parte importante de la superficie del carbón.

#### **II.4.3. La adsorción como tratamiento para aguas contaminadas.**

El carbón activo en polvo (PAC) se utilizó por primera vez para aguas públicas en New Milford (Nueva Jersey, EE.UU.), en 1930. Durante las siguientes décadas, el interés de la adsorción como proceso para eliminar compuestos orgánicos presentes en las aguas potables aumentó progresivamente junto a la creciente preocupación sobre la contaminación de los recursos hídricos debida a los residuos industriales, productos químicos usados en la agricultura y a las descargas de las alcantarillas. Una preocupación observada desde los años 70 se refiere al hecho comprobado de la formación de trihalometanos (THMs) y otros agentes sospechosos de ser cancerígenos durante la cloración del agua que contenga sus precursores orgánicos. Actualmente, en los Estados Unidos se aplica la adsorción en el tratamiento de

aguas potables, especialmente, con el objeto de controlar su color, sabor y olor. También se considera este proceso para la eliminación de compuestos químicos orgánicos, compuestos clorados, así como de los subproductos de la desinfección. Por otro lado, algunos compuestos inorgánicos perjudiciales para la salud, como algunos metales pesados, se pueden separar por adsorción.

En Europa hay larga experiencia con carbón activo granular para el tratamiento de aguas procedentes de ríos contaminados. Se espera que en el futuro las aplicaciones de la adsorción para el control de la contaminación de las aguas potables debida a compuestos tóxicos o cancerígenos en pequeñas concentraciones, aumenten progresivamente.

### **II.5 Degradación de compuestos orgánicos volátiles adsorbidos sobre carbón activado granular mediante procesos de oxidación avanzada.**

Los compuestos orgánicos volátiles halogenados tienen gran uso industrial debido a que sus altas presiones de vapor y su inflamabilidad los hacen excelentes solventes, limpiadores, además de su uso durante la manufactura química de algunos productos. Sin embargo, muchos de esos compuestos son peligrosos a la salud y medio ambiente y son por lo tanto estrictamente regulados.

Keller (1998) propone como una buena alternativa para el control de las emisiones industriales de compuestos orgánicos volátiles a los mantos acuíferos la adsorción sobre lechos de carbón activado, que posteriormente tienen que ser regenerados típicamente por desorción térmica directa. La fase acuosa final contiene finalmente residuos de productos de descomposición por las altas temperaturas y los contaminantes iniciales adsorbidos sobre el carbón activado.

Mourand (1995) es considerado uno de los precursores del desarrollo de procesos de regeneración y destrucción química simultánea. Sus primeros estudios han consistido en regenerar el carbón activado por procesos de oxidación avanzada usando reactores semi-lote. En estas investigaciones los procesos usados fueron  $H_2O_2/O_3$  y  $H_2O_2/UV$  con degradaciones finales en tiempos de oxidación de varios días.

Los resultados del proceso anterior son aparentemente poco alentadores. Sin embargo, Lin y Wang (2003) estudiaron la ozonación de fenoles en medio acuoso usando un reactor de gas inducido (Figura 2.5). El diseño de este reactor mejora la transferencia del ozono en medio acuoso mediante un diseño especial en el difusor de ozono con el cual se obtuvo buenos resultados.

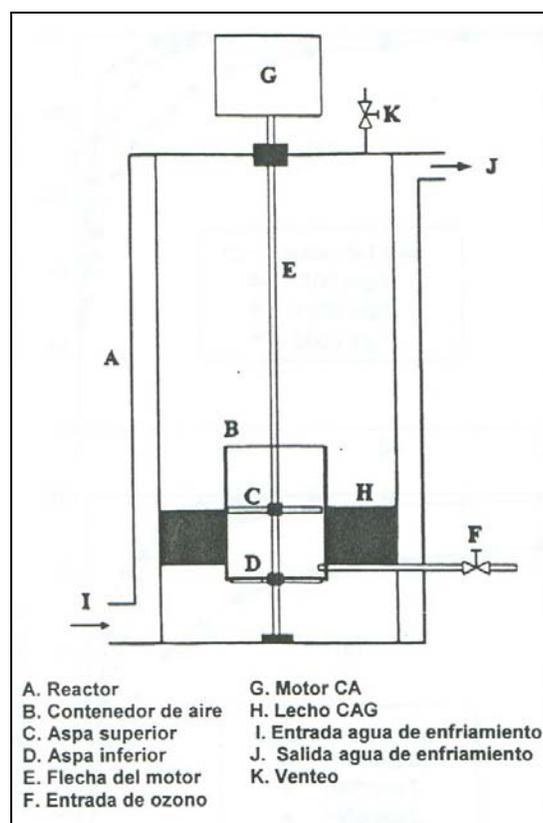


Figura 2.5. Reactor utilizado por Lin y Wang para la oxidación de Fenoles.

La característica sobresaliente de esta investigación fue que se utilizó un lecho fijo de carbón activado granular para generar radicales hidroxilo en el medio acuoso. Este trabajo ha demostrado que la combinación de los procesos de adsorción, reacción química en la superficie del carbón activado y la ozonación son un método alternativo para la regeneración *in situ* del carbón activado granular. En este proceso el tiempo de oxidación juega un papel crucial en la eficiencia de regeneración.

Como se puede ver en la figura 2.6 con este método se puede lograr una eficiencia de regeneración de hasta 99% en 120-180min de ozonación en el primer ciclo, pero en términos de COD en la fase acuosa se obtiene una eficiencia del 79.3% en el tercer ciclo, lo que lleva a la necesidad de alargar los tiempos de ozonación para lograr mejores eficiencias en destrucción del fenol y otros subproductos en la fase acuosa, lo cual representa una desventaja práctica para este proceso.

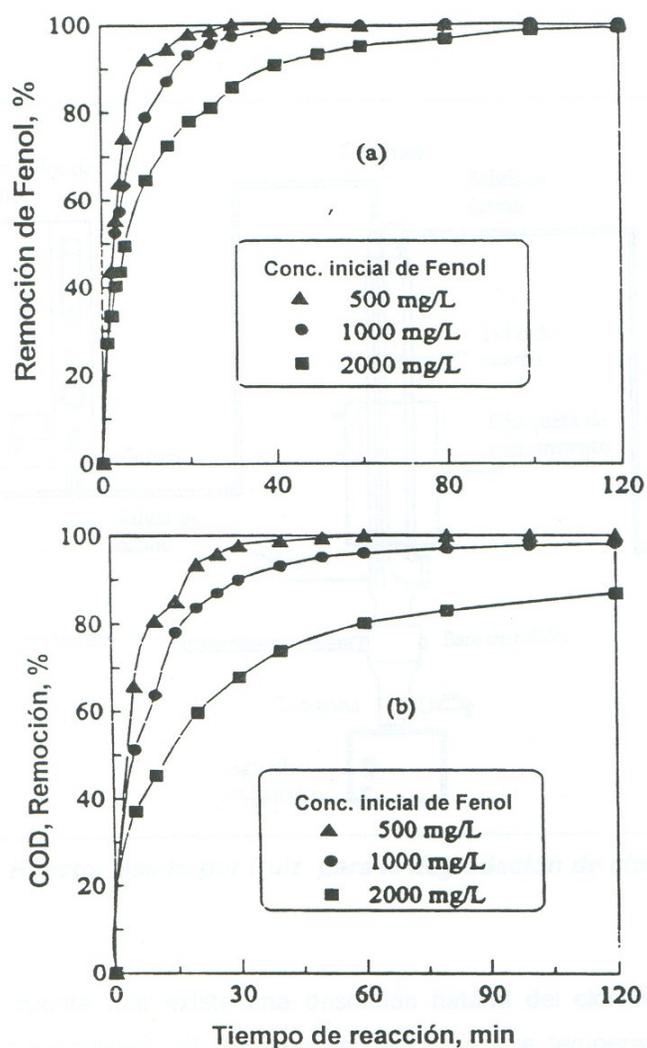


Figura 2.6. efecto de la concentración inicial del fenol sobre la remoción del fenol (a) y COD (b) con 300 gr de CAG, velocidad de los impulsores de 1500 rpm, flujo másico de ozono de 79.6 mg/min y 30°C.

Ruiz (2000) estudio la combinación de ozono/ultravioleta ( $O_3/UV$ ) para la degradación de clorobenceno adsorbido previamente en carbón activado usando un reactor en semilote (líquido no continuo y gas continuo, ver figura 2.7) y la regeneración del carbón activado saturado simultánea.

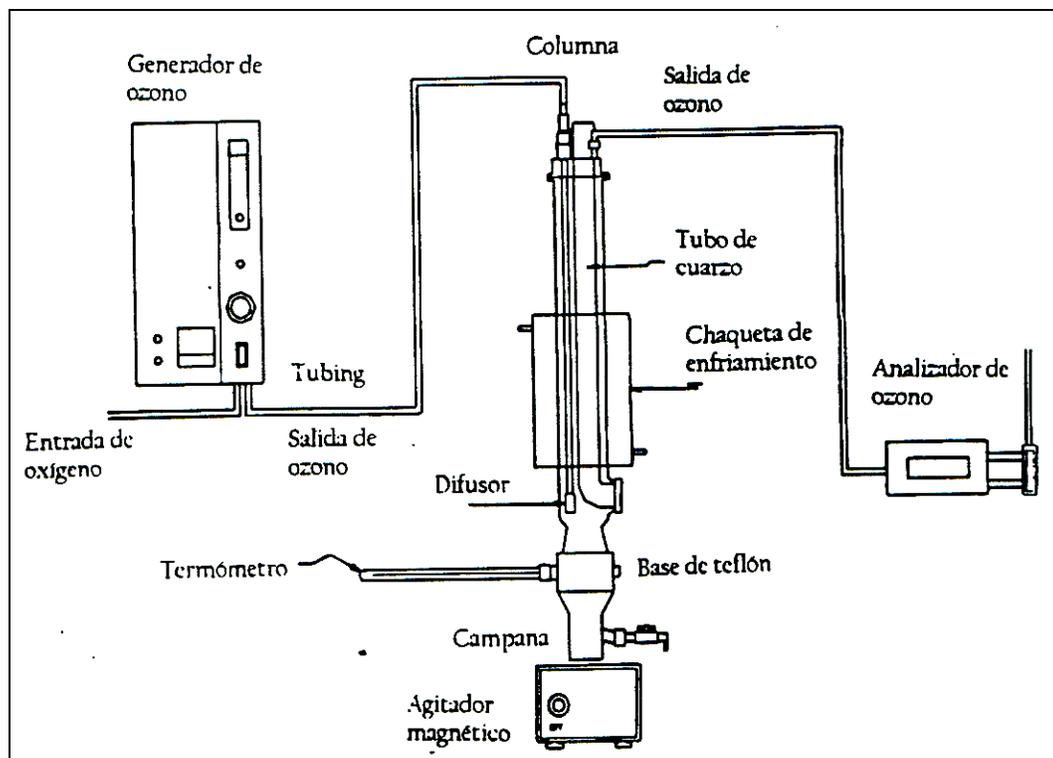


Fig. 2.7. Reactor utilizado por Ruiz para la degradación de clorobenceno

En dicho estudio las variables consideradas fueron pH y tiempo de prueba, el pH ácido de 4-5 y pH alcalino de 9-10 con tiempos de 30, 60, 120 Y 180 min para ambos intervalos de pH. Los resultados obtenidos fueron muy alentadores(24) con eliminaciones máximas de 74% a pH de 4-5 y 85% a pH de 9-10 con tiempos de prueba de 180 minutos, todos estos experimentos con agitación magnética constante. La regeneración máxima del carbón activado fue de 65% para el caso del medio ácido en el mismo tiempo de prueba y del 84% en el caso del medio alcalino

Los resultados de esta investigación sugieren que el proceso ozono/ultravioleta/carbón-activado-contaminado es análogo al que se presenta en el mecanismo de oxidación con carbón

activado virgen como proponen Jans (1998), Beltrán (2002) y Rodríguez (2006). Además, los resultados obtenidos por Dilmeghani y Zahir sugieren que la velocidad de reacción podría ser aumentada en un Foto-reactor de tipo continuo (por ejemplo un lecho fluidizado) donde la intensidad de la luz ultravioleta decae exponencialmente hacia el seno de la solución y por lo tanto es necesario establecer condiciones de flujo turbulento para renovar continuamente la solución en las cercanías de la fuente luminosa.

Tomando en cuenta que existe una desorción natural del clorobenceno en agua, limitado por la solubilidad del clorobenceno en agua a la temperatura ambiente, se consideraron las concentraciones iniciales en fase homogénea para corroborar su independencia con la velocidad de reacción.

Bernal (2004) logró incrementar y homogenizar la transferencia de radicales hidroxilo y el contacto de ozono con el carbón activado previamente contaminado, así como la renovación de la solución en las cercanías con la lámpara ultravioleta en un reactor de lecho fluidizado que favorece la desorción de productos desde el carbón activado, el ataque de radicales hidroxilo en el medio acuoso y acelere la descomposición de ozono en radicales HO• sobre el carbón activado. Además, favorecer el incremento de la generación de radicales hidroxilo por la aplicación de luz ultravioleta tomando como base todos los trabajos anteriores ya mencionados. Bernal consiguió realizar el diseño físico del Foto-reactor y llevar a cabo la oxidación del clorobenceno y la exploración de este nuevo proceso mediante un análisis de algunas variables consideradas que son: pH, flujo de ozono, velocidad de fluidización (flujo de agua) y tiempo de prueba.

Mourand (1995) compararon dos de las principales estrategias que emplean POA's para la regeneración de adsorbentes: Ozono/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> y H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/luz UV. Estudiaron el impacto que tiene el tamaño y tipo de adsorbente, el adsorbato y la temperatura en la eficiencia destructiva de los compuestos orgánicos adsorbidos, la velocidad de regeneración y la cantidad de oxidantes.

Los contaminantes que emplearon para el estudio fueron Tricloroetileno (TCE) y cloroformo, hidrocarburos alifáticos y aromáticos, ambos clorados.

Los reactores de regeneración que se emplearon en este estudio fueron columnas de escala pequeña para pruebas rápidas (RSSCT) que básicamente consisten en pequeñas columnas de diámetro y longitud reducida que tienen un consumo de agua mucho menor que el de una planta piloto y que funcionan como reactores tipo batch. Se contó con 3 reactores de regeneración destinados para cada una de las pruebas que se describirán más adelante. Los medios adsorbentes escogidos para este estudio fueron el carbón activado Filtrasorb-400 (Calgon Carbon Co.) y 2 resinas adsorbentes carbonáceas sintéticas: Ambersorb-572F y Ambersorb-563 (Rohm and Haas Co.). El carbón activado F-400 es ampliamente utilizado en el tratamiento de aguas contaminadas en los Estados Unidos, seleccionándolo como un tipo representativo de los carbones activados granulares. Las resinas adsorbentes son duras, químicamente estables, durables y tienen una alta porosidad y alta área superficial. Los estudios previos de isothermas de adsorción mostraron que las resinas poseían una mayor capacidad de solubilidad para el TCE que el F-400.

Reactores de regeneración. Después de la adsorción, los 3 adsorbentes en estudio fueron transferidos a los reactores de regeneración correspondientes (RSSCT) montados en las unidades de regeneración. Se establecieron 3 de estas unidades:

*Proceso de regeneración con H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/Ozono.* Aquí, el ozono se burbujeo a través de la parte inferior de la columna mediante un difusor poroso. El peróxido se mantuvo adicionando a flujo constante y con una solución de concentración definida. Las muestras fueron tomadas del proceso a periodos constantes de 6 horas y se mantuvo bajo análisis la concentración de TCE y de peróxido de hidrógeno. El reactor utilizado en este proceso se opero con una configuración de lecho fijo, en donde no se tenía un medio de agitación más que la que se originaba por el burbujeo por la parte inferior de la corriente de ozono a través del difusor poroso. No hubo recirculación alguna y en la parte superior se adicionaba la solución de peróxido de hidrógeno al reactor.

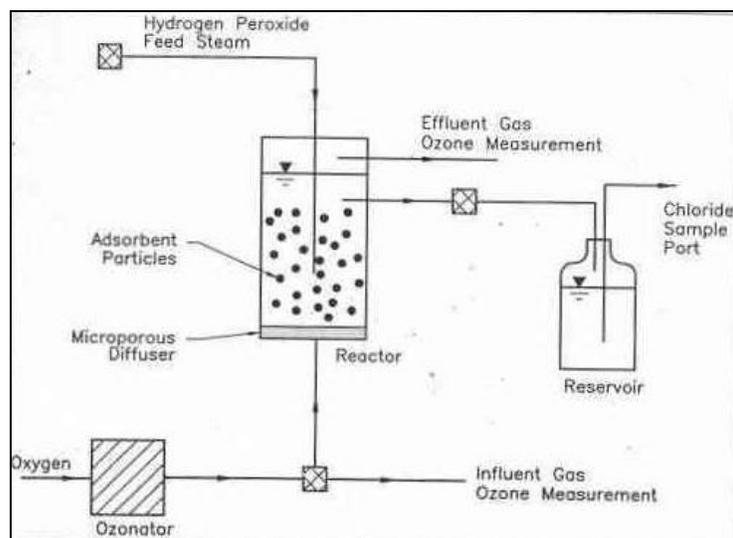


Fig. 2.8. Reactor de regeneración para el experimento Ozono/ $H_2O_2$ .

*Proceso de regeneración con  $H_2O_2$ /luz UV a temperatura ambiente.* Se mantuvo una temperatura ambiente de  $25^\circ\text{C}$  inmóvil. El adsorbente fue regenerado en un reactor de tipo batch utilizando un flujo continuo de ozono, manteniendo fijo el adsorbente y con una fuente de luz UV. La intensidad de la luz UV empleada en este proceso es de aproximadamente  $2.62 \mu\text{Einstein/L min}$ , empleando el método de actinometría de ferroxilato de potasio. A las muestras tomadas del reactor se les analizó la presencia de cloroformo, peróxido de hidrógeno y absorción de luz UV a  $254 \text{ nm}$  y ión cloruro. El adsorbente fue regenerado hasta que no se detectó presencia de cloroformo en la solución de regeneración y no hubo incremento en la masa de ión cloruro detectada. Para este proceso, el reactor operó en una configuración de tanque agitado, contando con agitación magnética y una lámpara de UV montada en un tubo de cuarzo al interior del reactor, contando este con un sistema de enfriamiento para mantener la temperatura de la solución constante a  $25^\circ\text{C}$ . La solución de peróxido de hidrógeno se adicionó a una velocidad constante durante todo el proceso mediante una bomba de alimentación y no existió recirculación alguna.

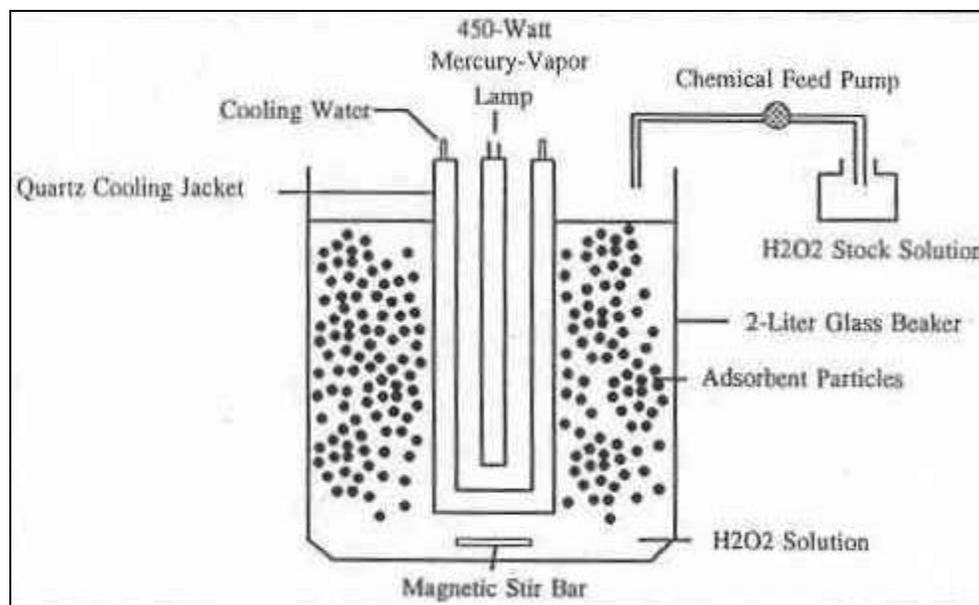


Fig. 2.9. Reactor de regeneración para el experimento  $H_2O_2$ /luz UV a temperatura ambiente.

*Proceso de regeneración con  $H_2O_2$ /luz UV a alta temperatura.* Similar al proceso anterior, pero en esta ocasión se adiciona temperatura al proceso. Se emplea el mismo tipo de lámpara que en el proceso anterior. En este caso la temperatura que se maneja fue de  $90^\circ C$  mediante el empleo de un intercambiador de calor que se mantuvo calentando la solución de regeneración mientras esta era recirculada a través del medio adsorbente mediante una bomba de alimentación química. Las muestras fueron tomadas periódicamente del reactor de regeneración y se analizó la concentración de TCE, peróxido de hidrógeno y concentraciones de ión cloruro. Igualmente, el adsorbente fue regenerado hasta que no se detectó concentración alguna de TCE y la masa de ión cloruro no aumentó más.

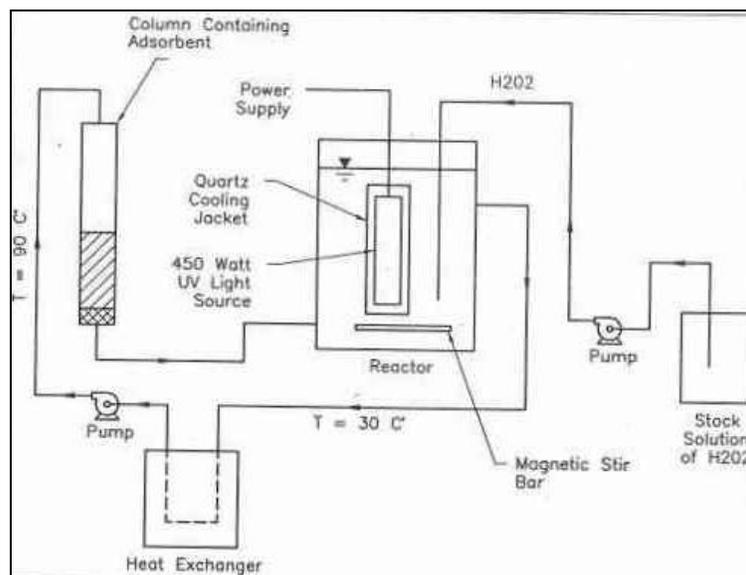


Fig. 2.10. Reactor de regeneración para el experimento H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/luz UV con aplicación de temperatura.

A partir de los datos obtenidos de los experimentos, se concluyó que el proceso H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/Ozono no es muy efectivo en cuanto a la regeneración de los adsorbentes. En el caso específico del carbón activado, este proceso no logró la regeneración total del adsorbente. No obstante, el resto de los resultados arrojaron que el carbón activado F-400 tuvo la mayor velocidad de regeneración y la mejor eficiencia para la oxidación de los contaminantes que la resina Ambersorb-563. Esto puede ser atribuido a que posee un menor tamaño de partícula y una cinética de adsorción (y desorción) mucho mayor.

El proceso de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/luz UV a temperatura ambiente derivó en la completa regeneración del adsorbente Ambersorb-572 saturado con cloroformo, aunque requirió de un tiempo mucho mayor de regeneración que el empleado para la adsorción.

En cuanto al efecto de la temperatura, se detectó que el proceso de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/luz UV a una temperatura de 90°C no fue efectivo.

Cuando se comparan los dos experimentos de regeneración para el cloroformo y el TCE en las resinas amborsorb-572 y Amborsorb-563 respectivamente, se puede apreciar que la velocidad de regeneración es mucho más rápida para el primero que para el último. Una razón puede ser que el TCE es mucho más fuertemente adsorbido y es desorbido más lentamente que el cloroformo.

Este estudio demostró que la regeneración de resinas carbonaceas y carbones activados adsorbentes por  $H_2O_2$ /luz UV o  $H_2O_2$ /Ozono no es práctica. Los procesos de regeneración consumen una cantidad sustancial de oxidantes, más que los que se requerirían en un método de regeneración convencional, como es la oxidación avanzada en fase homogénea, para la destrucción de los contaminantes. Consecuentemente, el paso de adsorción no está justificado. Para los procesos de regeneración destructiva, los contaminantes adsorbidos deben ser previamente desorbidos en una solución a granel que permita su posterior oxidación. La lenta velocidad de desorción y las reacciones redox que se presentan en la superficie del adsorbente resultan en un alto consumo de oxidantes. Sin embargo, este proceso es no factible a menos que se emplee un adsorbente que exhiba una cinética de desorción rápida y que tenga una superficie que no reaccione con los oxidantes.

En resumen, podemos concluir que los procesos de oxidación avanzada constituyen una alternativa muy eficaz para la oxidación de compuestos orgánicos. Si se combinan con el uso de un medio adsorbente como es el carbón activado da lugar a un efecto sinérgico que deriva en mejorar la eficiencia de la descomposición del ozono en la fase acuosa y mejorar la eficiencia del proceso de oxidación. Los diversos autores que se refieren en este trabajo no coinciden en establecer si dicho efecto sinérgico se debe en sí a un efecto catalizador del carbón activado sobre el ozono dado que el carbón activado no es propiamente un catalizador sino un soporte. Sin embargo el efecto “catalizador” de este material es evidente.

Los alcances del presente trabajo no contemplan establecer los mecanismos bajo los cuales se da dicho efecto sinérgico.

La oxidación de clorobenceno mediante la combinación de ozono y luz UV adsorbido en carbón activado es una muy buena alternativa para el tratamiento de aguas contaminadas con este compuesto orgánico. Presenta alta eficiencia y por lo referido en los estudios señalados, la regeneración del carbón activado lo vuelve un proceso bastante dinámico y económico.

Ruiz (2000) y Bernal (2004) trabajaron en el Laboratorio de Investigación en Ingeniería Química Ambiental de la Sección de Estudios de Posgrado e Investigación de la ESIQIE en el diseño y puesta en marcha de un sistema de Fotoreacción en donde se combinan el proceso de oxidación avanzada de contaminantes orgánicos volátiles mediante ozono y luz ultravioleta (UV) con el proceso de regeneración de adsorbentes mediante oxidación avanzada, logrando crear un sistema de tratamiento de agua potable contaminada con clorobenceno que combina ambos procedimientos de manera sinérgica, aprovechando las propiedades de oxidación del ozono y la luz ultravioleta, el efecto “catalítico” del carbón activado y las propiedades adsorbentes de este para la saturación con compuestos orgánicos provenientes de una corriente de agua problema. En las pruebas hechas se emplea clorobenceno puro hasta saturación, sin embargo es posible emplear una matriz de contaminantes más compleja aunque el alcance de los trabajos realizados, incluido el presente, no contemplan aún esta posibilidad.

El presente trabajo responde a la hipótesis de que si se estudia la influencia de las propiedades microestructurales del carbón activado en el proceso de oxidación avanzada con ozono/UV de clorobenceno adsorbido combinado con regeneración del medio adsorbente en un reactor de lecho fluidizado, es posible establecer que propiedades son las más importantes al momento de seleccionar un tipo de carbón activado para el proceso, no solo que adsorba sino que beneficie a la oxidación del contaminante tratado. Si se atienden estos parámetros al elegir un carbón activado para el proceso será posible no solo lograr una alta eficiencia del proceso de adsorción, sino además eficiencias de eliminación de prácticamente el 100%.

De acuerdo con los estudios referidos en este capítulo, se propone como hipótesis que son las propiedades de superficie las que dominan en los procesos combinados descritos y las que importan más para la elección y operación del carbón activado en el proceso.

# CAPÍTULO III.

## Desarrollo Teórico

En el presente capítulo se aborda el planteamiento teórico que involucra el presente estudio. En la primera parte se trata el desarrollo que se empleara para el análisis del fenómeno de difusividad en el carbón activado, mediante el cálculo matemático de la difusividad de superficie y de poro a través del desarrollo matemático propuesto por Duong (1998). En la segunda parte se presenta el desarrollo teórico de los experimentos que se planearon para el análisis estadístico de los resultados de oxidación variando el tipo de carbón activado, el flujo de ozono y la cantidad de lámpara de UV empleadas en el proceso.

### **III.1. Desarrollo Teórico del análisis del fenómeno de adsorción, mediante el cálculo de las difusividad de superficie y la difusividad de poro.**

#### **III.1.1. Análisis de Cinética de Adsorción en partículas homogéneas.**

Existen diversos mecanismos de transporte de materia, principalmente los clasificados como difusivos y de flujo viscoso y en sistemas con o sin partículas porosas. El papel de la difusión en los procesos de adsorción es importante en el aspecto de que en la mayoría de los procesos de adsorción la difusión es el paso limitante no obstante que la velocidad de adsorción intrínseca es usualmente más rápida que la velocidad de difusión. Esta velocidad controlante ha sido estudiada en diversos textos, destacando el análisis presentado por Duong (1998 y 2000) donde sugiere que para analizar la eficiencia de un proceso de adsorción y su rol en otros procesos es necesario primeramente analizar los procesos de difusión presentes así como la resistencia difusional en el proceso.

El estudio matemático de la difusión en los procesos de adsorción es usualmente iniciado con la consideración de que el sólido o material de adsorción tratado es un material con una estructura definida de manera más o menos homogénea, por lo que las características del

sólido se mantienen uniformes en todo el volumen del material. Los procesos de difusión son usualmente caracterizados mediante modelos apegados a la Ley de difusión de Fick, con un parámetro llamado *difusión efectiva*, el cual es una función de los mecanismos de flujo intrapartícula. Existen estudios y libros de texto detallados acerca de la difusión efectiva y su cálculo, de donde se ha establecido que el proceso de difusión es controlado por una combinación de la difusión de Knudsen y de la difusión continua, y a partir de ambas es posible calcular la difusión efectiva. La ventaja de este tipo de estudios con base en la ley de Fick es que es posible encontrar solución matemática a los modelos generados mediante las soluciones analíticas, permitiendo así conocer el significado físico de los resultados dentro del proceso de adsorción. Si se requiere de un análisis más detallado, se pueden formular modelos más complejos que requieren de una resolución numérica mediante herramientas computacionales y software matemático, sin embargo, los resultados que se obtengan serán sumamente similares a los obtenidos mediante estudio matemático con la Ley de Fick.

Como se había mencionado, el estudio de la difusividad nos brinda una visión acerca de cual de las etapas de este proceso influye más en los procesos de adsorción y desorción de adsorbatos en materiales adsorbentes. En nuestro caso de estudio, es posible hacer una determinación numérica de las difusividades de superficie y de poro que representan a las dos principales etapas que intervienen en el proceso de adsorción y desorción: la difusión de superficie, la cual esta ligada con las propiedades de superficie de los adsorbentes; y la difusión intrínseca o interna, que esta relacionada con las propiedades texturales o internas de los materiales. Con base a los resultados de difusividades es posible establecer cual de los dos mecanismos tiene mayor influencia en el proceso de desorción y, por ende, en la eficiencia de eliminación de clorobenceno en el proceso.

El modelo matemático para el estudio del fenómeno de adsorción empleado en este trabajo y a partir del cual se establece el cálculo de las difusividades de superficie y de poro está basado en la Ley de Fick y fue desarrollado por Duong (1998). Este modelo es de orden simple, considerando parámetros como son el tamaño de partícula, la concentración de adsorción

inicial, presión, temperatura, tamaño de poro y afinidad de adsorción y estudia la adsorción de un solo componente en sistemas isotérmicos.

### III.1.2. Estudio Matemático del fenómeno de Adsorción para sistemas de un solo componente isotérmicos considerando isothermas lineales.

Damkohler (1935) es considerado uno de los pioneros en el estudio de los modelos de difusión en procesos de adsorción en sistemas de un solo componente. En sus desarrollos, consideró un transporte de moléculas paralelo que ocurre en el espacio proveniente del material con la fase adsorbida, un transporte originado a través de la superficie del material y otra a través de los poros del material.

La ecuación de densidad de flujo que representa este flujo doble de moléculas esta dada como:

$$J = -\varepsilon D_p \frac{\partial C}{\partial r} - (1 - \varepsilon) D_s \frac{\partial C_\mu}{\partial r} \quad (3.1)$$

Este transporte combinado existe en diversos sistemas. La distribución entre el fluido y la fase adsorbida se supone que tiene un comportamiento lineal. A partir de un balance de materia del sistema, se puede obtener la misma expresión pero en términos del flujo de materia alrededor de una partícula. La expresión que se obtiene es:

$$\varepsilon \frac{\partial C}{\partial t} + (1 - \varepsilon) \frac{\partial C_\mu}{\partial t} = \varepsilon D_p \frac{1}{r^S} \frac{\partial}{\partial r} \left( r^S \frac{\partial C}{\partial r} \right) + (1 - \varepsilon) D_s \frac{1}{r^S} \frac{\partial}{\partial r} \left( r^S \frac{\partial C_\mu}{\partial r} \right) \quad (3.2)$$

En donde  $\varepsilon$  es la porosidad de la partícula,  $C$  es la concentración de fluido,  $C_\mu$  es la concentración en la fase adsorbida,  $D_p$  es la difusividad de poro (basada en una sección transversal del sólido),  $D_s$  es la difusividad de superficie (basada en una sección longitudinal), y  $S$  es el factor de forma de la partícula.

Los parámetros  $\varepsilon D_p + (1-\varepsilon)KD_s$  son llamados *difusividad combinada* y constituyen una medición de la densidad de flujo en estado estacionario.

El modelo anterior tiene una dependencia de la temperatura significativa, sin embargo dado el análisis de tipo isotérmico que se está haciendo, esta dependencia puede ser no considerada, sin embargo, es un factor importante si se desea estudiar sistemas más complejos o a detalle, fuera del alcance del presente análisis.

Para establecer los modelos para el estudio de la difusión de superficie y de poro se introduce un término referido como *tiempo medio de adsorción* ( $t_{0.5}$ ), el cual se establece como el tiempo que le toma al sólido adsorber la mitad de la concentración de equilibrio adsorbida. Este término permite hacer un análisis matemático soportado sobre la consideración de la concentración de equilibrio que permite separar la difusividad de superficie y la de poro, de tal manera que se pueda calcular el efecto por separado de cada una de ellas y ya no como un término global o aparente. El estudio bajo estas condiciones se simplifica y permite abordar un concepto global de ambas difusividades.

En esta etapa del estudio matemático, se emplean las ecuaciones de Langmuir para la construcción de Isotermas de adsorción. Estas ecuaciones son más sencillas de manejar que las propuestas por otros autores y facilitan el tratamiento matemático del estudio matemático.

Aplicando lo anterior, se obtiene la siguiente expresión matemática que relaciona a la difusividad de superficie con la difusividad de poro, el radio de partícula, el factor de forma y el tiempo medio de adsorción:

$$\frac{\alpha R^2 \left[ \varepsilon + (1-\varepsilon) \frac{C_{\mu 0}}{C_0} \right] \left( 1 - \frac{\beta b C_0}{1 + \gamma b C_0} \right)}{t_{0.5}} = \varepsilon D_p + (1-\varepsilon) D_s \left( 1 - \frac{\beta b C_0}{1 + \gamma b C_0} \right) \left( \frac{C_{\mu 0}}{C_0} \right) \quad (3.3)$$

En donde  $\alpha$ ,  $\beta$  y  $\gamma$  son constantes numéricas que están en función del tipo de forma de la partícula estudiada,  $R$  es el radio de la partícula y  $b$  es una constante de afinidad para el modelo de Langmuir para isothermas

*Tabla 3.1. Constantes numéricas para el cálculo de las difusividades de superficie y de poro en función del tipo de partícula estudiada.*

<b>Forma de la partícula</b>	<b><math>\alpha</math></b>	<b><math>\beta</math></b>	<b><math>\gamma</math></b>
Hojuela	0.19674	0.25	0.686
Cilindrica	0.06310	0.26	0.663
Esférica	0.03500	0.30	0.750

La ecuación (3.3) tiene la forma de una línea recta, por lo que sugiere que se puede calcular matemáticamente el valor aproximado de  $D_s$  y  $D_p$  si se grafica la evaluación del lado izquierdo de la expresión matemática propuesta por Duong, contra el término del lado derecho que es representado como  $X$ :

$$X = \left( 1 - \frac{\beta b C_0}{1 + \gamma b C_0} \right) \left( \frac{C_{\mu 0}}{C_0} \right) \quad (3.4)$$

Aplicando este procedimiento, si obtenemos la ordenada al origen podemos calcular la difusividad de superficie y la difusividad de poro de manera matemática.

En el presente trabajo se propone utilizar el desarrollo anterior para el cálculo de ambas difusividades mediante datos de saturación y de tiempo medio de adsorción experimental de carbón activado granular y carbón activado esférico para diferentes ciclos de oxidación. Con esto, será posible calcular de manera teórica la difusividad de superficie y la difusividad de poro estableciendo cual de ellas es numéricamente mayor y establecer que propiedades son más importantes al momento de seleccionar un carbón activado para la adsorción de contaminante y usarlo en varios ciclos de regeneración con el proceso de oxidación con

ozono/UV y regeneración en lecho fluidizado estudiado, si las propiedades microestructurales externas o las internas.

El esquema de experimentación propuesto para obtener dicha estimación teórica es el siguiente:

- Obtener datos sobre adsorción de clorobenceno para la saturación de lotes de carbón activado granular (CAG) y carbón activado esférico (CAE).
- Establecer el tiempo medio de adsorción ( $t_{0,5}$ ), así como la concentración de equilibrio o máxima obtenida.
- Efectuar los cálculos correspondientes acorde a lo establecido en el modelo teórico de Duong para adsorción en sistemas de un solo componente isotérmicos.
- Calcular de manera teórica la difusividad de superficie y la difusividad de poro, comparar los valores obtenidos y establecer cual de los dos mecanismos es el que influye más en la eficiencia del proceso.

### **III.2. Desarrollo teórico para el diseño experimental.**

Los tres componentes clave que integran el proceso para la oxidación de clorobenceno adsorbido en carbón activado en un Foto-reactor de lecho fluidizado estudiado en este trabajo son el ozono, la luz ultravioleta y el carbón activado. Para analizar los efectos principales y las interacciones posibles entre estos componentes y su influencia sobre la eficiencia del proceso de oxidación, se realizó un diseño de experimentos de 3 factores y dos niveles, un nivel alto y un nivel bajo, como se muestra en la tabla 3.2. Las variables seleccionadas fueron el tipo de carbón activado (1), el flujo de fotones irradiados (2) y el flujo de ozono (3).

*Tabla 3.2. Variables consideradas para el Diseño Factorial*

<b>Variable</b>	<b>Nivel alto o máximo considerado (+)</b>	<b>Nivel bajo o mínimo considerado (-)</b>
<b>(1)</b> Tipo de Carbón Activado	RCAG	LCAG
<b>(2)</b> Flujo de fotones (Fotones/min)	2.4589	0.9305
<b>(3)</b> Flujo de Ozono x 10 <sup>-1</sup> (L/min)	5.0	2.5

Bernal (2004) hizo un diseño de experimentos y un análisis de variables operativas trabajando con el pH, el flujo de ozono, el flujo de agua o gasto y el tiempo de operación como sus variables, manteniendo constantes la temperatura, la cantidad de fotones irradiados y el volumen total de agua a tratar. Sus resultados dieron lugar al establecimiento de las condiciones óptimas para la operación del reactor con base en un análisis estadístico de las interacciones de las variables consideradas.

Dado que el objetivo principal de este estudio, pretende establecer la influencia que tienen las propiedades microestructurales del carbón activado empleado, en la eficiencia del proceso, así como sus interacciones con otras variables propias del proceso de oxidación avanzada como son el ozono y luz UV, se consideran ahora las variables empleadas por Bernal como constantes atendiendo a las recomendaciones hechas y se estudian variables no consideradas en ese entonces y que influyen más directamente en el grado de oxidación obtenido. En el caso del tipo de carbón activado se estableció como nivel más alto el tipo de carbón activado

granular empleado por Bernal en sus estudios y como nivel más bajo el tipo de carbón activado (CAG) que se caracterizó en este estudio mediante análisis texturales y de isotermas de adsorción y desorción de Nitrógeno. El criterio seleccionado para establecer cada carbón como nivel alto o bajo fueron las propiedades de cada material: área superficial, diámetro de poro, volumen de poro, tamaño de partícula y densidad seco. Las propiedades de ambos carbones activados se enlistan en la tabla 3.3.

*Tabla 3.3. Propiedades de los 2 tipos de carbón activado granular considerados para el diseño de experimentos.*

<b>Propiedad</b>	<b>Carbón Activado Granular empleado por Bernal (RCAG)</b>	<b>Carbón Activado Granular empleado en este estudio (LCAG)</b>
Área Superficial (m <sup>2</sup> /gr)	1342.36	1308.74
Diámetro de Poro 0 (Å)	53.77	23.48
Volumen de Poro (cm <sup>3</sup> /gr)	1.80451	0.823822
Tamaño de Partícula (cm)	0.26	0.24
Densidad seco (gr/cm <sup>3</sup> )	1.1	0.87

El Foto-Reactor cuenta con un arreglo de 3 lámparas operadas mediante un panel de control principal cuya calibración de la densidad de flujo de fotones que emiten encendidas 1, 2 o 3 lámparas simultáneamente se incluye en el Anexo A. Bernal mantuvo constante el flujo de fotones irradiados al mantener encendida solo una lámpara (lámpara 1). Para establecer la influencia de la cantidad de fotones irradiados en el proceso, así como su interacción con el ozono y el carbón activado se considero como nivel alto el flujo máximo de fotones irradiados

que se puede lograr manteniendo las 3 lámparas encendidas y como nivel bajo la cantidad de fotones irradiados bajo los cuales trabajó Bernal. El área de irradiación a cubrir considerada es calculada considerando la longitud del reactor que es de 50 cm y haciendo una media geométrica del área de la base, considerando el diámetro externo del reactor, el diámetro interno, el diámetro externo e interno del tubo de cuarzo que funciona como chaqueta de enfriamiento y el diámetro externo e interno del tubo de cuarzo que contiene las lámparas.

En cuanto al flujo de ozono, se tomo la misma consideración a la que trabajó Bernal y que fue tomar como nivel más alto un flujo de  $5 \times 10^{-1}$  L/min de ozono y como nivel bajo un flujo de  $2.5 \times 10^{-1}$  L/min. La tabla 3.4 refiere las condiciones consideradas como constantes en este estudio.

*Tabla 3.4. Condiciones constantes del proceso.*

<b>Constante</b>	<b>Valor</b>
pH	Básico ( $12.0 \pm 0.1$ )
Gasto Volumétrico	13.25 L/min
Tiempo de operación	20 min
Temperatura	$20 \pm 1$ °C
Volumen de Agua	12 Litros

Las tablas 3.5 y 3.6 muestran los 8 tratamientos aplicados en el diseño experimental con variables codificada y variables naturales respectivamente.

*Tabla 3.5 Matriz del diseño  $2^3$  con variables codificadas*

<b>Experimento</b>	Tipo de Carbón Activado <b>(1)</b>	Número de Lámparas operadas <b>(2)</b>	Flujo de Ozono x $10^{-1}$ L/min <b>(3)</b>
1	+	+	+
2	-	+	+
3	+	-	+
4	-	-	+
5	+	+	-
6	-	+	-
7	+	-	-
8	-	-	-

El análisis estadístico de los resultados de la experimentación genera tendencias e interacciones entre los diferentes factores estudiados, así como el análisis de errores y residuales, entre otros.

*Tabla 3.6. Matriz del diseño  $2^3$  con variables naturales.*

<b>Experimento</b>	Tipo de Carbón Activado <b>(1)</b>	Número de Lámparas operadas <b>(2)</b>	Flujo de Ozono x $10^{-1}$ L/min <b>(3)</b>
1	RCAG	3	5
2	LCAG	3	5
3	RCAG	1	5
4	LCAG	1	5
5	RCAG	3	2.5
6	LCAG	3	2.5
7	RCAG	1	2.5
8	LCAG	1	2.5

# CAPÍTULO IV.

## Desarrollo Experimental

### IV.1. Descripción del equipo.

En la Figura 3.1 se muestra el diagrama de flujo del equipo experimental que se diseñó para el desarrollo de los experimentos. El equipo consta de las siguientes partes:

- Sistema de suministro y salida de agua
- Sistema de suministro y salida de ozono
- Sistema de Foto-reacción

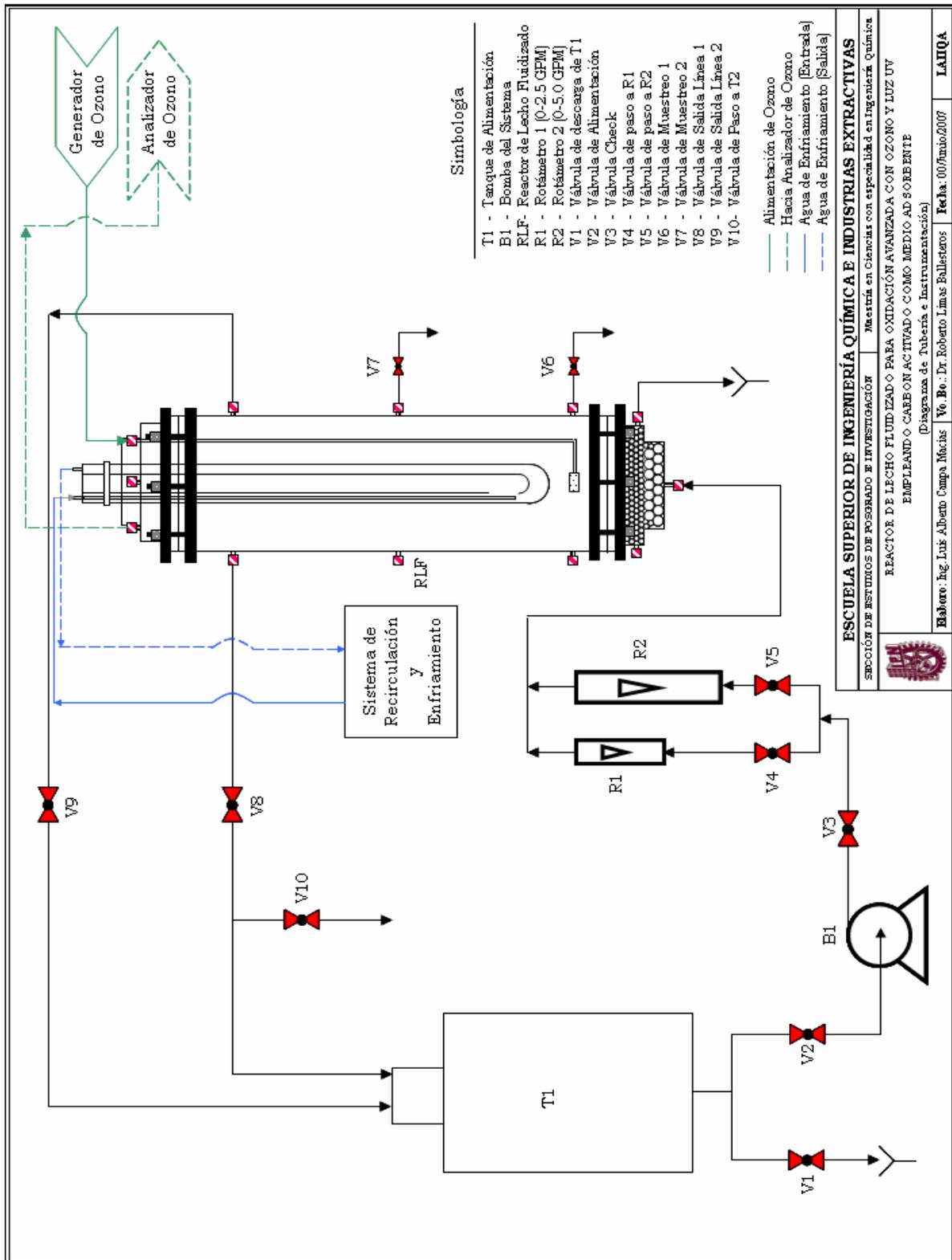
#### IV.1.1. Sistema de suministro y salida de agua.

Esto se logra mediante una bomba de tipo centrifuga de 1/8 de HP resistente a la corrosión y productos químicos la cual suministra el agua al Foto-reactor de lecho fluidizado. El agua que abandona el reactor se recircula al tanque de suministro con capacidad de 57 L. El control del flujo de agua se logra con la instalación de dos medidores de flujo uno para flujos menores a 9.4 LPM y otro para flujos de hasta 26.5 LPM.

#### IV.1.2. Sistema de suministro y salida de ozono.

*Suministro de Ozono.* Se dispone de un generador de ozono Azcozon Mod. HTU500G alimentado con oxígeno extraseco con un 99.5% de pureza. El flujo de ozono es conducido del generador al Foto-reactor a través de una tubería resistente al ozono. Una vez dentro del reactor el ozono es alimentado en el seno del reactor con la ayuda de un difusor de vidrio poroso.

*Salida de Ozono.* El ozono sin reaccionar en fase gas es conducido por una línea resistente al ozono hasta un analizador BMT MESSTECHNIK, BERLIN modelo BMT963 conectado al tanque de recirculación.



<b>ESCUELA SUPERIOR DE INGENIERÍA QUÍMICA E INDUSTRIAS EXTRACTIVAS</b>	
SECCIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO E INVESTIGACIÓN	Maestría en Ciencias con especialidad en Ingeniería Química
REACTOR DE LECHO FLUIDIZADO PARA OXIDACIÓN AVANZADA CON OZONO Y LUZ UV EMPLEANDO CARBÓN ACTIVADO COMO MEDIO ADSORBENTE	
(Diagrama de Tubería e Instrumentación)	
Elaboró: Ing. Luis Alberto Campa Méndez	V6, B6: Dr. Roberto Linares Ballesteros
Fecha: 00/Abril/2007	<b>LAIQQA</b>

Figura 4.1. DTI del equipo experimental

### IV.1.3. Sistema de Foto-reacción.

El *Foto-reactor de lecho fluidizado* estará protegido por todos lados por un cajón de laminas, donde la parte frontal del reactor tiene láminas corredizas que se pueden quitar para el manejo directo del reactor cuando no esta en operación o colocar cuando se esta en operación. El foto-reactor consta de las siguientes partes:

- *Columna de vidrio* con una longitud de 50 cm y 14 cm de diámetro interno con entradas roscadas a los costados, 3 en un lado y 4 en el otro, distribuidas uniformemente para utilizarlas como toma de muestras o entradas de dispositivos como termopares o manómetros para la medición de algunas variables, cabe mencionar que para la toma de muestras se cuenta con un diseño especial que tiene un filtro para evitar la salida del carbón activado.
- *Tapa de vidrio* con el mismo diámetro de 14 cm que la columna pero de 5 cm de longitud. Esta tapa se une a la columna de vidrio con un sistema de bridas que permite su fácil manejo. En el centro de la tapa se encuentra la entrada para colocar el tubo de cuarzo, además de otras cuatro entradas de menores dimensiones para su uso según se requiera. En esta parte se utilizará una de las entradas para la línea de ozono al seno del reactor.
- *Base de vidrio* con 5 cm de longitud y 14 cm de diámetro interno. Esta constituye propiamente la tercera parte del Foto-reactor que se acopla al igual que la tapa con un sistema práctico de bridas donde se puede ajustar un dispositivo de teflón para colocar la malla y/o filtro que se requiera en el desarrollo de la experimentación. Además consta de 2 entradas, una roscada para toma de muestras y otra especialmente para la entrada de la línea de agua.
- *Tubo de cuarzo* con chaqueta de enfriamiento. Este sistema es un arreglo anular de dos tubos de cuarzo de 65 cm de longitud, uno con 5 cm de diámetro externo y el otro de 3 cm. El agua de enfriamiento se introduce entre el espacio formado por los dos tubos, para lograr así el control del incremento de la temperatura generada por las lámparas

ultravioleta. El agua de enfriamiento se regula mediante un recirculador de agua con control de temperatura. Por otra parte, al interior del tubo de menor diámetro queda abierto en la parte superior para colocar las tres lámparas ultravioleta en serie.

- *Lámparas ultravioleta de mercurio* de media presión con una potencia de 175 watts que se encuentran distribuidas en serie a lo largo del tubo de cuarzo. Estas lámparas están conectadas al tablero de control y se pueden encender de manera independiente según sea necesario en el desarrollo de la experimentación.

#### **IV.1.4. Generación de ozono**

El ozono es generado con un equipo AZCOZON Modelo HTU 500G (Azco Industries Limited) el cual tiene un flujo máximo de mezcla ozono-oxígeno de 500 mL/min y un voltaje de 10 mV, produciendo una cantidad de ozono 0.9 g/hr aproximadamente. Este se alimenta con oxígeno seco con una pureza de 99.5% “Infra” (ver figura 2.4).

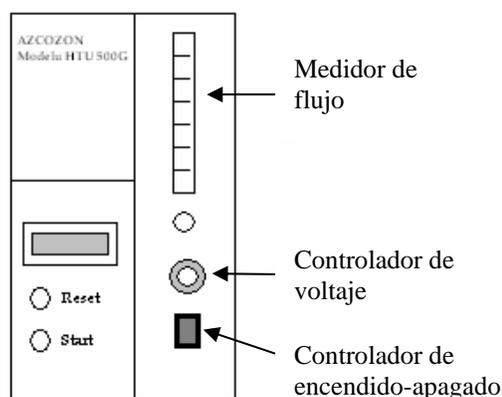


Figura 4.2. Generador de ozono (AZCOZON)

#### **IV.1.5. Medición de ozono en fase gas**

El ozono en fase gas a la salida del reactor fue analizado con el equipo Ozone Analyzer BMT 963 con detector UV, el cual permite determinar de una manera indirecta la descomposición de ozono en agua. (ver figura 4.3.)

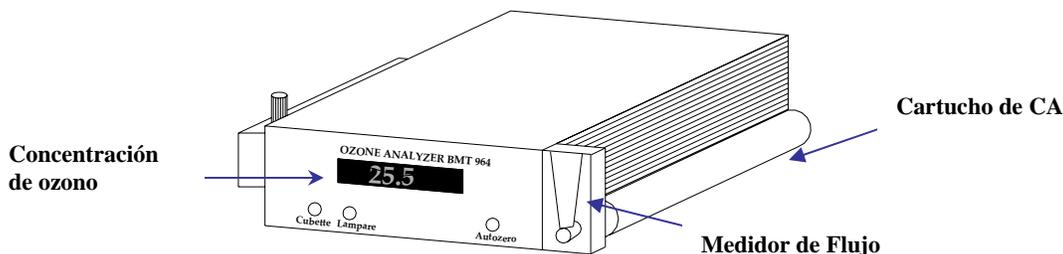


Figura 4.3. Analizador de Ozono BMT

#### IV.2. Calibración de los instrumentos.

Una vez que se instalaron las conexiones adecuadas para el correcto funcionamiento del equipo, se procedió a elaborar la calibración de los rotámetros, del generador de ozono y de las lámparas ultravioleta mediante 2 métodos: con la ayuda de un medidor de ultravioleta Model UVM marca Apogee Instrumetns Inc. Que mide el flux de fotones en  $\mu\text{mol}/\text{m}^2\text{seg}$ .

La calibración de los rotámetros, se muestran en la sección de anexos, apreciándose que existe un buen nivel de correlación. La medición del flux de fotones de las lámparas ultravioleta de 175 watts mediante el medidor muestran una tendencia a mantener un flux constante después de un periodo de tiempo de 3 minutos para el caso de las tres lámparas, la determinación de este flux es una medición delicada por las implicaciones de seguridad personal que implica el uso de luz ultravioleta. Las gráficas de dichas calibraciones se pueden encontrar en la sección de anexos.

La calibración del generador de ozono se realizo con el analizador de ozono en fase gas BMT MESSTECHNIK, BERLIN modelo BMT963.

Para una mayor versatilidad del reactor, se puede apreciar en el diagrama que incluye bridas en el domo y el fondo, de esta manera se tiene la flexibilidad de cambiar el tipo de distribuidor

según el tipo de experimentación que se pretenda realizar a futuro. Además, la colocación distribuida de las lámparas al centro del reactor permite que el reactor opere individualmente con cada una de ellas.

Se dispuso la colocación de dos rotámetros de diferentes capacidades, uno para flujos pequeños y otro para flujos mayores con la finalidad de hacer de este reactor una fuente potencial para la realización de experimentos de mayores requerimientos de flujo.

### IV.3. Materiales y reactivos.

Las materias primas que se utilizaron en la experimentación son reactivos analíticos adquiridos a diversas compañías. (ver tabla 4.1)

*Tabla 4.1 Reactivos empleados en el desarrollo del trabajo experimental*

<b>Compuesto</b>	<b>P.M. (g/mol)</b>	<b>Pureza (%)</b>	<b>Numero CAS</b>	<b>Compañía</b>
Clorobenceno	112.56	99.7	108-90-7	Sigma Aldrich
Acetonitrilo	41.05	Grado HPLC	270717	Sigma Aldrich
Metanol	32.04	Grado HPLC	270474	Sigma Aldrich

Una de las materias primas esenciales para el desarrollo de este trabajo es el carbón activado comercial, en la tabla 4.2 se muestran algunas de sus características:

*Tabla 4.2 Características del carbón activado\**

<b>Tipo</b>	<b>Densidad seco (gr/cm<sup>3</sup>)</b>	<b>Tamaño de poro promedio (Å°)</b>	<b>Area superficial específica m<sup>2</sup>/g (BET)</b>	<b>Tamaño de partícula (cm)</b>	<b>Volumen total de poro, cm<sup>3</sup>/g</b>	<b>Compañía</b>
Granular	1.10	23.4825	1308.7	0.26	0.8238	Profilquim de México S.A. de C.V.

\*Laboratorio de Texturas. IMP

#### IV.4 Descripción de los métodos instrumentales utilizados para el seguimiento de la oxidación del clorobenceno y la identificación de subproductos generados durante la ozonación de las muestras.

##### IV.4.1 Análisis por espectrofotometría UV-Vis

Se realizó un estudio a través de los espectros de adsorción de clorobenceno obtenidos a diferentes tiempos de ozonación, con la finalidad de dar seguimiento a la descomposición de los contaminantes.

Para esto se empleó un espectrofotómetro UV-Vis Perkin Elmer “Lambda 2S” tomando un intervalo de longitud de onda de 190 a 400 nm, con una velocidad de barrido de 240 nm/min, y teniendo como referencia la disminución de la banda característica del clorobenceno a 235 nm y algunos subproductos de la reacción que absorben en la región ultravioleta. Se construyó una curva de calibración de cloroformo-clorobenceno que se incluye en la sección de anexos.

##### IV.4.2 Análisis por cromatografía de líquidos

El análisis de los subproductos de la oxidación de clorobenceno se realizó utilizando cromatógrafo de líquidos de alta resolución (HPLC), marca Perkin Elmer serie 200, equipado con un automuestreador, bomba isocrática y con un detector ultravioleta-visible (DAD) serie 200 (190-460 nm). Se empleó una columna Waters-Nova Pack C18 de 5  $\mu$ , 300 mm de longitud y 3.9 mm de diámetro, las condiciones establecidas para lograr la separación óptima se resume en la tabla 4.3.

*Tabla 4.3 Condiciones de operación para HPLC*

Fase móvil	Agua: Acetonitrilo:Ácido fosforico (89.9:10:0.1)
Flujo de fase móvil	0.5 ml/min
Volumen de inyección	20 $\mu$ L
Longitud de onda	235 nm
Presión	1290 – 1310 psia
Tiempo total de separación	30 minutos

Para inhibir el ozono residual en las muestras sin CA se utilizó una solución de Bicarbonato de sodio 25 g/L

#### IV.4.3 Análisis por cromatografía de gases acoplado a un detector de masas (CG-MS)

Las concentraciones de clorobenceno en el medio acuoso al inicio y al final de la experimentación se determinan en un cromatógrafo de gases Perkin Elmer Autosystem GC acoplado a un espectrómetro de masas Perkin Elmer Q-Mass 910, utilizando una columna capilar Supelco (25mX 0.32mX 0.5 $\mu$ m), con las siguientes condiciones de operación:

$$\begin{array}{lll} t_A = 3 \text{ min} & T_H = 150^\circ\text{C} & T_A = 150^\circ\text{C} \\ t_R = 2.28 \text{ min} & T_I = 150^\circ\text{C} & P = 0.4 \text{ atm} \end{array}$$

donde:

$t_A$ : Tiempo de análisis

$t_R$ : Tiempo de retención

$T_A$ : Temperatura en la línea de transferencia

$T_H$ : Temperatura del horno

$T_I$ : Temperatura del inyector de arrastre

P: Presión del gas de arrastre

Con este método se realizó una curva de calibración cloroformo-clorobenceno con estándares externos, la cual se muestra en la sección de anexos.

Por otro lado, para el análisis de los posibles subproductos de la reacción tanto en fase líquida (fase homogénea) como en la sólida (fase heterogénea) se realizaron barridos con temperatura programada. En ambas fases la extracción se realizó con cloroformo y/o cloruro de metileno, las condiciones del método de barrido en el cromatógrafo es el siguiente:

$$\begin{array}{lll} t_A = 60 \text{ min} & t = 5 \text{ min} & T_H = 250^\circ\text{C} \\ t_I = 150^\circ\text{C} & P = 10 \text{ psi} & T_H = 160^\circ\text{C} \\ & & T_A = 250^\circ\text{C} \end{array}$$

#### **IV.5. Determinación de la capacidad de adsorción inicial del carbón activado $C_{AD0}$**

Esta propiedad se determinó a partir de muestras de los lotes de carbón activado granular (CAG) y del carbón activado esférico (CAE) empleados en este estudio y saturados bajo las condiciones descritas en la experimentación. Cada lote estuvo compuesto por muestras de 100 gr de carbón activado. Se tomó una muestra de 1 gr de cada uno de los lotes que se saturaron con el fin de verificar la concentración máxima adsorbida por el carbón y se realizó una extracción sólido-líquido mediante un equipo de extracción Soxhlet con cloroformo como agente de extracción. Este proceso es de aproximadamente 30 minutos con 6 etapas de reflujo, donde a partir de la 4ª etapa la concentración de extracción se mantiene constante. La fase líquida (cloroformo) es analizada en el espectrómetro UV-VIS y la lectura de adsorbancia obtenida es transformada a concentración con la ecuación obtenida de la curva de calibración cloroformo-clorobenceno previamente elaborada que está en la sección de anexos.

#### **IV.6. Determinación de la capacidad de adsorción del carbón activado después de cada oxidación ( $C_{ADC}$ ).**

Después de cada ciclo de oxidación al que fue sometido cada lote de carbón activado, nuevamente fueron sujetos a saturación con el fin de evaluar como se veía afectada la capacidad de adsorción respecto al valor inicial antes de entrar al proceso. Para ello, los lotes de carbón seleccionados para esta prueba (3 de CAG y 1 de CAE) se secaron completamente hasta peso constante en una estufa a 120°C con el fin de eliminar los restos de humedad que pudiesen haber permanecido en la superficie del carbón. Una vez secos, se volvieron a saturar siguiendo el procedimiento descrito anteriormente y se determinó la concentración máxima adsorbida por cada lote. Este procedimiento se repitió para 3 ciclos. Los demás lotes de carbón activado empleados en este trabajo fueron almacenados como blanco de estas pruebas.

#### **IV.7. Determinación de la capacidad de desorción inicial ( $C_{DE0}$ )**

Después de que las muestras o lotes de carbón activado (granular o esférico) eran saturadas, se procedió a determinar la capacidad de desorción que tenían en el medio acuoso. Para ello se efectuaron pruebas de desorción en agua a temperatura ambiente con el fin de conocer que cantidad de contaminante era desorbido en fase acuosa y cuanto permanecería remanente en la

superficie del carbón activado sin algún tipo de agente externo que no fuera la desorción natural del material. Esta prueba se realizó depositando 2 gr de carbón activado saturado en un vaso de precipitados de 250 ml conteniendo 100 ml de agua destilada con agitación y sellados.

#### **IV.8. Determinación de las Isotermas de Adsorción y Desorción para el CAG.**

Para la obtención de las isotermas de adsorción y desorción de los materiales empleados, se realizaron pruebas con el apoyo del Laboratorio de Texturas del Instituto Mexicano del Petróleo. Se utilizó un equipo Coulter Omnisorp empleando como adsorbato Nitrógeno, un intervalo de equilibrio entre mediciones de 15 seg. y un espacio libre reportado para cada isoterma obtenida.

#### **IV.9. Micrografías de las estructuras del carbón activado granular antes y después del proceso.**

Se tomaron una serie de micrografías del carbón activado granular (CAG) empleado, las cuales fueron tomadas a granos de carbón antes y después de un ciclo de oxidación. Estas micrografías fueron tomadas mediante un microscopio electrónico de barrido (BEM) con el apoyo del Departamento de Física del Centro de Investigación y Estudios Avanzados del IPN (CINVESTAV).

#### **IV.10. Análisis Elemental del CAG y del CAE.**

Se llevo al cabo un análisis elemental de las muestras de CAG y CAE mediante un analizador Elemental LECO CHNS-932 con el fin de conocer la composición de cada uno de los carbones activados con los que se trabajo.

#### **IV.11 Pruebas de Oxidación de clorobenceno en un reactor semibatch sin Carbón Activado.**

Para establecer el consumo promedio de ozono necesario para la oxidación de clorobenceno en fase acuosa así como los requerimientos de tiempo de ozonación, se efectuaron pruebas en un reactor semibatch fijo de 250 ml con soluciones acuosas de contaminante ozonadas directamente a fin de establecer un punto de referencia inicial para el proceso estudiado en

este trabajo. La concentración inicial de contaminante empleado fue de 200 mg/L y el volumen de solución fue de 100 ml.

#### **IV.12 Pruebas de Oxidación de clorobenceno en un reactor semibatch con Carbón Activado.**

Se repitió el procedimiento empleado para la oxidación sin carbón activado (IV.12), con la diferencia de que no se emplearon ya solución acuosa de clorobenceno sino 2 gr de carbón activado base seca saturado con clorobenceno en un reactor semibatch fijo de 250 ml con 100 ml de agua destilada, ozonando directamente a fin de establecer un punto de referencia inicial para el proceso estudiado en este trabajo.

#### **IV.13. Pruebas de Oxidación de clorobenceno adsorbido en carbón activado en un Foto-Reactor de Lecho Fluidizado.**

##### **IV.13.1. Carga del reactor.**

Una vez obtenido el valor inicial de clorobenceno adsorbido sobre el carbón activado, se toma una muestra de 100 gr de carbón impregnado con clorobenceno, en relación al carbón activado seco y se coloca por el domo del reactor. El carbón activado impregnado con clorobenceno queda en el fondo del reactor por encima de la malla de acero inoxidable. Posteriormente se carga el tanque con el agua, a pH ajustado con una solución de hidróxido de sodio 0.02 N y se encuentra listo para su operación.

##### **IV.13.2. Operación del reactor.**

Para la operación del reactor se ajusta el rotámetro al valor del flujo de agua requerido, se recircula el agua de enfriamiento y se procede a la fluidización del reactor por un tiempo aproximado de 20 min para tomar una muestra de agua para su análisis inicial.

Las partículas de carbón activado impregnado con clorobenceno tienen un movimiento independiente en forma ascendente y descendente utilizando las velocidades mínimas de fluidización. Este movimiento se debe a las fuerzas de arrastre que proporciona el líquido ascendente y el peso del carbón activado en sentido descendente. La altura del lecho en estas

condiciones es de 20 a 25 cm medidos desde la malla de acero inoxidable. El gasto de operación al que se trabajó fue de 13.25 L/min. Una vez estabilizado el flujo, se encienden las lámparas 1, 2 y 3 por espacio de 6 minutos para permitir que alcancen su flux máximo.

Después se inicia la alimentación de ozono con los valores de flujo requeridos para las condiciones de experimentación, se coloca la tapa del reactor y se enciende la lámpara No.1.

El tiempo de operación del reactor bajo las condiciones referidas es de 20 minutos.

#### **IV.13.3. Conclusión de la prueba.**

Después de finalizada una corrida experimental se procede a apagar las lámparas de UV en orden descendente y a cerrar el paso de ozono al reactor. Si se desea se puede burbujear oxígeno puro a la solución para eliminar los residuos de ozono remanente o bien adicionar 500 mL de solución inhibidora de Bicarbonato de Sodio a 25 g/L.

#### **IV.14. Clorobenceno sin reaccionar en el medio acuoso.**

De las muestras obtenidas durante la operación del reactor, se realiza una extracción líquido-líquido donde se utiliza cloroformo como disolvente de extracción de clorobenceno en una relación 10:1 con el fin de concentrar la muestra y se realiza el análisis por cromatografía para conocer las concentraciones finales de clorobenceno. La extracción líquida-líquida con soluciones de concentraciones conocidas, indica que el método es adecuado para la extracción del clorobenceno en agua.

#### **IV.15. Clorobenceno sin reaccionar en el carbón activado.**

De la misma manera que se realizó para el análisis inicial sobre el carbón activado, al final se toman muestras del carbón activado usado y se procede a la extracción sólido-líquido para posteriormente analizarse en el espectrómetro UV-VIS y conocer la concentración final de clorobenceno. De esta misma muestra se generan barridos para la identificación de subproductos en GC-MS

#### IV.16. Ozono sin reaccionar en fase gaseosa.

La salida de ozono sin reaccionar se conecta directamente a la entrada de un analizador de ozono BMT MESSTECHNIK, BERLIN modelo BMT 963 cuya salida va directamente a un cartucho destructor de ozono. Este analizador a su vez esta conectado a una tarjeta digital que a su vez esta conectada a un equipo de computo en donde con la ayuda del software Matlab. El diagrama de flujo del programa se muestra en la figura 3.4

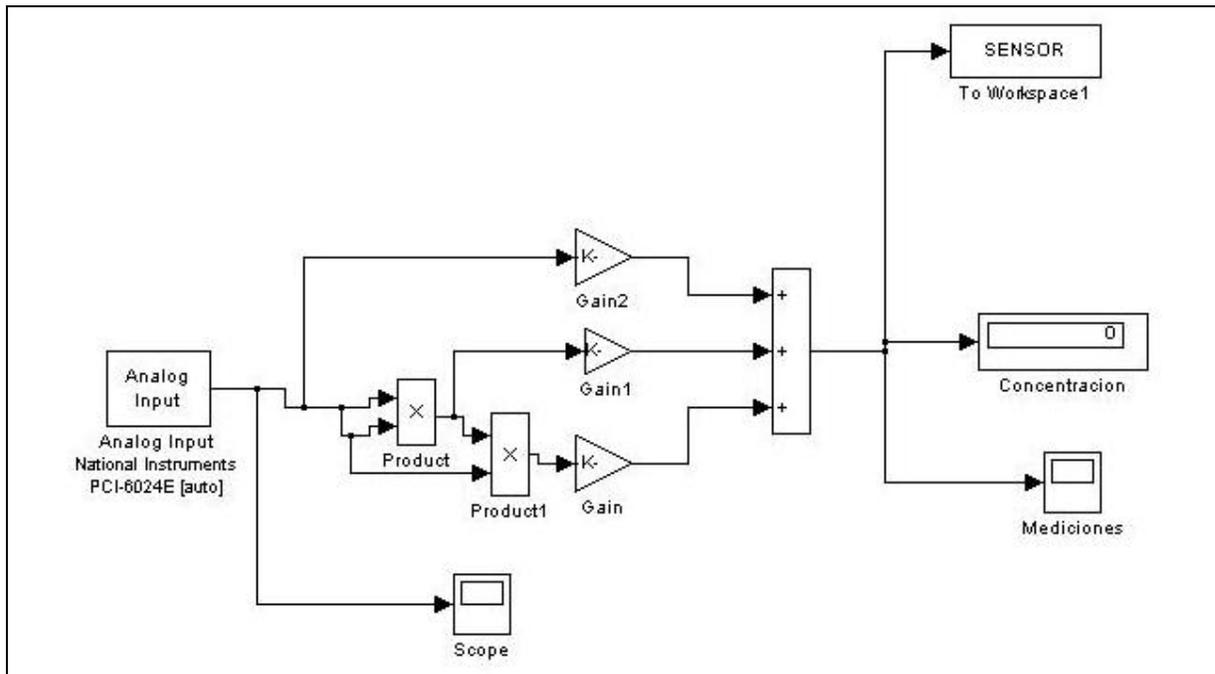


Figura 4.4. Diagrama de flujo del programa en Matlab que genera los perfiles de ozono sin reaccionar a la salida del reactor.

# CAPÍTULO V.

## Resultados y Discusión

### V.1. Determinación de las propiedades microestructurales del carbón activado.

#### V.1.1. Determinación de la capacidad de adsorción inicial del carbón activado $C_{AD0}$

Los resultados obtenidos para la determinación de la capacidad de adsorción inicial se muestran en la tabla 5.1

*Tabla 5.1 Resultados de saturación de algunos lotes de CAG y CAE*

Clave de Lote	Conc Contaminante final (ml CB / gr CAG)	Conc Contaminante final (gr CB / gr CAG)
CAG-1101	1.8815	2.0828
CAG-1102	1.8776	2.0785
CAG-1103	1.8534	2.0517
CAG-1104	1.8748	2.0754
CAE-1101	1.6325	1.8072
CAE-1102	1.6517	1.8284
CAE-1103	1.6621	1.8399

Todos los lotes de CAG son del mismo tipo de carbón activado, sin embargo las concentraciones de contaminante final alcanzadas son distintas entre sí, debido a las condiciones de operación bajo las cuales se saturó cada lote. No obstante, las concentraciones obtenidas son aproximadamente iguales entre sí. Lo mismo ocurre para el CAE.

**V.1.2. Determinación de la capacidad de adsorción final después de cada oxidación ( $C_{ADC}$ )**

Los resultados obtenidos para los lotes sometidos a este procedimiento se pueden apreciar en la tabla 5.2

*Tabla 5.2 Resultados de saturación de CAG y CAE luego de 3 ciclos*

Clave de Lote	CB adsorbido - inicial - (gr CB / gr CA)	CB adsorbido - ciclo 1 - (gr CB / gr CA)	CB adsorbido - ciclo 2 - (gr CB / gr CA)	CB adsorbido - ciclo 3 - (gr CB / gr CA)
CAG-1101	2.0828	1.9826	1.9487	1.8576
CAG-1102	2.0785	1.9753	1.9315	1.8448
CAG-1104	2.0754	1.9887	1.9424	1.8612
CAE-1101	1.8072	1.7534	1.7018	1.6625

La Fig. 5.1 muestra de manera gráfica los resultados enlistados en la tabla 5.2. A partir de estos resultados se puede establecer claramente que la capacidad de adsorción de los carbones activados CAG y CAE se ve afectada de manera considerable en cada ciclo de oxidación. Esto se debe a la disminución de la superficie porosa de los materiales originada por el proceso mismo de oxidación, así como por los choques que se dan entre las partículas al momento de encontrarse en fluidización, lo que se puede comprobar físicamente ya que al finalizar cada operación se apreciaba una acumulación significativa de finos al fondo del reactor y al fondo del tanque de alimentación de agua. Sin embargo, operativamente hablando la disminución de la capacidad de adsorción es relativamente baja y permite continuar trabajando de manera normal hasta que la concentración adsorbida ya es demasiado baja.

**V.1.3. Determinación de la capacidad de desorción inicial ( $C_{DE0}$ )**

Los resultados que se obtuvieron de estas pruebas se pueden apreciar en la figura 5.2. Cabe resaltar que estos resultados fueron obtenidos aplicando solamente agitación como agente externo a la desorción. Los tiempos de desorción se verían acortados si se aplicara temperatura al procedimiento, si embargo en este estudio se considera un proceso isotérmico a temperatura ambiente, es decir, no hay variación en la temperatura.

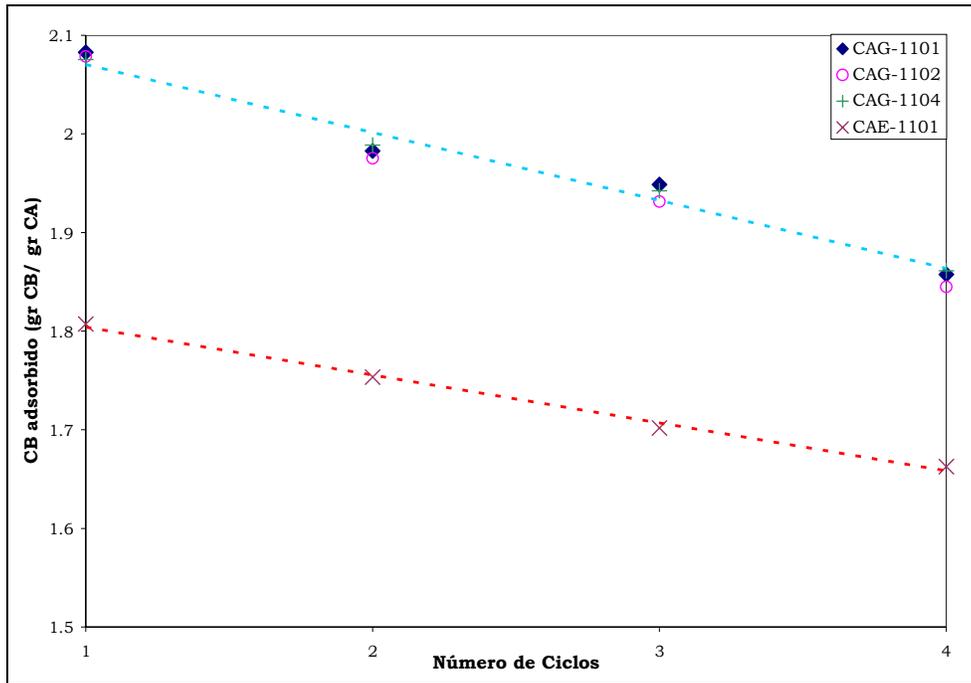


Fig. 5.1 Capacidad de Adsorción luego de 4 ciclos de operación.

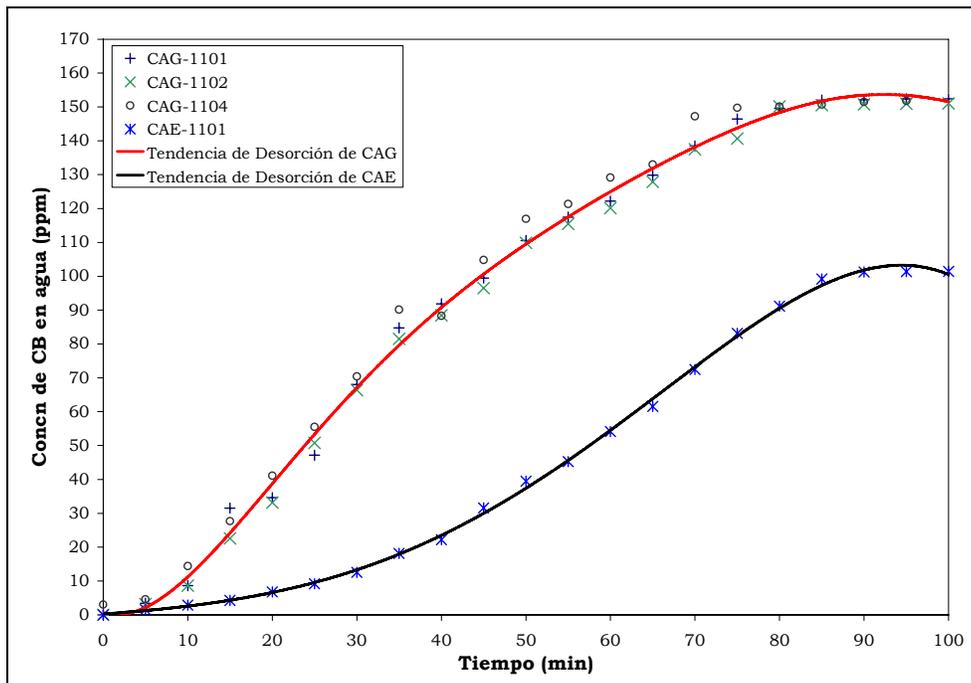


Fig. 5.2 Capacidad de Desorción del CAG y del CAE inicial.

#### V.1.4. Isotermas de Adsorción y Desorción.

Para corroborar los datos experimentales obtenidos anteriormente, se procedió a obtener las isotermas de adsorción y desorción de los materiales empleados. Las muestras estudiadas provienen del mismo lote de carbón activado (CAG-1101), sometido a proceso.

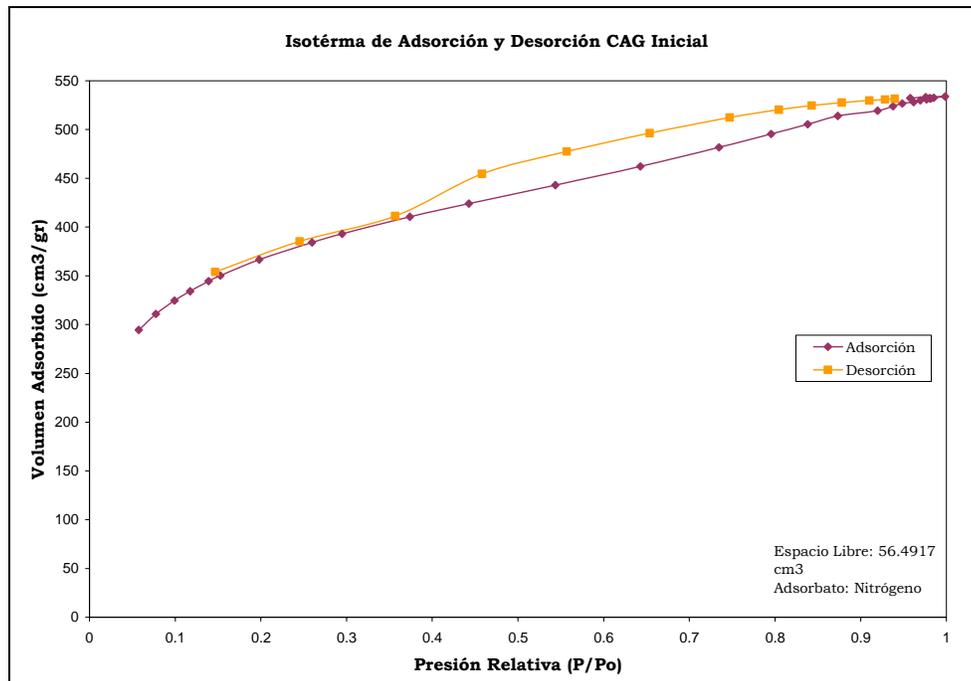


Figura 5.3. Isotermas de Adsorción y Desorción iniciales para muestra de CAG-1101  
(Antes de proceso)

De las isotermas obtenidas, podemos establecer que por cada ciclo de operación que tiene el CAG, las propiedades de adsorción se ven disminuidas. Esto influye directamente en las concentraciones de contaminante CB desorbido en fase acuosa así como el rendimiento y el tiempo de vida útil de un mismo lote de carbón activado para el proceso, y viene a confirmar lo que se había planteado a partir de los datos de capacidades de adsorción y desorción de CB.

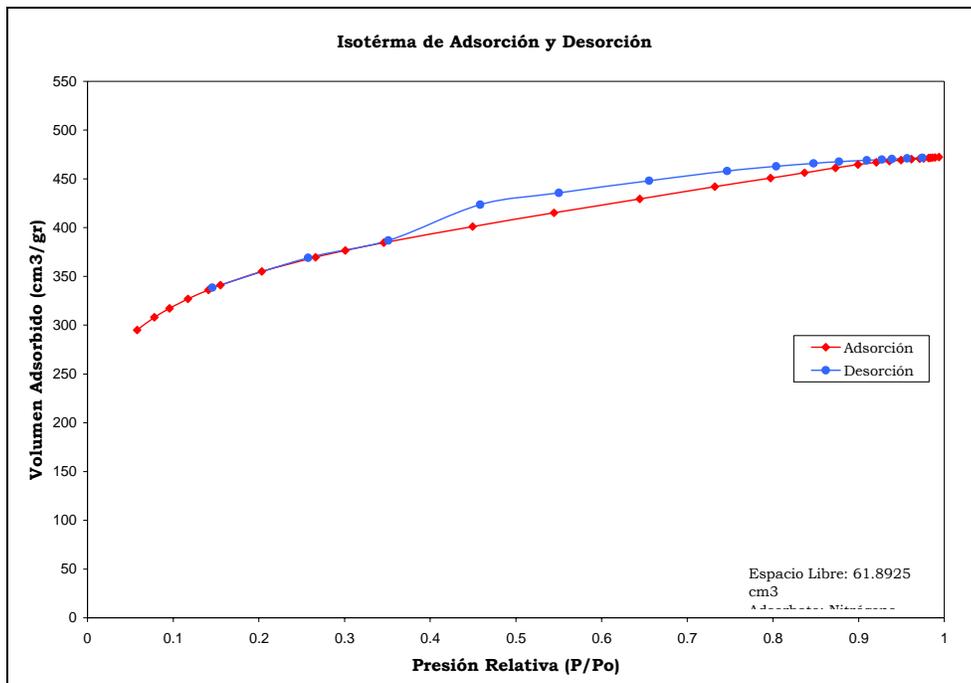


Figura 5.4. Isoterma de Adsorción y Desorción para muestra de CAG-1101 (un ciclo)

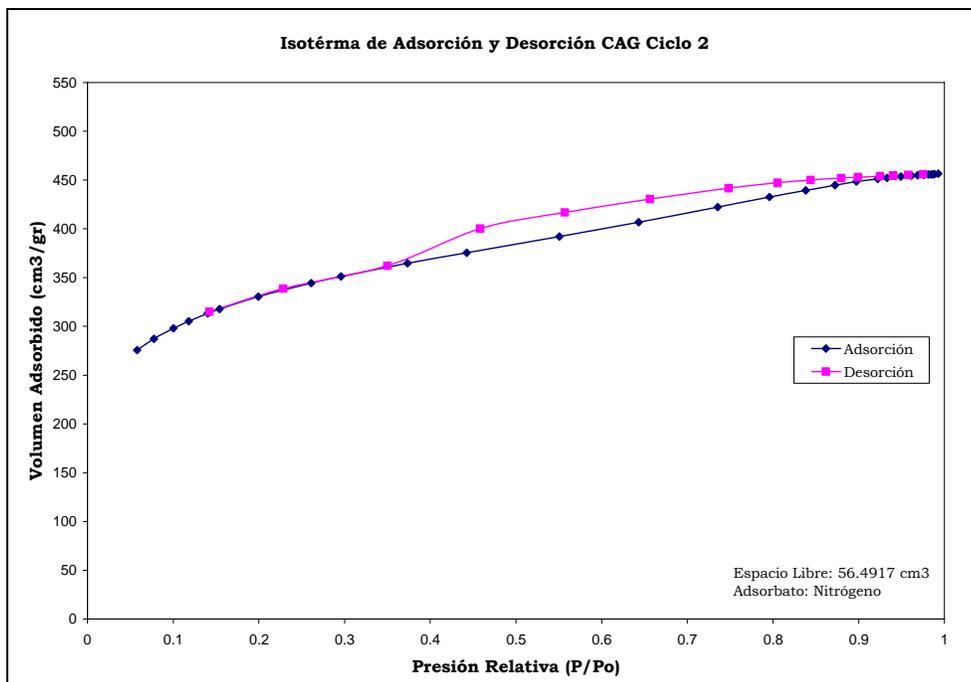


Figura 5.5. Isoterma de Adsorción y Desorción para muestra de CAG-1101 (Dos ciclos)

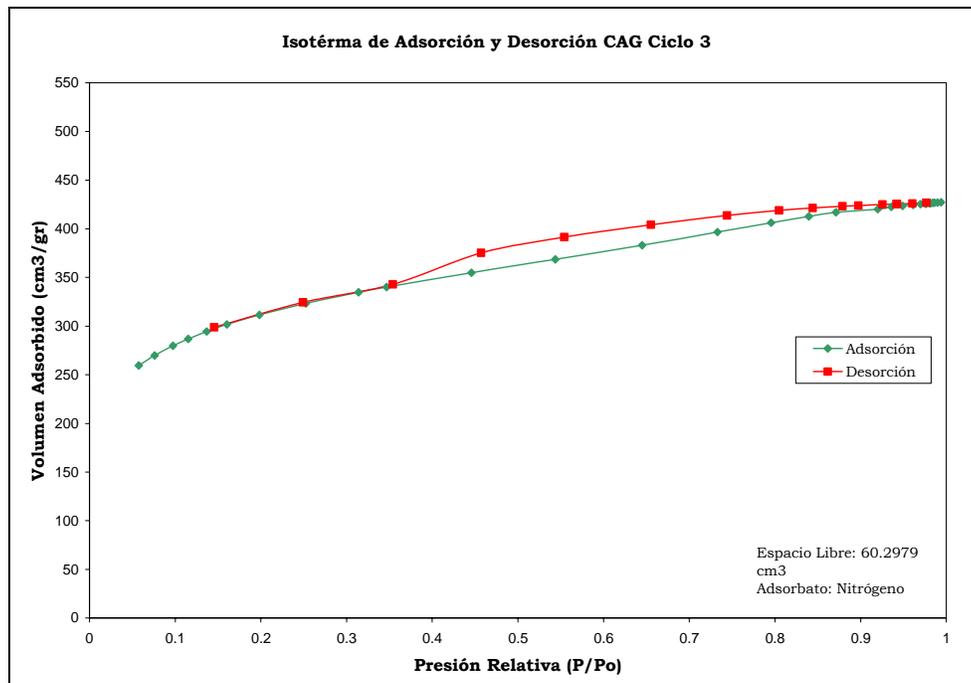


Figura 4.6. Isoterma de Adsorción y Desorción para muestra de CAG-1101 (Tres ciclos)

### V.1.5 Análisis de Área superficial BET.

De igual manera como se hicieron los estudios de Isotermas de adsorción y desorción para las muestras de CAG, se caracterizó el área superficial BET de cada una de las muestras de CAG. Los resultados se muestran en la figura 5.7 y los datos de Área superficial BET promedio de cada muestra se detallan en la Tabla 5.3

*Tabla 5.3 Área Superficial BET para cada muestra de CAG-1101*

Clave de Lote	Área Superficial - inicial - (m <sup>2</sup> /gr)	Área Superficial - Ciclo 1 - (m <sup>2</sup> /gr)	Área Superficial - Ciclo 2 - (m <sup>2</sup> /gr)	Área Superficial - Ciclo 3 - (m <sup>2</sup> /gr)
CAG-1101	1308.7485	1242.4220	1163.0999	1099.5414

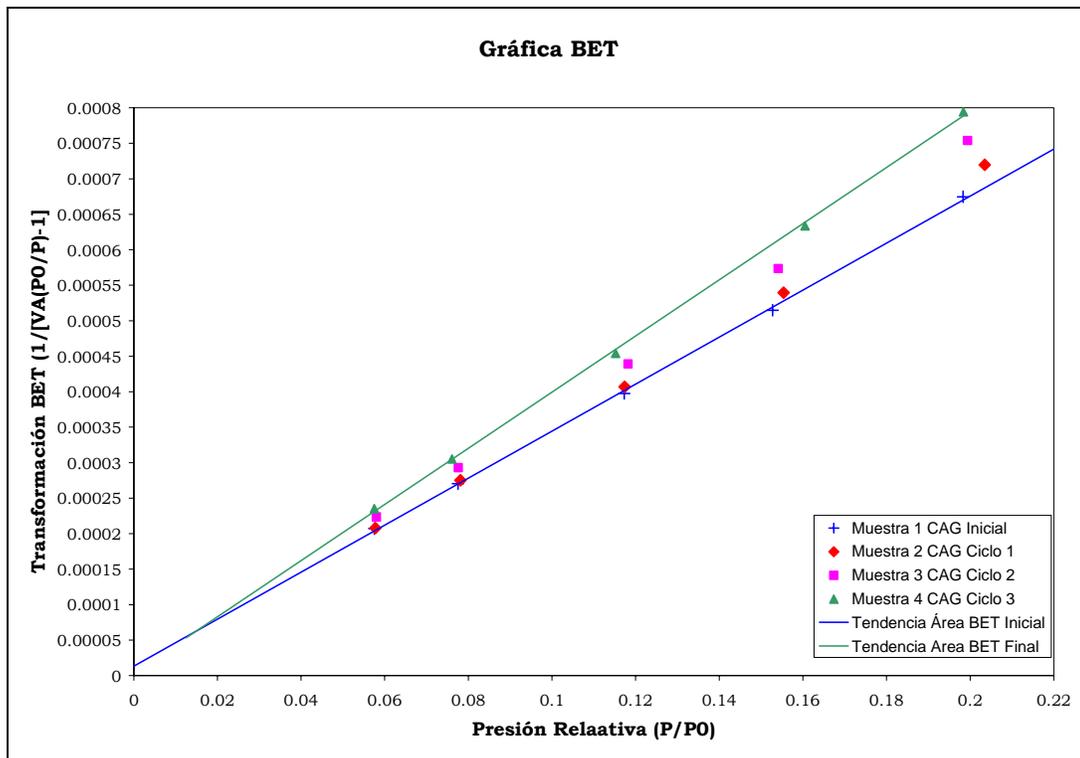


Figura 5.7. Análisis del Área superficial BET para muestras de CAG-1101

Cómo se puede apreciar, el área superficial del carbón activado se ve afectada por cada ciclo de oxidación. Analizando los datos de área superficial BET promedio, podemos hacer una regresión de orden cúbico de los resultados obtenidos y podremos obtener una expresión matemática que relaciona la disminución del área superficial con un coeficiente de correlación de 0.999999. El modelo propuesto es:

$$A_{BET} = 4.79319999(N_{CICLOS})^3 - 20.87739999(N_{CICLOS})^2 - 50.2423(N_{CICLOS}) + 1308.7485 \quad (4.3)$$

En donde:

$A_{BET}$  = Área superficial calculada (cm<sup>2</sup>/gr)

$N_{CICLOS}$  = Número de Ciclos que el Carbón Activado ha operado

Con el modelo matemático anterior, es posible determinar el área superficial BET que el carbón activado CAG tiene luego de cada ciclo y poder así prever sus propiedades para más operaciones futuras.

### V.1.6. Análisis de Volumen de poro y Diámetro de Poro.

Otro dato importante que se obtuvo con el equipo Coulter Omnisorp. es el análisis del volumen de poro y del diámetro de las muestras estudiadas. Ambos parámetros se estudiaron durante el proceso de adsorción de Nitrógeno. Los resultados obtenidos para cada muestra de cada ciclo se pueden observar en las figuras 5.8, 5.9, 5.10 y 5.11 correspondiendo a la muestra de CAG inicial, ciclo 1, ciclo 2 y ciclo 3 respectivamente.

Asimismo, los valores promedio de cada corrida se presentan en la tabla 5.4 que se detalla a continuación.

*Tabla 5.4 Volumen y Diámetro de Poro promedio para cada muestra de CAG-1101*

Propiedad	- Inicial -	- Ciclo 1 -	- Ciclo 2 -	- Ciclo 3 -
Volumen de Poro (cm <sup>3</sup> /gr)	0.823822	0.729378	0.705016	0.659864
Diámetro de Poro (Å)	23.4825	24.0051	24.2461	25.1789

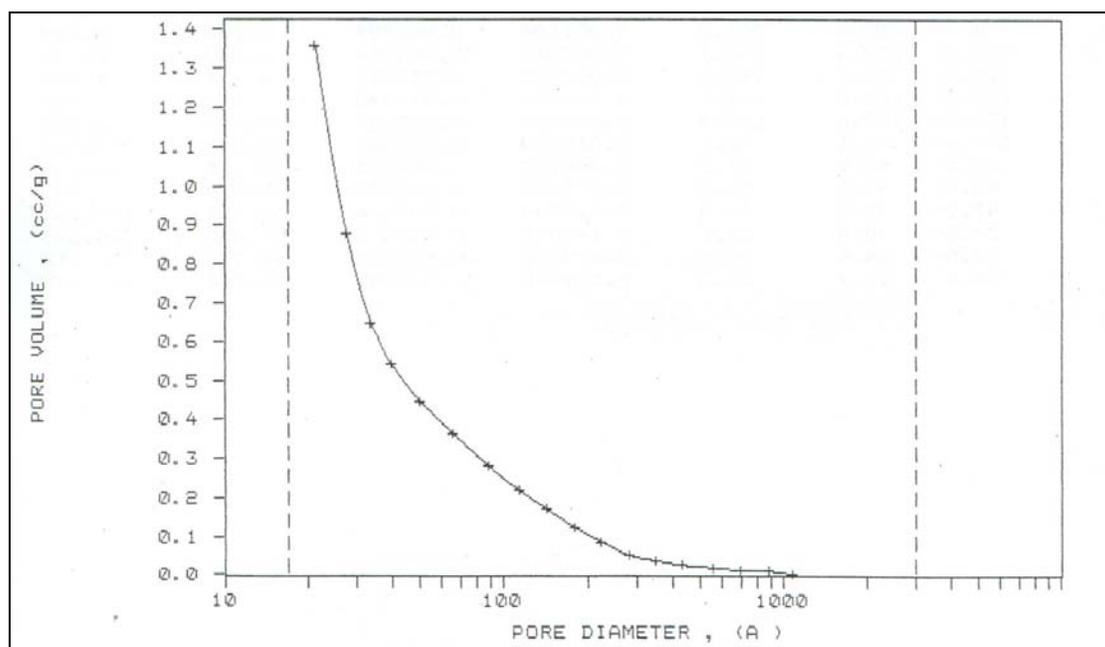


Figura 5.8. Gráfica de Adsorción por Volumen de Poro (dV/dlog(D)) de Muestra CAG-1101  
(Inicial)

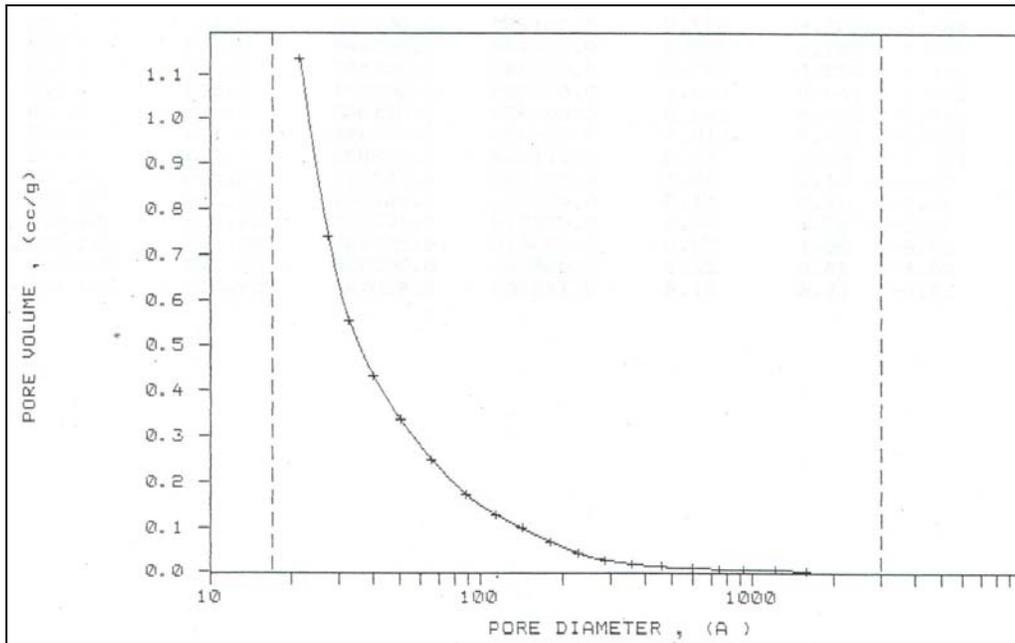


Figura 5.9. Gráfica de Adsorción por Volumen de Poro (dV/dlog(D)) de Muestra CAG-1101 (Ciclo 1)

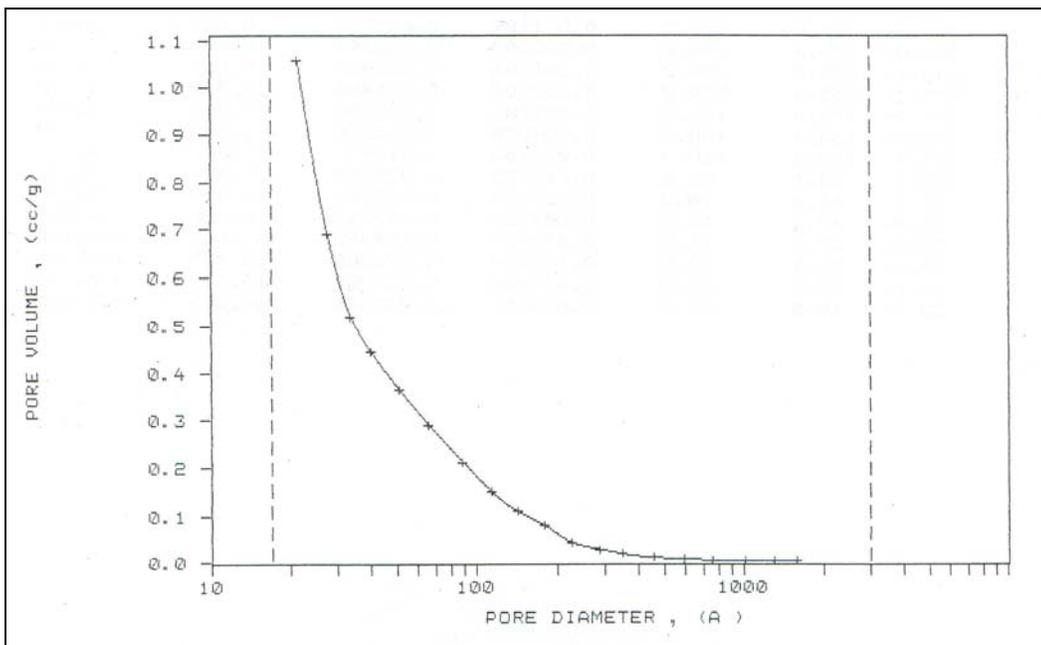


Figura 5.10. Gráfica de Adsorción por Volumen de Poro (dV/dlog(D)) de Muestra CAG-1101 (Ciclo 2)

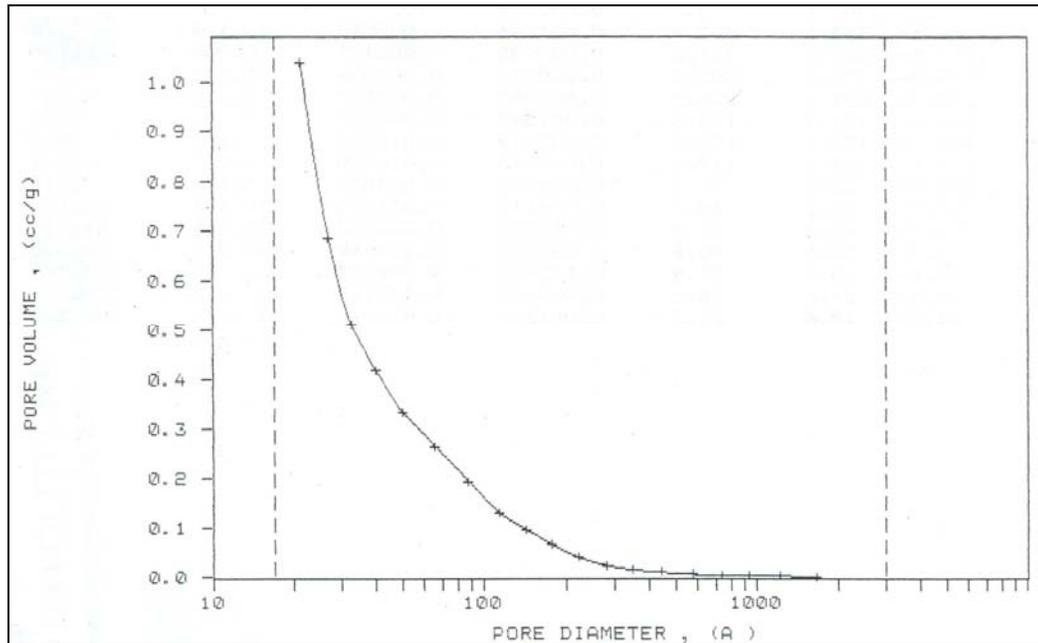


Figura 5.11. Gráfica de Adsorción por Volumen de Poro ( $dV/d\log(D)$ ) de Muestra CAG-1101 (Ciclo 3)

Nuevamente podemos corroborar que por cada ciclo de oxidación al que se somete el carbón activado, sus propiedades se ven disminuidas, en este caso específico, el volumen y el diámetro de poro disminuyen en magnitud, lo cual puede ser provocado por el efecto de abrasión que se da al chocar las partículas al encontrarse en fluidización, lo cual se corrobora con la evidencia de que se observa la formación de una pequeña cantidad de finos al fondo del reactor al finalizar la operación. Asimismo, Váldez(2002) ha referido que efectivamente propiedades del carbón activado como son el área superficial, la capacidad de adsorción y el diámetro de poro se ven mermadas de manera sustancial por el sometimiento de estos materiales en procesos de oxidación avanzada.

#### IV.1.7. Micrografías de las estructuras del carbón activado granular antes y después del proceso.

Las figuras siguientes muestran una serie de micrografías que fueron tomadas a los granos de carbón activado granular (CAG) antes y después de un ciclo de oxidación. Estas micrografías

fueron tomadas mediante un microscopio electrónico de barrido (BEM) con el apoyo del Departamento de Física del Centro de Investigación y Estudios Avanzados del IPN (CINVESTAV). Se puede observar que existen cambios evidentes en la superficie del carbón activado.

En la figura 5.12 se tiene la micrografía de un grano partido. Es de notarse la estructura porosa interna que forma canales relativamente homogéneos. Esto respalda los estudios de distribución de diámetro de poro del carbón activado granular (CAG) antes de ser sometido al proceso de oxidación, en donde se encontraron diámetros de poro prácticamente uniformes.

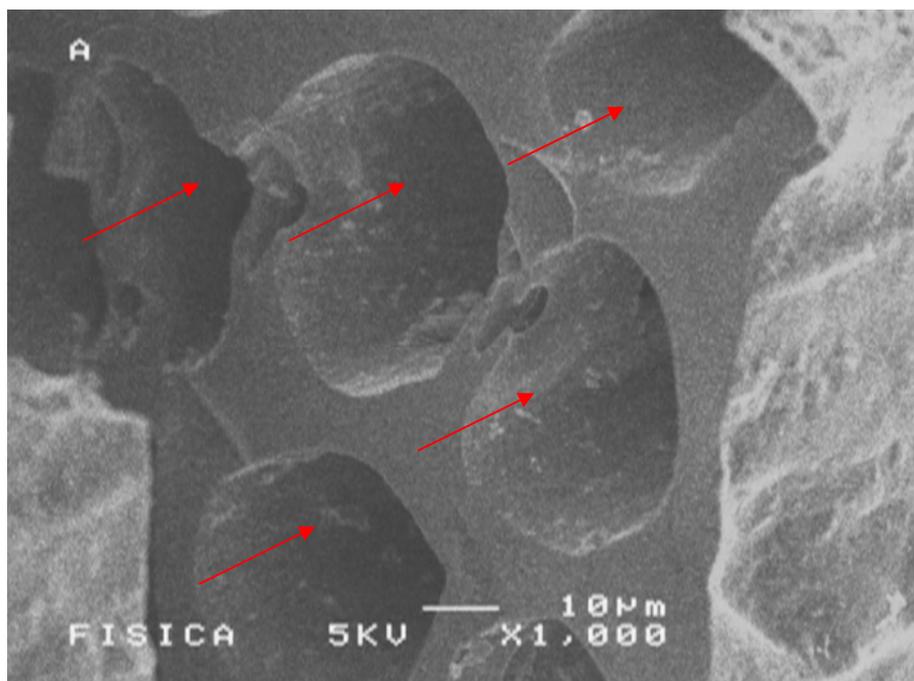


Figura 5.12. Micrografía de un grano partido de CAG antes de ser sometido a proceso. (Las flechas indican los canales porosos del material)

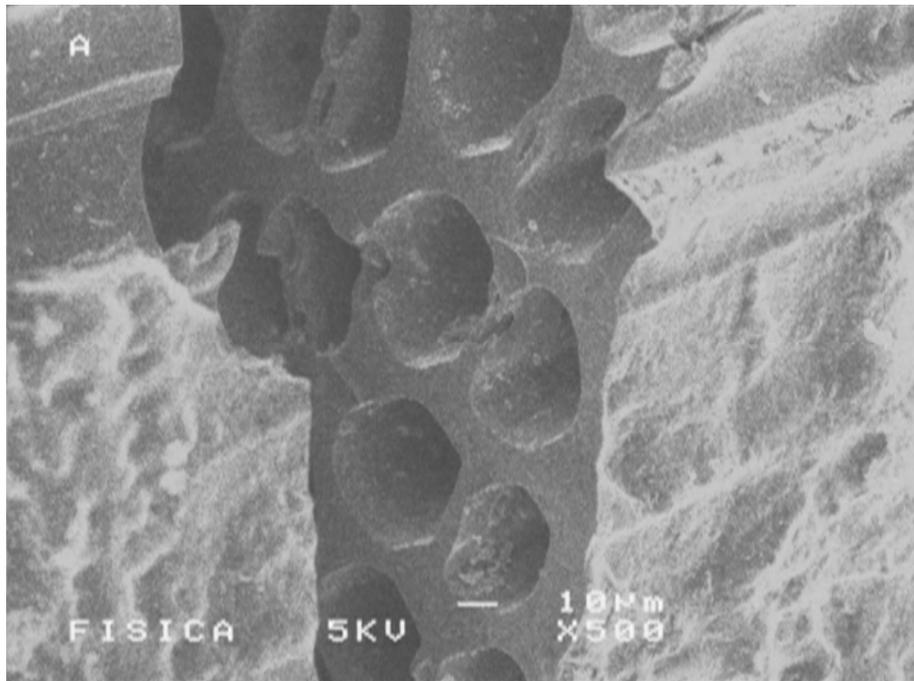


Figura 5.13. Micrografía de un grano partido de CAG antes de ser sometido a proceso. (Otra toma de la micrografía mostrada en la Fig. 5.12)

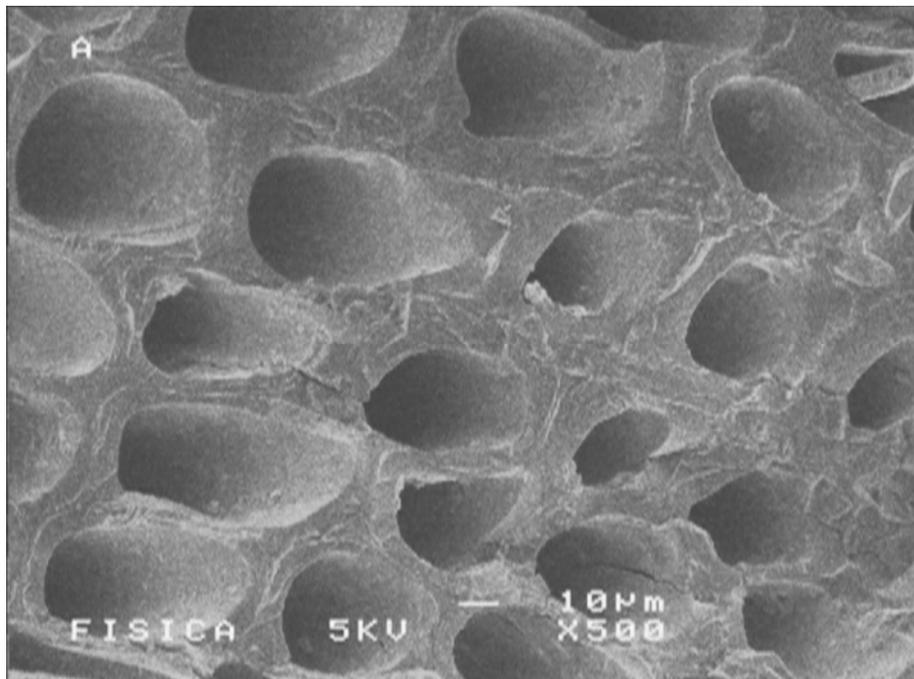


Figura 5.14. Micrografía de un grano partido de CAG antes de ser sometido a proceso. (Grano distinto al de las figuras anteriores, pero de la misma muestra)

Se puede observar en las figuras 5.12, 5.13 y 5.14 que el carbón activado granular empleado posee una estructura porosa aproximadamente homogénea, las flechas indican los conductos porosos que sirven para la adsorción y que aumentan el área superficial de la muestra.

En la figura 5.15 se muestra una micrografía de los granos de carbón activado que integraron la muestra. Se aprecia su forma completamente irregular y la superficie de cada grano, cubierta por una pequeña capa de polvo.

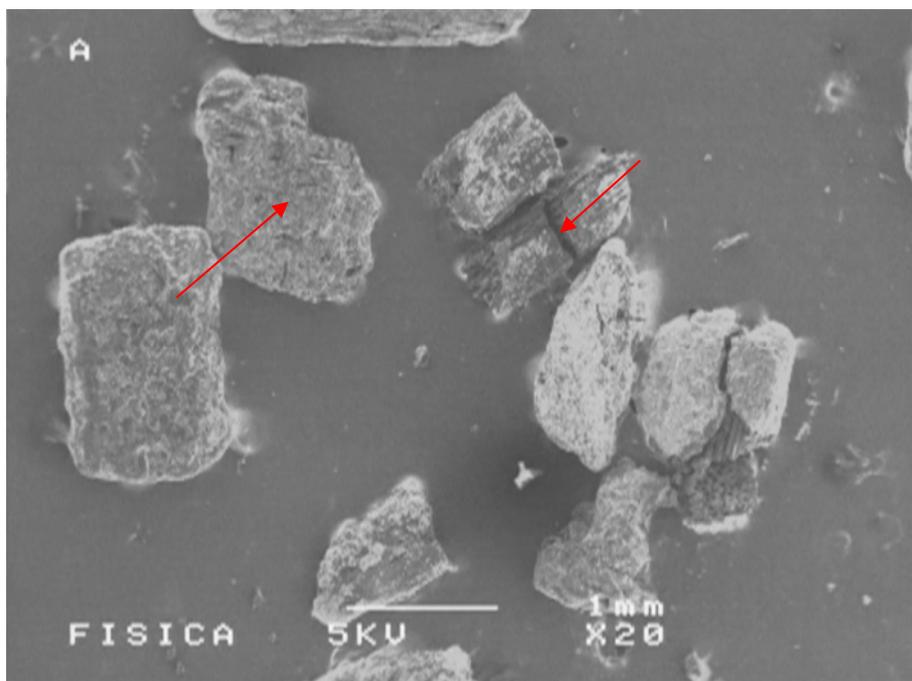


Figura 5.15. Micrografía de los granos de CAG que integraban la muestra observada (las flechas indican la superficie del material observado)

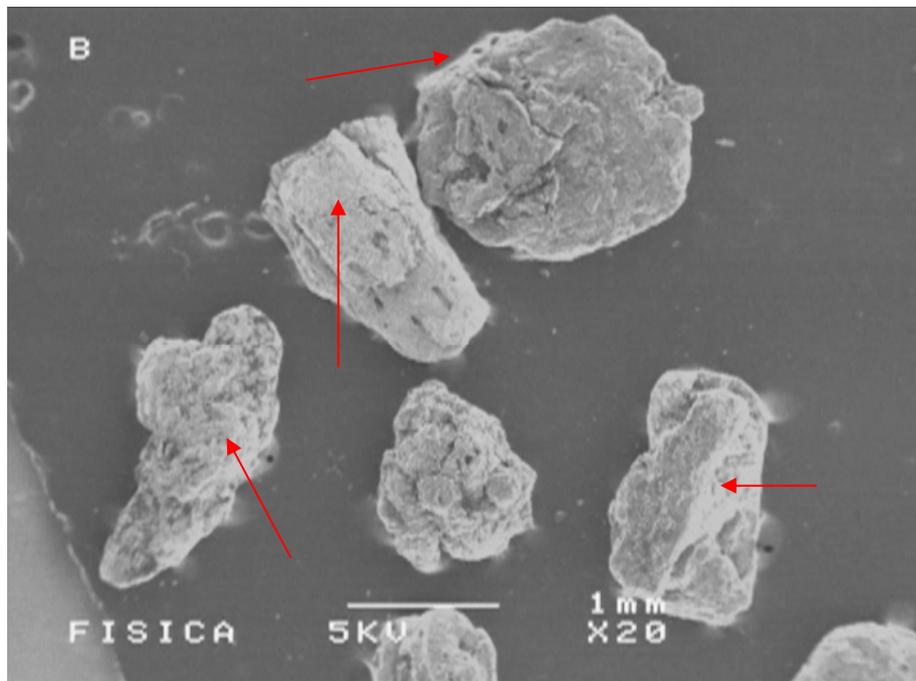


Figura 5.16. Micrografía de granos de CAG desgastados por el proceso.

En la figura 5.16 se puede observar los granos que componían la muestra observada de CAG ya desgastado por el proceso de oxidación. Es de notarse el desgaste que sufre la superficie de los granos debido a la oxidación y a la fluidización y que es resaltado por las flechas rojas en la micrografía.

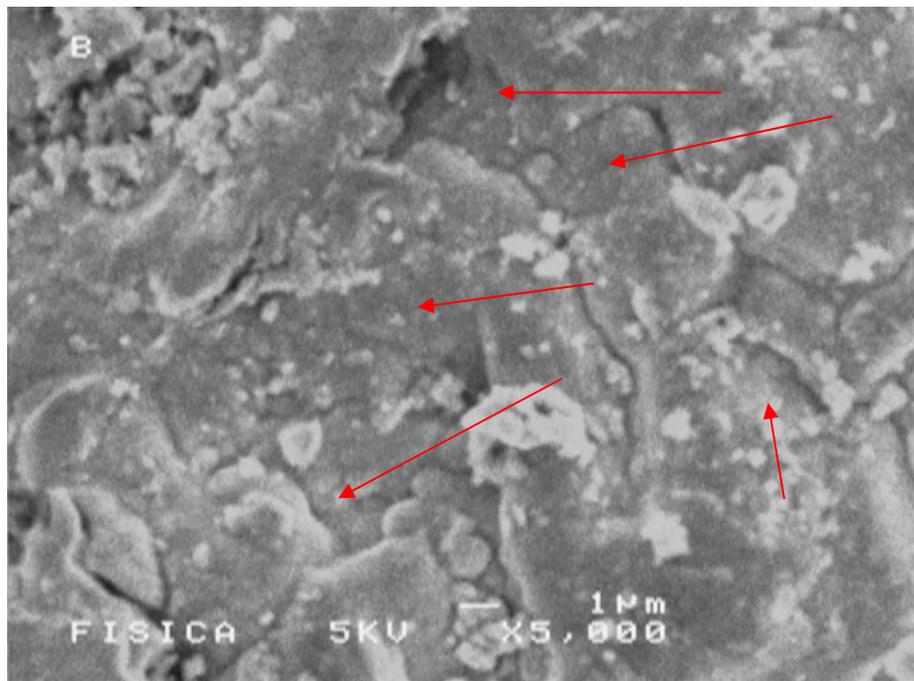


Figura 5.17. Micrografía de la superficie de un grano de CAG ya usado en el proceso.

La figura 5.17 presenta un acercamiento a uno de los granos ya usados en el proceso. Se aprecia el desgaste en la superficie, así como fracturas originadas por el choque con otros granos al fluidizar. No se observan las estructuras porosas iniciales, pero se nota un polvo que cubre la superficie porosa (las flechas rojas señalan algunas de estas zonas cubiertas por polvo de carbón).

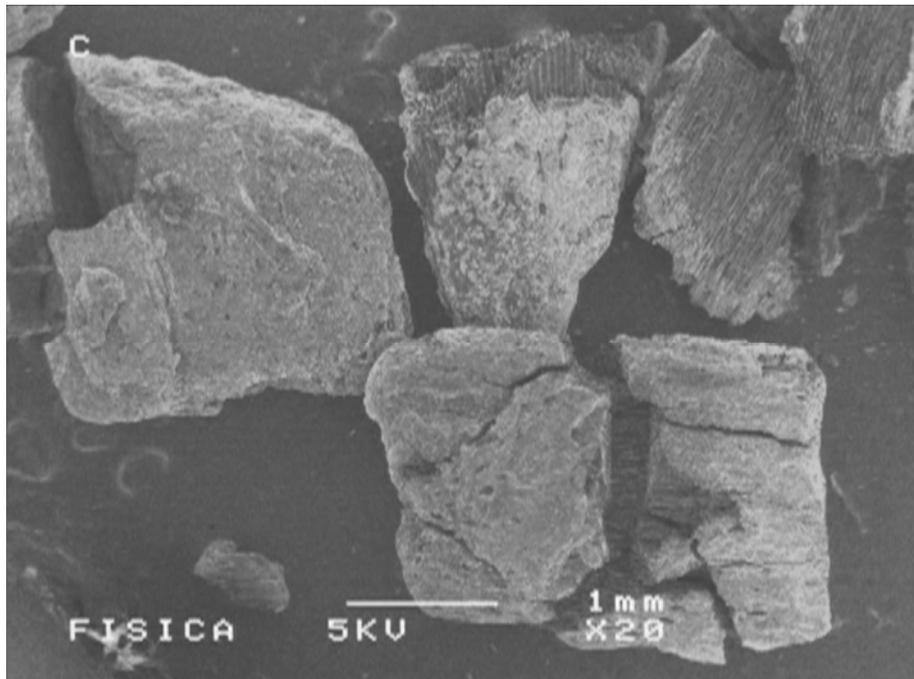


Figura 5.18. Micrografía de los granos que integraban la muestra de CAG ya usado en el proceso (muestra distinta a la de la figura 5.17)

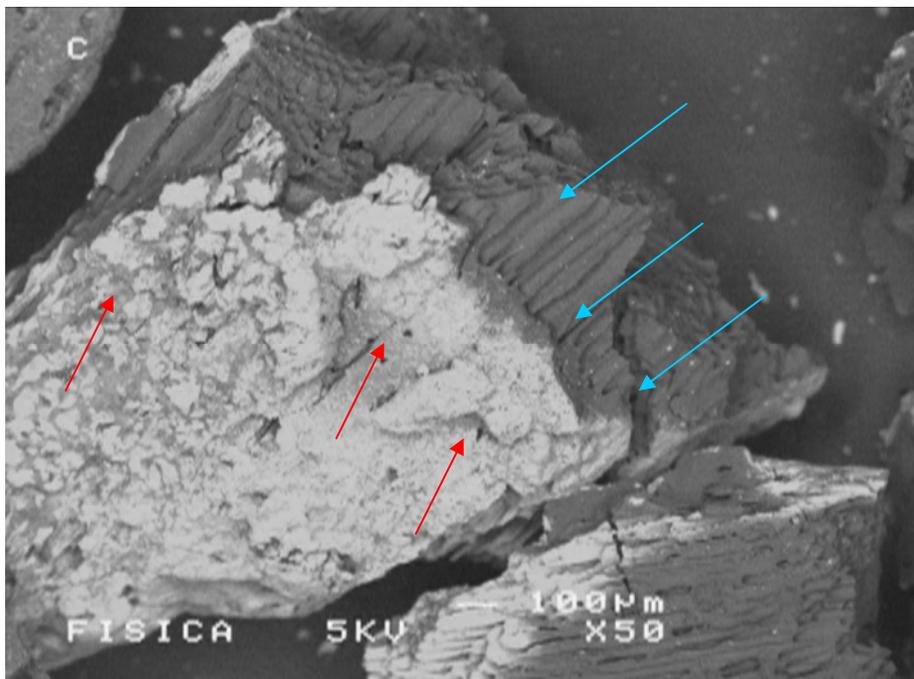


Figura 5.19. Micrografía de la superficie de un grano de CAG ya usado en el proceso (muestra distinta a la de la figura 5.17)

La figura 5.18 muestra los granos que se observaron de otra muestra de CAG usado en proceso. Los granos empleados mostraban devastación y tendían a quebrarse con relativa facilidad.

En la figura 5.19 se observa un acercamiento a uno de los granos de la muestra de CAG usado. Se puede observar una devastación en la superficie (flechas rojas) y en este caso es posible ver las estructuras porosas del material (flechas azules).

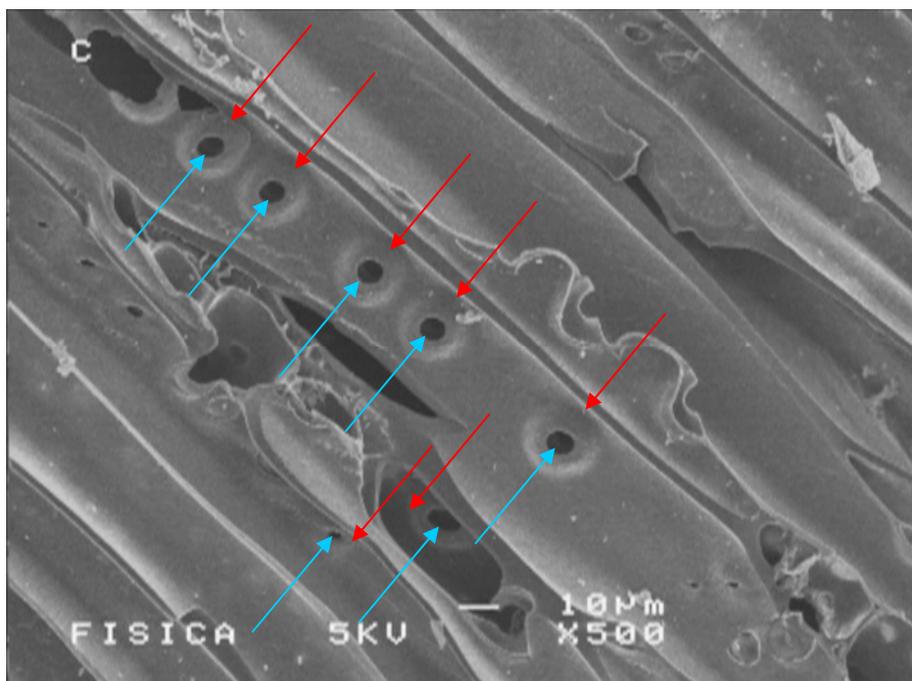


Figura 5.20. Micrografía de las estructuras porosas de un grano de CAG ya usado en el proceso (las flechas indican los poros)

La figura 5.20 presenta un acercamiento a las estructuras porosas del CAG usado. Las flechas rojas indican el diámetro de poro final y las azules el diámetro de poro inicial de la muestra. Es de notar la disminución en el diámetro de poro y la obstrucción de algunas de las estructuras porosas, lo que se ve reflejado en la disminución del volumen de poro de las muestras analizadas.

#### IV.1.8. Análisis Elemental del CAG y del CAE.

Se llevo al cabo un análisis elemental de las muestras de CAG y CAE mediante un analizador Elemental LECO CHNS-932 con el fin de conocer la composición de cada uno de los carbones activados con los que se trabajo. Los datos obtenidos se muestran en las tablas 5.5 y 5.6

*Tabla 5.5. Análisis Elemental del Carbón Activado Granular (CAG)*

Elemento	% Átomo	%W Elemento
C	96.33	93.82
O	2.74	3.55
Mg	0.11	0.22
Si	0.09	0.20
P	0.31	0.77
Cl	0.06	0.18
Ca	0.25	0.81
Fe	0.09	0.39
Al	0.03	0.07
TOTAL	100.00	100.00

*Tabla 5.6 Análisis Elemental del Carbón Activado Esférico (CAE)*

Elemento	% Átomo	%W Elemento
C	90.77	85.65
O	7.59	9.54
Mg	0.16	0.30
Si	0.27	0.60
P	0.29	0.70
Cl	0.12	0.33
Ca	0.44	1.38
Fe	0.32	1.40
Al	0.04	0.09
TOTAL	100.00	100.00

Cómo se puede apreciar, el carbón activado granular (CAG) tiene un mayor contenido de carbón total con respecto al carbón activado esférico (CAE). Esto se debe al proceso de fabricación de cada una de las muestras.

## V.2. Determinación Teórica de la Difusividad de superficie y la Difusividad de Poro para el CAG y el CAE.

Para el cálculo de la difusividad teórica es necesario los datos de concentración adsorbida en el equilibrio ( $C_{\mu 0}$ ) y de tiempo medio de adsorción necesario para alcanzar la concentración de equilibrio o máxima. Los datos de concentración de equilibrio para las muestras de carbón activado granular (CAG) y para el carbón activado esférico (CAE) así como de tiempo medio de adsorción se muestran en la tabla 5.7.

*Tabla 5.7. Datos de concentración de equilibrio y tiempo medio de adsorción para CAG y CAE*

Corrida	CAG		CAE	
	$C_{\mu 0}$ (mol CB /cm <sup>3</sup> CA)	$t_{0.5}$ (min)	$C_{\mu 0}$ (mol CB /cm <sup>3</sup> CA)	$t_{0.5}$ (min)
Inicial	0.0160637	82	0.007867	95
Ciclo 1	0.015266	64	0.007632	73
Ciclo 2	0.014927	46	0.007406	58
Ciclo 3	0.014257	32	0.007237	36

Acorde con lo propuesto por Duong empleamos la ecuación (3.3) para el cálculo las difusividades de superficie y de poro. Siguiendo el procedimiento establecido en el capítulo III tenemos que hacer un cambio de variables a la ecuación (3.3), esto es:

$$\frac{\alpha R^2 \left[ \varepsilon + (1-\varepsilon) \frac{C_{\mu 0}}{C_0} \right] \left( 1 - \frac{\beta b C_0}{1 + \gamma b C_0} \right)}{t_{0.5}} = \varepsilon D_p + (1-\varepsilon) D_s \left( 1 - \frac{\beta b C_0}{1 + \gamma b C_0} \right) \left( \frac{C_{\mu 0}}{C_0} \right) \quad (3.3)$$

Proponemos el siguiente cambio de variables:

$$Y = \frac{\alpha R^2 \left[ \varepsilon + (1-\varepsilon) \frac{C_{\mu 0}}{C_0} \right] \left( 1 - \frac{\beta b C_0}{1 + \gamma b C_0} \right)}{t_{0.5}} \quad (5.1)$$

$$a = \varepsilon D_p \quad (5.2)$$

$$b = (1 - \varepsilon) D_s \quad (5.3)$$

$$X = \left( 1 - \frac{\beta b C_0}{1 + \gamma b C_0} \right) \left( \frac{C_{\mu 0}}{C_0} \right) \quad (5.4)$$

Con el cambio de variables propuesto, podemos reformular la ecuación (3.3) para que quede con la forma de la ecuación típica de una línea recta:

$$Y = a + bX \quad (5.5)$$

A partir de la ecuación (5.5), podemos evaluar las expresiones (5.1) y (5.4) y con los resultados obtenidos hacer una regresión lineal y obtener los valores de a y b a partir de los cuales es posible calcular el valor aproximado de  $D_s$  y  $D_p$ .

De acuerdo a la forma geométrica de las partículas del carbón activado y acorde con lo propuesto por Duong, los valores para las constantes  $\alpha$ ,  $\beta$  y  $\gamma$  son para cada carbón activado empleado:

*Tabla 5.8. Constantes  $\alpha$ ,  $\beta$  y  $\gamma$  del modelo de Duong para el cálculo de la difusividad en CAG y CAE*

<b>Tipo de Carbón Activado</b>	$\alpha$	$\beta$	$\gamma$
Carbón Activado Granular	0.06310	0.26	0.663
Carbón Activado Esférico	0.03500	0.30	0.750

Para la constante de afinidad de Langmuir (b) y la porosidad ( $\varepsilon$ ), Duong recomienda usar como valor promedio  $8.36 \times 10^5 \text{ cm}^3/\text{mol}$  y 0.31 respectivamente, para carbón activado. El valor del radio de partícula es de 0.13cm para el CAG y 0.14cm para el CAE, datos obtenidos

a partir del análisis de fabricante y pruebas físicas. Como  $C_0$  tenemos una concentración de 2ml CB/ gr CA

A partir de los datos de concentración de adsorción en equilibrio así como de tiempo medio de adsorción enlistados en la tabla 5.7 y empleando las constantes de la tabla 5.8 y demás consideraciones hechas, evaluamos las ecuaciones (5.1) y (5.4) para los datos enlistados. Los resultados de dichas evaluaciones se muestran en la tabla 5.9.

*Tabla 5.9. Resultados del cálculo de X y Y para CAG y CAE*

Corrida	CAG		CAE	
	X	Y x 10 <sup>-5</sup>	X	Y x 10 <sup>-6</sup>
Inicial	0.64926	0.839892	0.737077	3.21654754
Ciclo 1	0.683189	1.115939	0.759776	4.28030763
Ciclo 2	0.698706	1.577953	0.782964	5.50864739
Ciclo 3	0.731544	2.3454018	0.8012507	9.02423988

Con los datos anteriores, se elaboraron las gráficas mostradas en las figuras 5.21 y 5.22 para el CAG y el CAE respectivamente. Podemos apreciar la regresión lineal hecha para cada juego de resultados y el coeficiente de correlación de la regresión efectuada.

A partir de las ecuaciones de las líneas de tendencia mostradas en las figuras 5.21 y 5.22, podemos obtener los valores de a y b para cada uno de los dos tipos de carbón activado estudiados. Una vez obtenidos estos valores de a y b, empleamos las ecuaciones (5.2) y (5.3) para calcular el valor de las difusividades de superficie y de poro. Para calcular la Difusividad de poro, partimos de la ecuación (5.2.).

$$a = \varepsilon D_p \tag{5.2}$$

Despejamos a  $D_p$ .

$$D_p = \frac{a}{\varepsilon} \tag{5.6}$$

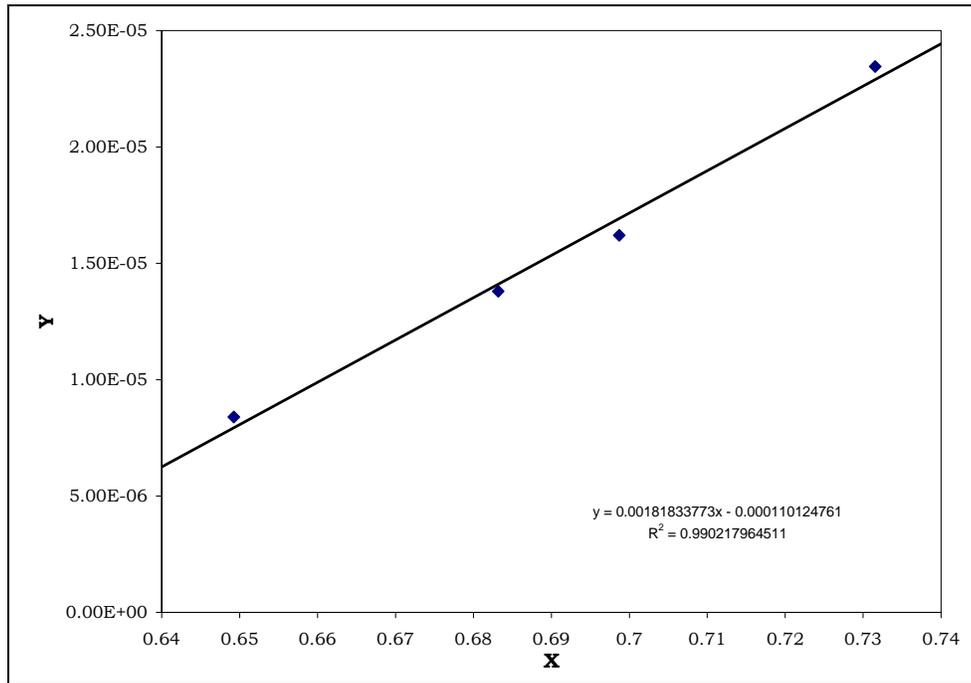


Figura 5.21. Gráfico de Y vs. X para el carbón activado granular (CAG)

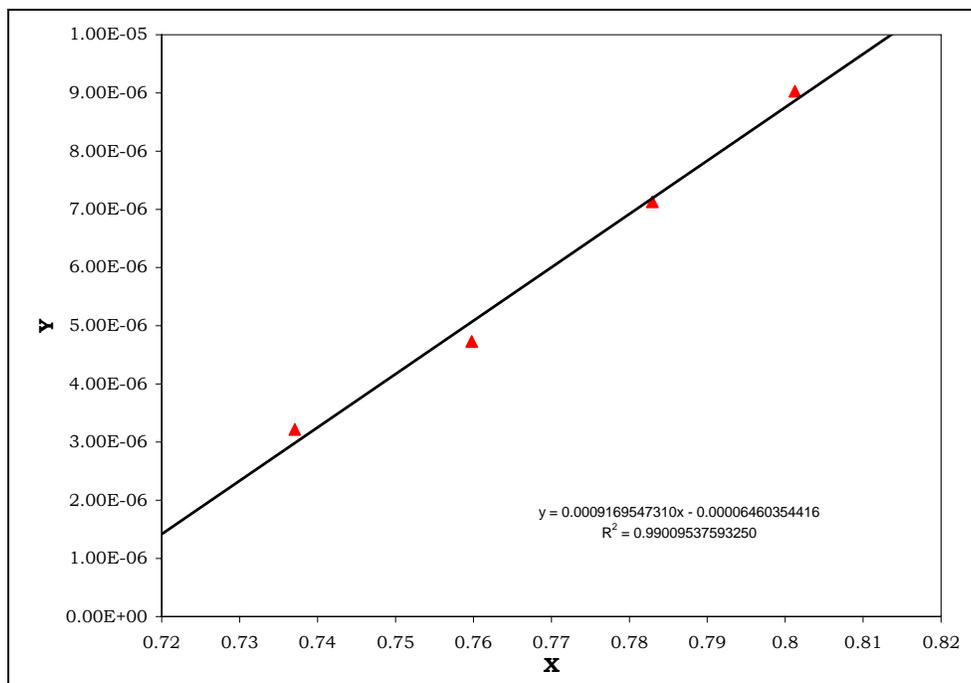


Figura 5.22. Gráfico de Y vs. X para el carbón activado esférico (CAE)

Para la Difusión de superficie, partimos ahora de la ecuación 5.3:

$$b = (1 - \varepsilon) D_s \quad (5.3)$$

Despejando  $D_s$ :

$$D_s = \frac{b}{(1 - \varepsilon)} \quad (5.7)$$

Ya con las ecuaciones (5.6) y (5.7) podemos calcular los valores de difusividades de superficie y de poro matemáticamente. Los resultados obtenidos se muestran en la tabla 5.10

*Tabla 5.10. Resultados del cálculo de  $D_s$  y  $D_p$  para CAG y CAE*

<b>CAG</b>		<b>CAE</b>	
<b><math>D_s</math></b> <b>(cm<sup>2</sup>/seg)</b>	<b><math>D_p</math></b> <b>(cm<sup>2</sup>/seg)</b>	<b><math>D_s</math></b> <b>(cm<sup>2</sup>/seg)</b>	<b><math>D_p</math></b> <b>(cm<sup>2</sup>/seg)</b>
0.002957918	$2.083985 \times 10^{-4}$	0.00586495	$3.55241165 \times 10^{-4}$

De los resultados anteriores, podemos observar que la difusividad de superficie tiene un valor mucho mayor que el de la difusividad de poro, por lo que podemos establecer que la difusividad de superficie tiene una mayor influencia en el proceso de adsorción y desorción de clorobenceno en el carbón activado y como consecuencia, en la eficiencia global del proceso. Por lo tanto, las propiedades más importantes que se deben atender al momento de seleccionar un carbón activado que sea utilizado en el proceso deben ser las propiedades de superficie. La estructura interna no tiene tanta ingerencia y no sufre alteraciones significativas como se verá más adelante.

### V.3. Estudio de la Oxidación de clorobenceno.

#### V.3.1. Descomposición de ozono en agua bajo diferentes pH

La molécula de ozono, por su naturaleza de fuerte oxidante y altamente reactiva, es inestable en el agua y se descompone en radicales, siendo el más común el radical  $\text{OH}^\bullet$ . Existen muchos factores que influyen la descomposición del ozono en agua, destacando entre ellos la temperatura, el pH y la presencia de especies orgánicas e inorgánicas, las cuales provocan la descomposición propia del ozono en agua.

Una de las maneras de lograr mayor descomposición de ozono en agua es incrementando el pH de la solución. Dicha descomposición puede ser cuantificada midiendo la salida de ozono en fase gas a la salida del reactor, por lo que se llevó a cabo una serie de experimentos en agua destilada donde solo se varió el pH de la solución.

Los resultados obtenidos de descomposición de ozono en agua a pH básico se muestran en la figura 5.23. El ozono en medio acuoso a pH 6.5 no sufre una descomposición significativa ya que la concentración de ozono inicial y final permanece constante. Sin embargo, sí el pH de la solución aumenta, se obtiene una menor concentración de ozono a la salida del reactor comparando con la misma en la entrada.

Esto se debe, a que los iones hidroxilo son iniciadores de la reacción en cadena en la descomposición de ozono. Con el incremento del pH y de la concentración del ion hidroxilo la descomposición de ozono se acelera y se forman los  $\text{OH}^\bullet$ . Esta observación es consistente con los mecanismos que se conocen sobre la descomposición de ozono en fase acuosa que reporta Staehelin (1982) aunque tanto el orden como la magnitud de la velocidad de reacción de la descomposición son aún objeto de investigación, como se puede encontrar en los resultados de Beltrán (2006) y de Sotelo (1989).

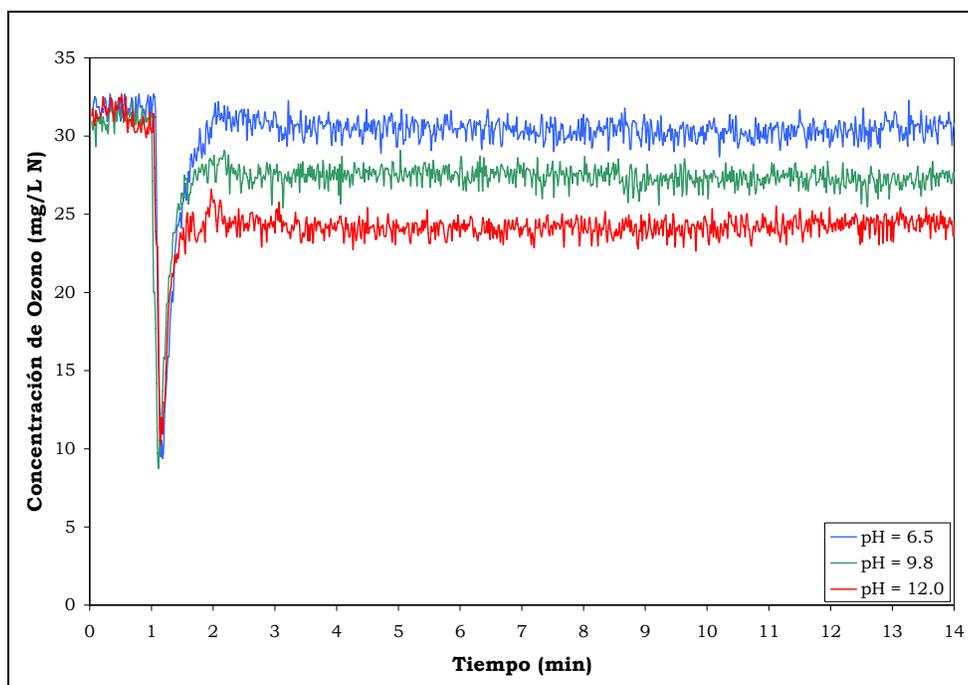


Figura 5.23 Ozonogramas que muestran la saturación de ozono en agua a diversos pHs

Para el intervalo establecido de pH se observa, que el máximo grado de descomposición obtenido experimentalmente fue de 29.64% (promedio) a un pH 12.0. Estos datos se confirman con los obtenidos por Bernal (2004) en donde estableció como valor óptimo para su estudio un pH de trabajo de 12.0, condición que se mantiene durante las pruebas realizadas en este trabajo.

### V.3.2 Análisis de Espectros UV de la Oxidación.

En la figura 5.24 se presentan los espectros UV de la descomposición de clorobenceno. Estos espectros fueron utilizados principalmente para el control del proceso, ya que por medio de dichos espectros es posible darle seguimiento a la dinámica de descomposición del compuesto principal y la formación de los subproductos de la oxidación. A diferencia de otras técnicas empleadas en este estudio como la cromatografía de gases (GC) y de gases acoplada a espectrometría de masas (GC-MS) que permitieron identificar los subproductos de la reacción.

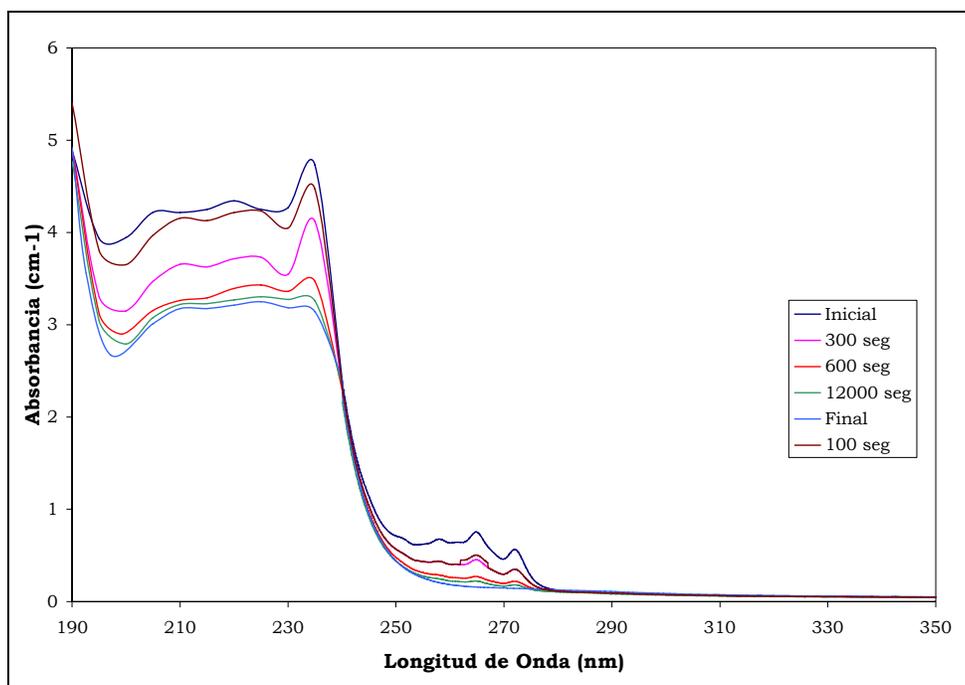


Figura 5.24 Espectros UV para la oxidación de clorobenceno a distintos tiempos.

Como se puede observar en la figura 5.24, el pico más característico del espectro del clorobenceno es el que se encuentra en una longitud de onda aproximada de 235 nm; a esta longitud de onda es a la que se le da seguimiento para obtener la dinámica de descomposición del clorobenceno. Se puede observar que en el intervalo de 250 a 280 nm se presenta un crecimiento de algunos picos característicos con respecto al tiempo lo cual es debido a la formación de algunos subproductos que absorben a esta longitud de onda, como se confirma con los resultados de cromatografía de gases y gases-masas.

### V.3.3 Oxidación de clorobenceno en un reactor semibatch sin Carbón Activado.

En la figura 5.25 se muestra la dinámica de la oxidación de clorobenceno a pH 12.0 y con estas condiciones. Podemos observar que se alcanza un porcentaje de oxidación aceptable a los 8 min de ozonación, de 94.21% el cual continua aumentando hasta pasados 14 minutos, y que a partir de los 8 minutos de oxidación la concentración tiende a estabilizarse sin dejar de disminuir. El porcentaje final de oxidación pasados 20 min es de 99.18% con una concentración remanente de clorobenceno de 1.3877 mg/L.

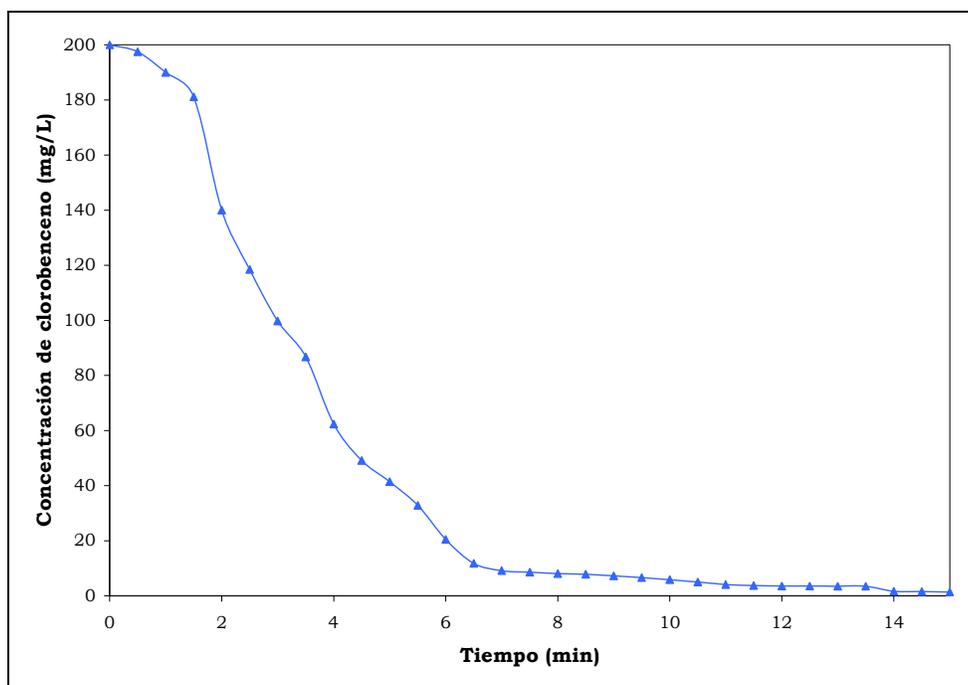


Figura 5.25 Dinámica de la oxidación de clorobenceno.

El comportamiento encontrado es que se logra un buen tiempo de oxidación de 6 minutos promedio para reducir considerablemente la concentración inicial de clorobenceno, sin embargo la concentración remanente que queda en el reactor persiste hasta pasados 14 minutos de ozonación.

En la figura 5.26 se observa el perfil de concentración de ozono en fase gas a la salida del reactor. Se puede observar que la concentración de ozono cae considerablemente durante el primer minuto de la oxidación, que corresponde al tiempo de mayor consumo de ozono para oxidar la mayor parte de la concentración de clorobenceno, hasta ir aumentando paulatinamente. Se pueden observar además algunas variaciones al minuto 1.4 y al minuto 2 de operación, las cuales son originadas por la formación de subproductos. Una vez que estas etapas son superadas, la concentración se normaliza hasta alcanzar una concentración de salida promedio de 25.8 mg/L N, debido al pH de trabajo que se maneja, como se mostró en la figura 5.23.

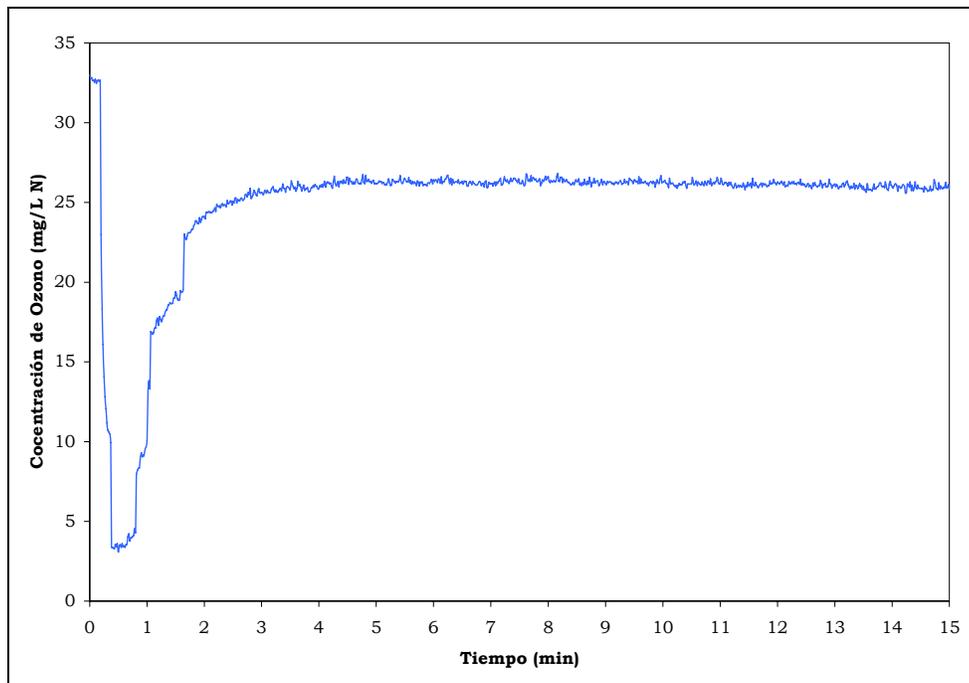


Figura 5.26 Perfil de concentración de ozono en fase gas a la salida del reactor para la ozonación del clorobenceno.

#### V.3.4. Oxidación de clorobenceno adsorbido en Carbón Activado Granular en un reactor semibatch.

Las figuras 5.27. y 5.28 muestran los resultados obtenidos para la oxidación de clorobenceno adsorbido en CAG en un reactor semibatch y con ozonación directa. Estos resultados establecen que a partir de una concentración inicial de clorobenceno de 151 mg/L en fase acuosa, se aprecia una reducción significativa en el consumo de ozono y en el tiempo de oxidación en comparación con la ozonación directa sin carbón activado granular.

En la figura 5.27 se muestra la dinámica de la oxidación de clorobenceno bajo estas condiciones. Podemos observar que casi se alcanza un 100% de oxidación pasados 12 minutos, y desde los 6 minutos de oxidación la concentración tiende a estabilizarse sin dejar de disminuir. La concentración remanente de clorobenceno es de 0.418 mg/L.

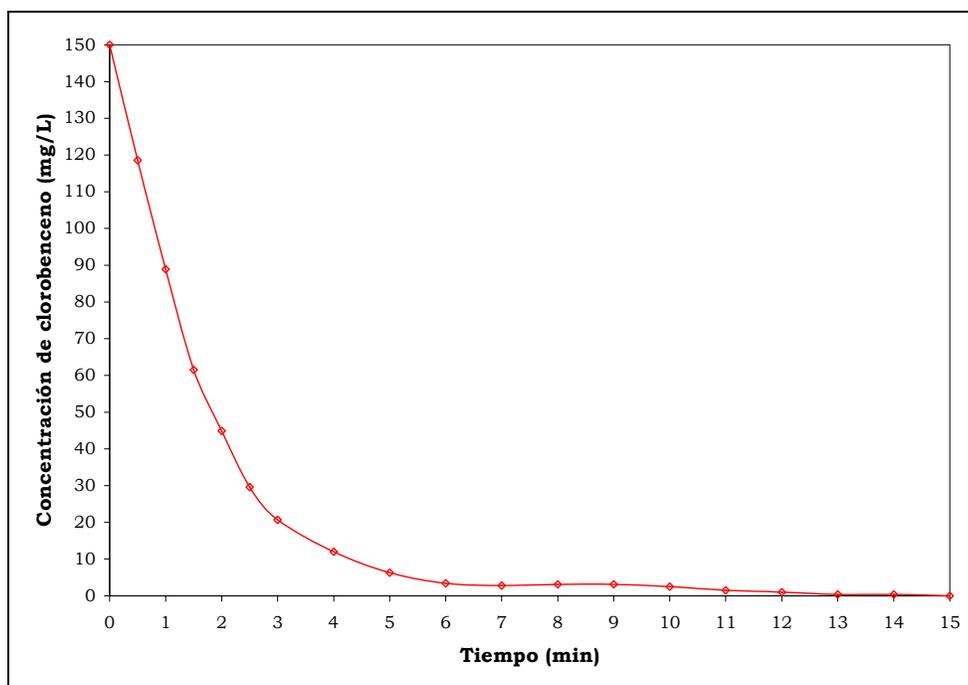


Figura 5.27 Dinámica de la oxidación de clorobenceno adsorbido en CAG.

La figura 5.28 muestra el perfil de concentración de ozono en fase gas a la salida del reactor. Se tiene un comportamiento similar a la ozonación sin CAG, sin embargo es de apreciar que se consume una menor cantidad con respecto a la ozonación sin carbón activado además de que las variaciones que se apreciaban en la figura 5.26 ya casi no se detectan, salvo una pequeña variación detectada en el primer minuto. Una vez que estas etapas son superadas, la concentración se normaliza hasta alcanzar una concentración de salida promedio de 25.63 mg/L N.

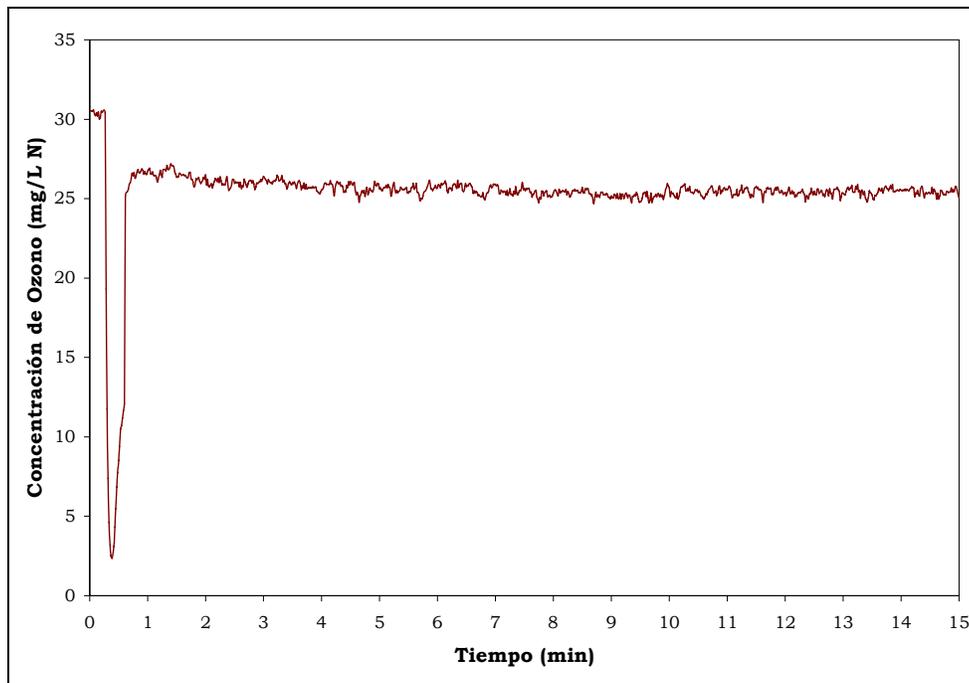


Figura 5.28 Perfil de concentración de ozono en fase gas a la salida del reactor para la ozonación del clorobenceno adsorbido en CAG.

### V.3.5. Oxidación de clorobenceno adsorbido en CAG en un reactor de lecho fluidizado mediante Ozonación directa.

La siguiente etapa de la experimentación consistió en hacer pruebas de ozonación directa en el sistema de fluidización. Los resultados de perfil de concentración así como consumo de ozono se muestran en las figuras 5.29 y 5.30. La eliminación de los aprox. 150 mg/L de clorobenceno se realiza en 10 minutos aproximadamente, sin embargo es de resaltar que la concentración de clorobenceno al inicio de la operación disminuye más rápidamente en los primeros minutos de la operación en comparación con los resultados obtenidos con el reactor de tipo semibatch. El porcentaje máximo de degradación logrado es de 99.77% con una concentración final de clorobenceno de 0.35 mg/L

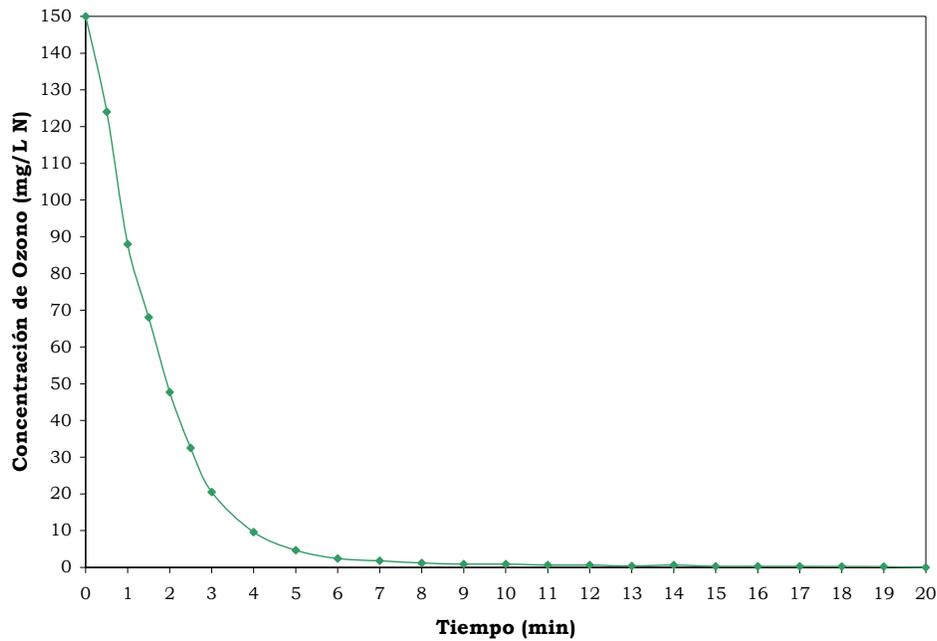


Figura 5.29 Dinámica de la oxidación de clorobenceno adsorbido en CAG en un reactor de lecho fluidizado.

La figura 5.30 muestra el comportamiento del ozono en fase gas a la salida del sistema de fluidización. Se aprecia que la concentración de ozono cae prácticamente a cero al iniciar la operación, tiempo durante el cuál satura el volumen del reactor el cual es considerablemente mayor al del reactor semibatch.. Esta concentración cero permanece por espacio aproximado de medio minuto para después comenzar a aumentar hasta alcanzar un valor de salida promedio de 23.5 mg/L N. La estabilización de la concentración de ozono a la salida toma un tiempo de minuto y medio en promedio.

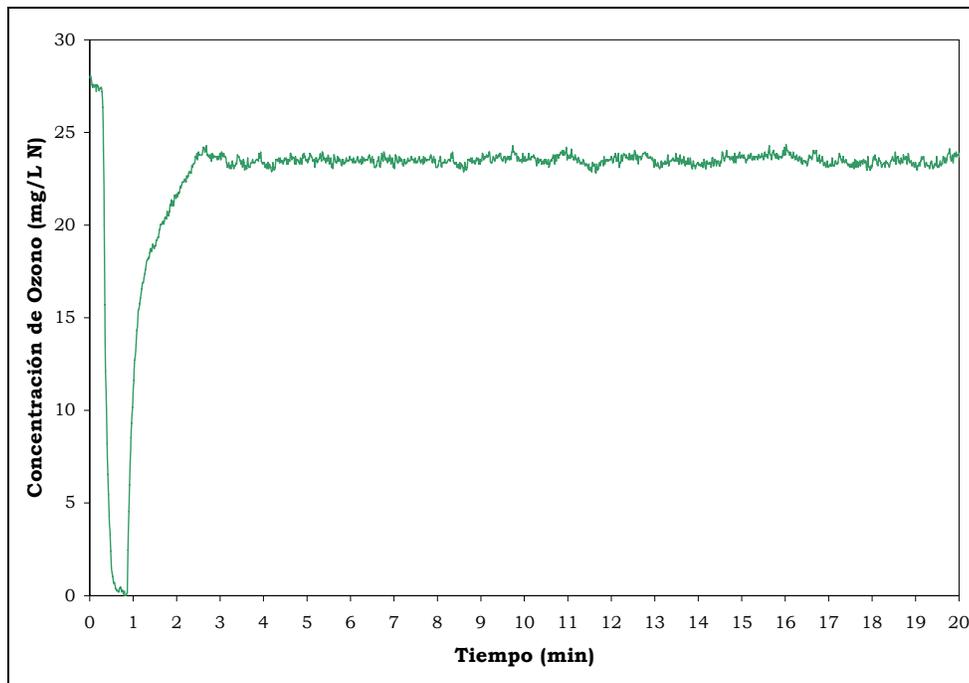


Figura 5.30. Perfil de concentración de ozono en fase gas a la salida del reactor de lecho fluidizado para la ozonación del clorobenceno adsorbido en CAG

### V.3.6. Oxidación de clorobenceno adsorbido en CAG en un reactor de lecho fluidizado mediante Ozonación combinada con luz Ultravioleta (UV).

Los resultados para el proceso de oxidación de clorobenceno adsorbido en CAG mediante ozonación combinada con luz Ultravioleta se muestran en las figuras 5.31 y 5.32. Como se observa en la figura 5.31, se aprecia una disminución sumamente rápida de la concentración inicial en los primeros minutos, lo que nos habla de un incremento considerable en la eficiencia por un efecto de sinergia de la ozonación con la luz ultravioleta (UV). La figura 5.33 apoya lo anterior, destacando que el consumo de ozono se reduce significativamente en comparación al proceso en ozonación directa en lecho fluidizado.

La concentración inicial se ve oxidada prácticamente en un periodo de 5.5 minutos. El porcentaje máximo de degradación alcanzado es de 99.895% con una concentración final de clorobenceno de 0.175 mg/L.

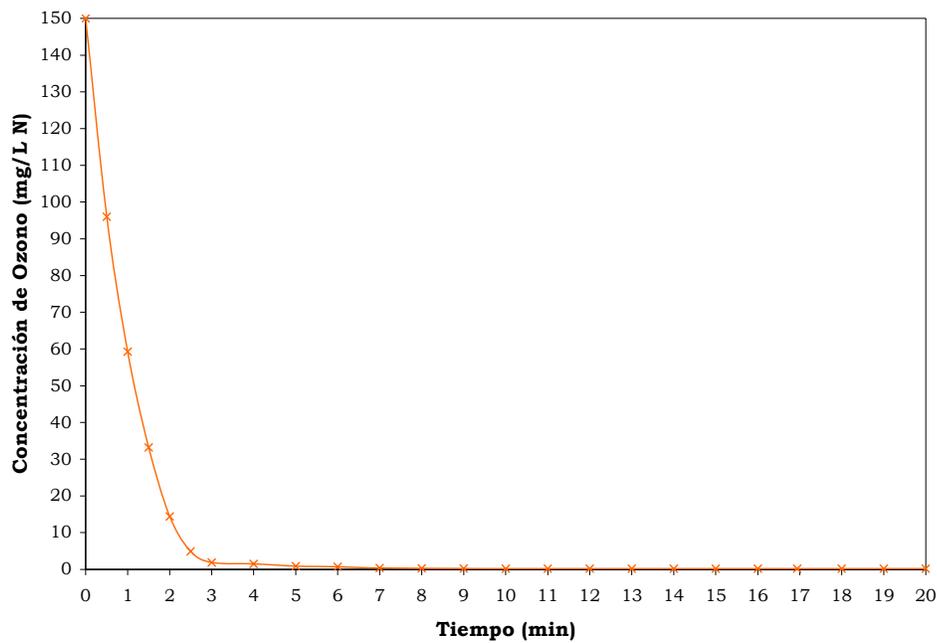


Figura 5.31 Dinámica de la oxidación de clorobenceno adsorbido en CAG mediante ozono y luz UV en un reactor de lecho fluidizado.

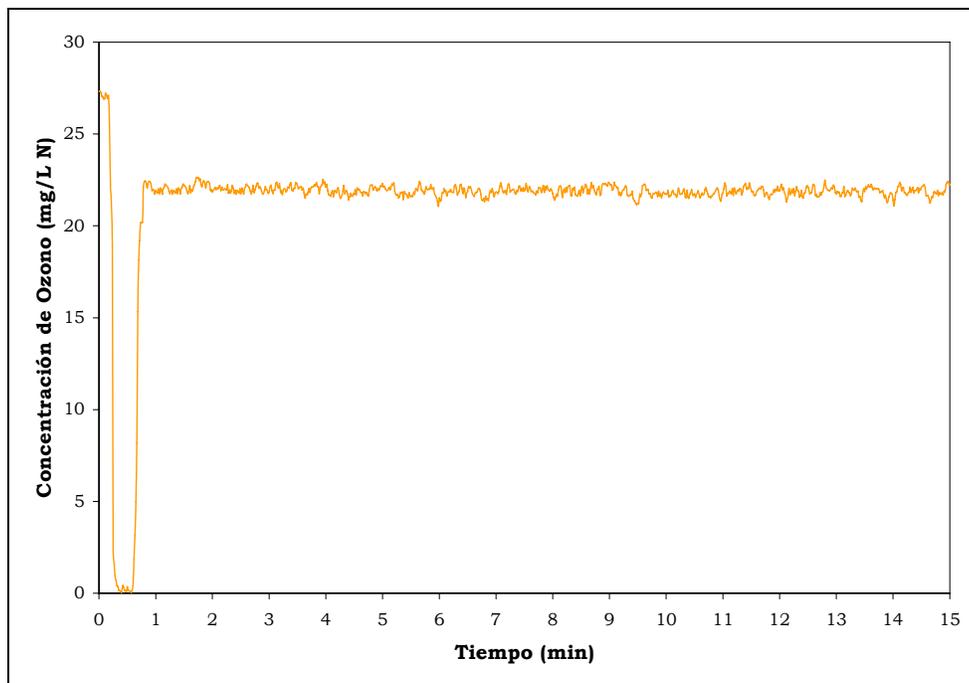


Figura 5.32 Perfil de concentración de ozono en fase gas a la salida del reactor de lecho fluidizado para la ozonación del clorobenceno adsorbido en CAG

### **V.3.7. Oxidación de clorobenceno adsorbido en CAE en un reactor de lecho fluidizado mediante Ozonación combinada con luz Ultravioleta (UV).**

Las figuras 5.33 y 5.34 muestran los resultados correspondientes a la dinámica de oxidación y perfil de concentración de ozono a la salida del reactor de lecho fluidizado para el clorobenceno adsorbido en carbón activado esférico (CAE). Este carbón activado posee propiedades de adsorción menores en comparación con las del CAG y que se estudiaron anteriormente, por lo que la concentración inicial con la cual se trabajaron estos experimentos es menor (98.78 mg/L). Sin embargo, en la figura 5.33 se notan condiciones de mejora significativa en cuanto a eficiencia de proceso se refiere. Se aprecia una mejora en la reducción de la concentración inicial en los primeros minutos de la operación, logrando pasar de una reducción de 55-65% en los primeros minutos a 70-80%. El consumo de ozono referido en la figura 5.34 nos habla de un consumo más homogéneo de ozono, sin embargo por no ser la misma concentración inicial de clorobenceno que en los experimentos con CAG se aprecia un tiempo menor de consumo.

La concentración inicial se ve oxidada prácticamente es su totalidad en un periodo de 5.5 minutos, similar a lo obtenido con CAG. El porcentaje máximo de degradación alcanzado es de 99.88% con una concentración final de clorobenceno de 0.181 mg/L.

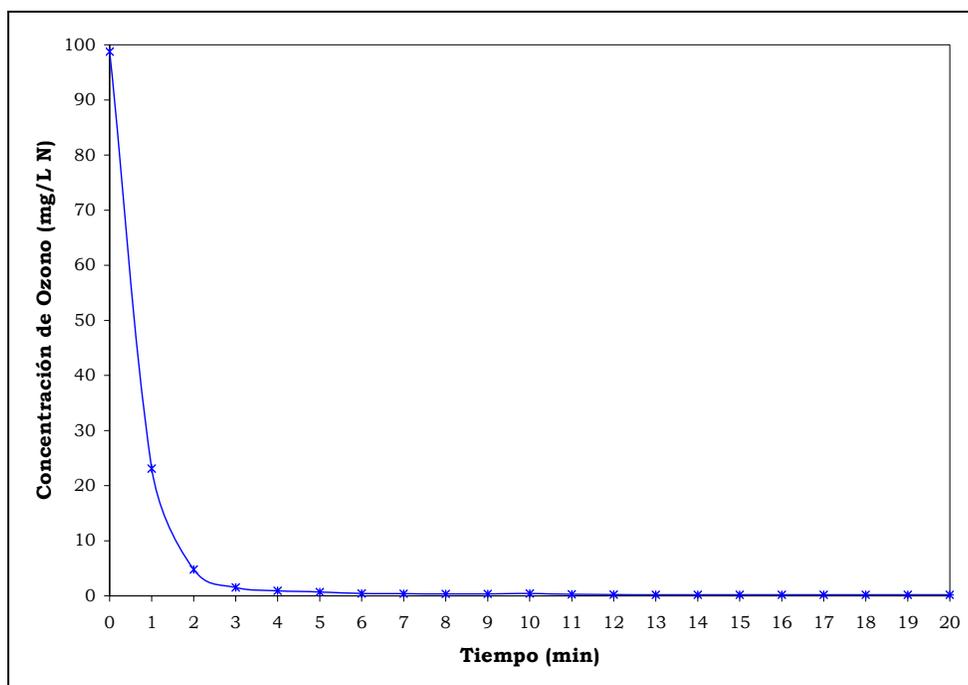


Figura 5.33 Dinámica de la oxidación de clorobenceno adsorbido en CAE mediante ozono y luz UV en un reactor de lecho fluidizado.

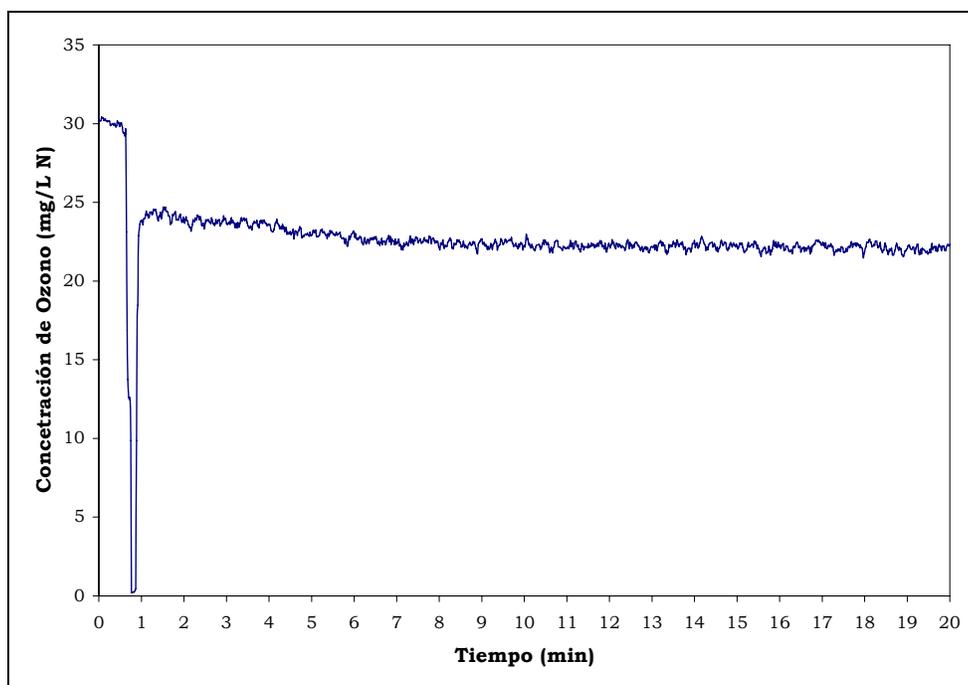


Figura 5.34 Perfil de concentración de ozono en fase gas a la salida del reactor de lecho fluidizado para la ozonación del clorobenceno adsorbido en CAE

### V.3.8. Identificación de intermediarios y subproductos.

Durante el proceso de ozonación/UV en lecho fluidizado se observó la formación de algunas especies intermediarias que se acumulaban y desaparecían conforme el proceso avanzaba. Asimismo, la formación de algunas especies subproductos. El alcance de este trabajo no contempla la cuantificación de dichos intermediarios y de los subproductos, pero si su identificación mediante técnicas analíticas como son la cromatografía de gases (GC), la cromatografía de gases acoplada a espectrometría de masas (GC-MS) y la cromatografía de líquidos de alta resolución (HPLC). Los resultados obtenidos para la identificación de los intermediarios que intervienen en el proceso se enlistan en la tabla 5.11

*Tabla 5.11. Resultados obtenidos de la identificación de las especies intermediarias presentes durante el proceso de oxidación de clorobenceno adsorbido en CAG y CAE mediante Ozono/UV en un reactor de lecho fluidizado*

<b>Compuesto</b>	<b>Tiempo de retención (min)</b>	<b>Técnica analítica empleada</b>
4-Clorofenol	4.57	GC
2-Clorofenol	3.515	GC
Fenol	3.08	GC
2,4-Diclorobifenil	2.59	GC
4,4-Diclorobifenil	2.158	GC
Bifenil	1.87	GC

La presencia de estos compuestos fue corroborada mediante análisis con cromatografía de gases acoplada a espectrometría de masas (GC-MS). Los resultados obtenidos fueron comparados con la base de datos de espectros de masas del NIST.

Estas especies fueron detectadas en las muestras tomadas durante los primeros minutos del proceso, específicamente desde el intervalo de 1 hasta 6 minutos. Pasado este tiempo su concentración decrece considerablemente hasta niveles sumamente bajos.

No obstante, para identificar los subproductos que persistían después de este intervalo de tiempo señalado, fue necesario hacer algunos estudios de cromatografía de líquidos de alta resolución (HPLC) con el fin de establecer que otras especies se formaban después de los 6 minutos de proceso. Los resultados obtenidos se detallan a continuación en la tabla 5.12

*Tabla 5.12. Resultados obtenidos de la identificación de las especies intermediarias y subproductos presentes durante el proceso de oxidación de clorobenceno adsorbido en CAG y CAE mediante Ozono/UV en un reactor de lecho fluidizado*

<b>Compuesto</b>	<b>Tiempo de retención (min)</b>	<b>Técnica analítica empleada</b>
Catecol	3.60	HPLC
Hidroquinona	14.2	HPLC
Acido Mucónico	7.80	HPLC
Acido Fumárico	4.15	HPLC
Acido Oxálico	2.60	HPLC

Estos resultados son similares a los descritos por Vivero-Escoto (2004) en sus estudios sobre oxidación de fenoles y clorofenoles, denotando que refiere una serie de compuestos fenólicos que no pudo identificar en su momento y que pueden ser trazas de los compuestos identificados en el presente trabajo.

### **V.3.9. Mecanismos de reacción propuestos para la oxidación de clorobenceno mediante ozono/UV en un reactor de lecho fluidizado.**

Con base en lo anterior se proponen los siguientes mecanismos de reacción en donde, para una primera etapa, se tiene la formación de las especies intermediarias en el intervalo de 0 a 6 minutos de oxidación, y en una segunda etapa se tiene la conclusión de la oxidación del clorobenceno dando lugar a la formación de subproductos.

*1a. Etapa: Formación de especies intermediarias*

Para esta etapa de formación de especies intermediarias se proponen 2 tipos de etapas de iniciación: una promovida por el efecto de fotólisis de la luz ultravioleta sobre el clorobenceno y la segunda promovida por la interacción del ozono con la luz ultravioleta.

- Etapa promovida por la luz UV.

En esta etapa, la luz UV induce un proceso de fotólisis sobre el clorobenceno, promoviendo la salida del cloro del anillo y formando un radical (figura 5.35).

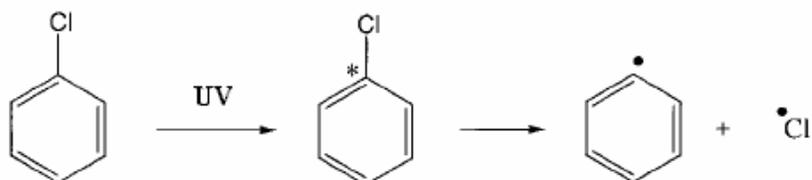


Figura 5.35 Etapa de iniciación del mecanismo de fotólisis por medio de luz UV

Posteriormente, tenemos la etapa de propagación del mecanismo, en la cual se presentan 2 opciones: la unión directa de 2 de los radicales formados en la etapa anterior o la interacción de dichos radicales con otra molécula de clorobenceno presente.

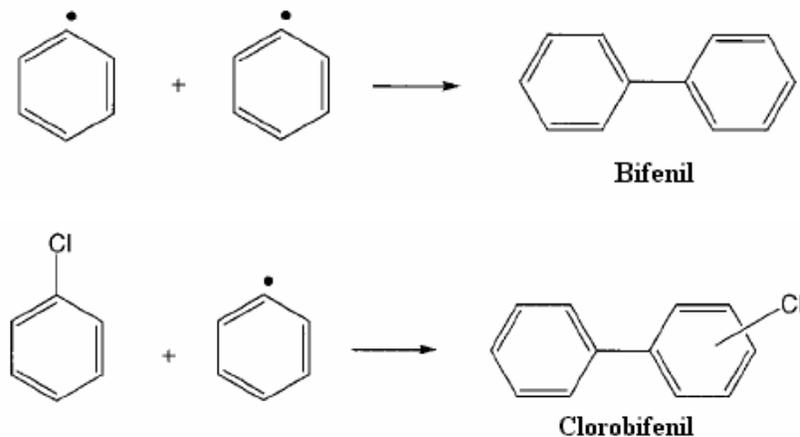


Figura 5.36 Etapa de propagación del mecanismo de fotólisis por medio de luz UV

Finalmente, viene una última etapa de terminación en la cual se tiene una interacción de los radicales restantes formados durante la etapa de iniciación con el agua presente dando lugar a la formación de fenol y ácido clorhídrico.

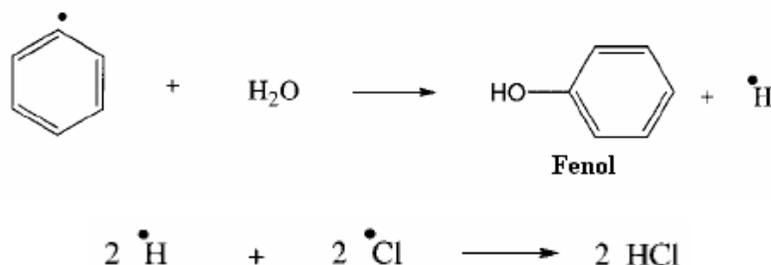


Figura 5.37 Etapa de terminación del mecanismo de fotólisis por medio de luz UV

- Etapa promovida por la interacción Ozono/luz UV.

En esta etapa, se tiene la interacción de los fotones de luz UV con las moléculas de ozono presentes. Esto da lugar a la formación de peróxido de hidrógeno, el cual rápidamente se descompone para dar lugar a la formación de radicales hidroxilo. (figura 5.38).

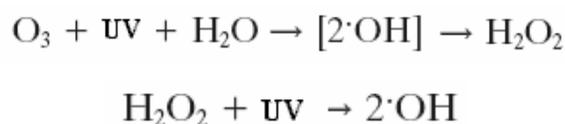


Figura 5.38 Etapa de iniciación del mecanismo de oxidación por Ozono/luz UV

Posteriormente, tenemos la etapa de propagación del mecanismo, que se aprecia en la figura 5.39. Podemos ver que es en esta etapa en donde se forma el clorofenol.

Finalmente, en la etapa de terminación se propone la interacción de los radicales de clorobenceno formados en la etapa anterior para dar lugar a la formación de diclorobifenil..

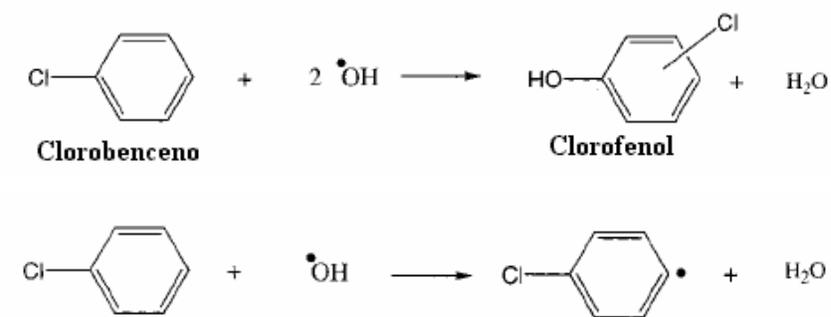


Figura 5.39 Etapa de propagación del mecanismo de oxidación por Ozono/luz UV

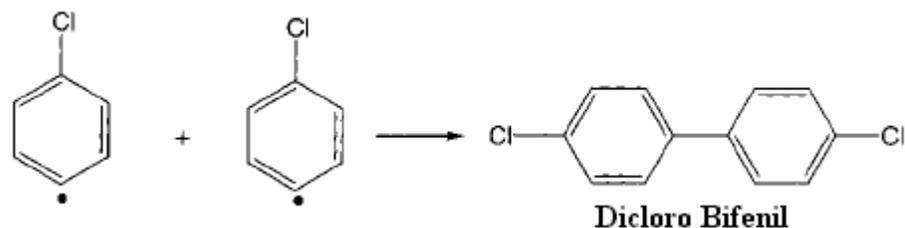
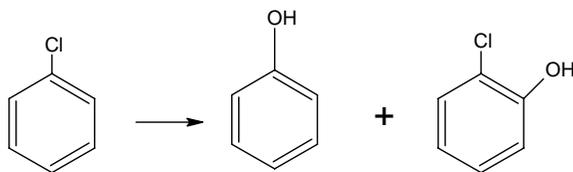


Figura 5.40 Etapa de terminación del mecanismo de fotólisis por medio de luz UV

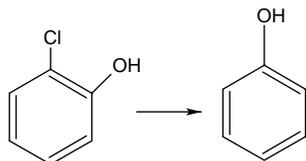
*2a. Etapa: Formación de subproductos terminales*

Para esta etapa de terminación de la oxidación, podemos establecer el siguiente esquema de reacción conforme a las especies finales identificadas:

Etapa 1)



Etapa 2)



Etapa 3)

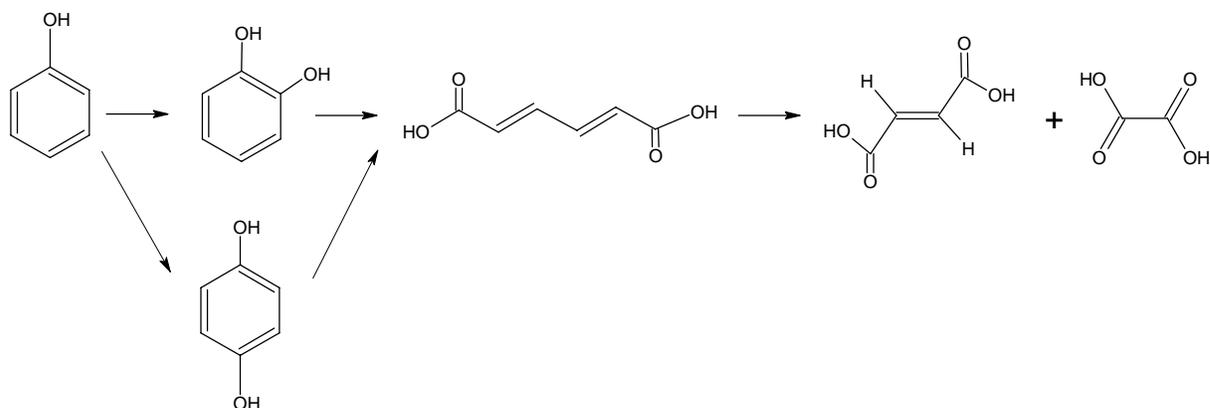


Figura 5.41 Esquema de reacción propuesto para la formación de subproductos.

#### V.4. Análisis Estadístico del diseño de experimentos.

##### V.4.1. Cálculo de los efectos principales.

Los efectos calculados para cada variable así como su % de contribución a la eficiencia del proceso se presentan en la Tabla 5.13.

##### V.4.2. Interacción entre variables.

Las interacciones calculadas entre las variables se presentan también en la tabla 5.13. Se puede observar que las variables más importantes para la eficiencia del proceso son el tipo de carbón activado granular utilizado y el flujo de ozono empleado. Cuando se utiliza un carbón activado granular de mayor área superficial, diámetro y volumen de poro se aumenta la eficiencia del proceso en un 7.19%, de igual forma al pasar de 2.5 a 5.0 x 10<sup>-1</sup> L/min de ozono se mejora un 3.90%. Además, se observa un incremento de 2.25% al aumentar el número de lámparas utilizadas en el proceso. Otro punto importante de destacar es que las principales contribuciones a la eficiencia del proceso provienen del tipo de carbón activado y del ozono empleado siendo las interacciones entre el carbón activado y el flujo de fotones irradiados, el ozono y el flujo de fotones irradiados y la interacción entre las 3 variables las predominantes. Es importante destacar el hecho de que la interacción entre el carbón activado y el flujo de

fotones irradiados tiene una fuerte contribución a la eficiencia del proceso, Esto pudiera deberse a algún efecto de interacción que tiene el flujo de fotones irradiados con el carbón activado, tal vez en el proceso de desorción o en el efecto sinérgico que existe entre el ozono y el carbón activado. Dimelghani (2001), Beltrán (1998) y Peyton (1988) han reportado resultados similares de estas interacciones en sus investigaciones, señalando que la interacción del flujo de fotones irradiados con el Ozono como iniciadora de mecanismos de oxidación en fase homogénea y del flujo de fotones irradiados con el carbón activado como precursora de oxidación en superficie en fase heterogénea.

*Tabla 5.13. Efectos principales e interacciones para el diseño experimental 2<sup>3</sup>, para la oxidación de clorobenceno*

	<b>Efecto principal calculado</b>	<b>% Contribución a la eficiencia del proceso</b>
<b>Variables Principales</b>		
A = Tipo de CAG	7.19	8.76
B = Flujo de fotones irradiados	2.25	0.14
C = Ozono	3.90	2.44
<b>Interacciones</b>		
AB = Tipo de CAG – Flujo de fotones irradiados	8.76	28.07
AC = Tipo de CAG – Ozono	1.34	0.97
BC = Flujo de fotones irradiados – Ozono	4.34	18.14
ABC = Tipo de CAG – Flujo de fotones irradiados – Ozono	9.26	41.48

#### **V.4.3. Análisis de Varianza.**

Una forma indirecta de conocer la varianza ( $\sigma^2$ ) de un efecto es haciendo uso de las interacciones de orden superior que medirán diferencias debidas al error experimental. Por lo tanto, se obtuvo una estimación del cuadrado medio del error experimental ( $MS_E$ ) o desviación

típica ( $\sigma$ ) con 5 grados de libertad mismo valor de grados de libertad usado por Bernal en su estudio. A continuación se presentan estos estimados en la tabla 5.14.

*Tabla 5.14. Análisis de varianza para la matriz experimental propuesta*

<b>Efecto</b>	<b>Suma de Cuadrados</b>	<b>Grados de Libertad</b>	<b>Media de Cuadrados</b>	<b>F<sub>0</sub></b>
Efecto Principal A	2.81	1	2.81	5.57
Efecto Principal B	9.55	1	9.55	4.33
Efecto Principal C	2.42	1	2.42	6.14
Interacción AB	239.15	1	239.15	11.34
Interacción AC	22.31	1	22.31	4.49
Interacción BC	43.93	1	43.93	6.81
Interacción ABC	52.02	1	52.02	15.78
Total	371.69	7	$\sigma^2 = 8.97$	

Como puede observarse en la tabla 5.14 el estimado del error experimental ( $\sigma$ ) sobre la respuesta de salida es del 2.99%. Además, para determinar cuales efectos o interacciones pueden no ser significativas al nivel de 90% de confianza, es decir, cuales valores calculados de F<sub>0</sub> no cumplen con la hipótesis nula, se calculó el valor directo de tablas de distribución F, esto es F<sub>0.1, 1,5</sub> = 4.06. Dado que todos los valores de F<sub>0</sub> calculados superan el valor de tablas, los efectos A, B, y C así como las interacciones AB, AC, BC y ABC pueden ser considerados para la construcción de un modelo estadístico que prediga el % de eliminación de clorobenceno en fase homogénea (acuosa) con base a estos efectos e interacciones debido a que están involucradas en las interacciones significativas.

En la tabla 5.15 se presenta el análisis de los intervalos de confianza, calculado a partir del estimado de la varianza de un efecto ( $\sigma^2$ ).

*Tabla 5.15. Intervalos de confianza.*

	<b>Intervalo de confianza*</b>		<b>Intervalo de confianza*</b>
<b>Efectos Principales</b>		<b>Interacciones</b>	
A = Tipo de CAG	7.19±2.99	AB = Tipo de CAG – Flujo de fotones irradiados	8.76±2.99
B = Flujo de fotones irradiados	2.25±2.99	AC = Tipo de CAG – Ozono	1.34±2.99
C = Ozono	3.90±2.99	BC = Flujo de fotones irradiados – Ozono	4.34±2.99
		ABC = Tipo de CAG – Flujo de fotones irradiados – Ozono	9.26±2.99

\* Intervalo de confianza del 99%

#### **V.4.4. Curvas de Probabilidad**

El método de Daniel reportado en el texto de Walpole (1992) constituye otra alternativa para el análisis estadístico del diseño experimental. Daniel sugiere graficar las estimaciones de los efectos en papel probabilidad normal, los efectos que sean despreciables se distribuyen normalmente, con media cero y varianza  $\sigma^2$  y tienden a ubicarse a lo largo de una línea recta en esta gráfica, mientras que los efectos significativos tendrán medias distintas de cero y no se ubicarán en la línea recta (ver figura 5.13). Actualmente, estas gráficas pueden ser elaboradas con herramientas computacionales y software específicamente diseñado para el análisis estadístico. Estas gráficas fueron obtenidas empleando el software Design Expert<sup>®</sup> V. 7.1.2 de la compañía Stat-Ease<sup>®</sup>.

En la figura 5.13 se muestran los efectos principales e interacciones que tienen influencia sobre la respuesta, es decir, sobre la eliminación de clorobenceno. El orden de importancia de las variables es Tipo de CAG > Ozono > Flujo de fotones irradiados, seguido por las interacciones según el orden de importancia es Tipo de CAG-Ozono- Flujo de fotones

irradiados > Tipo de CAG- Flujo de fotones irradiados > Flujo de fotones irradiados-Ozono > Tipo de CAG-Ozono.

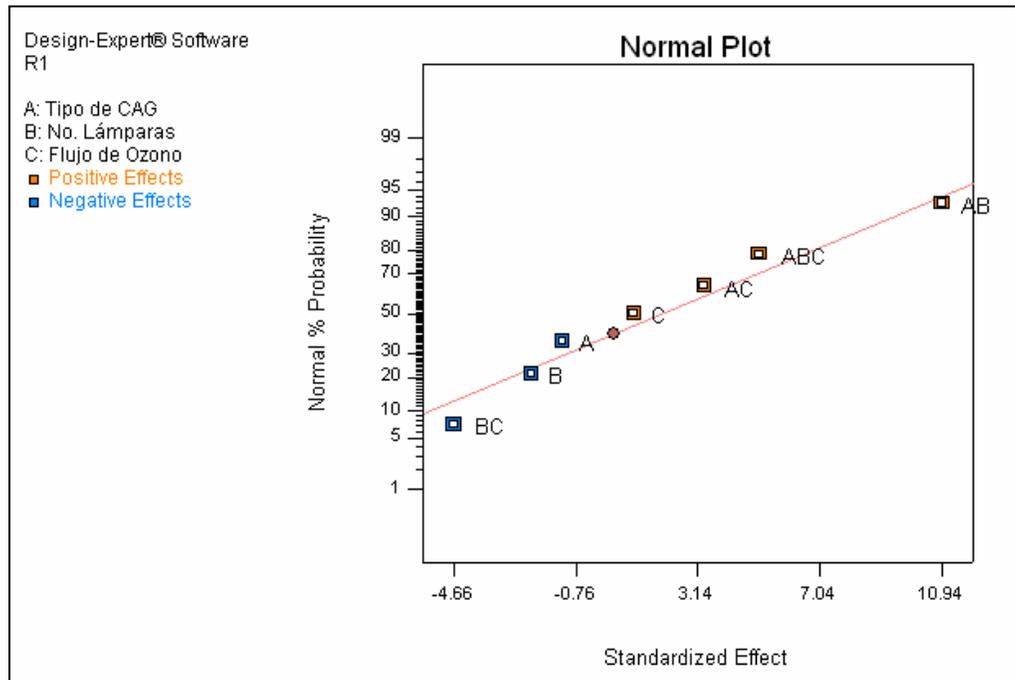


Figura 5.42. Probabilidad Normal vs. Efectos e Interacciones

#### V.4.5. Análisis de Regresión.

En la tabla 5.16 se muestran los parámetros del modelo de regresión en términos de factores codificados para el diseño factorial tratado. En este modelo se incluyeron todos los efectos principales así como todas las interacciones que se dan, con base a los resultados que se obtuvieron en el análisis de varianza y en donde se estableció que las relaciones  $F_0$  son mayores a 4.06 por lo que son significativas para un modelo de regresión.

*Tabla 5.16 Parámetros de las ecuaciones de regresión y coeficiente de correlación para el caso de estudio.*

<b>Parámetros</b>	<b>Valor</b>		
a <sub>0</sub>	88.97	a <sub>5</sub> (AC)	1.67
a <sub>1</sub> (A)	-0.59	a <sub>6</sub> (BC)	-2.33
a <sub>2</sub> (B)	-1.09	a <sub>7</sub> (ABC)	2.55
a <sub>3</sub> (C)	0.55	R <sup>2</sup>	0.9998
a <sub>4</sub> (AB)	5.47		

Por lo tanto, el modelo estadístico de regresión que se empleará para la construcción de superficies de respuesta para los casos de estudio son los siguientes:

$$\text{Eliminación \%} = 88.97 - 0.59(A) - 1.09(B) + 0.55(C) + 5.47(A)(B) + 1.67(A)(C) - 2.33(B)(C) + 2.55(A)(B)(C)$$

Donde:

A: Tipo de CAG

B: Flujo de fotones irradiados

C: Flujo de Ozono

Cómo puede observarse en la tabla 5.16, el coeficiente de correlación es cercano a 1, lo que sugiere que el modelo de regresión es representativo de las respuestas. Para confirmar lo anterior, se realizó el análisis de residuales para validar este modelo.

En la tabla 5.17 se muestra el análisis de varianza para el modelo obtenido.

El valor de F calculada excede el punto crítico tabulado 5.637 de la distribución F para 7 grados de libertad con un nivel de confianza  $\alpha = 0.01$ , lo cual indica que la regresión explicada por el modelo es significativa, es decir, el modelo desarrollado explica los datos obtenidos dentro del intervalo de estudio.

*Tabla 5.17. Análisis de varianza para probar  $H_0$  en el modelo estadístico múltiple*

<b>Fuente de Variación</b>	<b>Suma de Cuadrados</b>	<b>Grados de Libertad</b>	<b>Media de Cuadrados</b>	<b>F<sub>CALCULADA</sub></b>
Regresión	371.69	3	53.10	16.81
Error	0.0	4	3.799	
Total	371.69	7		

#### **V.4.6. Validación del modelo estadístico mediante el análisis de residuales.**

Para un mejor análisis de los residuos se recomienda emplear herramientas computacionales con una interfase gráfica que facilite la tarea de detectar problemas en los modelos propuestos. En este estudio se utilizó el gráfico de distribución de residuos y su relación con los efectos y las interacciones consideradas. En la figura 5.14 se presenta el comportamiento de los residuales en función de la probabilidad normal.

Como puede observarse en la gráfica de residuales, los valores de residuales están distribuidos de manera homogénea y se aproximan bastante al comportamiento del modelo desarrollado, por lo que el modelo propuesto es satisfactorio.

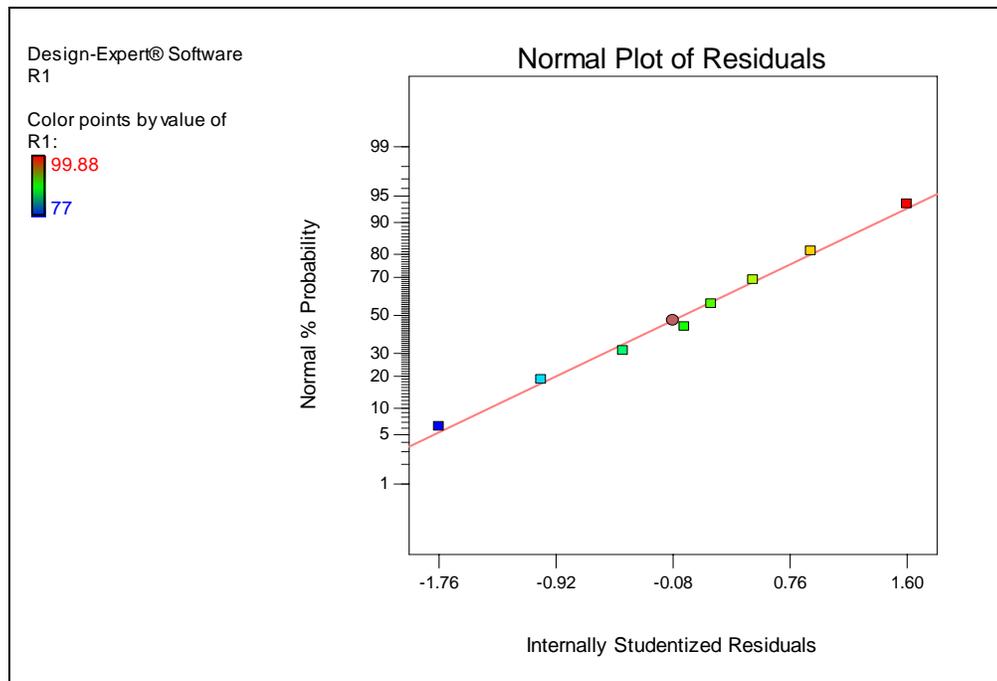


Figura 5.43. Gráfico de Distribución de Residuales.

#### V.4.7. Superficies de Respuesta.

En las figuras 5.15, 5.16 y 5.17 se presentan las superficies de respuesta obtenidas a partir del modelo estadístico desarrollado. Estas superficies de respuesta fueron obtenidas empleando el software MINITAB Statistical Software<sup>®</sup> V. 13.1 de la compañía Minitab<sup>®</sup>.

En la Figura 5.15, en donde se aprecia el efecto que tienen sobre la eliminación de clorobenceno el flujo de fotones irradiados y el flujo de ozono empleado. Se puede observar que:

- El grado de eliminación de clorobenceno en el proceso se incrementa con la operación con un mayor flujo de fotones irradiados y con un flujo alto de ozono. Esto concuerda con algunos estudios como los de Dimelghani (2001), Ruiz (2000) y Glaze (1982).
- El aumento del flujo de ozono operando con un nivel bajo de flujo de fotones irradiados no mejora el grado de eliminación de clorobenceno, debido a que no se cuenta con la cantidad necesaria de fotones para cubrir la longitud total del Foto-Reactor y que puedan interactuar

con el carbón activado y con el ozono, lo que ocasiona que disminuya la cantidad de radicales hidroxilo que se pueden generar, ocasionando una disminución del grado de oxidación que se puede obtener.

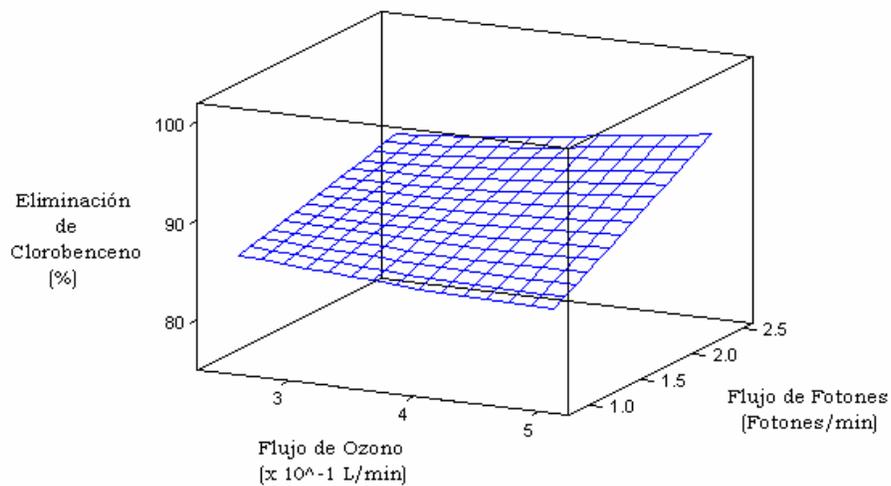


Figura 5.44. Superficie de Respuesta, eliminación de clorobenceno sobre carbón activado granular (CAG), en función del flujo de ozono y el flujo de fotones irradiados para la operación.

Las siguientes figuras muestran los efectos que tienen en el grado de eliminación del clorobenceno las propiedades del carbón activado como son el área superficial, el diámetro de poro y el volumen de poro.

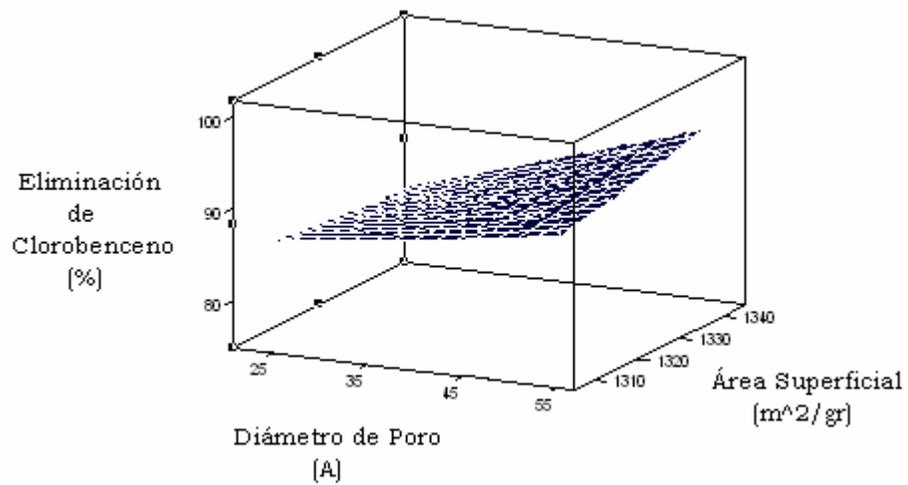


Figura 5.45. Superficie de Respuesta, eliminación de clorobenceno sobre carbón activado granular (CAG), en función de las propiedades del carbón activado: área superficial y Diámetro de poro.

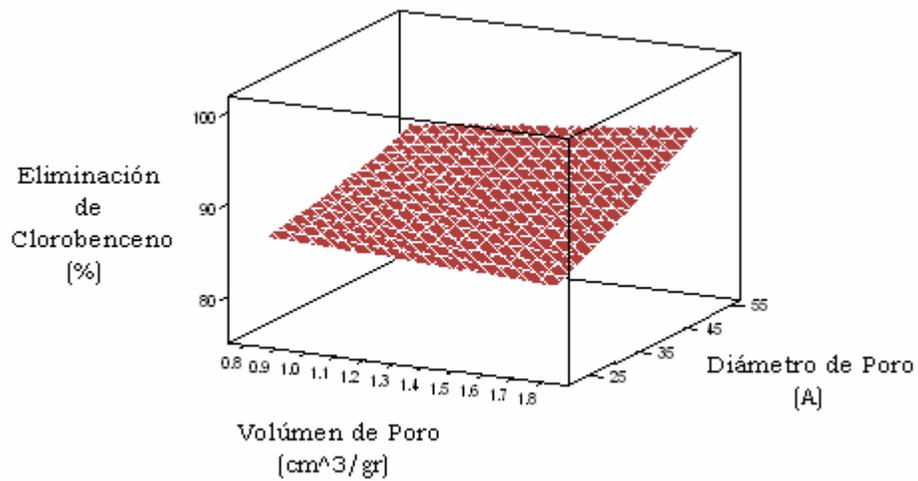


Figura 5.46. Superficie de Respuesta, eliminación de clorobenceno sobre carbón activado granular (CAG), en función de las propiedades del carbón activado: Diámetro de poro y Volumen de Poro.

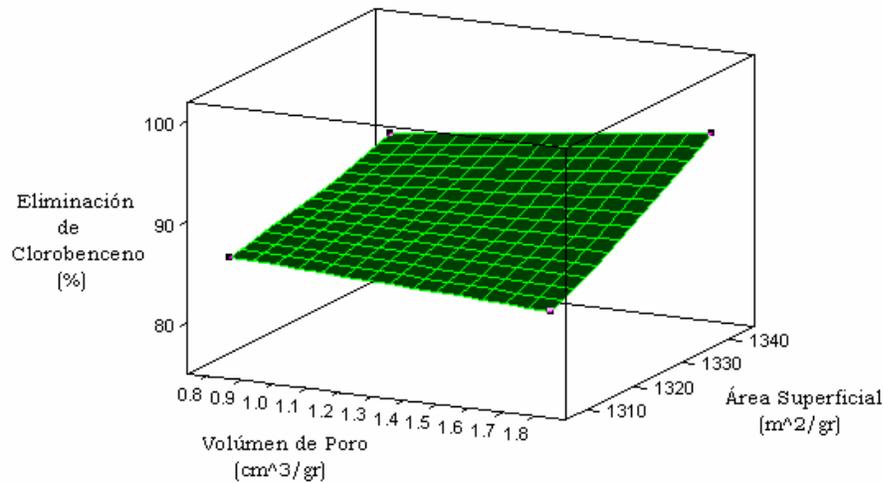


Figura 5.47. Superficie de Respuesta, eliminación de clorobenceno sobre carbón activado granular (CAG), en función de las propiedades del carbón activado: Volumen de Poro y Área Superficial.

De lo observado en las figuras anteriores podemos establecer que:

- La propiedad del carbón activado que tiene mayor influencia en el grado de eliminación de clorobenceno es el área superficial
- El volumen de poro no tiene una influencia tan significativa en comparación con las otras 2 propiedades analizadas, sin embargo su efecto es evidente.
- Un aumento en el área superficial beneficia significativamente a la eficiencia del proceso, sobre todo si va acompañada de un aumento en el diámetro de poro del carbón activado empleado.
- Las variaciones en el volumen de poro alteran de manera negativa a la eficiencia, sin embargo, acorde con las superficies de respuesta, esta propiedad no tiene un impacto directo en la eficiencia por lo que atendiendo al área superficial y al diámetro se tendrán buenos resultados.

- Un carbón activado que posea mayor área superficial, acompañada de un mayor diámetro de poro obtendrá los mejores grados de eliminación de clorobenceno.

# CAPÍTULO VI.

## Conclusiones y Recomendaciones

### VI.1. Conclusiones.

Del presente trabajo se han extraído las siguientes conclusiones:

- La adecuada selección de las propiedades microestructurales del carbón activado incrementa la eficiencia tanto del proceso de adsorción del contaminante, como de oxidación para el proceso de oxidación avanzada de clorobenceno adsorbido en carbón activado mediante ozono/UV combinado con regeneración del medio adsorbente en un reactor de lecho fluidizado.
- Las propiedades microestructurales del carbón activado se ven afectadas por los ciclos de regeneración a los que es sometido el carbón activado de manera aproximadamente proporcional afectando como consecuencia la capacidad de adsorción y desorción del carbón activado después de ser regenerado.
- El área superficial del carbón activado granular sufre una disminución por cada ciclo de regeneración. Según los resultados obtenidos, para 3 ciclos de oxidación se encontró una reducción del 15.98% respecto al área superficial inicial.
- El carbón activado granular empleado en el estudio posee una estructura de tipo mesoporosa con un diámetro de poro promedio de 23.48 armstrongs (2.348 nm). Este diámetro de poro tiende a aumentar conforme el número de ciclos de regeneración al que se ve sometido el material. Esto se debe al desgaste que sufren la superficie por el flujo molecular al interior del carbón activado además de por los choques con otras partículas al encontrarse en fluidización. Es de señalar que el carbón activado granular empleado en

este estudio posee una distribución de poros sumamente ordenada que lo vuelve un excelente material adsorbente.

- El volumen de poro promedio que tiene el carbón activado granular es de  $0.82 \text{ cm}^3/\text{gr}$ , el cual decrece con los ciclos de regeneración del carbón activado. Esto se debe al desgaste que en la superficie tiene el material, reduciendo los tamaños de partícula y la profundidad de los poros.
- La superficie del carbón activado sufre un devastamiento debido a los choques entre partículas que se originan por el proceso de fluidización. Dichos choques producen polvos finos de carbón activado que cubren algunas de las estructuras porosas del material tendiendo a acumularse y obstruirlas. Esto también se puede observar a simple vista al apreciarse la formación de un cúmulo de polvo fino de carbón activado al fondo del reactor y del tanque de alimentación.
- Las estructuras porosas internas del carbón activado reducen su longitud debido al desgaste del material, sobre todo en la superficie, además de que los granos de carbón activado se vuelven frágiles por los procesos de oxidación y tienden a partirse con relativa facilidad.
- El análisis elemental de los carbones activados empleados en este estudio nos muestran que el carbón activado granular posee una mayor concentración de carbón elemental a comparación que el carbón activado esférico. Esto se debe a las materias primas a partir de las cuales fueron fabricados estos carbones, así como el método de activación empleado.
- Con base a la determinación teórica de las difusividades de superficie y de poro para cada tipo de carbón activado estudiado, se concluye que el fenómeno que tiene mayor influencia en el proceso de adsorción de clorobenceno es el de difusividad de superficie, lo que implica que son las propiedades microestructurales de superficie las que tienen mayor importancia, en comparación con las propiedades microestructurales internas, para la

determinación de que tipo de carbón activado granular es el adecuado para la adsorción de un determinado contaminante y poder usarlo en varios ciclos de regeneración, monitoreando dichas propiedades..

- A pH básico se obtiene un mayor grado de descomposición de ozono en el agua con respecto a pH ácido. Esto favorece notablemente la oxidación al mejorar la concentración de radicales hidroxilo disueltos en la fase acuosa.
- La ozonación de clorobenceno adsorbido en carbón activado ofrece mejor eficiencia en comparación con la ozonación de clorobenceno en solución acuosa y sin presencia de carbón activado en un reactor semibatch. Se observa un menor consumo de ozono y una disminución más pronta de la concentración inicial.
- Con base a los resultados de oxidación de clorobenceno adsorbido en carbón activado mediante ozonación para un reactor semibatch y un reactor de lecho fluidizado, se puede concluir que se obtiene una mejora en los tiempos de oxidación y en la regeneración del carbón activado empleando un reactor de configuración lecho fluidizado. Esto debido a que se logra una mejor distribución de la concentración de radicales hidroxilo ( $\text{OH}^\bullet$ ) presentes en la fase acuosa, así como una homogeneización de la concentración máxima de clorobenceno desorbida en fase homogénea.
- La luz ultravioleta mejora tanto la eficiencia de la oxidación de clorobenceno en fase acuosa, como el proceso de regeneración del carbón activado que se emplea para la adsorción de clorobenceno. En comparación con el proceso de ozonación simple, se logra mejorar de una concentración final de clorobenceno en la fase acuosa de 0.35 mg/L con ozonación simple hasta una concentración final de clorobenceno de 0.175 mg/L con ozonación más luz UV. En el caso de la regeneración, se logra una concentración final remanente mucho menor en el carbón activado a comparación de la ozonación simple.

- La identificación de los compuestos intermediarios que se forman durante la oxidación nos habla de la formación de bifenilos, clorofenoles y fenol. Estos compuestos conforme se van formando comienzan a reaccionar con el ozono disuelto en la fase acuosa y dan lugar a la formación de los subproductos finales como son Catecol, Hidroquinona y ácidos orgánicos como son el ácido mucónico, fumárico y oxálico. No obstante, al final de la oxidación se detectan aún trazas de bifenilos del orden de 0.5% de la concentración final de clorobenceno obtenida.
- El análisis estadístico de los resultados planeados con el desarrollo teórico de un diseño de experimentos de  $2^3$  concluye que son las propiedades microestructurales del carbón activado las que tienen mayor influencia en la eficiencia de oxidación de clorobenceno en la fase acuosa. El grado de influencia de los factores analizados es: tipo de carbón activado > Flujo de fotones irradiados > flujo de ozono. Se concluye que es el carbón activado el factor más importante en el proceso.
- A partir del mismo análisis estadístico, se concluye que de las propiedades microestructurales evaluadas en el presente trabajo, son las propiedades de tipo superficial las que tienen mayor influencia en el proceso de oxidación de clorobenceno en fase acuosa. El orden de influencia establecido mediante este análisis es: área superficial > diámetro de poro > volumen de poro. El área superficial es la propiedad microestructural de superficie más representativa, mientras que el volumen de poro refiere a las propiedades microestructurales internas.

## **VI.2. Recomendaciones.**

Como trabajo a futuro se recomiendan los siguientes puntos:

- Trabajar con otros tipos de carbón activado, de preferencia con marcas comerciales referidas en la literatura como son los carbones Filtrasorb 300 y 400 de la firma Calgon Carbon Co. que son especialmente diseñados para la adsorción de compuestos orgánicos clorados y volátiles, esto con el fin de poder aumentar la concentración inicial con la que se trabajo y poder atender problemas de contaminación más severos.
  
- Estudiar poco más a detalle la cinética del proceso de oxidación en fase homogénea y fase heterogénea.
  
- Actualmente, la biodegradación se presenta como una alternativa sumamente interesante para lograr la mineralización de los contaminantes orgánicos presentes en fase acuosa, por lo que el presente tratamiento bien podría complementarse con un bioproceso de lecho fluidizado el cual amplíe la cantidad de contaminantes que se puedan tratar y lograr obtener una mineralización completa de los contaminantes.
  
- Estudiar la adsorción de mezclas de diferentes contaminantes orgánicos, con el fin de incrementar la complejidad de las muestras problema y ampliar los alcances del proceso.
  
- Estudiar con mayor detalle la hidrodinámica del proceso con el fin de establecer si una modificación en la geometría del reactor pudiera adicionar una mejora en la eficiencia del proceso.

---

# Referencias Bibliográficas

1. AGUILAR, C., Sun Kou, M.R., Zapata, H., Carmona, O., (1998). Influencia del carbón activado sobre la actividad catalítica del  $H_3PO_4/C$  en la esterificación del ácido acético con etanol. *TECNIA, Revista de la Universidad Nacional de Ingeniería de Lima, Perú.* 8(2); 17-22.
2. ÁLVAREZ, P.M., García, J.F., Beltrán, F.J., Masa, F.J., Medina, F. (2005). Ozonation of activated carbons: Effect on the adsorption of selected phenolic compounds from aqueous solutions. *J. Colloid Interface Sci.* 283(2); 503-512
3. ANDREOZZI, R., Caprio, V., Insola, A., Marotta, R. (1999). Advanced oxidation processes (AOP) for water purification and recovery. *Catal. Today.*, 53; 51-59
4. BANSAL, R.C., Donnet, J.B. y Stoeckli, F. (1998) Active Carbon. Marcel Dekker, New York.
5. BAXENDALE, J.H., Wilson, J.A., (1957). The Photolysis of hydrogen Peroxide at light intensities. *Trans Farad. Soc.* 53; 344-356.
6. BELTRÁN, F.J., Ovejero, G., Encinar, J.M., Rivas, J. (1995). Oxidation of polynuclear aromatic hydrocarbons in water. 1. Ozonation. *Ind. Eng. Chem. Res.* 34; 1596-1606
7. BELTRÁN, F.J., González, M., Alvarez, P. (1997). Tratamiento de aguas mediante oxidación avanzada (I): Procesos con ozono, radiación ultravioleta y combinación ozono/radiación ultravioleta. *Ingeniería Química.* 1; 161-169.
8. BELTRÁN, F.J., Encinar, J.M., Alonso, M.A. (1998). Nitroaromatic hydrocarbon ozonation in water 2. Combined ozonation with hydrogen peroxide or UV radiation. *Ind. Eng. Chem. Res.* 37; 32-40.
9. BELTRÁN, F.J., Rivas, J., Álvarez, P.M., Alonso, M.A., Acedo, B. (1999). A kinetic model for advanced oxidation processes of aromatics hydrocarbons in water: application to phenanthrene and nitrobenzene. *Ind. Eng. Chem. Res.* 38; 4189-4199.

10. BELTRÁN, F.J., Rivas, J., Alvarez, P., Montero, R. (2002). Kinetic of heterogeneous catalytic ozone decomposition in water on an activated carbon. *Ozone Sci. & Eng.*, 24; 227-237
11. BENITEZ, F.J., Beltrán-Heredia, J., Acero, J.L., Gonzalez, T. (1996). Degradation of Protocatechutic acid by two advanced oxidation processes: ozone/UV radiation and H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV radiation. *Water. Res.* 30(7); 1597-1604.
12. BERNAL-GONZÁLEZ, R. (2004). Oxidación de Clorobenceno adsorbido en carbón activado por ozono/ultravioleta en un lecho fluidizado sólido-líquido-gas. Director: Dr. Roberto Limas Ballesteros. *Tesis de Maestría*. ESIQIE – Instituto Politécnico Nacional. México.
13. BURRIS, D.R., Hatfield, K. (1996). Laboratory Experiments with heterogeneous reactions in mixed porous media. *J. Environ Eng.*, 122(8); 325-330.
14. CATURLA, F., Martín-Martínez, J.M., Molina-Sabio, M., Rodríguez-Reinoso, F., Torregrosa, R. (1988). Adsorption of Substituted Phenols on Activated Carbon. *J. Colloid Interface Sci.* 124(2); 528-534.
15. DEMAS. J.N., Bowman. W.D., Zalewski. E.F., Velapoldi. R.A. (1981). Determination of the Quantum yield of the ferrioxalate actinometer with electrically calibrated radiometers. *J. Phys. Chem.* 85; 2766-2771.
16. DEWULF. J., Van Langenhove. H., De Smedt. E. (2001). Combination of advanced oxidation processes and gas absorption for the treatment of chlorinated solvents in waste gases. *Wat. Sci. Technol.* 44(9); 173-180.
17. DIMELGHANI. M., Zahir. K. (2001). Kinetics of Chlorobenzene Degradation in aqueous samples using advanced oxidation process. *J. Environ. Qual.* 30; 2062-2070.
18. DUONG, D.D. (1998). Adsorption Analysis: Equilibria and Kinetics. Chemical Engineering Series. *Imperial College Press*. ISBN 1860941370. USA.
19. ESPUGLAS, S., Giménez, J., Contreras, S., Pascual, E., Rodríguez, M. (2002) Comparison of different advanced oxidation process for phenol degradation. *Water Res.* 36; 1034-1042.
20. FARIA. C.C., Orfão. J.M., Pereira. M.F. (2005). Mineralisation of coloured aqueous solutions by ozonation in the presence of activated carbon. *Water Res.*, 39; 1461-1470.

21. FARIA, C.C., Orfão, J.M., Pereira, M.F. (2006). Ozone decomposition in water catalyzed by activated carbon: Influence of chemical and textural properties. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 45(8); 2715-2721.
22. FURUYA, E.G., Chang, H.T. (1996). Intraparticle mass transport mechanism in activated carbon adsorption of phenols. *J. Environ. Eng.*, 122(10); 908-916.
23. GLAZE, W.H., Peyton, G.R., Lin, S., Huang, R.Y., Burleson, J.L. (1982). Destruction of pollutants in water with ozone in combination with ultraviolet radiation. 2. Natural trihalometane precursors. *Environ. Sci. Technol.* 16; 454-458.
24. GLAZE, W.H. (1987). Drinking-water treatment with ozone. *Environ. Sci. Technol.* 21(3); 224-230.
25. GLAZE, W.H., Kang, J.W. (1988) Advanced Oxidation Processes for treating groundwater contaminated with TCE and PCE: Laboratory Studies. *Journal AWWA.* 5; 57-63.
26. GLAZE, W.H., Kang, J.W. (1989). Advanced Oxidation Processes. Description of a Kinetic Model for the Oxidation of Hazardous Materials in Aqueous Media with Ozone and Hydrogen Peroxide in a Semibatch Reactor. *Ind. Eng. Chem. Res.* 28; 1573-1580.
27. GUIZA, M., Ouederni, A., Ratel, A. (2004). Decomposition of dissolved ozone in the presence of activated carbon: an experimental study. *Ozone Sci. & Eng.* 26; 299-307
28. HINDARSO, H., Ismadji, S., Wicaksana, F. (2001). Adsorption of Benzene and Toluene from aqueous solution onto granular activated carbon. *J. Chem Eng. Data.* 46; 788-791.
29. HOIGNÉ, J., Bader, H. (1983) Rate Constants of Reactions of Ozone with organic and inorganic compounds in water – I. Organic Compounds. *Water Res.* 17; 173-183.
30. HOIGNÉ, J., Bader, H. (1983). Rate Constants of Reactions of Ozone with organic and inorganic compounds in water – II. Inorganic Compounds. *Water Res.* 17; 185-194.
31. IMAMURA, S. (1999). Catalytic and Noncatalytic wet oxidation. *Ind. Eng. Chem Res.* 38; 1743-1753.
32. JANS, U, Hoigné, J. (1998). Activated carbon and carbon black catalyzed transformation of aqueous ozone into OH-radicals. *Ozone Sci. & Eng.* 20; 67-89.
33. KARIMI, A.A., Redman, J.A., Glaze, W.H., Storlak, G.F. (1997). Evaluating an AOP for TCE and PCE removal. *Journal AWWA* 8; 41-53.

- 
34. KELLER, R.A., Dyer, J.A. (1998). Abating Halogenated VOC's. *Chem. Eng.* 1; 100-105.
  35. KIM, M.B, Ryu, Y, Lee, C. (2005). Adsorption Equilibria of water vapor on activated carbon and DAY zeolite. *J. Chem. Eng. Data* 50; 951-955.
  36. KRONHOLM, J., Riekkola, M.L. (1999). Potassium Persulfate as Oxidant in Pressurized Hot Water. *Environ. Sci. Technol.* 33; 2095-2099.
  37. LEGRINI, O., Oliveros, E., Braum, A.M. (1993). Photochemical processes for water treatment. *Res. Chem. Intermed.* 21(8/9); 837-859.
  38. LI, L., Quinlivan, P.A., Knappe, D.R.U. (2005). Predicting adsorption isotherms for aqueous organic micropollutants from activated carbon and pollutant properties. *Environ. Sci. Technol.*, 39; 3393-3400.
  39. LIN, S.H., Wang, C.H. (2003). Ozonation of Phenolic wastewater in a Gas-induced reactor with a fixed granular activated carbon bed. *Ind. Eng. Chem. Res.* 42; 1648-1653.
  40. LIN, T.F., Little, J.C, Nazaroff, W.W. (1996). Transport and sorption of organic gases in activated carbon. *J. Environ Eng.* 3; 169-175.
  41. MA, J, Sui, M. (2004). Removal of organic micropollutants from water by activated carbon-catalysed ozonation. *Ozone Sci. & Eng.* 26; 3 -10
  42. MANSILLA, H.D., Yeber, M.C., Freer, J., Rodríguez, J., Baeza, J., (1997). Homogeneous and Heterogeneous advanced oxidation for a bleaching effluent from the pulp and paper industry. *Wat. Sci. Tech.* 35(4); 273-278.
  43. MARCO-AIETA, E., Reagan, K.M., Lang, J.S., Kang, J.W., Glaze, W.H. (1988). Advanced Oxidation Processes for treating groundwater contaminated with TCE and PCE: Pilot-scale Evaluations. *Journal AWWA* 5; 64-72.
  44. MOURAND, J.T., Crittenden, J.C., Hand, D.W., Perram, D.L., Notthakun, S. (1995). Regeneration of spent adsorbents using homogeneous advanced oxidation. *Wat. Environ. Res.* 67(3); 355-363.
  45. MÜLLER, J.P., Jekel, M. (2001). Comparison of advanced oxidation processes in flow-through pilot plants (Part I). *Wat. Sci. Technol.* 44(5); 303-309.
  46. MÜLLER, J.P., Gottschalk, C., Jekel, M. (2001). Comparison of advanced oxidation processes in flow-through pilot plants (Part II). *Wat. Sci. Technol.* 44(5); 311-315.
-

47. NOGUEIRA, R.F.P., Alberici, R.M., Mendes, M.A., Jardim, W.F., Eberlin, M.N. (1999). Photocatalytic Degradation of Phenol and Trichloroethylene: on-line and real-time monitoring via membrane introduction mass-spectrometry. *Ind. Eng. Chem. Res.* 38; 1754-1758.
48. PEDIT, J.A., Jwamasa, K.J., Miller, C.T., Glaze, W.H. (1997). Development and application of a gas-liquid contactor model for simulating advanced oxidation process. *Environ. Sci. Technol.* 31(10); 2791-2796.
49. PEYTON, G.R., Glaze, W.H. (1982). Destruction of pollutants in water with ozone in combination with ultraviolet radiation. 2. Natural Thihalomethane precursors. *Environ Sci. Technol.* 16(8); 454-458.
50. PEYTON, G.R., Glaze, W.H. (1988). Destruction of pollutants in water with ozone in combination with ultraviolet radiation. 3. Photolysis of Aqueous Ozone.. *Environ Sci. Technol.* 22; 761-767.
51. PEYTON, G.R., Bell, O.J., Girin, E., Lefaivre, M.H. (1995). Reductive destruction of water contaminants during treatment with hydroxyl radical processes. *Environ Sci. Technol.* 29(6); 1710-1712.
52. PIGNATELLO, J.J. (1992). Dark and photoassisted  $Fe^{3+}$  catalyzed degradation of chlorophenoxy herbicides by hydrogen peroxide.
53. RIVERA-UTRILLA, J., Sánchez-Polo, M. Ozonation of Naphtalenesulphonic Acid in the aqueous phase in the presence of basic activated carbons. *Langmuir.* 20; 9217-9222.
54. RODRÍGUEZ-SANTILLÁN, J. (2006). Eliminación de Hidrocarburos Aromáticos Policíclicos (HAP's) en agua por medio de ozono. Director: Dra. Tatyana Timoshina Lukianova. *Tesis de Maestría*. ESIQIE – Instituto Politécnico Nacional. México.
55. ROOTE, D.S., Miller R.R., Sacre, J.A., Merski, T.A. (1997). Groundwater clean-up options. *Chem. Eng.* 5, 104-111.
56. RUIZ-HERNANDEZ, E. (2000). Regeneración de adsorbentes por procesos de oxidación avanzada, ozono/luz Ultravioleta. Director: Dr. Roberto Limas Ballesteros. *Tesis de Licenciatura*. ESIQIE – Instituto Politécnico Nacional. México.

57. SÁNCHEZ, P.M., Von Gunten, U., Rivera, U.J. (2005). Efficiency of activated carbon to transform ozone into •OH radicals: Influence of operation parameters. *Water Res.* 39; 3189-3198
58. SIRIWARDANE, R.V., Shen, M.S., Fisher, E.P. (2001). Adsorption of CO<sub>2</sub> on Molecular sieves and activated carbon. *Energy & Fuels*, 15; 279-284.
59. STERN, M., Heinzle, E., Kut, O.M., Hunger-Bühler, K. (1997). Removal of substituted pyridines by combined ozonation/fluidized bed biofilm treatment. *Wat. Sci. Technol.* 35(4); 329-335.
60. VIVERO-ESCOTO, J.L. (2004). Eliminación de Fenol y sus derivados por ozonación como etapa previa a la biodegradación. Director: Dra. Tatyana Timoshina Lukianova. *Tesis de Maestría*. ESIQIE – Instituto Politécnico Nacional. México.
61. WAER, M.A., Snoeyink, V.L. (1994). Effects of oxidant on thermal regeneration of granular activated carbon. *J. Environ. Eng.* 120(1); 190-201.
62. WALLING, C. (1975). Fenton's reagent revisited. *Acc. Chem. Res.* 8; 125-131.
63. YU, F.D., Luo, L.A., Grevillot, G. (2002). Adsorption Isotherms of VOC's onto an Activated Carbon Monolith: experimental measurement and correlations with different models. *J. Chem Eng. Data.* 47; 467-473.
64. ZAROR, C.A. (1997). Enhanced oxidation of toxic effluents using simultaneous ozonation and activated carbon treatment. *J. Chem. Technol. Biotechnol.* 70; 21-28
65. ZHANG, Q., Chuang, K.T. (1999). Treatment of combined bleach plant effluents via wet oxidation over Pd-Pt-Ce/Alumina Catalyst. *Environ. Sci. Technol.* 33; 3641-3644.

# ANEXO A.

## Curvas de Calibración

### A.1 Curva de Calibración Cloroformo – Clorobenceno (UV-VIS)

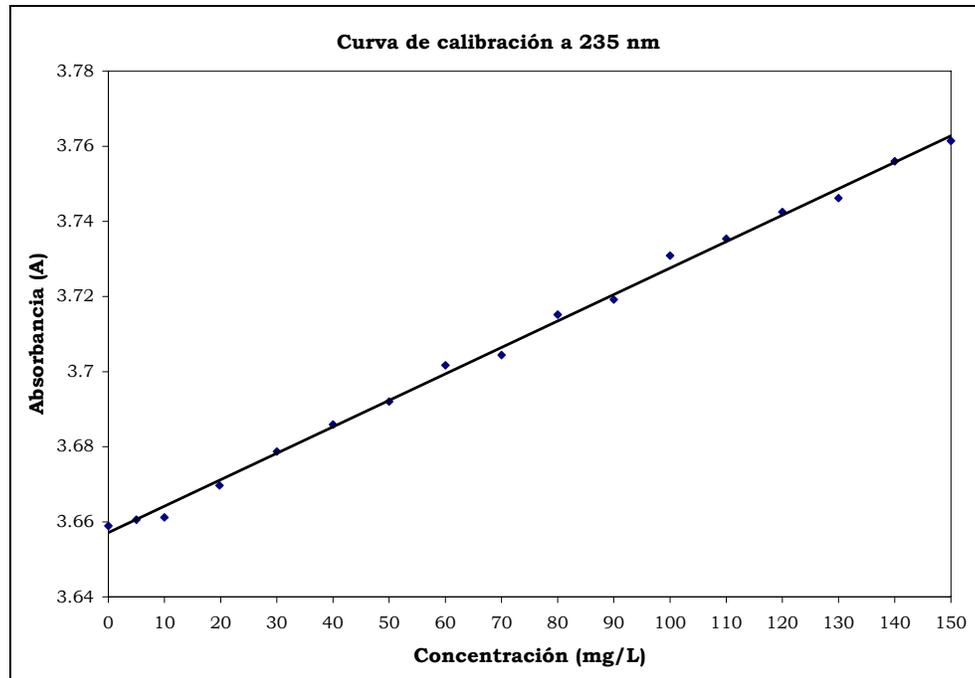


Figura A.1. Curva de Calibración Cloroformo – Clorobenceno

Esta curva de calibración se elaboro con estándares desde 5 hasta 150 mg/L, de acuerdo a la metodología del software del equipo Lamda 2S. Obteniendo un modelo lineal con las siguientes características:

$$A=7.044418 \times 10^{-3} C_{CB} + 3.657133$$

Coefficiente de Correlación: 0.997434

Donde:

A: Absorbancia

C<sub>CB</sub>: Concentración de clorobenceno

A.2 Calibración de los rotámetros.

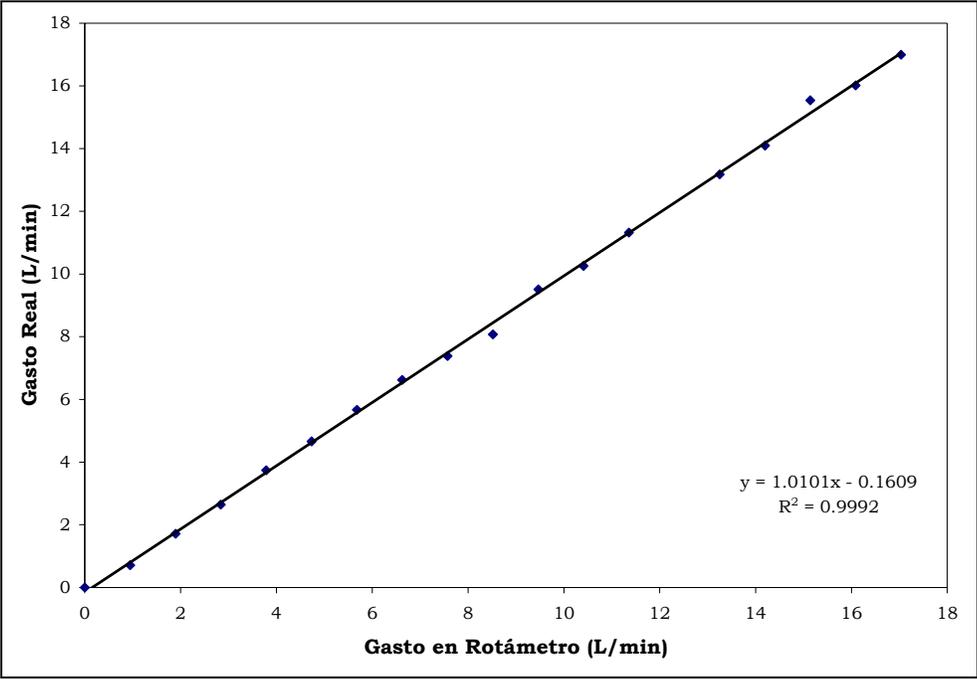


Figura A.2. Curva de calibración del rotámetro de 26.5 LPM

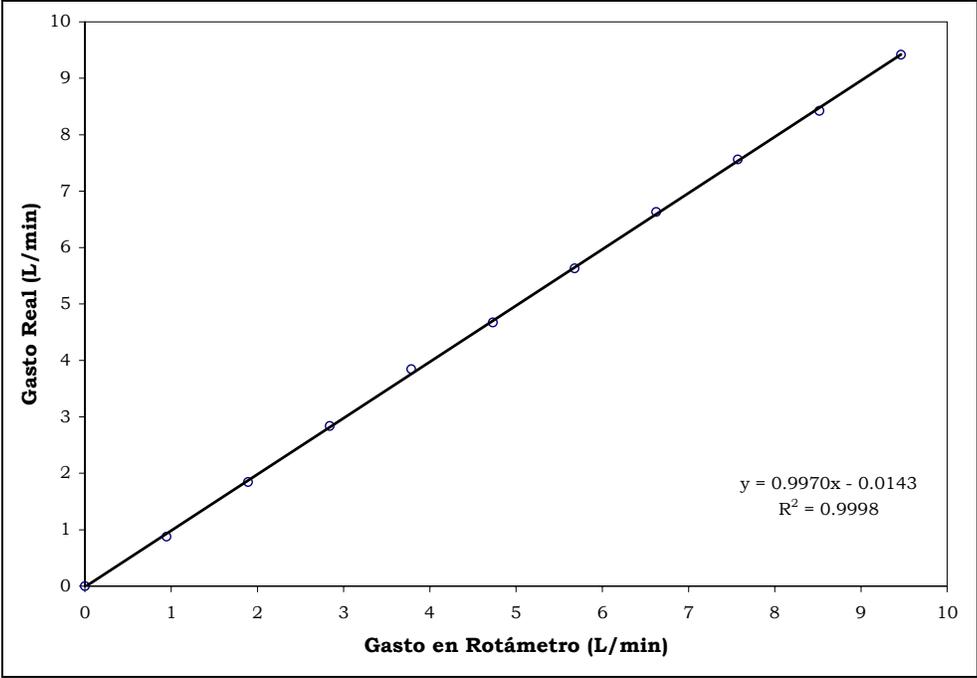


Figura A.3. Curva de calibración del rotámetro de 9.5 LPM

#### A.4 Calibración de las lámparas ultravioleta.

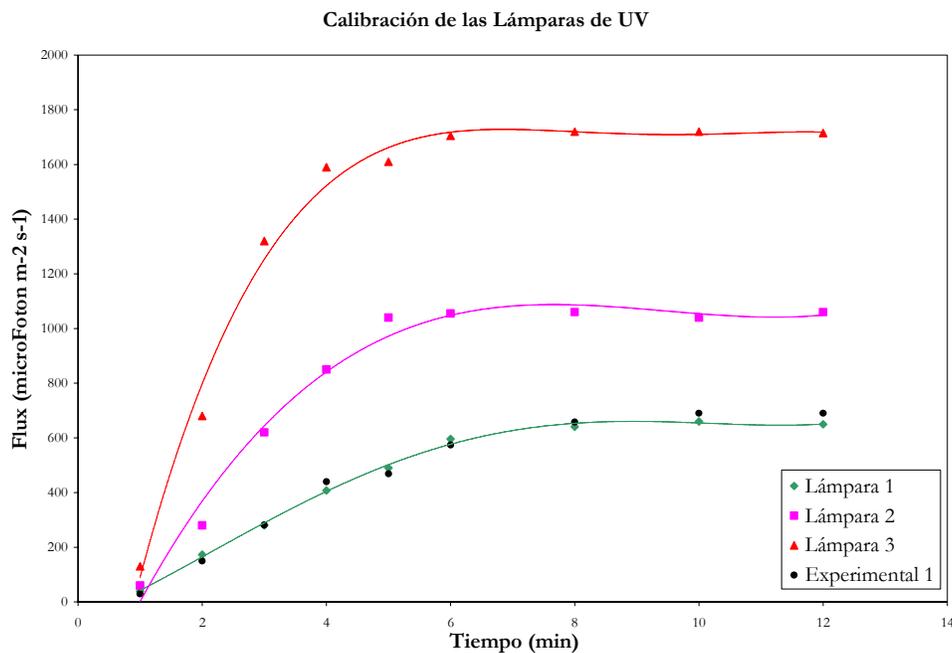


Figura A.4. Medición del flux de fotones.

La Calibración de las lámparas ultravioleta se realizó con la ayuda de un medidor de ultravioleta Model UVM marca Apogee Instruments Inc. que mide el flux de fotones en  $\mu\text{mol}/\text{m}^2\text{seg}$  con un error de  $\pm 1\%$  Las lecturas se hicieron a diferentes tiempos hasta alcanzar una medición constante como se muestra en la figura A.5. La lectura experimental que se marca es la correspondiente a las mediciones que se hicieron del flux de la lámpara 1 por medio de actinometría química con ferrioxalato de potasio. Los resultados obtenidos fueron aproximados a los obtenidos con el medidor de UV, por lo que la calibración de las lámparas 2 y 3 se hizo con el instrumento solamente.

### A.5 Calibración del generador de Ozono.

En la figura A.5. se muestra la gráfica del comportamiento de ozono variando el flujo de alimentación de oxígeno puro (99.5%) en el generador de ozono, manteniendo fijo el voltaje en 10 mV.

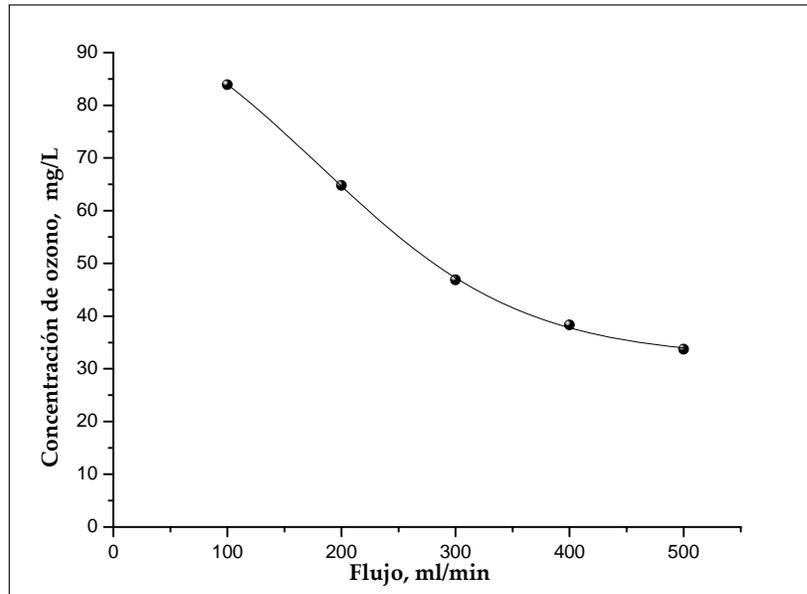


Figura A.5. Comportamiento del generador de ozono variando el flujo de oxígeno

En la figura A.6. se presenta la calibración del generador de ozono a diferentes voltajes y manteniendo constante el flujo en 500 mL/min.

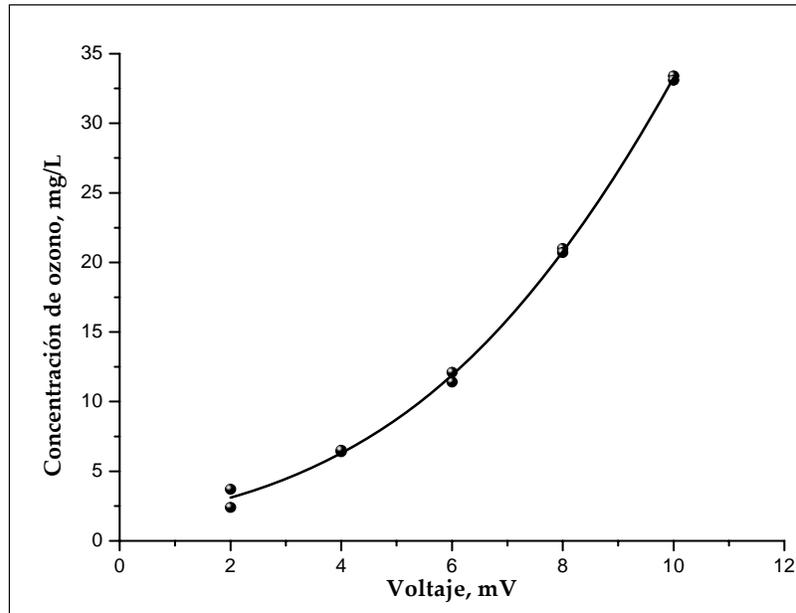


Figura A.6. Comportamiento del generador de ozono variando su voltaje