

UNIVERSIDAD CENTRAL DE VENEZUELA  
FACULTAD DE CIENCIAS  
ESCUELA DE QUIMICA



**EVALUAR LA DEGRADACIÓN DE FENOL EMPLEANDO UN MÉTODO DE  
OXIDACIÓN AVANZADA: OZONO-LUZ ULTRAVIOLETA-CATALIZADOR.**

Trabajo Especial de Grado  
presentado ante la ilustre  
Universidad Central de  
Venezuela por la Br. Seila  
Yaquelin Rodríguez  
Gutiérrez, para optar por el  
título de Licenciado en  
Química.

Caracas Octubre de 2009

Los abajo firmantes designados por la Universidad Central de Venezuela, como integrantes del jurador examinador del seminario de investigación titulado: **“EVALUAR LA DEGRADACIÓN DE FENOL EMPLEANDO UN MÉTODO DE OXIDACIÓN AVANZADA: OZONO-LUZ ULTRAVIOLETA-CATALIZADOR.”** presentado por la Br. Seila Yaquelin Rodríguez Gutiérrez certificamos que este trabajo cumple con los requisitos exigidos por nuestra Magna Casa de Estudios para optar por el título de Licenciado en Química.

---

Dr. Paulino J. Betancourt Figueroa  
(Director)

---

Dr. Marcos Rosa Brussin  
(Jurado)

---

Pr. Miguel La Rosa  
(Jurado)

## RESUMEN

Las tecnologías avanzadas de oxidación se perfilan como los tratamientos por excelencia para la mineralización de compuestos orgánicos, especialmente compuestos aromáticos, dada su toxicidad aún a muy bajas concentraciones, su resistencia a los tratamientos tradicionales especialmente los biológicos, los costos de tratamiento y a las normas ambientales cada vez más exigentes. Se ha comprobado que la exposición al fenol puede llegar a producir coma, convulsiones, hemólisis, edema cerebral y pulmonar, llegando hasta la muerte por falla respiratoria o shock. La dosis de exposición máxima establecida es de 5mg/L y la dosis letal es 1,5 mg.

En el presente trabajo especial de grado se evaluó la degradación de fenol empleando un método de oxidación avanzada: Ozono-luz ultravioleta-catalizador en un reactor trifásico. El catalizador utilizado fue  $\text{TiO}_2$  dopado con Fe al 1% en peso la caracterización fue realizada mediante: Difracción de Rayos X (XRD), Área específica (B.E.T.) y análisis químico. Las pruebas de adsorción realizada para los catalizadores  $\text{TiO}_2$ , Fe/ $\text{TiO}_2$  y  $\text{TiO}_2$  Degussa P-25 mostraron que para los dos primeros catalizadores la adsorción aumenta al aumentar la concentración de fenol hasta 50 y 30 mg/L respectivamente. Luego de lo cual existe una caída abrupta en la adsorción por efecto del valor de pH del medio. Para el catalizador  $\text{TiO}_2$  de la casa Degussa P-25 se observó el aumento de los moles adsorbidos proporcional a la concentración de fenol lo cual permitió concluir que la presencia de la fase rutilo conjuntamente a la anatasa modifica la adsorción.

La optimización de los parámetros de reacción permitió establecer que las condiciones óptimas de reactividad son: flujo de ozono: 248,96 mL/min, concentración de catalizador: 250 mg/L, concentración de fenol: 30 mg/L. Se observó que el porcentaje de degradación decae cuando hay presencia de sales en solución o el pH del medio es diferente al neutro. Bajo las condiciones estudiadas no se pudo establecer una

ecuación cinética debido principalmente a la alta velocidad de degradación. Sin embargo, se notó un compromiso entre las diferentes variables estudiadas para alcanzar el mayor porcentaje de degradación.

## DEDICATORIA

A todos los seres que han estado, están y estarán en mi vida, Gracias por ser las luces que me hacen brillar...

A toda mi familia: Todo lo que hago, lo hago pensando en ustedes....

A ti Amada Gutiérrez que eres la mayor luz de mi universo... Te amo.

## **AGRADECIMIENTOS**

A dios por darme la vida y permitirme vivir esta aventura cada día...

A mi madre Amada Gutiérrez por darme toda su vida y por amarme con tanta fuerza y mi padre Reinaldo Rodríguez por regalarme parte de su esencia y por seguir a mi lado aunque no esté presente físicamente, por decirme siempre que la vida es Química.

Al Dr. Paulino Betancourt por aceptar que desarrollara este proyecto bajo su tutoría y por brindarme siempre sus conocimientos. Al profesor Marcos Rosa por ser mi jurado y amigo, por sus buenos consejos y sus palabras de aliento. Por creer en mí, muchísimas gracias. Al profesor Daniel Martínez, sin el este trabajo no hubiera sido posible. Al profesor Edgardo Leal por ser mi gurú.

A las mujeres que me han apoyado y que han sido como mis segundas madres: Belén, Carmen, Melissa, Zulimar, Eunice, María y Shirley. ¡Han sido un gran ejemplo!. A la familia Fustero Vilches por darme un hogar durante estos años, gracias Nevenka y Tony.

A los amigos que me han acompañado: Nerwin, Edwin, Angie S., Solmar, Luis, Expedito, Carlos, Lorian, María, Ana teresa, Rosangel, Aracelis, Angiaura, Manuel, Antonio, Angie, Alexandra, miguel, Fiona, Kamel, Argenis, Ramón, Ricardo, A los tecnos 2003: Virginia, Joel, Jeniree, Christian, Gabriela y Héctor. A Keyla Fuentes por dedicarme su tiempo y ayudarme en todo momento y a Randolph por su cariño incondicional y por siempre darme esperanza. A mi compadre marces, Joaquín Echaniz a quien adoro con el alma y a Riggi Meaney por creer en mí. A aquellos amigos que a partir del año 2007 me acompañan en la distancia y siempre me han regalado una sonrisa: Javier Millán (Brujo), Ronald, Pablo, Pedro, Hugo, Víctor, Javocho, Fabien, Sergio, Carlos, Fernando, Lara, Roberta, Veronique y a ti bicho.

A todos ustedes gracias infinitas por existir y por estar presentes... Los amo

## INDICE GENERAL

	<b>Pág.</b>
<b>1 INTRODUCCIÓN</b>	<b>1</b>
<b>2 MARCO TEÓRICO</b>	<b>4</b>
2.1 El agua.	4
2.1.1 Propiedades fisicoquímicas del agua.	4
2.1.2 Principales contaminantes del agua.	9
2.2 Fenoles	12
2.2.1 Propiedades Físicas de los fenoles.	12
2.2.2 Propiedades químicas de los fenoles.	13
2.2.3 Toxicidad y efectos de los fenoles en la salud humana.	14
2.2.4 Fuentes de generación de fenoles.	15
2.3 Técnicas para la reducción de contaminantes en el agua.	16
2.3.1 Osmosis inversa.	16
2.3.2 Electroquímica.	16
2.3.3 Floculación.	17
2.3.4 Biodegradación.	17
2.3.5 Adsorción.	17
2.3.6 Degradación oxidativa.	17
2.3.6.1 Procesos avanzados de oxidación.	18
2.3.6.1.1 Tecnologías avanzadas de oxidación no fotoquímicas.	18
2.3.6.1.2 Tecnologías fotoquímicas.	26

2.4 Fotocatálisis heterogénea.	32
2.4.1 Principios de la catálisis heterogénea.	34
2.4.2 Influencia de los parámetros físicos que gobiernan la cinética.	36
2.4.3 Descontaminación fotocatalítica del agua: eliminación de contaminantes orgánicos.	39
2.5 Dióxido de titanio (TiO <sub>2</sub> ).	42
2.5.1 TiO <sub>2</sub> modificada	44
2.5.2 Dopaje con iones metálicos	45
<b>3 ANTECEDENTES</b>	<b>46</b>
<b>4 OBJETIVOS</b>	<b>52</b>
<b>5 PARTE EXPERIMENTAL</b>	<b>53</b>
5.1 Reactivos y equipos.	53
5.2 Metodología.	55
5.2.1 Síntesis del catalizador.	55
5.2.2 Caracterización del catalizador.	55
5.2.2.1 Análisis químico.	55
5.2.2.2 Área superficial.	55
5.2.2.3 Difracción de rayos X.	56
5.2.3 Metodología de la reacción.	57
5.2.4 Determinación de fenol en las alícuotas de reacción.	60
5.2.5 Determinación del ozono en solución.	60
5.2.6 Estandarización del tiosulfato de sodio.	61

5.3 Variables evaluadas.	61
5.3.1 Estudio de la adsorción sobre los catalizadores.	61
5.3.2 Variación del flujo.	61
5.3.3 Variación de la masa del catalizador.	62
5.3.4 Variación de la concentración de fenol.	62
5.3.5 Estudio de la fuerza iónica.	62
5.3.6 Estudio del efecto del pH.	62

## 6 RESULTADOS Y DISCUSIÓN

6.1 Caracterización del catalizador.	63
6.1.1 Análisis químico.	63
6.1.2 Área superficial.	64
6.1.3 Difracción de rayos X.	65
6.2 Estudio de la adsorción sobre los catalizadores.	67
6.3 Optimización de los parámetros de reacción.	69
6.3.1 Variación del flujo de O <sub>3</sub> .	69
6.3.2 Variación de la masa del catalizador.	72
6.3.3 Variación de la concentración de fenol.	74
6.3.4 Condiciones optimas de reactividad.	75
6.3.5 Estudio del efecto salino.	78
6.3.6 Estudio del efecto del pH de reacción.	79
6.3.7 Comparación de la actividad de los catalizadores TiO <sub>2</sub> y 0,82%Fe/TiO <sub>2</sub> .	82
6.3.8 Ecuación cinética.	83

<b>7 CONCLUSIONES</b>	<b>88</b>
<b>RECOMENDACIONES</b>	<b>89</b>
<b>BIBLIOGRAFÍA</b>	<b>90</b>
<b>APENDICES</b>	<b>93</b>

## INDICE DE FIGURAS

<b>Figura 1:</b> Diferentes Estructuras de compuestos fenolicos.	12
<b>Figura 2:</b> Principales especies de la descomposición de ozono en agua pura iniciada por iones hidróxido.	19
<b>Figura 3:</b> Diferentes pasos de la reacción de Fenton.	30
<b>Figura 4:</b> Destino de los electrones y de los huecos dentro de una partícula esférica de titanio en presencia de moléculas aceptoras.	35
<b>Figura 5:</b> Influencia de los diferentes parámetros físicos que gobiernan la cinética de la fotocatalisis: velocidad de reacción $r$ ; (A) masa del catalizador $m$ ; (B) longitud de onda $\lambda$ ; (C) concentración inicial $c$ del reactivo ( D) temperatura $T$ ; (E) flujo radiante $F$ .	37
<b>Figura 6:</b> Estructura de las fases rutilo y anatasa del $\text{TiO}_2$ .	43
<b>Figura 7:</b> Partícula de un semiconductor dopada con un metal noble.	45
<b>Figura 8:</b> Efecto de la masa inicial de $\text{TiO}_2$ sobre la velocidad de degradación del 2-naftol.	46
<b>Figura 9:</b> Degradación de 2-naftol en función del tiempo, en presencia de 2 g de catalizador para varias concentraciones de 2-naftol.	46

<b>Figura 10:</b> Efecto del pH inicial en la velocidad de degradación para una concentración de naftol inicial = $5 \times 10^{-4} \text{M}$ .	47
<b>Figura 11:</b> Isotherma de adsorción del- 2 naftol sobre la superficie del catalizador.	47
<b>Figura12:</b> Cinética de la descomposición fotocatalítica de azul de metileno con nanopartículas de Fe/TiO <sub>2</sub> para diferentes % de Fe.	49
<b>Figura 13:</b> Efecto de la concentración de Fe soportado en el catalizador sobre la degradación de 2,4,6 triclorofenol.	50
<b>Figura 14:</b> Efecto del pH sobre la degradación de fenol usando el catalizador 0,7%fe/TiO <sub>2</sub>	51
<b>Figura 15:</b> Equipo empleado para Análisis del Área Específica.	56
<b>Figura 16:</b> Equipo empleado para la Difracción de Rayos X.	56
<b>Figura 17:</b> Diagrama de flujo del sistema de ozono-UV- catalizador empleado	58
<b>Figura 18:</b> Diagrama del sistema de equipos a utilizar en el estudio.	59
<b>Figura 19:</b> Patrones de difracción de Rayos X para los diferentes catalizadores: a: TiO <sub>2</sub> , b: 0,87%Fe/TiO <sub>2</sub> y c: TiO <sub>2</sub> Degussa P-25.	65
<b>Figura 20:</b> Variación de adsorción de fenol con la concentración para los diferentes catalizadores estudiados.	67

<b>Figura 21:</b> Variación del porcentaje de degradación de fenol para diferentes flujos de ozono.	69
<b>Figura 22:</b> Variación del porcentaje de degradación de fenol para diferentes concentraciones de catalizador Fe/TiO <sub>2</sub> .	72
<b>Figura 23:</b> Variación del porcentaje de degradación de fenol para diferentes concentraciones iniciales del contaminante.	74
<b>Figura 24:</b> Variación del porcentaje de degradación de fenol para una concentración de 20 mg/L de KCl.	78
<b>Figura 25:</b> Variación del porcentaje de degradación de fenol para un pH 4 y pH 10	79
<b>Figura 26.</b> Variación del porcentaje de degradación de fenol para un pH 7.	80
<b>Figura 27:</b> Variación de la concentración en el tiempo utilizando diferentes catalizadores.	82
<b>Figura 28:</b> Variación de la concentración de fenol en el tiempo para diferentes flujos de ozono.	83
<b>Figura 29:</b> Variación de la concentración de fenol en el tiempo para diferentes concentraciones de catalizador.	84
<b>Figura 30:</b> Variación de la concentración de fenol en el tiempo para diferentes concentraciones iniciales del contaminante.	84
<b>Figura 31:</b> Degradación de fenol por fotocatalisis heterogénea con TiO <sub>2</sub> .	86

<b>Figura 32:</b> Difractograma obtenido para el catalizador $\text{TiO}_2$ .	93
<b>Figura 33:</b> Difractograma obtenido para el catalizador $0,87\%\text{Fe}/\text{TiO}_2$ .	94
<b>Figura 34:</b> Difractograma obtenido para el catalizador $\text{TiO}_2$ Degussa P-25.	94
<b>Figura 35:</b> Curva de calibración de fenol.	96
<b>Figura 36:</b> Curva de adsorción de fenol sobre catalizador $\text{TiO}_2$ .	97
<b>Figura 37:</b> Curva de adsorción de fenol sobre catalizador $0,87\%\text{Fe}/\text{TiO}_2$ .	97
<b>Figura 38:</b> Curva de adsorción de fenol sobre catalizador $0,87\%\text{Fe}/\text{TiO}_2$ .	98
<b>Figura 39:</b> Concentración de ozono para diferentes flujos del gas.	103

## INDICE DE TABLAS

<b>Tabla 1.</b> Compuestos orgánicos que pueden ser completamente mineralizados por catálisis heterogénea.	40
<b>Tabla 2.</b> Reactivos empleados para los diferentes análisis.	53
<b>Tabla 3.</b> Diferentes equipos a utilizar durante la evaluación.	54
<b>Tabla 4.</b> Porcentaje en peso de hierro en los diferentes catalizadores sintetizados.	63
<b>Tabla 5.</b> Parámetros obtenidos para los diferentes catalizadores.	64
<b>Tabla 6.</b> Diferentes porcentajes de conversión obtenidos para el estudio del efecto de la variación del flujo de ozono	75
<b>Tabla 7.</b> Diferentes porcentajes de conversión obtenidos para el estudio del efecto de la variación de la concentración del catalizador.	75
<b>Tabla 8.</b> Diferentes porcentajes de conversión obtenidos para el estudio del efecto de la variación de la concentración de fenol.	76
<b>Tabla 9.</b> Resumen de las características del agua residual de refinerías.	77
<b>Tabla 10.</b> Resumen de las características del agua residual de refinerías para el occidente venezolano y los emiratos árabes.	77
<b>Tabla 11.</b> Absorbancias obtenidas para diferentes patrones de fenol.	95

<b>Tabla 12.</b> Valores obtendios para la adsorción de 5 mg/L de fenol sobre el catalizador TiO <sub>2</sub> .	98
<b>Tabla 13.</b> Valores obtendios para la adsorción de 30 mg/L de fenol sobre el catalizador TiO <sub>2</sub> .	99
<b>Tabla 14.</b> Valores obtendios para la adsorción de 50 mg/L de fenol sobre el catalizador TiO <sub>2</sub> .	99
<b>Tabla 15.</b> Valores obtendios para la adsorción de 100 mg/L de fenol sobre el catalizador TiO <sub>2</sub> .	99
<b>Tabla 16.</b> Valores obtendios para la adsorción de 5 mg/L de fenol sobre el catalizador 0,87%Fe/TiO <sub>2</sub> .	100
<b>Tabla 17.</b> Valores obtendios para la adsorción de 30 mg/L de fenol sobre el catalizador 0,87%Fe/TiO <sub>2</sub> .	100
<b>Tabla 18.</b> Valores obtendios para la adsorción de 50 mg/L de fenol sobre el catalizador 0,87%Fe/TiO <sub>2</sub> .	100
<b>Tabla 19.</b> Valores obtendios para la adsorción de 100 mg/L de fenol sobre el catalizador 0,87%Fe/TiO <sub>2</sub> .	101
<b>Tabla 20.</b> Valores obtendios para la adsorción de 5 mg/L de fenol sobre el catalizador TiO <sub>2</sub> Degussa P-25.	101
<b>Tabla 21.</b> Valores obtendios para la adsorción de 30 mg/L de fenol sobre	

el catalizador TiO <sub>2</sub> Degussa P-25.	101
<b>Tabla 22.</b> Valores obtenidos para la adsorción de 50 mg/L de fenol sobre el catalizador TiO <sub>2</sub> Degussa P-25.	102
<b>Tabla 23.</b> Valores obtenidos para la adsorción de 100 mg/L de fenol sobre el catalizador TiO <sub>2</sub> Degussa P-25.	102
<b>Tabla 24.</b> Absorbancias y variación de la concentración de fenol en el tiempo para diferentes flujos de ozono.	103
<b>Tabla 25.</b> Absorbancias y variación de la concentración de fenol para diferentes concentraciones del catalizador.	104
<b>Tabla 26.</b> Absorbancias y variación de la concentración de fenol para diferentes concentraciones del catalizador.	104
<b>Tabla 27.</b> Absorbancias y variación de la concentración de fenol para diferentes medios de reacción.	105

## 1 INTRODUCCIÓN

El agua es un compuesto esencial para el desarrollo de la vida, que cubre las tres cuartas partes de la superficie terrestre, compone aproximadamente el 70% del organismo humano, regula la temperatura terrestre y es conocido como el solvente universal, dado que la mayoría de las reacciones químicas ocurren en medio acuoso [2]. El crecimiento acelerado de la actividad industrial en las sociedades modernas y el uso de combustibles fósiles como fuente de energía ha tenido un gran impacto en las características naturales del agua, debido a los desechos o subproductos provenientes de estas actividades industriales. Entre los contaminantes orgánicos generados y presentes en los cuerpos de aguas destacan los compuestos fenólicos, los cuales se obtienen en las aguas de desechos de las industrias químicas, petroquímicas, textiles, pinturas, pesticidas, etc. [3]

Estos compuestos presentan una alta toxicidad, teniendo efectos sobre la salud humana y el medio, la Agencia de Protección Ambiental de los Estados Unidos de Norteamérica (USEPA, siglas en inglés) ha calificado a los compuestos fenólicos como compuestos orgánicos persistentes y bioacumulables (PBT) [4], su actividad nociva sobre el medio acuático reside en su capacidad para oxidarse lo que consume el oxígeno disponible en el agua requerido por las especies marinas para su supervivencia [5]. Debido al alto grado de toxicidad de los compuestos fenólicos y a que los métodos físicos de purificación de las aguas no involucran transformaciones químicas que disminuyan la toxicidad de los contaminantes es necesario estudiar y desarrollar tecnologías alternativas para el tratamiento de las aguas residuales.

Una alternativa viable para el tratamiento de los contaminantes orgánicos presentes en las aguas residuales, incluyendo fenoles son los llamados procesos avanzados de oxidación (POAs) en los cuales se generan radicales hidroxilo en cantidad suficiente para oxidar a la mayoría de los contaminantes orgánicos presentes en las aguas

residuales. Frecuentemente se involucran a los procesos Fenton y foto-Fenton, los cuales se les puede mejorar la eficiencia por medio de la incorporación de procesos de ozonización, oxidación fotoquímica, electroquímica, fotólisis con peróxido de hidrógeno ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ) y ozono ( $\text{O}_3$ ), fotocatalisis con dióxido de titanio ( $\text{TiO}_2$ ), radiólisis o la combinación de estos métodos. En los procesos fotocatalíticos se han utilizado varios calcogenuros (óxidos y sulfuros) como fotocatalizadores, entre los cuales se destacan los siguientes:  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZnO}$ ,  $\text{CeO}_2$ ,  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{SnO}_2$ ,  $\text{Sb}_2\text{O}_4$ ,  $\text{CdS}$ ,  $\text{ZnS}$ , etc. Se observa en general que los mejores desempeños fotocatalíticos, con máximos rendimientos, se obtienen siempre con dióxido de titanio. Además, la anatasa es la forma alotrópica más activa entre las diferentes formas disponibles. [6]

El dióxido de titanio (titania), es un óxido semiconductor biológica y químicamente inerte, estable y relativamente económico, por esta razón tiene muchas aplicaciones ambientales. Dentro de las principales características de los materiales semiconductores como la titania está su capacidad de catalizar ciertas reacciones por acción de la luz. Estos materiales presentan una capa de valencia llena y una capa de conducción vacía; por ello, cuando son irradiados con luz de una longitud de onda ( $\lambda$ )  $\leq$  415nm produce un par electrón excitado-hueco, Este par electrón-hueco genera especies (con el agua adsorbida o grupos OH superficiales) radicales hidroxilo ( $\cdot\text{OH}$ ), perhidroxilos ( $\text{HO}_2\cdot$ ), entre otras, que pueden provocar la oxidación de la materia orgánica.

Debido a que la excitación de la titania ocurre en la región del ultra-violeta (la diferencia de energía entre las capas de valencia y conducción para la fase activa de la titania es de 3.2 eV), sólo puede ser empleado aproximadamente cerca del 1% del espectro solar, debido a esta limitación, se han desarrollado algunas investigaciones que sugieren que la modificación de la superficie de la titania empleando metales nobles, como: Pd, Ag y Au, que incrementa la eficiencia de la fotooxidación y en algunos casos

cambia las propiedades físicas y ópticas de la titania. Así mismo, se ha encontrado que, el empleo de óxidos metálicos junto a la titania mejora su actividad fotocatalítica y en algunos casos permite extender la absorción de la titania hacia la región visible del espectro [7].

Dado lo antes mencionado se evaluó la degradación de fenol empleando un método de oxidación avanzado: Ozono-luz ultravioleta-catalizador, dicho estudio se realizó a escala piloto (50 L de solución) empleándose cantidades relativamente significativas de catalizador, sintetizando el mismo por medio de aspersión de las fases activas en medio acuoso, la caracterización se llevo a cabo empleando las técnicas Difracción de Rayos X (XRD), Área específica (método B.E.T.) y análisis químico. Se optimizaron parámetros de reacción como: flujo de ozono, concentración de catalizador, concentración del contaminante, y el efecto sobre el porcentaje de degradación de diferentes medios de reacción tales como: pH ácido, pH básico y efecto salino. Los diferentes parámetros estudiados permitieron establecer el efecto del dopaje con hierro sobre el catalizador comparando con la anatasa pura.

## 2 REVISION BIBLIOGRÁFICA

### 2.1 EL AGUA

El agua es el más importante de todos los compuestos y uno de los principales constituyentes del mundo en que vivimos y de la materia viva. Casi las tres cuartas partes de nuestra superficie terrestre están cubiertas de agua. Es esencial para toda forma de vida, aproximadamente entre 60% y 70% del organismo humano esta compuesto por agua. En forma natural el agua puede presentarse en tres estados físicos, sin embargo, debe tenerse en cuenta que en forma natural casi no existe pura, pues casi siempre contiene sustancias minerales y orgánicas disueltas o en suspensión. La excepcional importancia del agua desde el punto de vista químico reside en que casi la totalidad de los procesos químicos que ocurren en la naturaleza, como los que se realizan en el laboratorio, tiene lugar entre sustancias disueltas en soluciones acuosas. El agua constituye lo que llamamos hidrosfera y no tiene límites precisos con la Atmósfera y la litosfera porque se compenetran entre ellas. En definitiva, el agua es el principal fundamento de la vida vegetal y animal y por tanto, es el medio ideal para la vida, es por eso que las diversas formas de vida prosperan allí donde hay agua. [2]

#### 2.1.2 PROPIEDADES FISICOQUÍMICAS DEL AGUA

**Propiedades físicas:** El agua químicamente pura es un líquido inodoro e insípido; incoloro y transparente en capas de poco espesor, toma color azul cuando se mira a través de espesores de seis y ocho metros, porque absorbe las radiaciones rojas. A la presión atmosférica de 760 mmHg el agua hierve a temperatura de 100°C y el punto de ebullición se eleva a 374°C, que es la temperatura crítica a que corresponde la presión de 217,5 atmósferas; en todo caso el calor de vaporización del agua asciende a 539 calorías/gramo a 100 °C.

Mientras que el hielo funde en cuanto se calienta por encima de su punto de fusión, el agua líquida se mantiene sin solidificarse algunos grados por debajo de la temperatura de cristalización (agua sub-enfriada) y puede conservarse líquida a  $-20^{\circ}\text{C}$  en tubos capilares o en condiciones extraordinarias de reposo. La solidificación del agua va acompañada de desprendimiento de 79,4 calorías por cada gramo de agua que se solidifica. Cristaliza en el sistema hexagonal y adopta formas diferentes, según las condiciones de cristalización. A consecuencia de su elevado calor específico y de la gran cantidad de calor que pone en juego cuando cambia su estado, el agua obra de excelente regulador de temperatura en la superficie de la tierra y más en las regiones marinas. Se comporta anormalmente; su presión de vapor crece con rapidez a medida que la temperatura se eleva y su volumen ofrece la particularidad de ser mínimo a la de  $4^{\circ}\text{C}$ . A dicha temperatura la densidad del agua es máxima, y se ha tomado por unidad. A partir de  $4^{\circ}\text{C}$  no sólo se dilata cuando la temperatura se eleva, sino también cuando se enfría hasta  $0^{\circ}\text{C}$ : a esta temperatura su densidad es 0,99980 g/mL y al congelarse descende bruscamente hacia 0,9168 g/mL, que es la densidad del hielo a  $0^{\circ}\text{C}$ , lo que significa que en la cristalización su volumen aumenta en un 9%. [2]

**Conductividad eléctrica:** El agua pura es un mal conductor de la electricidad, pero su conductividad aumenta enormemente gracias a los iones que tiene disueltos. La conductividad eléctrica se suele medir en  $\mu\text{S}/\text{cm}$  o  $\mu\text{mhos}/\text{cm}$  (siendo ambas unidades equivalentes) La conductividad aumenta con la temperatura, como media un 2% por cada grado centígrado. A efectos comparativos se expresan los datos a una temperatura estándar, normalmente 20 o  $25^{\circ}\text{C}$ . [3]

**pH:** El valor de pH del agua varía con la temperatura, por lo que también se refiere a una temperatura estándar de  $25^{\circ}\text{C}$ . Se debe medir en el momento de la toma de muestra, dado que la variación de la temperatura y los gases disueltos (especialmente el  $\text{CO}_2$  y el oxígeno disuelto) durante el transporte de la muestra va a afectar la medida del pH. [3]

**Potencial redox:** Éste valor nos indica si nos encontramos en un medio oxidante o reductor. Una forma de medir el potencial redox es mediante el Eh, valores bajos indican medios reductores, mientras que valores elevados corresponden a medios oxidantes. Es importante para elementos que pueden tener distintas valencias, como por ejemplo en los sistemas en los que intervienen  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{S}^{2-}$ ,  $\text{S}^{6+}$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{NO}_2^-$ ,  $\text{NH}_4^+$ , metales pesados, etc. El oxígeno es una sustancia que tiene una gran afinidad a ganar electrones (se reduce), por lo que es el agente oxidante por excelencia. La existencia de oxígeno disuelto en el agua nos va a indicar que existen condiciones oxidantes y altos valores de Eh. Otras sustancias que indican condiciones oxidantes son los sulfatos y nitratos. La principal sustancia reductora es la materia orgánica.

La existencia de materia orgánica va a provocar que se consuma todo el oxígeno disuelto y el medio se haga más reductor, también puede producir la reducción de sulfatos y nitratos. La existencia de un medio reductor viene marcada por agua con alto contenido en Fe (el  $\text{Fe}^{2+}$  es soluble, mientras que el  $\text{Fe}^{3+}$  precipita),  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{SH}_2$ ,  $\text{NH}_4^+$ , etc. [3]

**Sólidos totales disueltos y residuo seco:** Los sólidos totales disueltos (STD) es la suma de todos los iones presentes en el agua, expresados en mg/L, es decir las sales disueltas que tiene el agua. El residuo seco es similar al STD pero se obtiene experimentalmente secando la muestra en una estufa a una temperatura determinada. Debe ser aproximadamente igual al STD pero hay ciertos iones como  $\text{HCO}_3^-$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Cl}^-$  y  $\text{NO}_3^-$  que pueden volatilizarse parcialmente. Por otro lado pueden existir iones que no han sido analizados y que por tanto no se incluyen en el STD pero si en el residuo seco. El valor de STD y el residuo seco se pueden estimar, de forma aproximada, a partir de la conductividad molar del agua, que es una propiedad fácil de obtener. Por ejemplo la relación entre STD y conductividad eléctrica es:  $STD (mg/L) = \underline{a} \wedge (\mu S/cm)$ . Donde  $\underline{a}$  es un coeficiente de ajuste con valores entre 0,6 y 0,9 [3].

**Alcalinidad:** Indica la capacidad del agua para neutralizar ácidos, y se refiere principalmente a la cantidad de los carbonatos y bicarbonatos, aunque ocasionalmente también pueden existir otros iones que pueden neutralizar a los ácidos. Normalmente, se expresa como mg/L de  $\text{CaCO}_3$ . [3]

**Acidez:** La acidez es la capacidad para neutralizar bases. Si bien es raro que las aguas naturales presenten acidez, las aguas superficiales pueden estar contaminadas por ácidos de los drenajes mineros o industriales. Pueden afectar a tuberías o calderas por corrosión. Se mide con las mismas unidades de la alcalinidad, y se determina mediante adición de bases. Se corrige por neutralización con álcalis. [4]

**Dureza:** La dureza del agua se refiere al poder neutralizante de los iones alcalinotérreos (esencialmente  $\text{Ca}^{2+}$  y  $\text{Mg}^{2+}$ ) frente al jabón, o la capacidad de estos cationes de producir incrustaciones al precipitar como carbonatos. Se suele expresar como mg/L de  $\text{CaCO}_3$  o como grados franceses ( $10 \text{ mg/L de } \text{CaCO}_3 = 1 \text{ }^\circ\text{F}$ ). Se puede diferenciar entre dureza temporal o carbonatada, que es la asociada a los carbonatos y bicarbonatos y dureza permanente, que sería la cantidad de Ca y Mg que queda en el agua después de precipitar los carbonatos y bicarbonatos. [4]

**Parámetros Bacteriológicos:** La bacteria *Escherichia coli*, y el grupo coliforme en su conjunto, son los organismos más comunes utilizados como indicadores de la contaminación fecal. Otros organismos usados como indicadores de contaminación fecal son los estreptococos fecales y los clostridios. Estos últimos son los organismos anaerobios, formadores de esporas. Los análisis bacteriológicos de aguas se realizan por el método de los tubos múltiples y se expresan en término del "número más probable" (índice NMP) en 100 mL de agua. Las aguas con un NMP inferior a 1, son satisfactoriamente potables. La presencia de microorganismos no tiene importancia en muchos procesos industriales pero la industria alimentaria requiere agua de calidad

potable. Según el destino del agua, la eliminación de bacterias se realiza por filtración, tratamiento biológico, o esterilización por luz ultravioleta, cloración u ozonización. [4]

**Demanda de cloro:** Es una medida del contenido en materia orgánica de un agua, obtenida al añadir cloro. Inicialmente se forman compuestos de cloro con la materia orgánica, pero que se van destruyendo al aumentar la adición. El punto de ruptura, corresponde al inicio de la destrucción de los compuestos clorados originalmente formados. No tiene interés en la caracterización de aguas subterráneas, pero sí para las aguas superficiales. Es importante en el tratamiento de aguas potables para determinar la cantidad de desinfectante a añadir. Se mide en mg/L de  $\text{Cl}_2$ . [4]

**Oxígeno disuelto: (OD):** El nivel de oxígeno disuelto (OD) puede ser un indicador del nivel de contaminación del agua. Generalmente, un nivel alto de oxígeno disuelto indica agua de mejor calidad. Si los niveles de oxígeno disuelto son relativamente bajos, algunos peces y otros organismos no pueden sobrevivir. El oxígeno disuelto es expresado normalmente en mg/L (partes por millón). La solubilidad del oxígeno en el agua depende de la temperatura, a mayor temperatura menos oxígeno se disuelve. [8]

**Demanda química de oxígeno (DQO):** Es un parámetro que mide la cantidad de materia orgánica susceptible de ser oxidada por medios químicos que hay en una muestra líquida. Se utiliza para medir el grado de contaminación y se expresa en mg  $\text{O}_2$ /L. Es un método aplicable en aguas continentales (ríos, lagos, acuíferos, etc.), aguas residuales o cualquier agua que pueda contener una cantidad apreciable de materia orgánica. No es aplicable para las aguas potables debido al valor tan bajo que se obtendría y, en este caso, se utiliza el método de oxidabilidad con dicromato de potasio. El método mide la concentración de materia orgánica. Sin embargo, puede haber interferencias debido a que haya sustancias inorgánicas susceptibles de ser oxidadas (sulfuros, sulfitos, yoduros, etc.).[8]

**Demanda biológica de oxígeno (DBO):** Denominada también demanda bioquímica de oxígeno (DBO), es un parámetro que mide la cantidad de materia susceptible de ser consumida u oxidada por entes biológicos que contiene una muestra líquida, y se utiliza para determinar su grado de contaminación. Normalmente se mide transcurridos 5 días (DBO<sub>5</sub>) y se expresa en mg de O<sub>2</sub>/L. Es un método aplicable en aguas superficiales continentales (ríos, lagos, acuíferos, etc.), aguas residuales o cualquier agua que pueda contener una cantidad apreciable de materia orgánica. No es aplicable para las aguas potables debido al valor tan bajo que se obtendría, utilizándose en este caso el método de oxidabilidad con permanganato potásico. El método mide la concentración de los contaminantes orgánicos. Sin embargo, puede haber interferencias debido a que haya sustancias inorgánicas susceptibles de ser oxidadas también por las bacterias en disolución. Para evitar este hecho se añade N-aliltiourea como inhibidor. [9]

### 2.1.3 PRINCIPALES CONTAMINANTES DEL AGUA

Los contaminantes más frecuentes de las aguas son: materias orgánicas y bacterias, hidrocarburos, desperdicios industriales, pesticidas, herbicidas, productos químicos domésticos y desechos radioactivos. Los principales contaminantes del agua son los siguientes:

**Agentes patógenos:** Bacterias, virus, protozoarios, parásitos que entran al agua proveniente de desechos orgánicos.

**Desechos que requieren oxígeno:** Los desechos orgánicos pueden ser descompuestos por bacterias que emplean oxígeno para biodegradarlos. Si hay poblaciones grandes de estas bacterias, pueden agotar el oxígeno del agua, reduciendo así las formas de vida acuáticas.

- **Sustancias químicas inorgánicas:** Ácidos, compuestos de metales considerados tóxicos (Mercurio, Plomo).
- **Sustancias químicas orgánicas:** Sustancias provenientes del petróleo y sus derivados incluyendo los compuestos presentes en las aguas residuales de la industria petroquímica, plásticos, plaguicidas, detergentes, fertilizantes, etc.
- **Sedimentos o materia suspendida:** Partículas insolubles de suelo que enturbian el agua, y que son la mayor fuente de contaminación.

**Contaminantes Líquidos:** Los contaminantes en forma líquida provienen de las descargas de desechos domésticos, agrícolas e industriales en las vías acuáticas, de terrenos de alimentación de animales, de terrenos de relleno sanitario, de drenajes de minas y de fugas de fosas sépticas. Estos líquidos contienen minerales disueltos, desechos humanos y de animales, compuestos químicos sintéticos y materia coloidal y en suspensión.

**Contaminantes Sólidos:** Entre los contaminantes sólidos se encuentran arena, arcillas, tierra, cenizas, materia vegetal agrícola, grasas, brea, papel, hule, plásticos, madera y metales.

**Contaminantes físicos:** Afectan el aspecto del agua y cuando flotan o se sedimentan interfieren con la flora y fauna acuáticas. Son líquidos insolubles o sólidos de origen natural y diversos productos sintéticos que son arrojados al agua como resultado de las actividades del hombre, así como, espumas, residuos oleaginosos y el calor (contaminación térmica).

**Contaminantes químicos:** Incluyen compuestos orgánicos e inorgánicos disueltos o dispersos en el agua. Los contaminantes inorgánicos son diversos productos disueltos o dispersos en el agua que provienen de descargas domésticas, agrícolas e industriales o de la erosión del suelo. Los principales son cloruros, sulfatos, nitratos y carbonatos. También desechos ácidos, alcalinos y gases tóxicos disueltos en el agua como los óxidos de azufre, de nitrógeno, amoníaco, cloro y sulfuro de hidrógeno (ácido sulfhídrico). Gran parte de estos contaminantes son liberados directamente a la atmósfera y bajan arrastrados por la lluvia. Esta lluvia ácida, tiene efectos nocivos que pueden observarse tanto en la vegetación como en edificios y monumentos de las ciudades industrializadas.

**Los contaminantes orgánicos:** También son compuestos disueltos o dispersos en el agua que provienen de desechos domésticos, agrícolas, industriales y de la erosión del suelo. Son desechos humanos y animales, de rastros o mataderos, de procesamiento de alimentos para humanos y animales, diversos productos químicos industriales de origen natural como aceites, grasas, breas y tinturas, y diversos productos químicos sintéticos como pinturas, herbicidas, insecticidas, etc. Los contaminantes orgánicos consumen el oxígeno disuelto en el agua y afectan a la vida acuática. Las concentraciones anormales de compuestos de nitrógeno en el agua, tales como el amoníaco o los cloruros se utilizan como índice de la presencia de dichas impurezas contaminantes en el agua.

**Contaminantes biológicos:** Incluyen hongos, bacterias y virus que provocan enfermedades, algas y otras plantas acuáticas. Algunas bacterias son inofensivas y otras participan en la degradación de la materia orgánica contenida en el agua. Ciertas bacterias descomponen sustancias inorgánicas. La eliminación de los virus que se transportan en el agua es un trabajo muy difícil y costoso. [10]

## 2.2 FENOLES

Los fenoles son compuestos orgánicos de fórmula general ArOH, donde Ar corresponde a un compuesto aromático que puede tener sustituyentes. Además, difieren de los alcoholes en que tienen el grupo –OH directamente unido al anillo aromático. En general, los fenoles se nombran como derivados del miembro más sencillo de la familia, el fenol, aunque ocasionalmente se les denomina como hidroxicompuestos. En la figura 1 se muestran algunos ejemplos de compuestos fenólicos.



**Figura 1:** Diferentes Estructuras de compuestos fenolicos.

### 2.2.1 PROPIEDADES FÍSICAS DE LOS FENOLES

Los más sencillos que se encuentran, son líquidos o sólidos de bajo punto de fusión, pero con elevados puntos de ebullición debido al puente de hidrógeno que se forma entre la molécula de agua y el grupo – OH. El compuesto original, el fenol, es más soluble en agua que los otros fenoles, con una solubilidad de 7g en 100g de agua a 25°C, debido también a esta forma particular de interacción que es similarmente

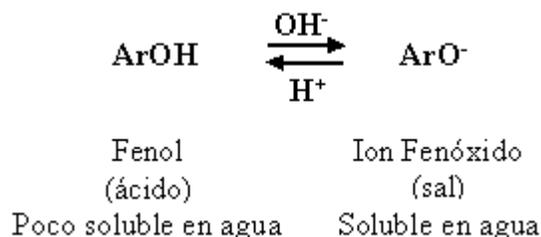
observable en los alcoholes. La solubilidad comparativamente baja de estos compuestos, aumenta a medida que se incrementa el número de grupos – OH en el anillo aromático, como se ha observado en las especies hidroquinona, catecol y resorcinol, las cuales presentan una solubilidad a 25°C de 8, 45 y 123g en 100g de agua, respectivamente.

El fenol puro y los fenoles sustituidos suelen ser sólidos cristalinos, incoloros. No obstante, los fenoles experimentan una rápida oxidación a compuestos orgánicos de color y como resultado de ello, algunos fenoles son de color rosa o café debido a las impurezas presentes en la oxidación. Diversos principios importantes se encuentran comprendidos en las propiedades físicas de los nitrofenoles isoméricos. El o-nitrofenol es un sólido de bajo punto de fusión que puede destilarse sin dificultad. Asimismo presenta una solubilidad muy baja en agua en comparación con los isómeros meta y para, lo cual señala que no experimenta un enlace de hidrógeno intermolecular en un grado considerable con moléculas semejantes o agua.

### **2.2.2 PROPIEDADES QUÍMICAS DE LOS FENOLES**

Entre las propiedades químicas más importantes de los fenoles se encuentran su elevada reactividad, puesto que es común que se presenten reacciones de oxidación y de formación de sales y ésteres.

**Formación de sales:** Los fenoles al igual que los alcoholes, experimentan reacciones que comprenden la ruptura del enlace oxígeno-hidrógeno del grupo –OH, aunque a diferencia de la mayoría de estos que son ácidos bastante débiles, los fenoles poseen carácter ácido, que tiene su origen en la relativa estabilidad de los aniones, las bases conjugadas que se forman en la ionización, y en el efecto de solvatación. Como ilustración se tiene la conversión del Fenol en su sal.



**Formación de Esteres y Éteres:** A partir de los fenoles se pueden obtener éteres por vía indirecta, dado el casi nulo rendimiento que se obtiene por vía directa, mediante la reacción de estos con cloruros y anhídridos de ácido.

Los ésteres se forman por acción de los cloruros de ácidos con los fenolatos alcalinos. La esterificación es muy importante, ya que muchos productos como grasas, aceites vegetales y ceras, pertenecen a este tipo de compuestos, los cuales son la base de los productos industriales plásticos y resinas.

**Oxidación:** La oxidación se puede realizar por deshidrogenación o por adición de un oxidante como el cloro, el permanganato de potasio o incluso el oxígeno, Obteniéndose como producto, a través de una reacción reversible, la benzoquinona, compuesto de color amarillo. Las benzoquinonas sustituidas son amarillas, naranjas o rojas. Su fácil formación es la causa de la aparición de impurezas de color en la mayoría de las muestras de fenoles.

### 2.2.3 TOXICIDAD Y EFECTOS DE LOS FENOLES EN LA SALUD HUMANA

El fenol puede entrar al cuerpo humano a través de aguas contaminadas, comidas u otros productos que contengan compuestos fenólicos. Es fácilmente absorbido a través de la piel, o las mucosas, particularmente por el tracto gastrointestinal e igualmente puede ser inhalado con el aire o el humo. La cantidad de fenol que ingresa al cuerpo depende de la forma como este presente y del tiempo de exposición. El hígado, los

pulmones y la mucosa gastrointestinal constituyen los sitios más importantes del metabolismo fenólico según la Organización Mundial de la Salud, su acción corrosiva destruye las terminaciones nerviosas y causa necrosis muscular, disritmias, acidosis metabólica, hiperventilación, disnea, insuficiencia y lesiones renales, metahemoglobinemia, colapso cardiovascular y trastornos neurológicos.

Se ha comprobado que la intoxicación por fenol puede llegar a producir coma, convulsiones, hemólisis, edema cerebral y pulmonar, llegando hasta la muerte por falla respiratoria o shock. La dosis de exposición máxima es de 5mg/L y la dosis letal es 1,5 mg. Para los fenoles clorados resultantes de la cloración para consumo humano de aguas contaminadas estas dosis revisten gran importancia. En particular para el pentaclorofenol la dosis máxima de exposición es 0.0005mg/L y la dosis fatal es 1mg. Respecto a los efectos a largo plazo, en células *in vitro* de mamíferos se han observado mutaciones, lesiones cromosómicas, y efectos en el ADN. Igualmente se encontró que el fenol tiene efectos activadores del cáncer.

#### **2.2.4 FUENTES DE GENERACIÓN DE FENOLES**

Los fenoles y sus derivados se encuentran comúnmente en las aguas residuales de varias industrias, entre ellas, las industrias papeleras, de remoción de pinturas, industrias químicas de producción de pesticidas, herbicidas y fungicidas, las diferentes etapas de la industria del petróleo, generadoras de resinas y la preservación de madera. Algunas concentraciones típicas de efluentes fenólicos industriales importantes son: en hornos de coque de 28 a 3900 mg/L, en procesos de conversión de carbón de 9 a 6800 mg/L y en la industria petroquímica de 2.8 a 1250 mg/L. La industria papelera, en particular la operación de blanqueo de las pastas químicas, en la que las astillas de madera se lavan para obtener fibras puras de celulosa. La industria del petróleo en sus procesos de producción, refinación, transporte y almacenamiento de hidrocarburos genera gran cantidad de corrientes fenólicas, las cuales poseen concentraciones de

fenol que oscilan entre 0.7 y 500 mg/L. La composición química de estas aguas es variable puesto que depende de la naturaleza del hidrocarburo, método de tratamiento de emulsiones del yacimiento y del funcionamiento de las diferentes operaciones del proceso. [11]

## **2.3 TÉCNICAS PARA LA REDUCCIÓN DE CONTAMINANTES EN EL AGUA**

### **2.3.1 OSMOSIS INVERSA**

Es un método avanzado utilizado en el tratamiento de agua potable o industrial que usa una membrana semipermeable que separa las impurezas del agua, se aplica una fuerza externa para revertir el flujo osmótico normal lo que produce un cambio en el agua: Una solución de mayor concentración de soluto a otra de menor concentración, esta técnica es también llamada hiperfiltración, esto incrementa la concentración de contaminantes en el agua y reduce el volumen de agua contaminada. No es efectiva para aguas con alto contenido orgánico dado que este material disuelve la membrana, antes de hacer la osmosis hay que retirar los oxidantes como Fe y Mn, la materia particulada el aceite y la grasa. El crecimiento de materia orgánica en la membrana (que se produce a concentraciones bajas de la materia orgánica) puede también reducir la eficacia por lo que hay que añadir cloro u otro biocida.

### **2.3.2 ELECTROQUÍMICA**

Los iones son trasferidos a través de membranas desde una solución diluida a una concentrada debido al paso de una corriente eléctrica, con esta técnica el agua se trata por remoción de iones indeseables a través de membranas semipermeables. La electrodiálisis es un sistema que requiere altas presiones (50-75 psi), un conjunto de membranas y una fuente de corriente eléctrica, esta limitado a aguas suavizadas con valores de pH poco ácidos, posee alta eficiencia sin embargo es considerado costoso y

requiere de mantenimiento y monitoreo permanente, solo se puede utilizar para compuestos iónicos.

### **2.3.3 FLOCULACIÓN**

Esta técnica se usa para la remoción de partículas finas suspendidas, emplea  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$  o  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  para producir atracción iónica. Los cationes grandes atraen gran cantidad de iones presentes en el agua formando así aglomerados que precipitan.

### **2.3.4 BIODEGRADACIÓN**

Se utilizan cultivos de bacterias (autotróficas y heterotróficas) en sistemas de redes que se colocan sobre el agua y estas se comen a la materia orgánica dejando como residuo degradado otro tipo de materia orgánica como ácidos carboxílicos, deben utilizarse posteriormente grandes cantidades de cloro para eliminar las bacterias.

### **2.3.5 ADSORCIÓN**

Usa carbón activado, zeolitas o tamices moleculares los cuales absorben las impurezas del agua debido a su porosidad, eliminan los contaminantes pero no los hacen menos tóxicos.

### **2.3.6 DEGRADACIÓN OXIDATIVA**

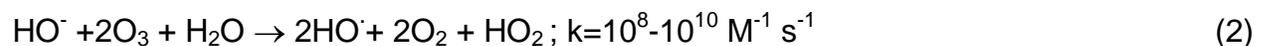
Incluye a los procesos sirven para eliminar o transformar materia orgánica y materia inorgánica oxidable. [12]

### 2.3.6.1 PROCESOS AVANZADOS DE OXIDACIÓN

Los procedimientos avanzados de oxidación AOP, por sus siglas en inglés. Se definen como "aquellos procesos de oxidación que implican la generación de radicales hidroxilo en cantidad suficiente para interactuar con los compuestos orgánicos del medio". Se trata de una familia de métodos que utilizan la elevada capacidad oxidante de los radicales hidroxilo y que se diferencian entre sí en la forma en la que los generan. Los más comunes utilizan combinaciones de ozono y peróxido de hidrógeno junto a radiación ultravioleta. Una consecuencia de la elevada reactividad del agente oxidante es que los procesos avanzados de oxidación se caracterizan también por su baja selectividad, lo que sin embargo es una característica deseable en el caso de la eliminación de contaminantes de aguas residuales. Se trata de procesos que utilizan reactivos costosos tales como el agua oxigenada o el ozono, por lo que su utilización debe restringirse a situaciones en las que otros procesos más baratos, como los biológicos, no sean posibles; su máximo potencial se explota cuando se consiguen integrar con otros tratamientos a fin de conseguir la máxima economía de oxidante.

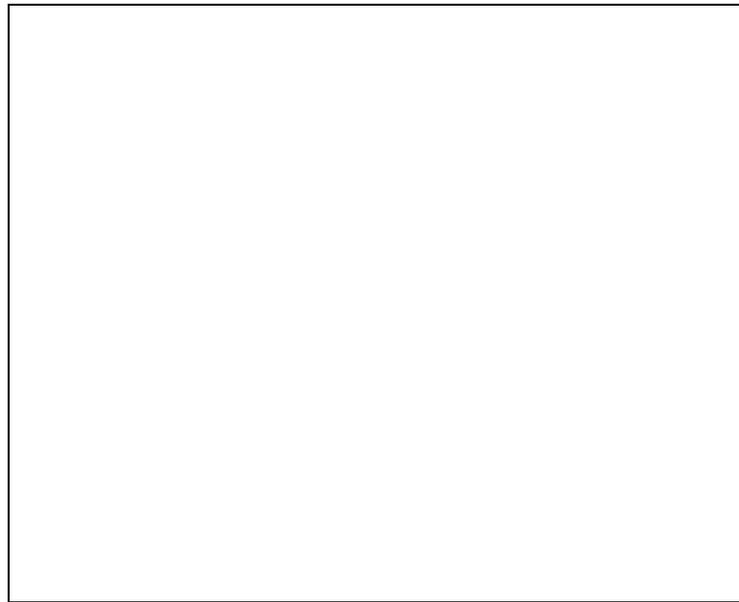
#### 2.3.6.1.1 TECNOLOGIAS AVANZADAS DE OXIDACIÓN NO FOTOQUÍMICA

**Ozonización en medio alcalino:** El ozono puede reaccionar en forma directa con un sustrato orgánico a través de una reacción lenta y selectiva, ecuación (1), o de una reacción radicalaria favorecida en medio alcalino (rápida y no selectiva), ecuación (2).



Las constantes de velocidad con compuestos orgánicos difieren mucho para ambos tipos de procesos, La primera reacción es de importancia en medios ácidos y para solutos que reaccionan muy rápido con el ozono; ejemplos de ello son los compuestos

orgánicos no saturados, con grupos cromofóricos o con grupos aminos. La segunda reacción puede iniciarse de distintos modos, con especies tales como  $\text{HO}^-$ ,  $\text{HO}_2^-$ ,  $\text{HCOO}^-$ ,  $\text{Fe}^{2+}$  o sustancias húmicas. Por lo tanto, en principio, la ozonización es sensiblemente más eficiente en medios alcalinos. La figura 2, muestra las principales especies de la descomposición de ozono en agua pura iniciada por iones hidróxido.



**Figura 2:** Principales especies de la descomposición de ozono en agua pura iniciada por iones hidróxido.

Este camino indirecto es menos selectivo, dado que las especies formadas tienen gran capacidad oxidante. Existen sin embargo compuestos refractarios, como los ácidos acético y oxálico, productos de oxidación intermedia en ozonización y otros procesos de hidroxilación, que resisten la mineralización. La materia orgánica reaccionará, por lo tanto, por una combinación de ambas reacciones dependiendo de la composición del agua tratada, del pH y de la dosis de ozono. Debe tenerse cuidado de no elevar excesivamente el pH, debido a la acción “atrapadora” del  $\text{HO}^-$  competitiva de los iones bicarbonato y carbonato (esta competencia ocurrirá en todo AOP cada vez que se formen  $\text{HO}^-$  en soluciones carbonatadas):

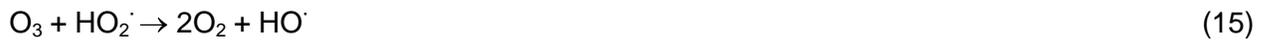


**Ozono/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>:** La ozonización transforma los contaminantes en compuestos más simples, más refractarios al reactivo. Se logra una mejoría agregando agua oxigenada. El H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> es un ácido débil, un poderoso oxidante y un compuesto inestable, que dismuta con una velocidad máxima al pH de su pKa:



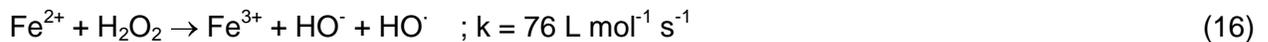
El uso de dos o más oxidantes combinados permite aprovechar los posibles efectos sinérgicos entre ellos, lo que produce una destrucción adicional de la carga orgánica. Sin embargo, como existe una gran dosis de empirismo en el uso de mezclas oxidantes, es difícil prever el rendimiento, que debe determinarse en ensayos de laboratorio. Entre las posibles mezclas de agentes oxidantes, la combinación peróxido de hidrógeno y ozono es sin duda la más usada. El proceso pretende combinar la oxidación directa (y selectiva) del ozono con la reacción rápida y poco selectiva de los radicales OH<sup>·</sup> con los compuestos orgánicos. El H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> puede iniciar la descomposición de O<sub>3</sub> por transferencia de electrones. La reacción genera OH<sup>·</sup> consumiendo H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> y O<sub>3</sub>, ecuación (8), a través de un mecanismo en cadena mostrado en las Ecuaciones (5) y (9) a (15):





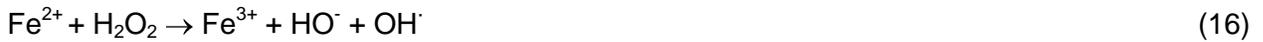
El proceso es caro pero rápido, y puede tratar contaminantes orgánicos presentes en relativamente bajas concentraciones (ppb), a pH entre 7 y 8; la relación molar óptima  $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$  es =2:1. El proceso se acelera a pH alcalino, como se deduce de los pre-equilibrios (5) y (9). El tratamiento ha resultado efectivo para descomponer compuestos organoclorados como tricloroetileno, tetracloroetileno, etc. Por lo tanto, es excelente para el postratamiento de aguas sometidas a tratamientos de desinfección con cloro o dióxido de cloro. Uno de los principales campos de aplicación es la degradación de plaguicidas presentes en aguas. También se ha empleado en la decoloración de compuestos de aguas residuales de la industria papelera y otros procesos industriales.

**Reactivo de Fenton:** Los conocidos ensayos de Fenton de fines del siglo XIX demostraron que las soluciones de peróxido de hidrógeno y sales ferrosas eran capaces de oxidar los ácidos tartárico y málico, así como otros compuestos orgánicos. Más tarde, se sugirió que se formaba  $\text{HO}^\cdot$  por la reacción (16). Dichos radicales podrían reaccionar luego por dos vías, la oxidación de Fe(II) (una reacción improductiva) y el ataque a la materia orgánica:



A pH < 3, la reacción es autocatalítica, ya que el Fe(III) descompone  $\text{H}_2\text{O}_2$  en  $\text{O}_2$  y  $\text{H}_2\text{O}$  a través de un mecanismo en cadena.





El proceso es potencialmente útil para destruir contaminantes, dado que es muy efectivo para la generación de  $\text{HO}\cdot$ , pero un exceso de iones  $\text{Fe}^{2+}$ , puede atraparlos (reacción (17)), al igual que los halógenos, el mismo  $\text{H}_2\text{O}_2$  o el radical perhidroxilo:



Actualmente se cree que otras especies, de Fe(IV) o Fe(V) (como  $\text{FeO}^{3+}$  y complejos de ferrilo), son en realidad los agentes activos del proceso. En presencia de exceso de peróxido, la concentración de  $\text{Fe}^{2+}$  es pequeña con relación a la de  $\text{Fe}^{3+}$ , ya que la reacción (20) es más lenta que la (16). Ambos radicales, el  $\text{HO}\cdot$  y el  $\text{HO}_2\cdot$  reaccionan indiscriminadamente con la materia orgánica, pero el segundo es menos reactivo. La constante de velocidad para la reacción del ion ferroso con  $\text{H}_2\text{O}_2$  es alta, y el Fe(II) se oxida a Fe(III) en segundos o minutos en exceso de  $\text{H}_2\text{O}_2$ . Se cree por ello que la destrucción de residuos por el reactivo de Fenton es simplemente un proceso catalizado por Fe(III)- $\text{H}_2\text{O}_2$ , y que el reactivo de Fenton con exceso de  $\text{H}_2\text{O}_2$  es esencialmente un proceso de  $\text{Fe}^{3+}/\text{H}_2\text{O}_2$ . Por ello, estas reacciones ocurren también con iones metálicos de transición como el Fe(III) o el Cu(II), y se las conoce como reacciones tipo Fenton:



El grado y la velocidad total de mineralización son independientes, en general, del estado de oxidación inicial del Fe. En cambio, la eficiencia y la velocidad inicial de

mineralización son mayores cuando se parte de Fe(II); como contrapartida, las sales de Fe(III) producen una concentración estacionaria de Fe(II). Se debe usar aquí también un pH menor que 2.8.

El proceso Fenton ha resultado efectivo para degradar compuestos alifáticos y aromáticos clorados, PCBs, nitroaromáticos, azo colorantes, clorobenceno, PCP, fenoles, fenoles clorados, octacloro-p-dioxina y formaldehído. Son muy pocos los compuestos que no pueden ser atacados por este reactivo, entre ellos la acetona, el ácido acético, el ácido oxálico, las parafinas y algunos compuestos organoclorados. Puede descomponer solventes para limpieza a seco y decolorar aguas residuales con distintos tipos de colorantes y otros residuos industriales, reduciendo la demanda química de oxígeno.

Las ventajas del método son varias: el Fe(II) es abundante y no tóxico, el peróxido de hidrógeno es fácil de manejar y ambientalmente benigno. No se forman compuestos clorados como en otras técnicas oxidantes, y no existen limitaciones de transferencia de masa por tratarse de un sistema homogéneo. El diseño de reactores para la aplicación tecnológica es bastante sencillo. En contraposición, requiere la adición continua y estequiométrica de Fe(II) y H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, es decir, necesita una alta concentración de Fe. Sin embargo, debe tenerse en cuenta siempre que un exceso de Fe (II) puede causar condiciones para el atrapamiento de HO·, como se ha mencionado, de acuerdo con las ecuaciones (17), (23) y (24). A pH > 5 se genera Fe(III) particulado; si bien se generan así barros que obligan a su posterior gestión, es frecuente alcalinizar las aguas al final del proceso con el agregado simultáneo de un floculante para eliminar el hierro remanente.

Teóricamente, la relación estequiométrica molar H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/substrato debe oscilar entre 2 y 10 cuando se usa el reactivo para la destrucción de compuestos solubles. Sin embargo, en la práctica esta relación puede ser a veces de hasta 1000, dado que en muestras

ambientales el compuesto a destruir siempre viene acompañado de otros que también pueden ser atacados por el HO<sup>·</sup>. La relación peróxido/Fe/compuesto puede ser mantenida por adición intermitente del oxidante o fijada al inicio de la reacción.

**Oxidación electroquímica:** La aplicación de corriente eléctrica (2-20 A) entre dos electrodos adecuados en agua produce reacciones químicas primarias, con la generación de HO<sup>·</sup>, que oxida luego la materia orgánica:



La eficiencia del sistema puede mejorarse por agregado de Fe(II), y el proceso se conoce como **electro-Fenton**. Si se usa un ánodo de sacrificio de Fe, que provee cantidades estequiométricas de Fe para la reacción de Fenton, el proceso se conoce como **peroxicoagulación**.

**Oxidación húmeda con aire:** Estas técnicas permiten la oxidación de los contaminantes en una mezcla en agua con oxígeno o aire, a altas presiones y temperaturas. El proceso que opera en condiciones subcríticas es llamado también **oxidación con aire** (Wet Air Oxidation ó WAO); se trabaja a presiones entre 10-220 bar y temperaturas entre 150-370 °C. El mecanismo involucra la carbonización primaria de los sustratos orgánicos y su posterior reacción con HO<sup>·</sup> producidos en la transformación catalítica del O<sub>2</sub> disuelto en la superficie del centro carbonoso, ecuaciones (36)-(37). El nitrógeno, los halógenos y el azufre son también mineralizados, ecuaciones (38)-(40). La ecuación (41) muestra el origen de los principales subproductos.





El agregado de un oxidante como  $O_2$ ,  $H_2O_2$  o persulfato de potasio mejora la eficiencia. Se puede tratar cualquier tipo de residuo, incluyendo barros, residuos acuosos de alta demanda química de oxígeno, residuos no biotratables, barros cloacales municipales, residuos de destilería, de pulpa de papel, "black liquor" de aguas textiles, residuos acuosos con  $CN^-$  y nitrilos, residuos adsorbidos sobre el carbón usado en tratamientos de efluentes (para su regeneración), etc. Se pueden destruir polifenoles, perclorofenoles, compuestos alifáticos y policloroalifáticos, hidrocarburos aromáticos (tolueno, pireno y sustituidos con grupos no halogenados), y el método es excelente para la destrucción de hidratos de carbono, hay poca interacción con el ambiente y puede acoplarse fácilmente con un tratamiento biológico.

Entre los inconvenientes, se debe mencionar que la mineralización es incompleta por formación de ácidos carboxílicos de bajo peso molecular, alcoholes, aldehídos o cetonas. Los ácidos acéticos y propiónico son muy resistentes y requieren catalizadores para su destrucción, y lo mismo ocurre con los compuestos aromáticos halogenados (1,2-dihalobencenos, PCBs, perclorofenoles). La solubilidad del  $O_2$  en agua genera problemas de transferencia de masa, que pueden limitar su eficiencia. Su mayor desventaja es el requerimiento de materiales de construcción que son muy caros.

El proceso conocido como Oxidación catalítica en vía húmeda con aire (CWAO) usa catalizadores homogéneos y heterogéneos, para mejorar la eficiencia. Se han usado como catalizadores sales de  $Cu(II)$  disueltas homogéneamente,  $Cu$ /carbón activado,  $Cu$  soportado en  $\gamma$ -alúmina, compuestos de  $Mn(V)$  y de  $Cr$  activado,  $Co/Bi$ ,  $Mn/Cu$ ,  $MnO_2$ ,  $CuO$ ,  $Fe_2O_3$ , óxidos de  $Zn$ . Los mejores resultados se obtuvieron con catalizadores de

Pd-Pt-Ce/alúmina. El principal problema de esta técnica es precisamente la separación final del catalizador. El método puede mejorarse con inyección de  $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$ .

La oxidación con agua supercrítica o método OXAS usa agua en condiciones de presión y temperatura superiores que las del punto crítico (Puntos críticos del agua:  $T_c = 374\text{ °C}$  y  $P_c = 22.1\text{ MPa}$ ), entre  $450$  y  $700\text{ °C}$  y presiones cercanas a los  $25\text{ MPa}$ . En estado supercrítico, el agua se comporta como un fluido cuya viscosidad, densidad y constante dieléctrica son relativamente bajas. En condiciones supercríticas, disminuye el número de uniones puente hidrógeno, aumenta la solubilidad de los compuestos orgánicos y gases y disminuye la solubilidad de los electrolitos. Por ello, el OXAS posee características que lo llevan a ser un excepcional sistema de tratamiento, con una eficiencia de oxidación mayor que  $99,99\%$  en tiempos de contacto muy breves ( $5$ - $60$  segundos), que no requiere ningún tratamiento adicional de los productos gaseosos. Debido a la alta solubilidad del  $\text{O}_2$  en el agua supercrítica, no existen problemas de transferencia de masa. Como además la tensión superficial es nula, el  $\text{O}_2$  penetra en los poros más pequeños y puede oxidar cualquier sustancia orgánica. Por otra parte, es posible remover los compuestos inorgánicos por precipitación. El proceso puede autoabastecerse en energía si se queman compuestos orgánicos de concentraciones superiores al  $5\%$ , y se puede recuperar el calor de combustión como calor de proceso a alta temperatura o potencia. No hay formación apreciable de  $\text{NO}_x$ ,  $\text{SO}_x$  u  $\text{O}_3$ . En contraposición, el proceso requiere condiciones severas de operación; es además poco atractivo para aguas diluidas, y se pueden producir dibenzofuranos y dioxinas. Al igual que el WAO, necesita materiales de construcción especiales para alta temperatura y presiones, de alto costo.

#### **2.3.6.1.2 TECNOLOGÍA FOTOQUÍMICAS**

**Fotólisis del agua en el ultravioleta de vacío (UVV):** Este proceso aprovecha la irradiación a longitudes de onda menores que la UV-C, es decir, más bajas que  $190\text{ nm}$ ,

y usa generalmente lámparas de excímeros de Xe ( $\lambda = 172$  nm). La excitación bajo estas longitudes de onda conduce, en la mayoría de los casos, a la ruptura homolítica de uniones químicas, y puede producir la degradación de materia orgánica en fases condensadas y gaseosas (por ejemplo, hidrocarburos fluorados y clorados). Sin embargo, el uso más importante de la radiación VUV es la fotólisis del agua (ecuación (29)) en presencia de luz, que produce radicales hidroxilo y átomos de hidrógeno con rendimientos cuánticos dependientes de la longitud de onda de irradiación (por ejemplo 0,30 y 0,70 a 185 y 147 nm respectivamente).



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



A partir de los radicales primarios se generan rápidamente  $\text{HO}_2\cdot$  y  $\text{O}_2^{\cdot-}$ :



Los oxidantes ( $\text{HO}\cdot$ ,  $\text{HO}_2\cdot$ ,  $\text{O}_2^{\cdot-}$ ) y reductores ( $\text{H}\cdot$ ,  $e^-_{\text{ac}}$ ,  $\text{HO}_2\cdot$ ,  $\text{O}_2^{\cdot-}$ ) generados pueden llevar a cabo simultáneamente reducciones y oxidaciones. La técnica se utiliza para la degradación de contaminantes en aguas y en corriente de aire con alto contenido de humedad, para la obtención de agua ultra pura y para el tratamiento de compuestos difíciles de oxidar (clorados y fluorados como  $\text{ClCH}_3$ ). El proceso posee alta eficiencia por la intensidad de la iluminación y la alta sección eficaz de absorción del  $\text{H}_2\text{O}$  a las longitudes de onda usadas. Por otra parte, no es necesario agregar agentes químicos, y resulta un método competitivo y simple. Sin embargo requiere el suministro de oxígeno, el uso de material de cuarzo y la provisión de alta potencia de desarrollo.

**UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>:** El clivaje de la molécula de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> por fotones con energía superior a la de la unión O-O<sub>1</sub>: tiene un rendimiento cuántico casi unitario ( $\Phi_{HO^\cdot} = 0,98$  a 254 nm), y produce casi cuantitativamente dos HO<sup>·</sup> por cada molécula de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>:



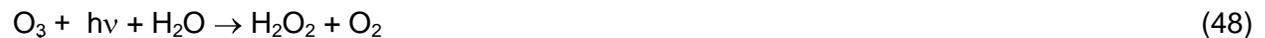
La fotólisis del H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> se realiza casi siempre utilizando lámparas de descarga de vapor de mercurio de baja o media presión. Cerca del 50% del consumo energético se pierde en forma de calor o de emisiones por debajo de 185 nm, que son absorbidas por la camisa de cuarzo. Generalmente se usan lámparas de 254 nm, pero como la absorción del H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> es máxima a 220 nm, sería más conveniente el uso de lámparas de Xe/Hg, más caras, pero que emiten en el rango 210-240 nm. Además del H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ( $\Sigma = 18,6 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$  a 254 nm), otras especies pueden absorber los fotones. Si los contaminantes se fotolizan directamente, mejora la eficiencia del proceso de destrucción oxidativa. Como la intensidad de la radiación UV decae exponencialmente hacia el seno de la solución, es necesario establecer condiciones de flujo turbulento para renovar continuamente la solución en las cercanías de la fuente luminosa. El proceso fotoquímico es más eficiente en medio alcalino, dado que la base conjugada del peróxido de hidrógeno (HO<sub>2</sub><sup>-</sup>) tiene una absorptividad mayor ( $\Sigma_{254} = 240 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ ). El uso de UV/peróxido ofrece grandes ventajas: el oxidante es comercialmente muy accesible, es térmicamente estable y puede almacenarse en el lugar (con los recaudos necesarios). Como posee solubilidad infinita en agua, no existen problemas de transferencia de masa asociados a gases, como en el caso del ozono. Se ha mencionado que es una fuente efectiva de HO<sup>·</sup>, produciendo 2OH<sup>·</sup> por cada H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. La inversión de capital es mínima y la operación es simple. En contraposición, dada la baja sección eficaz de absorción de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> a 254 nm, se necesitan altas concentraciones del oxidante. El método no es efectivo para degradar alcanos fluorados o clorados, que no son atacados por HO<sup>·</sup>, y tiene baja eficiencia para tratar aguas de alta absorbancia a  $\lambda$  menores a 300 nm. En exceso de peróxido y con altas concentraciones de HO<sup>·</sup>, tienen lugar reacciones competitivas que

producen un efecto inhibitorio para la degradación. Los  $\text{OH}^\cdot$  son susceptibles de recombinarse o de reaccionar de acuerdo con:



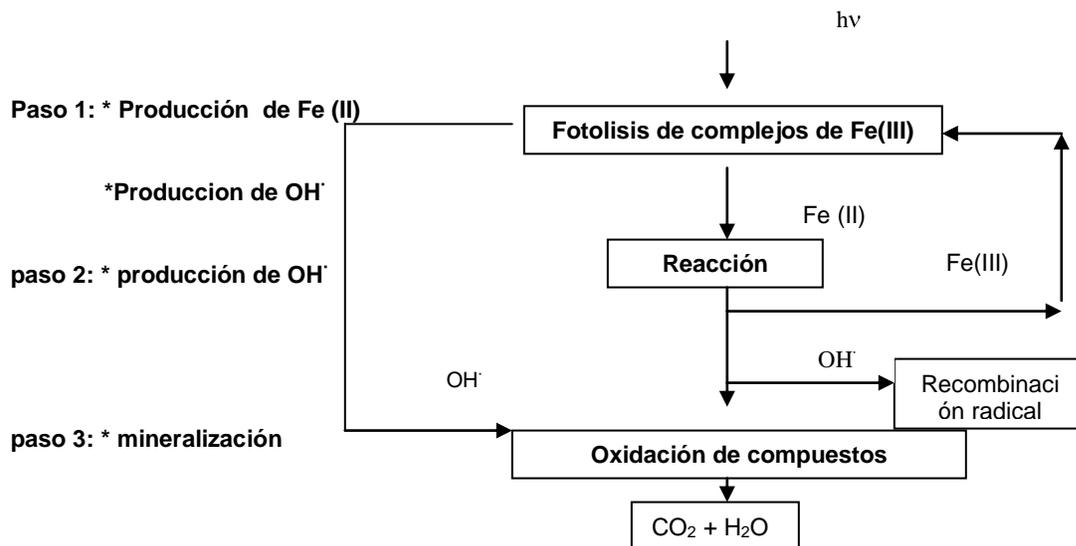
Las reacciones (23) y (24) consumen  $\text{HO}^\cdot$  y disminuyen la probabilidad de oxidación. Se debe determinar en cada caso la cantidad óptima de  $\text{H}_2\text{O}_2$ , para evitar un exceso que podría retardar la degradación. El método UV/ $\text{H}_2\text{O}_2$  es uno de los PAOs más antiguos, y ha sido usado con éxito en la remoción de contaminantes presentes en aguas y efluentes industriales, incluyendo organoclorados alifáticos, aromáticos, fenoles (clorados y sustituidos) y plaguicidas.

**UV/ $\text{O}_3$ :** La irradiación del ozono en agua produce  $\text{H}_2\text{O}_2$  en forma cuantitativa. El peróxido de hidrógeno así generado se fotoliza a su vez (ver ecuación (45)) generando radicales  $\text{HO}^\cdot$  y reacciona con el exceso de ozono, generando también radicales (ecuación (8)):



Por lo tanto, este método podría considerarse en principio sólo una forma cara de generar  $\text{H}_2\text{O}_2$  y luego  $\text{HO}^\cdot$ . En realidad, se trata de una combinación de UV/ $\text{H}_2\text{O}_2$  y  $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$ , de acuerdo al mecanismo visto en secciones previas, pero la ventaja es que el ozono posee una absorptividad molar mayor que el  $\text{H}_2\text{O}_2$  ( $\Sigma_{254}$  3300 M<sup>-1</sup> cm<sup>-1</sup>), y puede usarse, por consiguiente, para tratar aguas con alto fondo de absorción de UV. La eficiencia es superior a la de  $\text{O}_3$  o UV directa, y el reactor no necesita ser de cuarzo pues se puede irradiar con luz UV-B (280-330 nm).

**Foto-Fenton:** Es una combinación de peróxido de hidrógeno y radiación UV con iones Fe (II) o Fe (III) de oxalato, el llamado proceso foto-Fenton produce más radicales hidroxilo en comparación con el método convencional Fenton (Fe (II) (con peróxido de hidrógeno) o la fotólisis, por lo tanto, aumenta las velocidades de degradación de los contaminantes orgánicos. La figura 3 muestra las vías de la reacción para el proceso comenzando con la primera fotoreducción de la disolución de complejos Fe (III) Fe (II) seguido por La reacción de Fenton y la posterior oxidación de la materia orgánica. Los radicales hidroxilos adicionales generados en el primer paso también participan en la reacción de oxidación. [1-13]



**Figura 3:** Diferentes pasos de la reacción de Fenton.

#### **Ventajas del proceso foto-Fenton:**

- La fotólisis de hidroxocomplejos de  $Fe^{3+}$  es una fuente adicional de  $HO\cdot$  por la ecuación:



El rendimiento cuántico de esta reacción es bajo pero aumenta a longitudes de onda menores ( $\Phi_{HO\cdot} = 0.017$  a 360 nm y 0.14 a 313 nm).

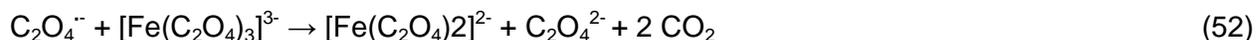
- El Fe(II) fotogenerado de esta manera genera  $HO\cdot$  adicionales a través de la ecuación (16) y continua el ciclo.
- Permite el uso de longitudes de onda desde 300 nm hasta el visible.
- Las concentraciones de Fe(II) a emplearse pueden ser de ordenes de magnitud menores que en la reacción de Fenton convencional.
- Si se usan radiaciones menores que 360 nm, se puede aprovechar la producción de  $HO\cdot$  por fotólisis del  $H_2O_2$  (ecuación 45)

El método es eficiente pero tiene la desventaja de que debe agregarse  $H_2O_2$  continuamente y mantener condiciones ácidas. Los usos más frecuentes de esta tecnología han sido en el tratamiento de aguas industriales, suelos y lixiviados. Trata con éxito compuestos nitroaromáticos, fenoles policlorados, herbicidas (2,4-D y 2,4,5-T) y plaguicidas. [1]

**Ferrioxalato y otros complejos de Fe(III):** En presencia de ciertos ligandos orgánicos tales como ácidos carboxílicos, el Fe(III) puede formar complejos estables o pares iónicos asociados que exhiben bandas de transferencia de carga del ligando al metal (TCLM) en el espectro UV-visible, son fotoquímicamente activos y generan Fe(II) por irradiación:



Por ejemplo, el ácido oxálico forma complejos que absorben fuertemente desde 250 hasta 580 nm, con valores de  $\Sigma_{\max}$  del orden de  $10^3$ - $10^4$ , correspondiente a una banda de absorción (TCLM). La fotólisis del trisoxalatoferrato(III) (ferrioxalato, FeOx) se aprovecha para la medición de intensidades de luz, y constituye el actinómetro químico más utilizado. La reacción tiene un alto rendimiento cuántico ( $\Phi = 1-1,2$ ), casi independiente de la longitud de onda:



Si se agrega  $\text{H}_2\text{O}_2$ , la reducción fotoquímica del complejo de Fe(III) se acopla a la reacción de Fenton (ecuación (16)) se ha observado la alta eficiencia del uso de mezclas iluminadas de  $\text{H}_2\text{O}_2$  y FeOx para la fotodegradación de contaminantes orgánicos. El método es útil para tratar aguas con alta absorbancia a  $\lambda < 300$  nm (debido a la elevada absorbancia del ferrioxalato), y permite usar luz solar, lo cual hace a la técnica muy atractiva desde el punto de vista económico. Los reactivos son muy solubles en agua, no existen limitaciones de transferencia de masa, el proceso es de bajo costo y el oxidante es accesible. Se utiliza para el tratamiento de hidrocarburos aromáticos y cloroaromáticos, etilenos clorados, éteres, alcoholes, cetonas y otros compuestos. De todos modos, la mineralización total no es fácil de alcanzar y los contaminantes se transforman en otros compuestos orgánicos.

## 2.4 FOTOCATÁLISIS HETEROGÉNEA

La fotocatalisis heterogénea es una disciplina que incluye una gran variedad de reacciones: oxidaciones suaves o totales, deshidrogenación, transferencia de hidrógeno, intercambio isotópico de oxígeno (con  $\text{O}^{18}$ ) e hidrógeno (con deuterio), depósito de metales, descontaminación de agua, remoción de contaminantes gaseosos,

acción bactericida, etc. Usada para descontaminación o desinfección, se la puede considerar como una de las nuevas «Tecnologías Avanzadas de Oxidación» (TAO) para los tratamientos de purificación de aire y agua.

La fotocatalisis heterogénea puede realizarse en diferentes medios: fase gaseosa fases líquidas orgánicas puras o disoluciones acuosas. En cuanto a la catálisis heterogénea clásica, el proceso general puede descomponerse en cinco pasos independientes:

- 1) Transferencia de los reactivos de la fase del fluido a la superficie.
- 2) Adsorción de al menos uno de los reactivos.
- 3) Reacción en la fase adsorbida.
- 4) Desorción de los productos.
- 5) Remoción de los productos de la región interfacial.

La única diferencia con la catálisis convencional es el modo de activación del catalizador, dado que la activación térmica es reemplazada por una activación fotónica. El modo de activación no tiene relación con los pasos 1, 2, 4 y 5, aunque sí existen la fotoadsorción y la fotodesorción de algunos reactivos, principalmente del oxígeno. El paso 3 contiene todos los procesos fotoelectrónicos y puede descomponerse de la siguiente manera:

Paso 3: Reacción en la fase absorbida.

3.1 Absorción de los fotones por el sólido pero no por los reactivos. En la fase adsorbida no hay fotoquímica.

3.2 Creación de pares de electrón-hueco que se disocian en fotoelectrones y fotohuecos positivos (vacancias electrónicas).

3.3 Reacciones de transferencia de electrones tales como ionisorción (en el caso del O<sub>2</sub>, NO, etc.), neutralización de cargas, formación de radicales, reacciones superficiales, etc.

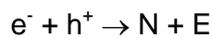
#### 2.4.1 PRINCIPIOS DE LA CATÁLISIS HETEROGÉNEA

Cuando un catalizador semiconductor SC de tipo calcogenuro (óxidos o sulfuros) es iluminado con fotones cuya energía es igual o superior a la de la energía del “*bandgap*” EG ( $h\nu = EG$ ), ocurre una absorción de estos fotones y una creación dentro del conjunto de pares electrón-hueco, que se disocian en fotoelectrones libres en la banda de conducción y en fotohuecos en la banda de valencia. Simultáneamente, en presencia de una fase fluida (gas o líquido), ocurre una absorción espontánea y, dependiendo del potencial redox (o nivel de energía) de cada adsorbato, se verifica una transferencia de electrones hacia las moléculasceptoras, mientras que un fotohueco positivo es transferido a una molécula donadora (en realidad la transferencia del hueco corresponde a la cesión de un electrón por parte del donador al sólido).

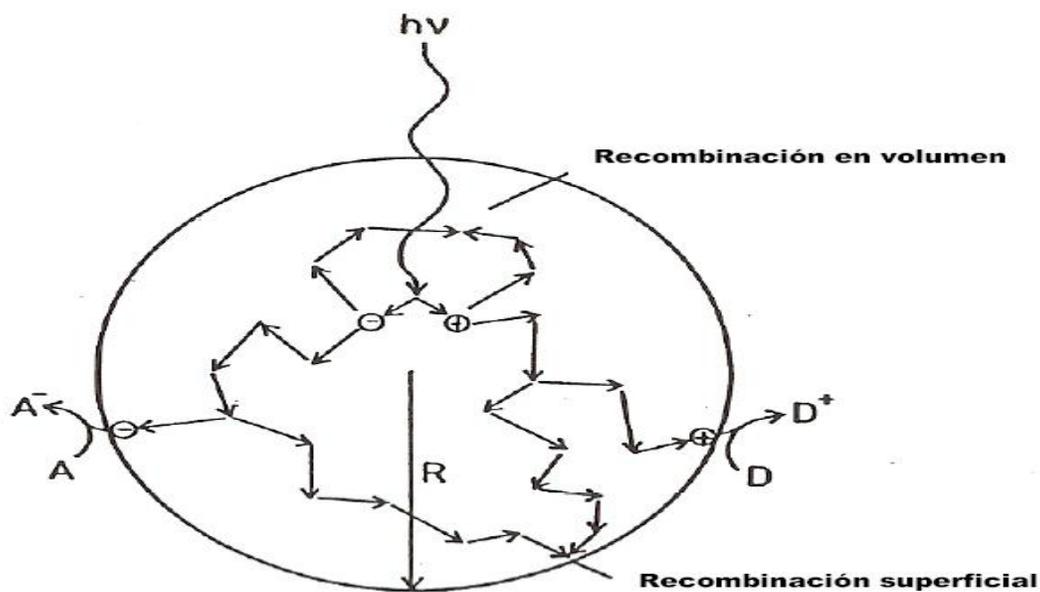


Cada ion formado subsiguientemente reacciona para formar los intermediarios y los productos finales. Como consecuencia de las reacciones (54-56), la excitación fotónica del catalizador aparece como el primer paso de la activación de todo el sistema de catálisis. De allí que el fotón eficiente debe considerarse como un reactivo y el flujo de

fotones como una fase fluida especial, la fase electromagnética. La energía del fotón debe adecuarse a las propiedades de adsorción del catalizador, no de los reactivos. La activación del proceso pasa por la excitación del sólido pero no por la de los reactivos: no hay proceso fotoquímico en la fase adsorbida sino un verdadero régimen fotocatalítico heterogéneo. La actividad fotocatalítica puede verse reducida por la recombinación de electrones-hueco para formar un centro neutro N, según se describe en la figura 4, con liberación de una cantidad de energía E (igual a la del fotón absorbido), normalmente en forma de calor.



(57)



**Figura 4:** Destino de los electrones y de los huecos dentro de una partícula esférica de titanio en presencia de moléculasceptoras.

**Catalizadores:** Se han utilizado varios calcogenuros (óxidos y sulfuros):  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZnO}$ ,  $\text{CeO}_2$ ,  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{SnO}_2$ ,  $\text{Sb}_2\text{O}_4$ ,  $\text{CdS}$ ,  $\text{ZnS}$ , etc. Se observa en general que los mejores desempeños fotocatalíticos, con máximos rendimientos, se obtienen siempre con

dióxido de titanio. Además, la anatasa es la forma alotrópica más activa entre las diferentes formas disponibles, ya sea natural o artificial (rutilo y brookita).

#### 2.4.2 INFLUENCIA DE LOS PARÁMETROS FÍSICOS QUE GOBIERNAN LA CINÉTICA

**Masa del catalizador:** Sea que se trate de fotoreactores de flujo estáticos, de mezcla o dinámicos, se suele observar que las velocidades iniciales de reacción son directamente proporcionales a la masa  $m$  del catalizador (figura 5(a)). Esto indica un verdadero régimen catalítico heterogéneo. Sin embargo, por encima de un cierto valor de  $m$ , la velocidad de reacción se nivela y se independiza de la masa. Este límite depende de la geometría y de las condiciones de funcionamiento del fotorreactor. Estos límites corresponden a la cantidad máxima de  $\text{TiO}_2$  en la que todas las partículas, es decir, toda la superficie expuesta, están completamente iluminadas. Para cantidades mayores de catalizador, ocurre un efecto de filtrado de las partículas en exceso, lo que enmascara parte de la superficie fotosensible. Para aplicaciones, esta masa óptima de catalizador debe elegirse de manera de (i) evitar un exceso inútil de catalizador y (ii) asegurar la absorción total de los fotones eficientes. Estos límites varían entre 0,2 y 2,5 g/L de titania en fotorreactores *batch* tipo *slurry*.

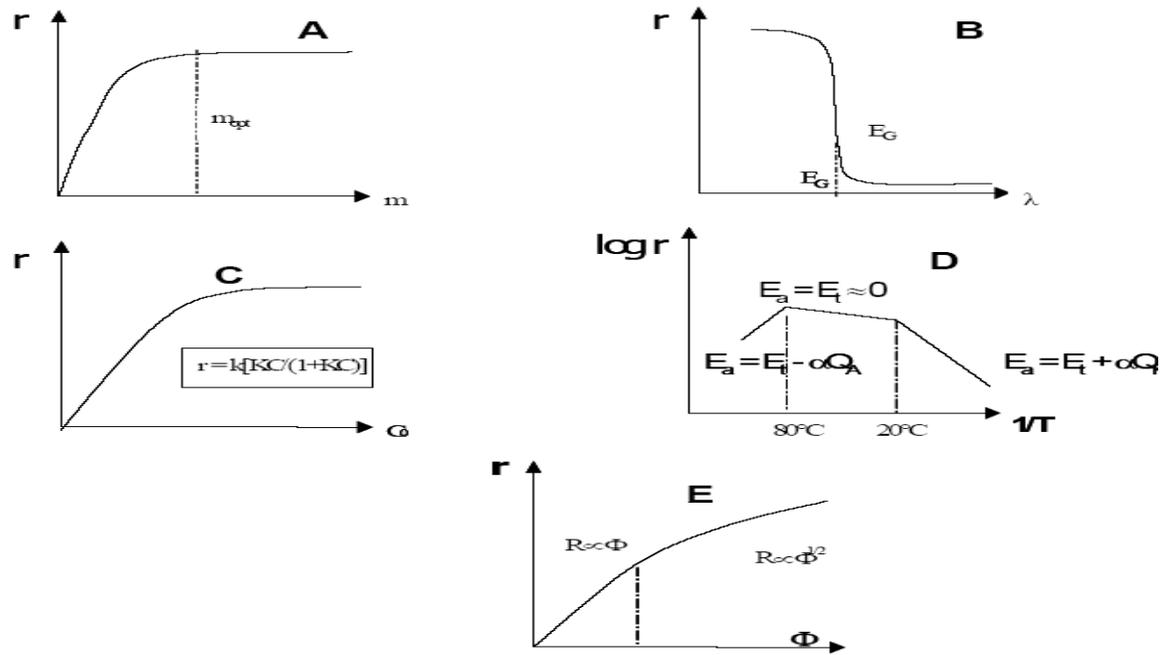
**Longitud de onda:** Las variaciones de la velocidad de reacción como función de la longitud de onda siguen el espectro de absorción del catalizador (figura 5(b)), con un umbral correspondiente a la energía del “*bandgap*”. Para  $\text{TiO}_2$  con  $\text{EG} = 3,02$  eV, es necesario:  $\lambda = 400$  nm, es decir, longitudes de onda del UV cercano (UV-A).

**Concentración inicial:** En general, la cinética sigue un mecanismo de Langmuir-Hinshelwood que confirma el carácter catalítico heterogéneo del sistema; la velocidad  $r$  varía proporcionalmente con el grado de cubrimiento  $\theta$ , ecuación (58), donde  $k$  es la

verdadera constante de la velocidad,  $K$  es la constante del equilibrio de adsorción y  $C$  es la concentración instantánea.

$$r = k \theta = k \left( \frac{KC}{1+KC} \right) \quad (58)$$

Para soluciones diluidas ( $C < 10^{-3}$  M),  $KC \ll 1$  y la reacción es aparentemente de primer orden, mientras que para concentraciones mayores que  $5 \times 10^{-3}$  M, ( $KC \gg 1$ ), la velocidad de reacción es máxima y es de orden aparente cero (figura 5(c)).



**Figura 5:** Influencia de los diferentes parámetros físicos que gobiernan la cinética de la fotocatalisis: velocidad de reacción  $r$ ; (A) masa del catalizador  $m$ ; (B) longitud de onda  $\lambda$ ; (C) concentración inicial  $c$  del reactivo (D) temperatura  $T$ ; (E) flujo radiante  $F$ .

**Temperatura:** A causa de la activación fotónica, no es necesario calentar los sistemas fotocatalíticos, ya que pueden funcionar a temperatura ambiente. La verdadera energía

de activación  $E_t$ , relativa a la verdadera constante de velocidad  $k$  ( $k = k_0 \exp(-E_c/RT)$ ), es nula, mientras que la energía de activación aparente  $E_a$  a menudo es muy pequeña (unos pocos kJ/mol) en el rango de temperaturas medias ( $20^\circ\text{C} \leq t \leq 80^\circ\text{C}$ ). Esto significa que la temperatura es un parámetro secundario. Sin embargo, a temperaturas muy bajas ( $-40^\circ\text{C} \leq t \leq 0^\circ\text{C}$ ), la actividad disminuye y la energía de activación  $E_a$  se vuelve positiva (figura 5(d)) y tiende al calor de adsorción de un producto final que se ha convertido en inhibidor. En contraste, a temperaturas «altas» ( $t \geq 70\text{-}80^\circ\text{C}$ ) para diversos tipos de reacciones fotocatalíticas, la actividad disminuye y la energía de activación aparente se vuelve negativa (figura 5(d)). La adsorción exotérmica del reactivo A se ve desfavorecida y tiende a limitar la reacción.

Como consecuencia, la temperatura óptima generalmente está comprendida entre 20 y 80 °C. Esto explica por qué es necesario incorporar enfriadores en los dispositivos de energía solar que utilizan concentradores en lugar de colectores de luz. Esta ausencia de calentamiento es atractiva para las reacciones fotocatalíticas que se llevan a cabo en medios acuosos, y en particular para propósitos medioambientales (purificación fotocatalítica de agua). No hay necesidad de malgastar energía en calentar agua que posee una alta capacidad calorífica. Esto explica por qué la fotocatalisis es más económica que la incineración.

**Flujo radiante:** Se ha demostrado, para todo tipo de reacciones fotocatalíticas, que la velocidad de reacción  $r$  es proporcional al flujo radiante  $\Phi$  (figura 5(e)). Esto confirma la naturaleza fotoinducida de la activación del proceso catalítico, con la participación de cargas eléctricas fotoinducidas (electrones y huecos) en el mecanismo de la reacción. Sin embargo, por encima de cierto valor, que se estimó alrededor de los  $25 \text{ mW/cm}^2$  en pruebas experimentales, la velocidad de reacción  $r$  se vuelve proporcional a  $\Phi^{1/2}$ , lo que indica que la velocidad de formación de pares electrón-hueco es mayor que la velocidad fotocatalítica, lo que favorece la recombinación electrón-hueco. En cualquier

dispositivo fotocatalítico, la utilización óptima de la energía de la luz corresponde al dominio dentro del cual  $r$  es proporcional a  $\Phi$ .

**Rendimiento cuántico:** Por definición, el rendimiento cuántico es igual a la relación de la velocidad de reacción en moléculas convertidas por segundo (o en moles por segundo) al flujo fotónico incidente eficiente en fotones por segundo (o en Einsteins por segundo, un Einstein es un mol de fotones). Esta es una definición cinética, que está directamente relacionada con la eficiencia instantánea de un sistema fotocatalítico. Su valor teórico máximo es igual a 1. Puede variar en un rango amplio según (i) la naturaleza del catalizador; (ii) las condiciones experimentales utilizadas (concentraciones, T, m, etc.); y (iii) en especial la naturaleza de la reacción considerada. Se han encontrado valores comprendidos entre 10-2% y 70%. Es fundamental conocer este parámetro. Permite (i) comparar la actividad de diferentes catalizadores para la misma reacción, (ii) estimar la factibilidad relativa de las diferentes reacciones y (iii) calcular el rendimiento energético del proceso y el costo correspondiente. Es difícil conocer el rendimiento cuántico de una reacción heterogénea, porque la luz no sólo se absorbe sino que se dispersa; por ese motivo se usa muchas veces el rendimiento cuántico aparente, reemplazando la intensidad absorbida por la intensidad incidente.

### **2.4.3 DESCONTAMINACIÓN FOTOCATALÍTICA DEL AGUA: ELIMINACIÓN DE CONTAMINANTES ORGÁNICOS**

Es importante establecer correlaciones entre la estructura molecular de los contaminantes y su capacidad de degradación fotocatalítica, y conocer los diferentes intermediarios para tener una idea de las vías de la degradación y para determinar si se generan compuestos tóxicos y estables. En la tabla 1 se proporciona una lista de los contaminantes orgánicos acuosos que es posible mineralizar y convertir en productos inocuos.

**Desaparición del contaminante:** La desaromatización es rápida aún en los casos en los que se desactiva a los sustituyentes del anillo aromático. Esto se ha observado para los siguientes sustituyentes: Cl, NO<sub>2</sub><sup>-</sup>, CONH<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>H y OCH<sub>3</sub>.

**Tabla1.** Compuestos orgánicos que pueden ser completamente mineralizados por catálisis heterogénea.

<b>Clase de compuestos orgánicos</b>	<b>Ejemplos</b>
Alcanos	Isobutano, pentano, heptano, ciclohexano, parafinas
Haloalcanos	Mono-, di-, tri- y tetraclorometano, tribromoetano, 1,1,1-trifloro-2,2,2 tricloroetano
Alcoholes alifáticos	Metanol, etanol, propanol, glucosa
Ácidos carboxílicos alifáticos	Ácidos fórmico, etanoico, propanoico, oxálico, butírico, málico
Alquenos	Propeno, ciclohexeno
Haloalquenos	1,2-dicloroetileno, 1,1,2-tricloroetileno
Aromáticos	Benceno, naftaleno
Haloaromáticos	Clorobenceno, 1,2-diclorobenceno
Nitrohaloaromáticos	Dicloronitrobenceno
Compuestos fenólicos	Fenol, hidroquinona, catecol, metilcatecol, resorcinol, <i>o</i> -, <i>m</i> -, <i>p</i> -cresol, nitrofenol
Halofenoles	2-, 3-, 4-Clorofenol, pentaclorofenol, 4-fluorofenol
Amidas	Benzamida
Ácidos carboxílicos aromáticos	Ácidos benzoico, 4-aminobenzoico, ftálico, salicílico, <i>m</i> - y <i>p</i> -hidroxibenzoico, clorohidroxibenzoico, clorobenzoico
Agentes tensoactivos	Dodecilsulfato de sodio, polietilenglicol, dodecilbencensulfonato sódico, trimetilfosfato, fosfato de tetrabutilamonio
Herbicidas, plaguicidas	Atrazina, prometon, propetrina, bentazona 2-4 D, monuron, etc.
Órganofosforados	DDT, paration, lindano, tetraclorovinfos, fenitrotion, etc.
Colorantes	Azul de metileno, rodamina B, naranja metilo, fluoresceína, rojo Congo

**Mineralización total de contaminantes orgánicos:** La oxidación de los átomos de carbono en  $\text{CO}_2$  es relativamente sencilla. Sin embargo, en general es marcadamente más lenta que la desaromatización de la molécula. Hasta ahora, la ausencia de una mineralización total se ha observado sólo en el caso de los herbicidas s-triazinas, para los que el producto final obtenido esencialmente ha sido el ácido 1,3,5-triazina-2,4,6-trihidroxianúrico, que afortunadamente, no es tóxico. Esto se debe a la alta estabilidad del anillo aromático de la triazina, que resiste la mayoría de los métodos de oxidación. Para las moléculas cloradas, los iones  $\text{Cl}^-$  son fácilmente liberados a la solución, y esto podría ser de interés en un proceso en el que la fotocatalisis estaría asociada a un sistema de depuración biológica que en general no es eficiente para compuestos clorados. Las moléculas que contienen nitrógeno se mineralizan y se convierten en  $\text{NH}_4^+$  y principalmente en  $\text{NO}_3^-$ . Ambos iones son relativamente estables y su proporción depende principalmente del grado de oxidación inicial del nitrógeno y del tiempo de irradiación. En realidad, los iones  $\text{NH}_4^+$  son fotodegradables siempre que el pH sea alcalino, ya que si el pH es ácido la superficie del titanio se carga positivamente y repele los cationes.

Los contaminantes que contienen átomos de azufre se mineralizan a iones sulfato. Los plaguicidas órgano fosforados producen iones fosfato. Sin embargo, los iones fosfato en el rango de pH utilizado se siguen adsorbiendo sobre el  $\text{TiO}_2$ . Esta fuerte adsorción inhibe parcialmente la velocidad de la reacción, la cual, sin embargo, sigue siendo aceptable. Hasta ahora, los análisis de fragmentos alifáticos resultantes de la degradación del anillo aromático sólo han revelado iones formiato y acetato. Es muy difícil separar del agua otros compuestos alifáticos (presumiblemente ácidos, diácidos y compuestos hidroxilados) para analizarlos. Los iones formiato y acetato son bastante estables, según se ha observado en otros procesos avanzados de oxidación, lo que en parte explica por qué la mineralización total dura mucho más que la reacción de desaromatización.

**Vías de la degradación:** Los intermediarios primarios de la degradación fotocatalítica de diferentes contaminantes aromáticos, detectados e identificados por diversas técnicas analíticas se forman por hidroxilación del anillo bencénico. Estos intermediarios tienen concentraciones máximas transitorias muy bajas con respecto a la del contaminante inicial, porque en las etapas iniciales de la degradación ya se forman  $\text{CO}_2$ , acetato y formiato. La orientación de la hidroxilación del anillo aromático depende de la naturaleza de los sustituyentes. Por ejemplo, como cabía esperar, se ven favorecidas las posiciones orto y para de los clorofenoles (con respecto al OH) y los dimetoxibencenos. En contraste, la hidroxilación de la benzamida y el nitrobenzeno ocurre en todos los sitios libres, y se espera una orientación meta para los sustituyentes que toman electrones. [11]

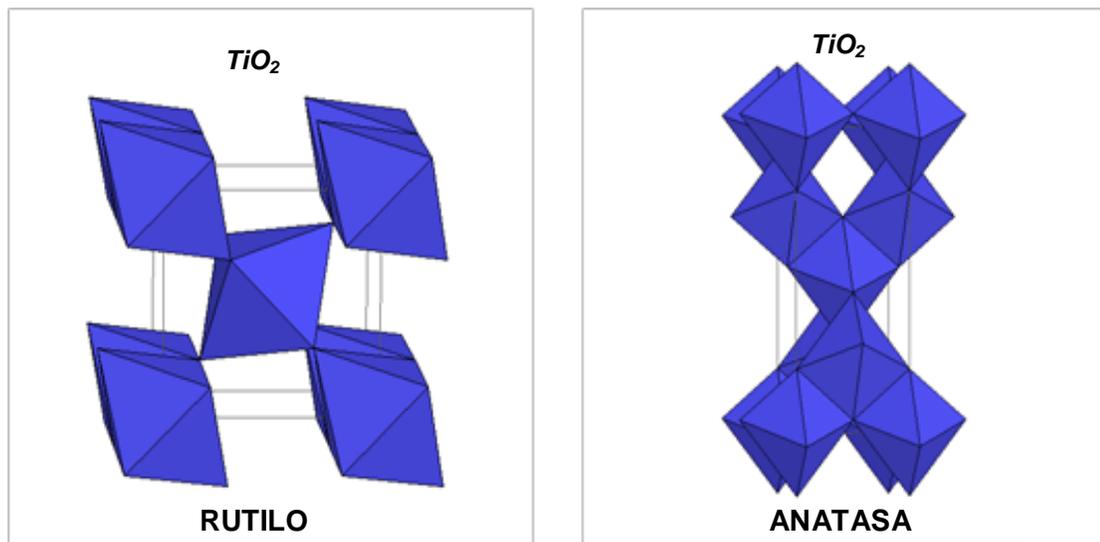
## 2.5 DIÓXIDO DE TITANIO ( $\text{TiO}_2$ )

El dióxido de titanio existe en tres modificaciones principalmente: rutilo (tetragonal), anatasa (tetragonal) y brookita (ortorrómbica). Además, como hierro titanado o ilmenita ( $\text{FeTiO}_3$ ), como perowskita ( $\text{CaTiO}_3$ ) y como titanita o esfeno ( $\text{CaTiO}(\text{SiO}_4)$ ). La ilmenita posee un 43-61% de  $\text{TiO}_2$  y entre 34-49% de óxido de hierro. Se encuentra en depósitos naturales primarios situados en Noruega, Rusia, Finlandia, Canadá y EE.UU.

También se encuentran en arenas de fácil procesamiento en Sudáfrica, Australia, India, Brasil, Malasia y Egipto. El rutilo se extrae de arenas de río, que poseen entre 90-98% de rutilo, junto con Fe, Zr, V, Cr, Al, Si y Mg, el principal productor es Australia. El rutilo sintético se obtiene de la ilmenita, extrayendo el hierro y conservando la forma de la partícula.

En Brasil se han encontrado los depósitos más ricos del mundo de anatasa natural, con un contenido de  $\text{TiO}_2$  de un 30 a un 40%. Este mineral constituye una importante fuente de materia prima para la obtención de  $\text{TiO}_2$  por el método de cloración.

Las diferentes estructuras cristalinas de las fases más comúnmente usadas (rutilo y anatasa) se muestran en la figura 6. Ambas pueden ser descritas en términos de cadenas de octaedros de  $\text{TiO}_6$ . Los cristales se diferencian por las distorsiones de cada octaedro y por los patrones de unión de las cadenas octaédricas.



**Figura 6:** Estructura de las fases rutilo y anatasa del  $\text{TiO}_2$ .

La fase más estable es el rutilo, sin embargo, la anatasa y la brookita son comúnmente formadas como muestras metaestables (nanocristalinas), que se convierten a la fase rutilo por calentamiento. La diferencia de estabilidad entre estas fases es pequeña a bajas temperaturas. La temperatura, el pH, la velocidad de cristalización y la estructura de los precursores puede determinar la naturaleza del polimorfismo, pero las razones de la formación de estas diferentes fases son poco entendidas.

La fase rutilo es ampliamente usada como pigmento blanco, debido a su excelente capacidad para dispersarse. La  $\text{TiO}_2$  igualmente puede ser usada como separadores de haces, en recubrimientos ópticos y recubrimientos antirreflejo debido a su alto índice de refracción y su constante dieléctrica alta. Las características eléctricas del  $\text{TiO}_2$

dependen de la presión parcial del oxígeno, así que, también puede ser usado como un sensor de gas. Del mismo modo, ha sido usada como bloqueador solar en algunos cosméticos y como parte de ciertas vitaminas en tabletas.

Por otro lado, en los procesos fotocatalíticos, la fase anatasa ha demostrado poseer una mayor fotoactividad. En años recientes, la  $\text{TiO}_2$  Degussa P25 ha sido empleada casi como un estándar en numerosas aplicaciones ambientales. Degussa P25 es una mezcla no porosa 70:30% de anatasa-rutilo, con un área superficial de  $55 \pm 15 \text{ m}^2/\text{g}$  y tamaño de cristales de 30nm en agregados de  $0.1 \mu\text{m}$ . Muchos investigadores afirman que el rutilo es catalíticamente inactivo ó mucho menos activo que la anatasa. Mientras que otros han encontrado que el rutilo tiene una actividad selectiva hacia ciertos sustratos.

A pesar de que la efectividad de la  $\text{TiO}_2$  en los procesos fotocatalíticos ha sido ampliamente demostrada, ésta sólo puede actuar con radiación de aproximadamente 415nm, es decir, radiación UV, la cual constituye menos del 1% del espectro solar. Por esta razón, en los últimos años las investigaciones han estado orientadas hacia la mejora de la actividad catalítica del  $\text{TiO}_2$  y segundo en la posibilidad de emplear luz solar en el proceso, lo que disminuiría enormemente los costos de la aplicación industrial.

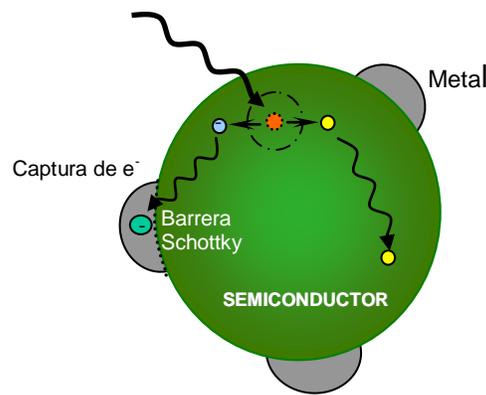
### **2.5.1 $\text{TiO}_2$ MODIFICADA**

En la búsqueda de un mejor aprovechamiento de la luz solar para la fotocatálisis con  $\text{TiO}_2$ , se han seguido diversas estrategias para aumentar la captura de los electrones (portadores mayoritarios) y disminuir la recombinación del par electrón-hueco. Entre las estrategias más importantes destacan: (i) La optimización de la velocidad de la reacción redox, por ejemplo añadiendo captadores de electrones, (ii) modificación de la

estructura del catalizador, dopándolo con iones metálicos y añadiendo compuestos capaces de transferir carga al catalizador.

## 2.5.2 DOPADO CON IONES METÁLICOS

La adición de metales nobles puede cambiar las propiedades superficiales del semiconductor. En la figura 7 se ilustra una partícula de semiconductor dopada con un metal. Luego de la excitación inicial, el electrón migra al metal, donde es atrapado, suprimiéndose la recombinación electrón-hueco. El efecto, entonces, de la adición de un metal noble es el de cambiar la distribución de electrones.

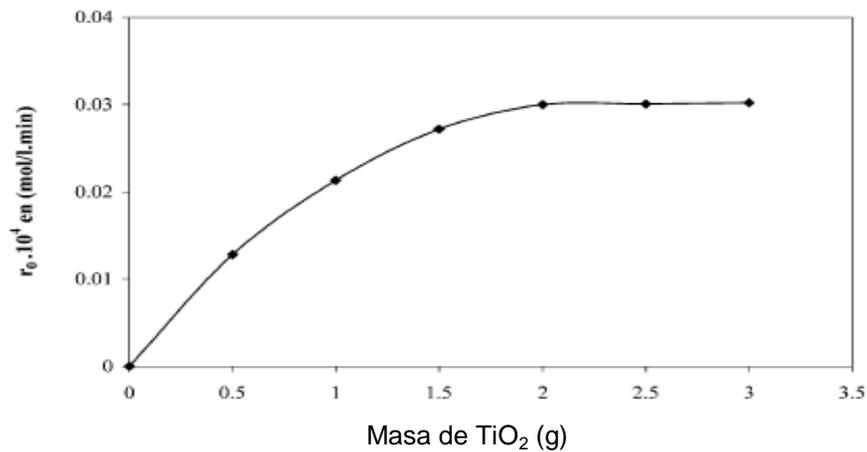


**Figura 7:** Partícula de un semiconductor dopada con un metal noble.

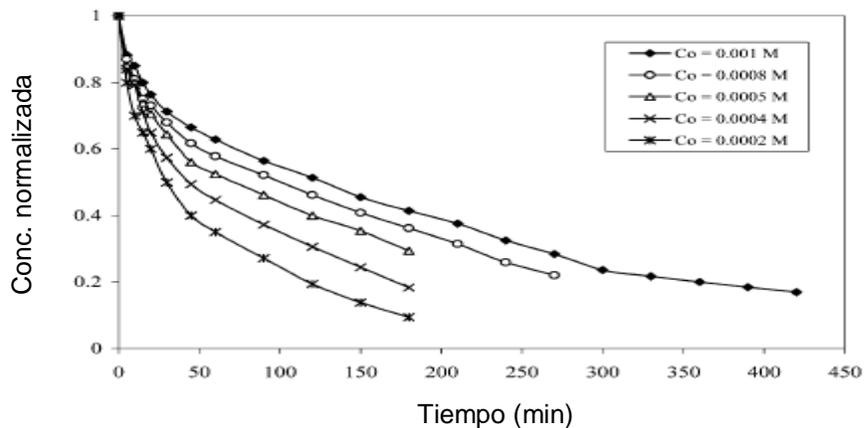
Se ha estudiado previamente el efecto del dopado de nanopartículas de  $\text{TiO}_2$  con 21 metales. En algunos casos se mejoró la capacidad oxidativa y en otros la capacidad reductiva de la  $\text{TiO}_2$ . Cuando se empleó  $\text{Fe}^{+3}$ ,  $\text{Mo}^{+5}$ ,  $\text{Ru}^{+3}$ ,  $\text{Os}^{+3}$ ,  $\text{Re}^{+5}$ ,  $\text{V}^{+4}$  y  $\text{Rh}^{+3}$  a niveles de 0.1-0.5% se incrementó la fotoreactividad, tanto para la reducción como para la oxidación. En cambio, el dopaje con  $\text{Co}^{+3}$  y  $\text{Al}^{+3}$ , provocó la disminución de la fotoreactividad. Los investigadores justificaron sus resultados postulando una compleja dependencia entre la fotoreactividad con parámetros como la naturaleza, concentración y distribución del dopante. [7]

### 3 ANTECEDENTES

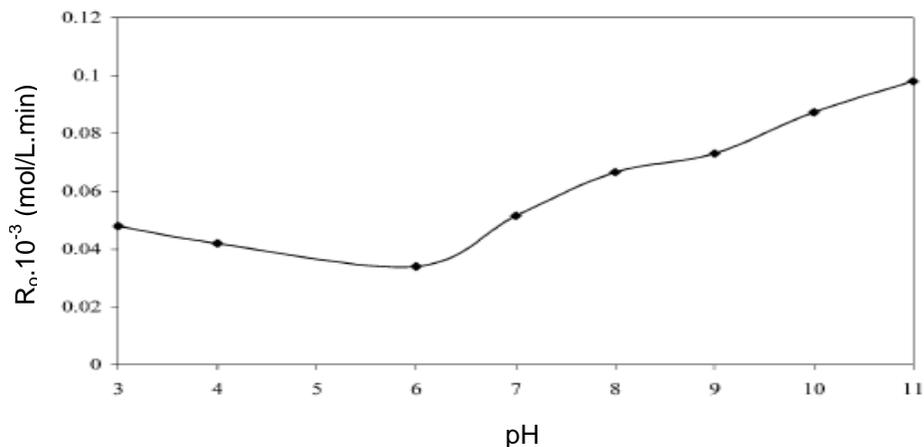
En el año 2005 Samir Qourzal y colaboradores estudiaron los parámetros fisicoquímicos de la reacción de degradación de 2-naftol suspendido en una superficie de dióxido de titanio ( $\text{TiO}_2$ ) en un reactor dinámico: Fotoreactor con sistema UV/ $\text{O}_2$  y una suspensión acuosa de  $\text{TiO}_2$ . Estos investigadores estudiaron la reacción bajo varias condiciones, los resultados experimentales son mostrados a continuación:



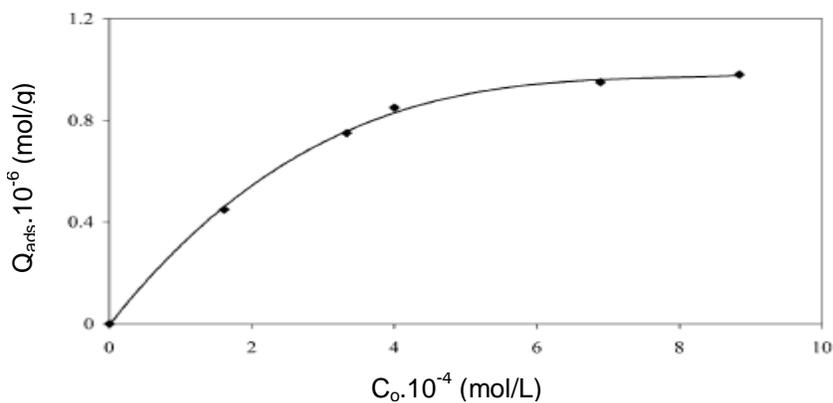
**Figura 8:** Efecto de la masa inicial de  $\text{TiO}_2$  sobre la velocidad de degradación del 2-naftol.



**Figura 9:** Degradación de 2-naftol en función del tiempo, en presencia de 2 g de catalizador para varias concentraciones de 2-naftol.



**Figura 10:** Efecto del pH inicial en la velocidad de degradación para una concentración de naftol inicial =  $5 \times 10^{-4} \text{M}$



**Figura 11:** Isotherma de adsorción del- 2 naftol sobre la superficie del catalizador.

Estos resultados experimentales permitieron concluir que la desaparición del contaminante (2-naftol) se ve afectada por la masa de catalizador, la concentración de 2-naftol y el pH de la reacción, indicaron además que la adsorción del 2-naftol sobre la superficie de  $\text{TiO}_2$  sigue el modelo Lagmuir-hinshelwood, jugando la adsorción un papel determinante en la degradación. [14]

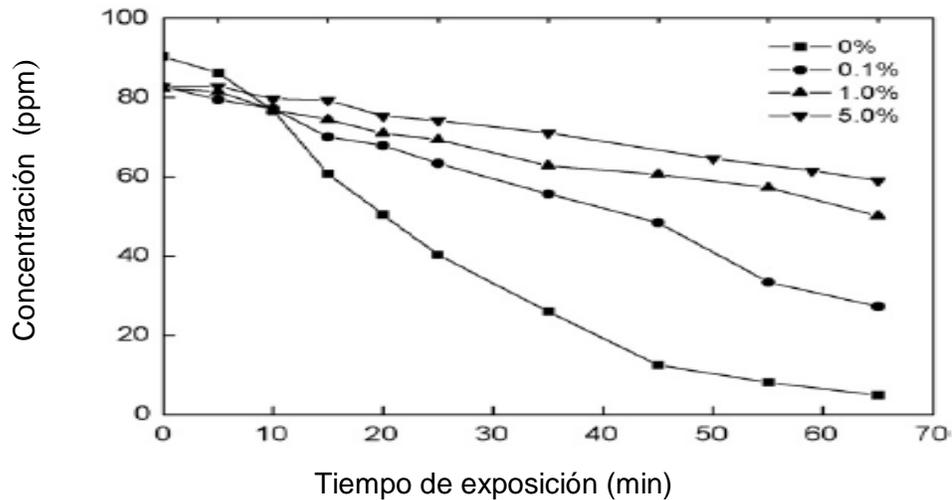
En el 2008 Li Zhijie y colaboradores estudiaron el efecto del dopado de nanopartículas de  $\text{TiO}_2$  derivadas de procesos hidrotérmicos modificados en el desarrollo de la

degradación fotocatalítica de azul de metileno trabajando con diferentes porcentajes de hierro en el catalizador: 0.1, 0.5, 1.0, 2.0, 5.0, 10.0 % en peso sintetizando el catalizador por tratamiento hidrotérmico.

La caracterización del catalizador fue realizada: por difracción de rayos X, transmisión de microscopía electrónica, adsorción de nitrógeno a 77 K, y plasma inductivamente acoplado. La composición elemental y el estado químico en las partículas fue determinada por espectroscopia fotoelectrónica.

Los patrones de difracción de rayos X mostraron que todas las muestras presentaban fase anatasa. Los picos de óxido de hierro obtenidos no fueron iguales para todas las muestras, lo cual indica su presencia como óxido de hierro en fase amorfa. Se observó también una disminución en la cristalinidad para los sistemas Fe-TiO<sub>2</sub> en comparación con el sistema TiO<sub>2</sub> lo cual fue indicado por la disminución de la intensidad de los picos, los investigadores sugieren que la adición de Fe<sup>+3</sup> podría distorsionar la estructura cristalina del TiO<sub>2</sub>, el tamaño de grano calculado por la ecuación de Scherrer disminuyó de 15,2 a 10,7 nm cuando el contenido de Fe aumentó de 0,0% a 10%.

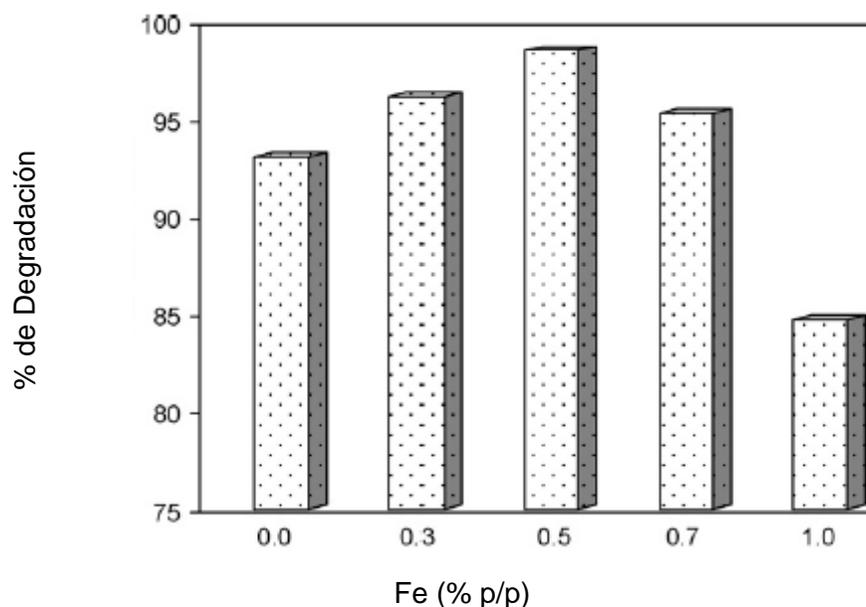
Los espectros de reflectancia difusa mostraron un corrimiento hacia el rojo en la banda de transición con el incremento del contenido de Fe. El análisis de rayos X no mostró Fe en la superficie de nanopartículas de TiO<sub>2</sub>, pero si la inserción en el interior de la matriz. Como resultado, la fotoactividad de Fe-TiO<sub>2</sub> en la degradación de azul de metileno disminuyó lo cual se contradice con otros trabajos en donde se reporta que la adición de Fe mejora notablemente la actividad fotocatalítica. Por lo cual estos investigadores concluyeron que, el proceso de preparación de nanopartículas de Fe-TiO<sub>2</sub> por métodos hidrotérmicos determina sus propiedades fotocatalíticas. [15]



**Figura12:** Cinética de la descomposición fotocatalítica de azul de metileno con nanopartículas de Fe/TiO<sub>2</sub> para diferentes % de Fe.

En el 2008 Periyasami Vijayan, y colaboradores estudiaron la actividad fotocatalítica de titania nanocrystalina dopada con oxido de hierro en la degradación de 2,4,6-triclorofenol, sintetizando ambos catalizadores mediante la técnica sol-gel con tratamiento hidrotermico, los nanocristales resultantes fueron caracterizados por: difracción de rayos X, espectroscopia de reflectancia difusa UV-visible, resonancia paramagnética y microscopia de transmisión electrónica. La degradación del compuesto se siguió por la medida del carbono total en muestras tomadas a diferentes intervalos de tiempo. El análisis de los patrones de rayos X determinó que la estructura cristalina correspondía a la forma anatasa, no se observaron las señales correspondientes al metal dopado, esta ausencia de señales se atribuyó a la dispersión fina de partículas metálicas en el TiO<sub>2</sub> o a la muy poca cantidad de metal contenido. El mayor porcentaje de degradación para 2,4,6 triclorofenol fue encontrado cuando se trabajó con el catalizador con un 0,5 % de hierro dopado sobre el TiO<sub>2</sub> comparándolo con el porcentaje de degradación para el catalizador puro, se encontró también un

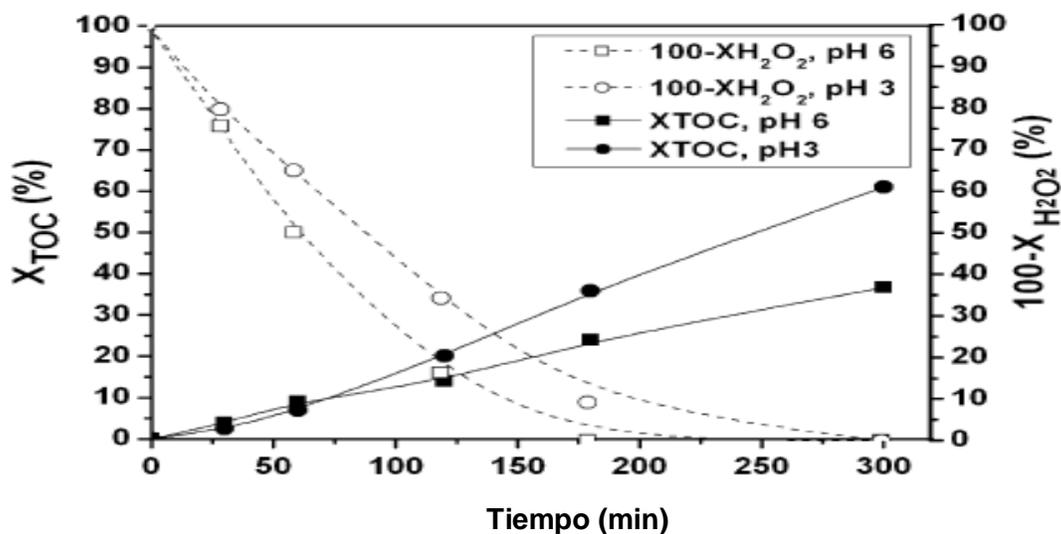
desplazamiento hacia la región UV-visible de la radiación absorbida comparada con Degussa p-25 y  $\text{TiO}_2$  puro. Se observó además que la actividad fotocatalítica depende de la brecha de la banda de energía, la naturaleza de las especies de hierro y del tamaño de las partículas. Se concluyó que para partículas de  $\text{TiO}_2$  de 15 nm el porcentaje óptimo para el dopado con hierro es de 0,5%. [16]



**Figura 13:** Efecto de la concentración de Fe soportado en el catalizador sobre la degradación de 2,4,6 triclorofenol.

En el 2008 C. Adan y colaboradores ensayaron la Degradación de fenol con oxígeno y peróxido de hidrógeno sobre  $\text{TiO}_2$  y  $\text{TiO}_2\text{-Fe}$  A dos pH de reacción diferentes y una serie de nanopartículas de  $\text{TiO}_2$  dopadas con hierro en diferentes proporciones y anatasa pura, sintetizando estos catalizadores por el método de microemulsión sol-gel. En primer lugar el comportamiento de los catalizadores de titania dopada con hierro fue estudiado cuando se usó oxígeno como agente oxidante en la degradación fotocatalítica de fenol acuoso en comparación con catalizadores no dopados. En

segundo lugar estos investigadores seleccionaron dos los catalizadores:  $\text{TiO}_2$  y 0.7%  $\text{Fe}/\text{TiO}_2$  para el estudio de peroxido de hidrogeno como oxidante a diferentes concentraciones iniciales y dos pH de reacción. Se concluyó según los resultados experimentales que: Se obtiene una mejora en la actividad fotocatalítica solo para un nivel de dopaje relativamente bajo (aproximadamente el peso de 0,7.%) en el catalizador calcinado a  $450\text{ }^\circ\text{C}$  preferentemente utilizando peróxido de hidrógeno como agente oxidante, los investigadores concluyen que esto se debe a la introducción parcial de cationes  $\text{Fe}^{+3}$  en la estructura de la anatasa . Sin embargo, se ha demostrado que las propiedades de la superficie de catalizador pueden desempeñar un papel importante durante el proceso de fotodegradación de fenol sobre la base del análisis de las diferencias encontradas en la fotoactividad como una función de reacción de pH. [17]



**Figura 14:** Efecto del pH sobre la degradación de fenol usando el catalizador 0,7%fe/ $\text{TiO}_2$ .

## **4 OBJETIVOS**

### **4.1 Objetivo general**

Evaluar la cinética de reacción y las condiciones óptimas de reactividad para la oxidación de fenol empleando O<sub>3</sub>-UV-Catalizador en un reactor trifásico.

## 5 PARTE EXPERIMENTAL

### 5.1 REACTIVOS Y EQUIPOS

A continuación se muestran los diferentes reactivos y equipos que fueron utilizados para evaluar la degradación de fenol empleando un método de oxidación avanzada: Ozono-luz ultravioleta-catalizador.

**Tabla 2.** Reactivos empleados para los diferentes análisis.

<b>Catalizador</b>		
<b>Reactivo</b>	<b>Marca comercial</b>	<b>Pureza</b>
Dióxido de titanio	Merck	+99%
Nitrato de hierro nonahidratado	Riedel-de Haën	95%
<b>Análisis de ozono residual:</b>		
<b>Reactivo</b>	<b>Marca comercial</b>	<b>Pureza</b>
Yoduro de potasio	BDH Chemicals LTD	99.8%
Tiosulfato de sodio	BDH Chemicals LTD	99%
Almidón comercial	-	-
Acido clorhídrico	Riedel-de Haën	37%
Carbonato de sodio	Riedel-de Haën	95%

**Tabla 3.** Diferentes equipos a utilizar durante la evaluación.

<b>Equipo</b>	<b>Casa</b>	<b>Características</b>
Generador de ozono	Pacific ozone modelo GA10 O <sub>3</sub> air sistem	Generador de O <sub>3</sub> por chispa
Rotámetro	Matheson	Presión máxima 250psi (15Bars)
Burbujometro	-	100 mL
Bomba Centrifuga	Huber, modelo italiano	V <sub>max</sub> 40L/min 0.5hp 110V/60hz
Cilindro de aire	AGA	2500 PSI
Lampara de luz negra	-	$\lambda = (315-400)$ nm
Mufla	-	Temperatura maxima 600 °C
UV-Visible	Spectrophotometer 8500	ØX20 250VAc/5A
ASAP2010	Micromeritics	fisisorción de N <sub>2</sub> a 77 K
difractómetro	Bruker D8 Advance	KRISTALLOFLEX K 760-80 F, potencia 3000 W

## **5.2 METODOLOGÍA**

### **5.2.1 SÍNTESIS DEL CATALIZADOR**

**Método de aspersión :** Se pesaron 7,2340 g de la sal de hierro  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  por cada 100 gramos de catalizador sintetizado y se disolvieron en 60 mL de agua destilada, esta solución se colocó en un envase plástico con aspersor y se procedió seguidamente a fumigar la solución de hierro sobre el  $\text{TiO}_2$  el cual se encontraba uniformemente distribuida sobre una bandeja rectangular, después de rociar toda la solución se secó el catalizador en una estufa a 60 °C por 6 horas, luego se trituroó en un mortero y se trasvasó a una cápsula de porcelana la que se llevó a una mufla por 12 horas a una temperatura de 400 °C para la calcinación del sólido.

### **5.2.2 CARACTERIZACIÓN DEL CATALIZADOR**

#### **5.2.2.1 ANALISIS QUÍMICO**

Se realizó el análisis de hierro en los catalizadores empleando Plasma Inductivamente Acoplado (ICP). Los análisis se realizaron en el Instituto Venezolano de Investigaciones científicas (IVIC)

#### **5.2.2.2 ÁREA SUPERFICIAL**

Para este análisis se empleo un equipo ASAP2010 de la casa Micromeritics. A través de la fisisorción de  $\text{N}_2$  a 77K se determinó el área superficial del sólido sintetizado. En la figura 15 se muestra una fotografía del equipo empleado:



**Figura 15:** Equipo empleado para Análisis del Área Específica.

### 5.2.2.3 DIFRACCIÓN DE RAYOS X

El difractor empleado fue un Bruker D8 Advance. El generador de rayos X, fue un KRISTALLOFLEX K 760-80F que trabaja con una potencia de 3000W. El rango de medida de trabajo ( $2\theta$ ) fue de 2 a 88°. La Figura 16 muestra una imagen del equipo empleado:



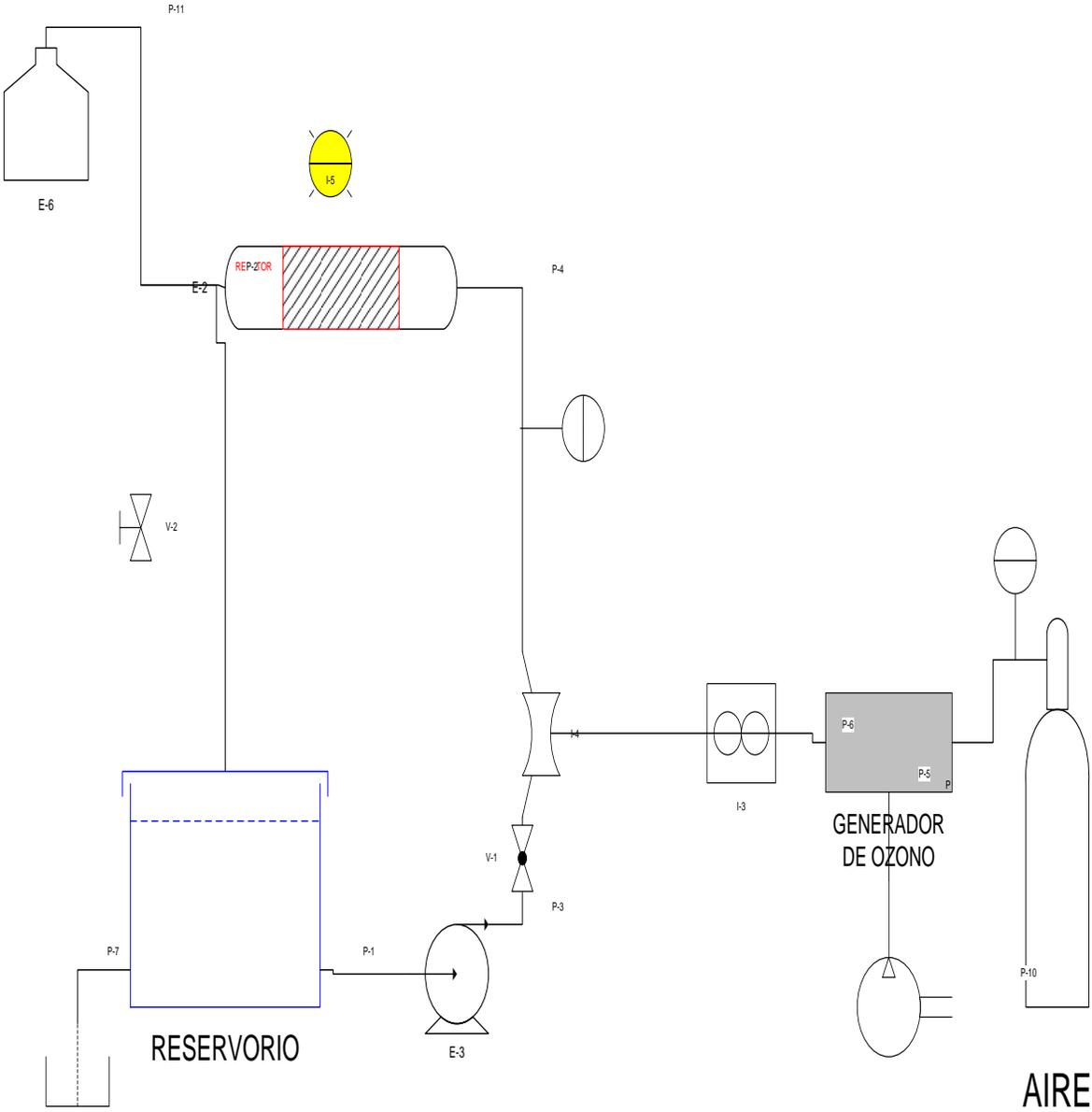
**Figura 16:** Equipo empleado para la Difracción de Rayos X.

### 5.2.3 METODOLOGÍA DE LA REACCIÓN

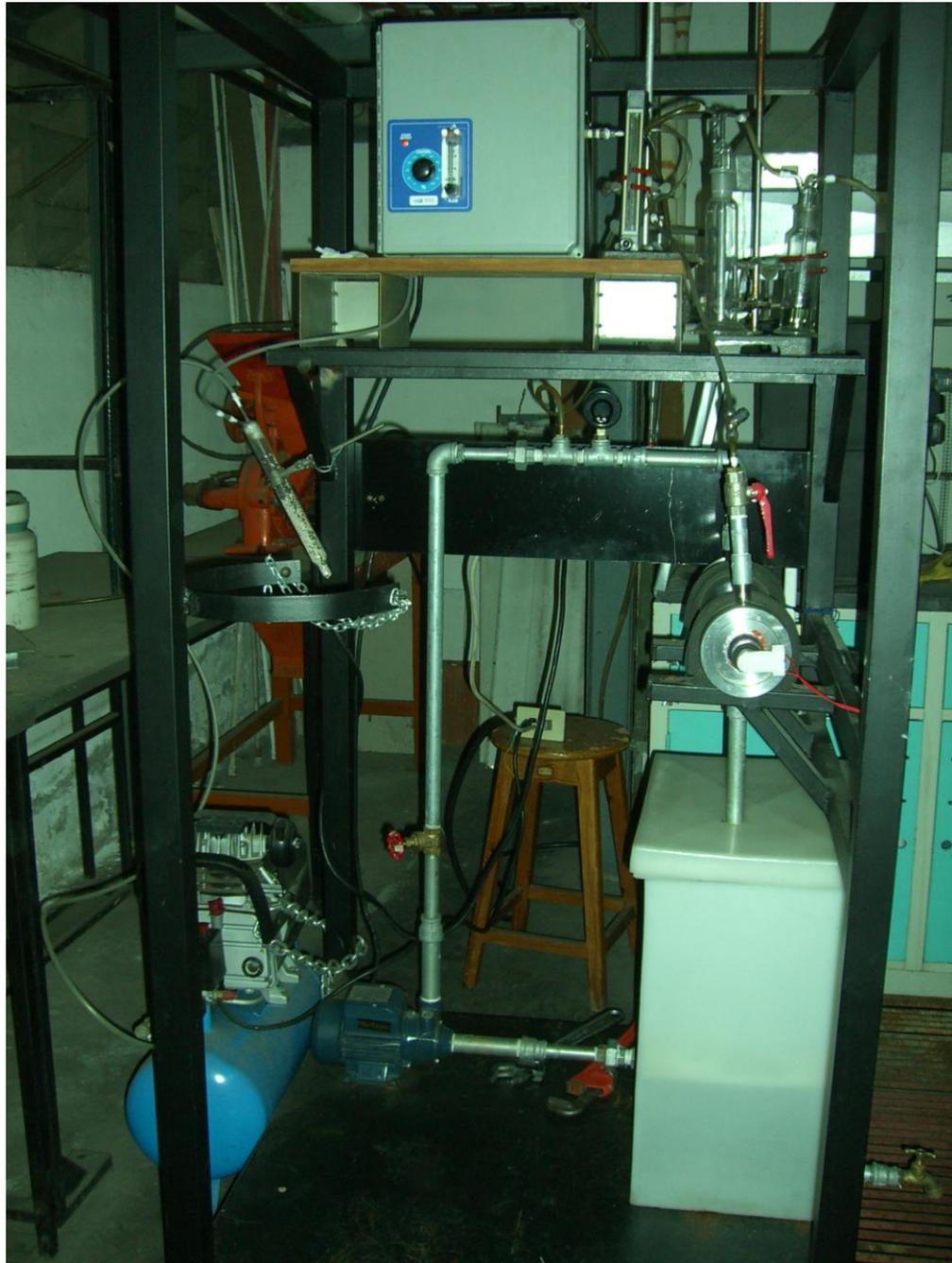
En primer lugar un volumen determinado de una solución patrón de 10000 mg/L de fenol fue colocado en el reservorio según la concentración de fenol que se deseaba obtener luego de lo cual se completó con agua hasta un volumen final de 50 L, seguidamente la bomba centrífuga fue encendida para permitir la recirculación de la solución en el sistema. El segundo paso consistió en agregar una cantidad fija de catalizador en la solución resultante. En un tercer paso el flujo de ozono fue establecido abriendo la válvula del cilindro de aire comprimido el cual estaba conectado a dos filtros conectados en serie: El primero con zeolita Y y el segundo con carbonato de sodio, esto con la finalidad de eliminar la humedad presente en la corriente de aire comprimido, el generador de ozono fue encendido y el porcentaje de ozonización fijado en un 50, el flujo de ozono a la salida del ozonizador fue regulado mediante un rotámetro y medido en un burbujometro colocado a la salida del rotámetro. Luego que el flujo de ozono fue fijado la salida del ozonizador fue conectada a la corriente de recirculación del sistema y se esperó un tiempo de 15 minutos para permitir la adsorción de las moléculas presentes en la solución sobre la superficie del catalizador. Un último paso consistió en encender la lámpara UV para dar inicio a la reacción.

Las primeras alícuotas tanto de la solución de fenol como de la trampa de yoduro de potasio se tomaron justo antes de encender la lámpara y correspondían con las muestras a tiempo cero. Las siguientes alícuotas de solución de fenol se tomaron a: 5, 10, 15, 30, 60, 90 y 120 minutos tiempo en el cual se dio por culminada la reacción. Por su parte la siguiente alícuota de la trampa de yoduro de potasio se tomó a los 120 minutos para conocer la concentración de ozono al final de la reacción y así tener una idea de la cantidad de ozono consumido durante el proceso.

A continuación se muestra el diagrama de flujo y una fotografía del equipo utilizado:



**Figura 17:** Diagrama de flujo del sistema de ozono-UV-catalizador empleado.



**Figura 18:** Diagrama del sistema de equipos a utilizar en el estudio.

#### **5.2.4 DETERMINACIÓN DE FENOL EN LAS ALICUOTAS DE REACCIÓN.**

La variación en la concentración de fenol con el tiempo tanto para las pruebas de adsorción como para las reacciones de degradación fue monitoreada midiendo la absorbancia de las diferentes alícuotas, En primer lugar se encendió el equipo de UV-visible y se dejó pasar un tiempo de cinco minutos en el cual el mismo se auto calibraba, se procedió a hacer un barrido de longitudes de ondas desde 900 a 180 nm para determinar la longitud de onda de absorción máxima, luego se construyó una curva de calibración de absorbancia respecto concentración de fenol y se procedió a medir la absorción de las diferentes alícuotas a una longitud de onda de absorción máxima de 269 nm encontrada con el barrido, para determinar la concentración de las alícuotas en cada tiempo se extrapoló en la curva de calibración la absorbancia obtenida.

#### **5.2.5 DETERMINACIÓN DEL OZONO EN SOLUCIÓN**

Las muestras captadas de la trampa de ozono fueron analizadas mediante titulaciones yodométricas las cuales se realizaron de la siguiente manera:

1. Se tomó de la trampa una alícuota de 5ml de la solución.
2. Se Colocó la alícuota en un fiola yodométrica.
3. Se agregaron 5 gotas de acido sulfúrico al 0.1M y se agitó bien la solución.
4. Seguidamente se agregaron 5 gotas de una solución de almidón al 1% para observar la coloración azul violeta de la solución.
5. Finalmente se tituló con Tiosulfato de sodio 0.01 M hasta observar la desaparición del color.

### **5.2.6 ESTANDARIZACIÓN DEL TIOSULFATO DE SODIO**

1. se pesaron 0.1g de dicromato de potasio previamente secado durante dos horas a 150°C
2. Se trasvasó el dicromato de potasio a una fiola yodometrica y se agregaron: 50ml de agua destilada, 8ml de acido clorhídrico (HCl) concentrado y 2g de yoduro de potasio.
3. Una vez la solución estuvo clara, se agregó una solución de almidón recién preparada
4. La cual fue titulada hasta la desaparición del color azul

### **5.3 VARIABLES A EVALUADAS**

Las variables especificadas a continuación se estudiaron en base a soluciones de fenol para establecer la cinética de degradación en función de este compuesto.

#### **5.3.1 ESTUDIO DE LA ADSORCIÓN SOBRE EL CATALIZADOR**

Se estudió la adsorción de la solución de fenol a diferentes concentraciones sobre el catalizador, las concentraciones estudiadas fueron: 5, 10, 20, 30, 50 mg/L, para esto se pusieron en contacto 100 mL de la solución de fenol con 0,1 g de catalizador durante 2 horas en la oscuridad y se tomaron alícuotas de 10 mL a 0, 5, 10, 15, 30, 60, 90 y 120 minutos filtrando al vacío cada alícuota para separar la solución del catalizador y se determinó la absorbancia de las alícuotas de fenol en el ultravioleta a una  $\lambda = 269 \text{ nm}$  de 269 nm.

#### **5.3.2 VARIACIÓN DEL FLUJO DE O<sub>3</sub>**

Para una solución de fenol de 25 mg/L y una concentración de catalizador de 250 mg/L se estudió el efecto de la variación del flujo de ozono, Los flujos de ozono estudiados

fueron: 75, 130, 181, 249, 469 mL/min los cuales fueron establecidos para diferentes lecturas del rotámetro, a saber, 6 a 15.

### **5.3.3 VARIACIÓN DE LA MASA DEL CATALIZADOR**

Para una solución de fenol de 25 mg/L y el flujo óptimo de O<sub>3</sub> se estudió el efecto de la concentración de catalizador sobre la reacción para diferentes concentraciones del mismo 50, 101, 250, 352, 500 mg/L.

### **5.3.4 VARIACIÓN DE LA CONCENTRACIÓN DE FENOL**

Con las condiciones optimas de flujo y concentración de catalizador se estudió la reacción a diferentes concentraciones de fenol. El intervalo estudiado fue: 12, 25, 32, 44 mg/L.

### **5.3.5 ESTUDIO DE LA FUERZA IONICA**

Para las condiciones óptimas de flujo, concentración de fenol y catalizador se estudió el efecto de la adición de una masa de 1,0536 g de KCl en la solución para obtener una concentración de la sal de 21 mg/L.

### **5.3.6 ESTUDIO DEL EFECTO DEL pH**

Para las condiciones optimas de flujo, concentraciones de fenol y catalizador se estudió el efecto sobre la reacción al adicionar 0,4 mL de HCl al 37% para obtener un valor de pH 4 y 0,2 g NaOH para obtener un pH de 10, esto para verificar el resultado de trabajar a un pH acido y un pH básico.

## 6 RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Algunos autores citados en la literatura han determinado que el óxido de hierro (III) mejora la actividad catalítica de la titania en la fotodegradación de compuestos fenólicos. En el presente trabajo, se evaluó la degradación de fenol empleando un método de oxidación avanzada: ozono-luz ultravioleta-catalizador, siendo el catalizador  $\text{TiO}_2$  en su fase anatasa dopado con aproximadamente 1% p/p de hierro, la adsorción del contaminante en diferentes concentraciones fue estudiada para los catalizadores:  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{TiO}_2$  (Degussa P-25) y  $\text{Fe/TiO}_2$ , se variaron además los diferentes parámetros de la reacción para encontrar las condiciones óptimas y establecer una ecuación cinética aproximada.

Los resultados obtenidos con sus respectivas discusiones serán presentados según los objetivos establecidos, en primer lugar, se introducirá lo que reflejó la caracterización del sólido preparado, las curvas de adsorción obtenidas y luego se mostrará la respuesta catalítica del mismo.

### 6.1 CARACTERIZACIÓN DE LOS CATALIZADORES

#### 6.1.1 ANALISIS QUÍMICO:

**Tabla 4.** Porcentaje en peso de hierro en los diferentes catalizadores sintetizados.

Catalizador	% Fe $\pm$ 0,02 g
Fe- $\text{TiO}_2$ (0)*	0,20
Fe- $\text{TiO}_2$ (1)	0,87
Fe- $\text{TiO}_2$ (2)	0,82

\*catalizador preparado por impregnación a sequedad por extracción de solvente a presión reducida.

La tabla 4, muestra los diferentes porcentajes de hierro obtenidos para los catalizadores preparados, se puede apreciar que para los catalizadores (2) y (3) tomando en cuenta el error de la medida el porcentaje no varía significativamente esto puede inferir que la técnica de preparación empleada es reproducible y además que se obtienen porcentajes muy cercanos al deseado (el porcentaje teórico era igual a 1%). señalando que el método de impregnación a sequedad no es eficaz para dopar grandes cantidades de catalizador, El método de aspersion reportado en [18] resultó ser práctico y sumamente efectivo.

### 6.1.2 ÁREA SUPERFICIAL

**Tabla 5.** Parámetros obtenidos para los diferentes catalizadores.

<b>Sólido</b>	<b>Área Especifica (m<sup>2</sup>/g) ± 10 %</b>	<b>Tamaño promedio de poro (nm)</b>	<b>Volumen de poro (cm<sup>3</sup>/g)</b>
TiO <sub>2</sub>	47	4,8	0,08
P-25	54	12,3	0,17
Fe/TiO <sub>2</sub> (1)	42	6,3	0,09
Fe/TiO <sub>2</sub> (2)			

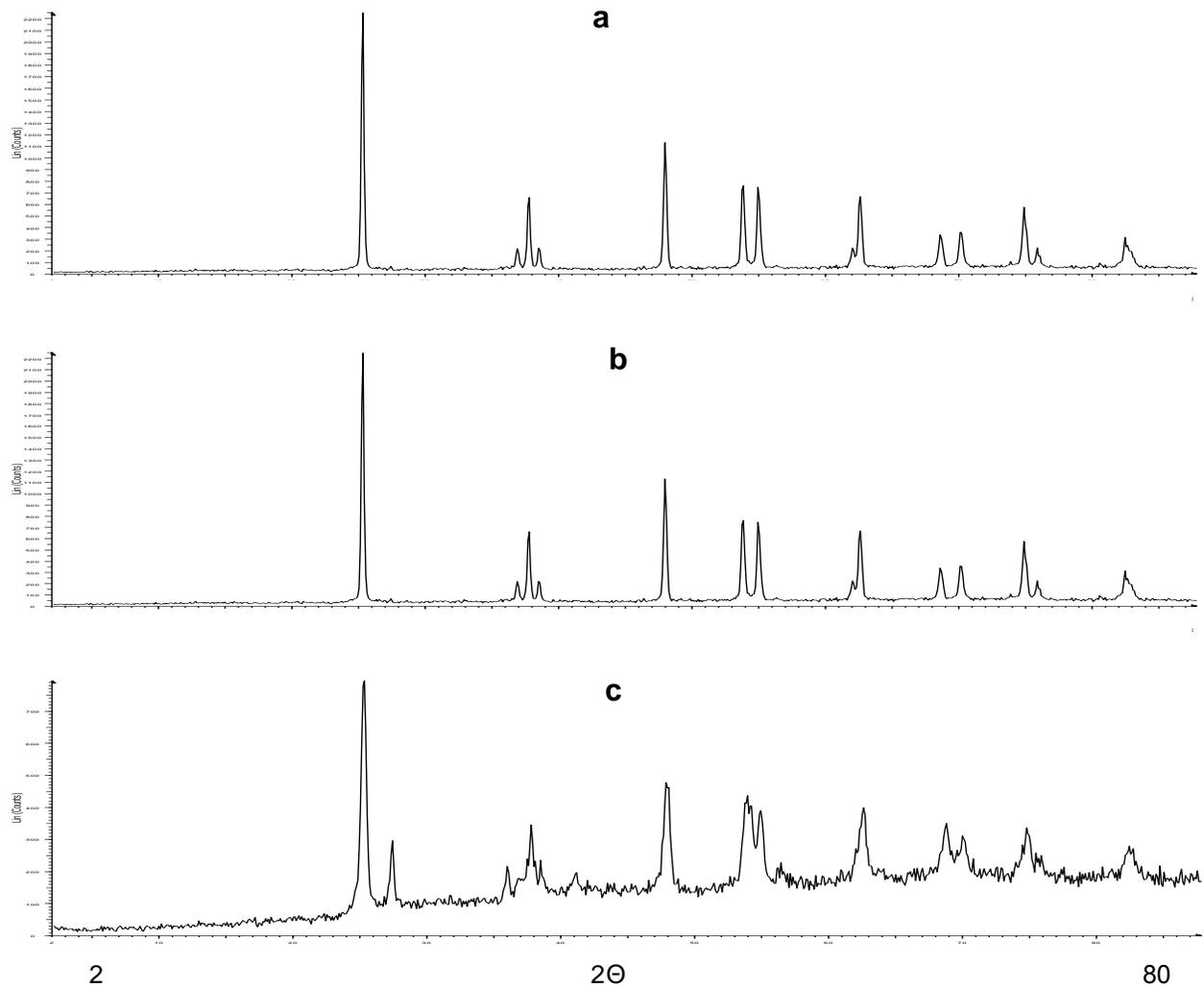
La tabla 5, muestra como varía el área con la incorporación de hierro, sin embargo esta variación no es significativa si se toma en cuenta el error de la técnica, esto puede sugerir que a las bajas concentraciones de dopado el óxido de hierro se encuentra bien disperso sobre la superficie del catalizador. [16]

Los valores obtenidos para el tamaño y volumen de poro indican que no existen variaciones significativas para el volumen de poro tanto para el TiO<sub>2</sub> y el TiO<sub>2</sub> dopado. Ocurre lo contrario para el tamaño de poro donde se observa un aumento del 23,8%

para el catalizador dopado, esto puede ser debido posiblemente a un bloqueo de los microporos del sólido por parte de las especies de Fe incorporadas, lo cual hace que el tamaño promedio de poro determinado se desplace hacia un valor más alto.

En la tabla 5, se encuentran reflejadas las denominaciones (1) y (2) para hacer referencia a las dos porciones de catalizador que fueron preparadas.

### 6.1.3 DIFRACCIÓN DE RAYOS X



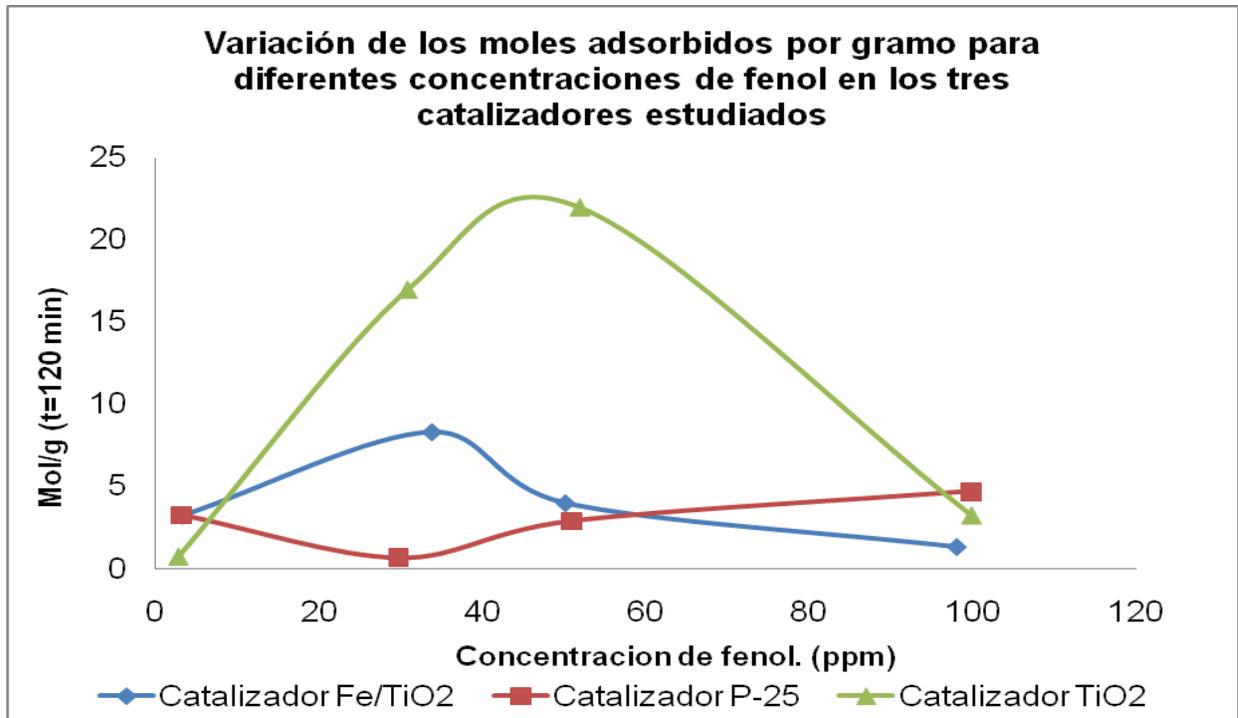
**Figura 19:** Patrones de difracción de Rayos X para los diferentes catalizadores: a:  $\text{TiO}_2$ , b:  $0.87\% \text{Fe}/\text{TiO}_2$  y c:  $\text{TiO}_2$  Degussa P-25.

La figura 19 a, muestra el patrón de difracción obtenido para el catalizador  $\text{TiO}_2$ , las señales observadas fueron identificadas por comparación con el catalogo JCPDF-33-1280 y muestran la presencia de la fase anatasa. Se observaron señales correspondientes a la fase rutilo para  $2\theta$  39, 70 y 76 pero la intensidad de los mismos sugiere que esta fase se encuentra en menor proporción. Al comparar el Difractograma obtenido para el catalizador dopado (figura 19 b) con el del catalizador sin dopar (figura 19 a) se puede observar que no existen variaciones ni en la intensidad ni en la posición de las señales observadas por lo que se puede concluir que no hubo cambios en la estructura del catalizador, la ausencia de señales diferentes a las obtenidas para el catalizador sin dopar en el catalizador dopado indica que las especies de hierro se encuentran bien dispersas sobre la superficie [16] o que para las bajas concentraciones de dopado trabajadas las especies de hierro no pueden ser detectadas, algunos autores citan que aun para concentraciones de 10 %p/p del dopante las señales del mismo no son observadas. [19]

El difractograma para el catalizador comercial degussa P-25, además de las señales correspondientes a la fase anatasa muestra la fase rutilo además de esto las señales de rutilo presentes en el  $\text{TiO}_2$  aumentaron de intensidad, esto verifica la composición teórica dada en las especificaciones del producto las cuales señalan que dicho catalizador es una mezcla de 75% anatasa, 25% rutilo aproximadamente.

Este difractograma muestra una disminución en la intensidad de la señal principal ubicada a  $2\theta = 25$  y un elevado ruido lo cual hace inferir que el tamaño de partícula es menor al del  $\text{TiO}_2$  concordando este resultado con lo expresado en la tabla 5 donde se observa que el área superficial para el catalizador comercial  $\text{TiO}_2$  Degussa P-25 es mayor, esto esta de acuerdo con el hecho de que a menor tamaño de partícula mayor es superficie expuesta.

## 6.2 ESTUDIO DE LA ADSORCIÓN SOBRE LOS CATALIZADORES



**Figura 20:** Variación de adsorción de fenol con la concentración para los diferentes catalizadores estudiados

La figura 20, muestra como existe un aumento proporcional de los moles adsorbidos de fenol por gramo de  $\text{TiO}_2$  con la concentración de fenol en el equilibrio, lo cual está de acuerdo con el modelo Langmuir-Hinshelwood según el cual la cantidad de moles adsorbidos aumenta al aumentar la concentración del adsorbato. Sin embargo, para concentraciones mayores a 50 mg/L existe un descenso en la cantidad de moles adsorbidos, lo cual contradice al modelo antes mencionado para el cual a mayores concentraciones del adsorbato los moles adsorbidos se independizan de la concentración [14]. Tomando en cuenta que las condiciones de reacción son las mismas y que solo se varió la concentración de fenol, esta disminución en los moles adsorbidos puede ser atribuida a una variación del pH del medio debido al incremento de la concentración de fenol, para el caso donde la concentración es 100 mg/L de fenol

el valor correspondiente al pH de la solución es 6,5 este pH esta por encima del punto de carga cero (Pcc) del  $\text{TiO}_2$  el cual posee un valor de 6,25 [20] por lo cual según las siguientes reacciones:



La especie existente sobre la superficie del catalizador es  $\text{TiO}^-$ , de estar presente esta especie puede generar una repulsión entre la nube  $\pi$  del anillo aromático o de los pares electrones libres del oxígeno, impidiendo la adsorción de la molécula de fenol, otra razón para la disminución de la adsorción, podría ser el aumento de la formación de puentes de hidrógeno dado que a medida que el pH disminuye este tipo de interacción es más fuerte que las interacciones adsorbato catalizador por lo cual las moléculas de fenol prefieran estar en solución. Si bien, para todas las concentraciones de fenol estudiadas el valor de pH de la solución se encuentra por encima del punto de carga cero, a una concentración de 100 mg/L de fenol puede significar el limite donde la concentración de iones hidronio ( $\text{H}_3\text{O}^+$ ) puedan afectar el mecanismo de adsorción.

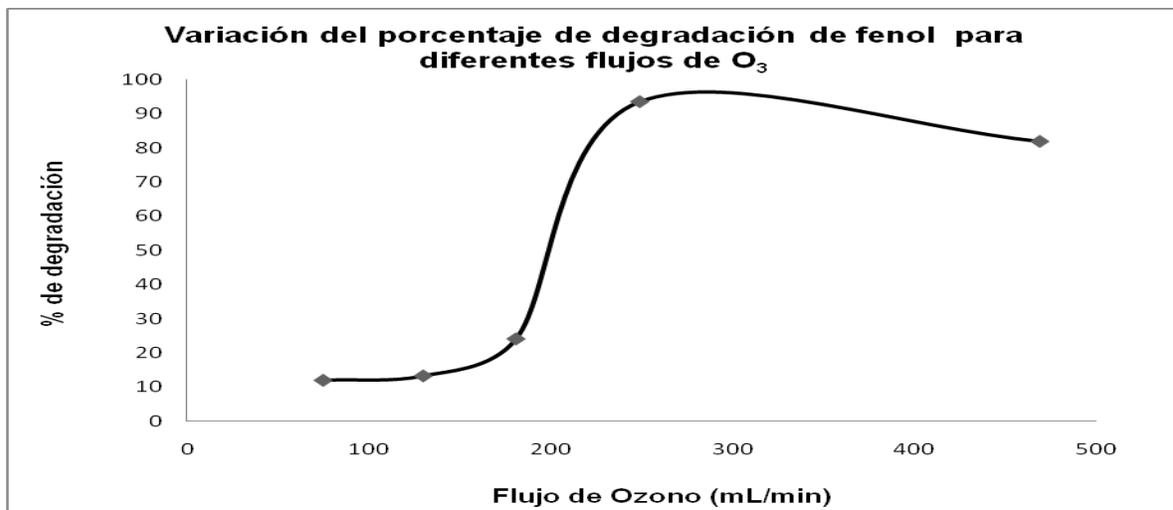
Se observa un comportamiento parecido para el catalizador 0,87%Fe/ $\text{TiO}_2$  notándose que para este catalizador el máximo de moles adsorbidos por gramo se obtiene para una concentración de 30 mg/L, esto es esperado si se toma en cuenta la naturaleza de la adsorción en la superficie del  $\text{TiO}_2$  que fue dopado, al dopar el catalizador puede disminuir el número de centros activos al quedar obstruido por las especies de hierro formadas en la superficie lo que disminuiría a su vez la acidez superficial y por lo tanto la capacidad de adsorción. Las posibles interacciones existentes entre los sitios ácidos  $\text{Ti}^{3+}$  y los átomos de oxígeno del  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (siendo está una de las especies que se podrían formar en la superficie) pueden disminuir la capacidad de interacción de las especies  $\text{Ti}^{3+}$  con el adsorbato, esto explicaría la disminución en la cantidad de moles adsorbidos

en el catalizador 0,87%Fe/TiO<sub>2</sub> con respecto al catalizador TiO<sub>2</sub> para iguales concentraciones de fenol.

El catalizador Degussa P-25 muestra un comportamiento diferenciado, a bajas concentraciones de fenol los moles adsorbidos son mínimos y aumentan progresivamente con la concentración del contaminante, este comportamiento inverso al catalizador TiO<sub>2</sub> podría ser explicado por el aumento en el catalizador Degussa de los sitios ácidos tipo Brönsted (TiOH) [21] debido a la presencia de un 25 % de fase rutilo en el mismo, a mayores concentraciones de fenol se obtiene un menor pH por lo cual los sitios ácidos del catalizador pueden protonarse y favorecer las interacciones con el adsorbato. El punto de carga cero para el catalizador Degussa P-25 está entre 6,0-6,9 [22] mientras que el pH de las soluciones estudiadas osciló entre 7,13 y 6,48 por lo cual la adsorción sobre el catalizador aumentó a medida que se aumentaron las concentraciones de fenol.

### 6.3 OPTIMIZACIÓN DE PARÁMETROS DE REACCIÓN

#### 6.3.1 FLUJO DE OZONO



**Figura 21:** Variación del porcentaje de degradación de fenol para diferentes flujos de ozono.

La figura 21, muestra como existen tres diferentes comportamientos en el aumento del porcentaje de degradación con la variación del flujo de ozono. En la primera zona se observan bajos porcentajes de degradación hasta un flujo de ozono de 185 mL/min luego de lo cual existe un aumento exponencial en la degradación hasta un flujo aproximado de 250 mL/min, para flujos mayores a 250 mL/min existe un decaimiento en el porcentaje de degradación.

Se podría pensar que para los primeros flujos estudiados la concentración de ozono en el medio era muy baja para formar los radicales HO· necesarios para degradar a las moléculas de fenol presentes en la solución tomando en cuenta que parte del ozono que llegaba a la misma podría ser descompuesto por contacto directo con las especies de hierros presentes en el catalizador según las siguientes reacciones [23]:



FeO<sub>2</sub><sup>+</sup> oxida al Fe<sup>2+</sup> a Fe<sup>3+</sup> a una velocidad menor lo que termina la reacción en cadena:



Si bien en las especies de hierro formadas este se encuentra como Fe<sup>3+</sup> en presencia de luz puede tener lugar la oxidación de Fe<sup>2+</sup> a Fe<sup>3+</sup>:



Posiblemente los tres primeros flujos de ozono estudiados no proveían a la solución una concentración tal que permitiera la formación de los radicales HO· a partir de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> según la reacción (48):



La ventaja de este método es que el ozono posee una absorptividad molar mayor que el  $\text{H}_2\text{O}_2$  ( $\Sigma_{254} 3300 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ ), y puede usarse, por consiguiente, para tratar aguas con altos valores de absorción de UV. La eficiencia es superior a la de  $\text{O}_3$  o UV directa, y el reactor no necesita ser de cuarzo pues se puede irradiar con luz UV-B (280-330 nm). [12]

Para un flujo de 250 mL/min de ozono se tiene una concentración de 105 mg/L del reactivo, al parecer esta concentración es suficiente para que compensando las pérdidas por descomposición directa de ozono debidas al contacto con el catalizador 0,87%FeTiO<sub>2</sub> se formen los radicales HO<sup>·</sup> para degradar al contaminante.

Valores de flujo mayores a 250 mL/min producen un exceso de peróxido y altas concentraciones de HO<sup>·</sup>, por lo cual tienen lugar reacciones competitivas que producen un efecto inhibitor hacia la degradación. Los OH<sup>·</sup> son susceptibles de recombinarse o de reaccionar de acuerdo con:

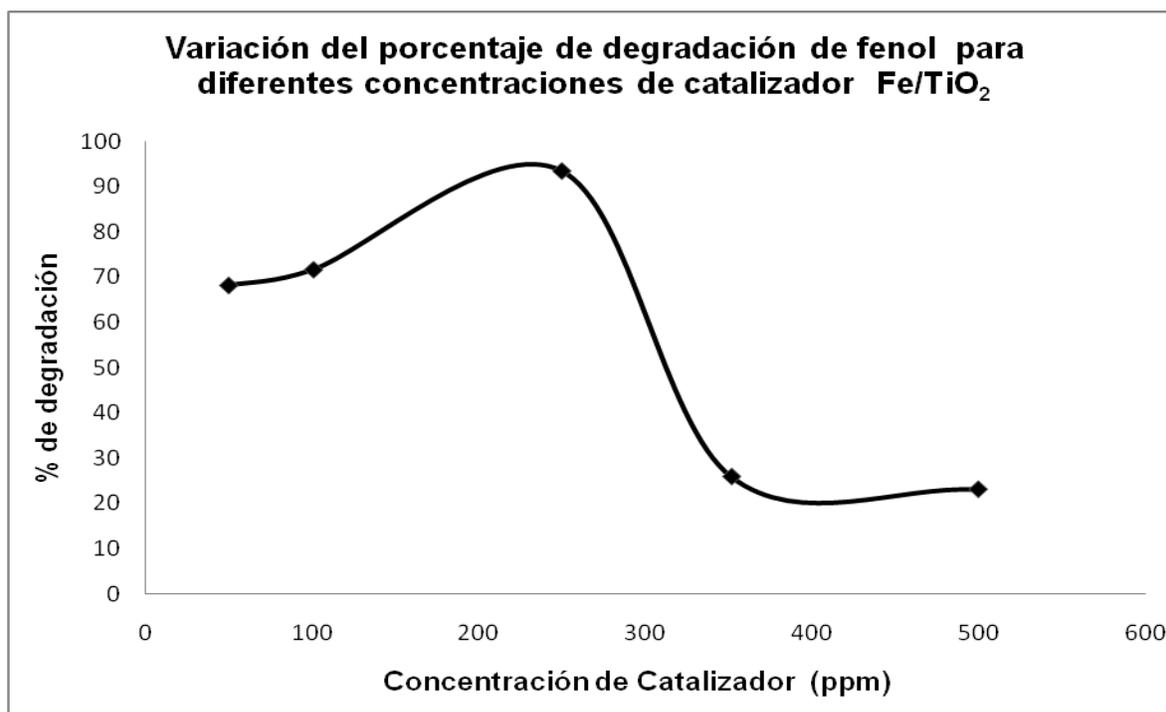


Las reacciones (23) y (24) consumen HO<sup>·</sup> y disminuyen la probabilidad de oxidación.

El flujo para el cual el porcentaje de degradación de fenol fue mayor (93%) fue de 250mL/min por lo cual con este flujo se procedió a estudiar el efecto de la variación de la concentración de fenol y del catalizador.

Es importante destacar que no se observó la presencia de ozono en las trampas de KI por lo cual se puede afirmar que todo el ozono reaccionó o se descompuso antes de ser captado por las trampas.

### 6.3.2 VARIACIÓN DE LA MASA DE CATALIZADOR



**Figura 22:** Variación del porcentaje de degradación de fenol para diferentes concentraciones de catalizador Fe/TiO<sub>2</sub>.

En la figura 22, se muestra que el porcentaje de degradación está influenciado por la masa de catalizador, para las dos primeras concentraciones estudiadas (50 y 101 mg/L) no se observan variaciones significativas en el porcentaje de degradación (siendo estos 68 y 71 %, respectivamente). Esto puede ser atribuido a los valores de concentración, para las concentraciones de catalizador (50 y 101 mg/L) no existió variación significativa de los sitios activos para la generación de los radicales HO<sup>•</sup>. Entre el intervalo de 101 y 250 mL existe un aumento significativo del porcentaje de degradación lo cual es

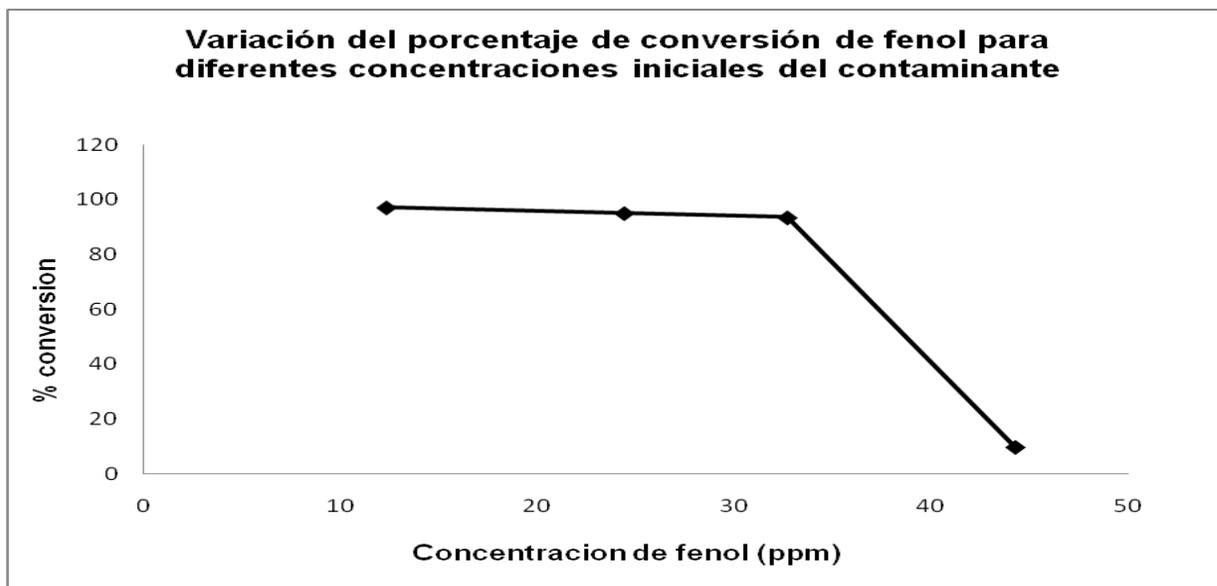
característico de fotocátalisis heterogénea. El aumento en la cantidad de catalizador en realidad aumenta el número de sitios activos en la superficie fotocatalizador causando así un aumento en el número de radicales  $\text{OH}\cdot$ . Más allá de cierto límite de la cantidad de catalizador, la solución se enturbia. [22]

El límite antes mencionado corresponde a la cantidad máxima de  $\text{TiO}_2$  en la que todas las partículas, es decir, toda la superficie expuesta, están completamente iluminadas. Para cantidades mayores de catalizador, ocurre un efecto de filtrado de las partículas en exceso, lo que enmascara parte de la superficie fotosensible por lo tanto porcentaje de degradación comienza a disminuir. [12]

Estudios previos expresan que luego de la concentración límite de catalizador el porcentaje de degradación se hace constante lo cual no es concordante con los resultados experimentales para los cuales existe un decaimiento en el porcentaje de degradación luego de lo cual el mismo se estabiliza, esto podría ser explicado en función de las partículas de exceso del catalizador, al contener en la solución la misma concentración de fenol algunas moléculas del mismo pueden adsorberse sobre partículas en las cuales no incide la radiación lo cual hace que disminuya el porcentaje de degradación.

La concentración óptima de catalizador para llevar a cabo la reacción fue de 250 mg/L lo que representa 25 g de catalizador para 50 L de reacción, esto muestra que no son consumidas grandes cantidades de catalizador durante el proceso.

### 6.3.3 VARIACIÓN DE LA CONCENTRACIÓN DE FENOL



**Figura 23:** Variación del porcentaje de degradación de fenol para diferentes concentraciones iniciales del contaminante.

En general para los procesos fotocatalíticos se ha encontrado que el porcentaje de degradación disminuye con el aumento de la concentración de la molécula a degradar, para cantidades fijas de catalizador [16], [20]. Los resultados experimentales expresados en la figura 22 muestran una disminución del 2% cuando se duplica o triplica la concentración de fenol. Esto puede ser explicado sobre la base de que a medida que aumenta la concentración, más moléculas son absorbidas por la superficie del catalizador (como es mostrado en la figura 20), por lo cual un número menor de fotones puede llegar a la superficie del catalizador y por tanto menos radicales  $\text{OH}^\cdot$  son formados lo que causa una inhibición en el porcentaje de degradación, este fenómeno es observado para concentraciones menores a 30 mg/L correspondiendo esta concentración a la concentración máxima de adsorción sobre el catalizador, lo que parece indicar que la adsorción juega un papel determinante en la degradación.

fotocatalítica como lo han reportado Qourzal y colaboradores [14]. Al haber menor cantidad de moléculas adsorbidas sobre la superficie del catalizador los radicales HO<sup>·</sup> formados por irradiación de la superficie de catalizador se descomponen o recombinan sin llegar a reaccionar con el adsorbato observándose una disminución significativa en el porcentaje de degradación. [22]

### 6.3.4 CONDICIONES ÓPTIMAS DE REACTIVIDAD

**Tabla 6.** Diferentes porcentajes de conversión obtenidos para el estudio del efecto de la variación del flujo de ozono

Concentración de fenol ± 0,01 mg/L	Flujo de ozono ± 0,01 mL/min	Concentración de catalizador ± 0,01 mg/L	Porcentaje de degradación.
28,19	75,00	250,06	12,08
28,66	129,87	250,67	13,33
33,61	180,72	250,37	24,01
<b>32,71</b>	<b>248,96</b>	<b>249,91</b>	<b>93,45</b>
31,34	468,75	250,02	81,76

**Tabla 7.** Diferentes porcentajes de conversión obtenidos para el estudio del efecto de la variación de la concentración del catalizador.

Concentración de fenol ± 0,01 mg/L	Flujo de ozono ± 0,01 mL/min	Concentración de catalizador ± 0,01 mg/L	Porcentaje de degradación.
26,51	240,61	50,00	68,15
27,23	240,00	101,4	71,62
32,71	248,96	249,91	93,45
33,07	248,96	352,40	25,92
30,59	246,91	499,90	23,11

**Tabla 8.** Diferentes porcentajes de conversión obtenidos para el estudio del efecto de la variación de la concentración de fenol.

Concentración de fenol $\pm 0,01$ mg/L	Flujo de ozono $\pm 0,01$ mL/min	Concentración de catalizador $\pm 0,01$ mg/L	Porcentaje de degradación.
12,27	240,68	250,08	97,09
24,38	246,91	249,96	95,02
<b>32,71</b>	<b>248,96</b>	<b>249,91</b>	<b>93,45</b>
44,30	245,68	251,00	9,75

De las tablas 6,7 y 8 se puede concluir que las condiciones óptimas de reactividad son:

**Flujo de ozono:** 248,96 mL/min

**Concentración de catalizador 0,87%Fe/TiO<sub>2</sub>:** 250 mg/L

**Concentración de fenol:** 30 mg/L

Las condiciones antes especificadas muestran como la concentración óptima de degradación es mayor a la concentración media presente en las aguas de refinería deducida de las tablas 9 y 10 la cual es de 25 mg/L por lo cual se podría obtener una mineralización casi completa de los compuestos fenólicos. Además, la tabla 1 muestra como debido a la baja selectividad del proceso se puede obtener una descontaminación completa de las aguas este hecho y los valores obtenidos para masa de catalizador y flujo de ozono muestran que la aplicación de esta tecnología en la descontaminación de aguas de refinería es viable.

**Tabla 9.** Resumen de las características del agua residual de refinerías.

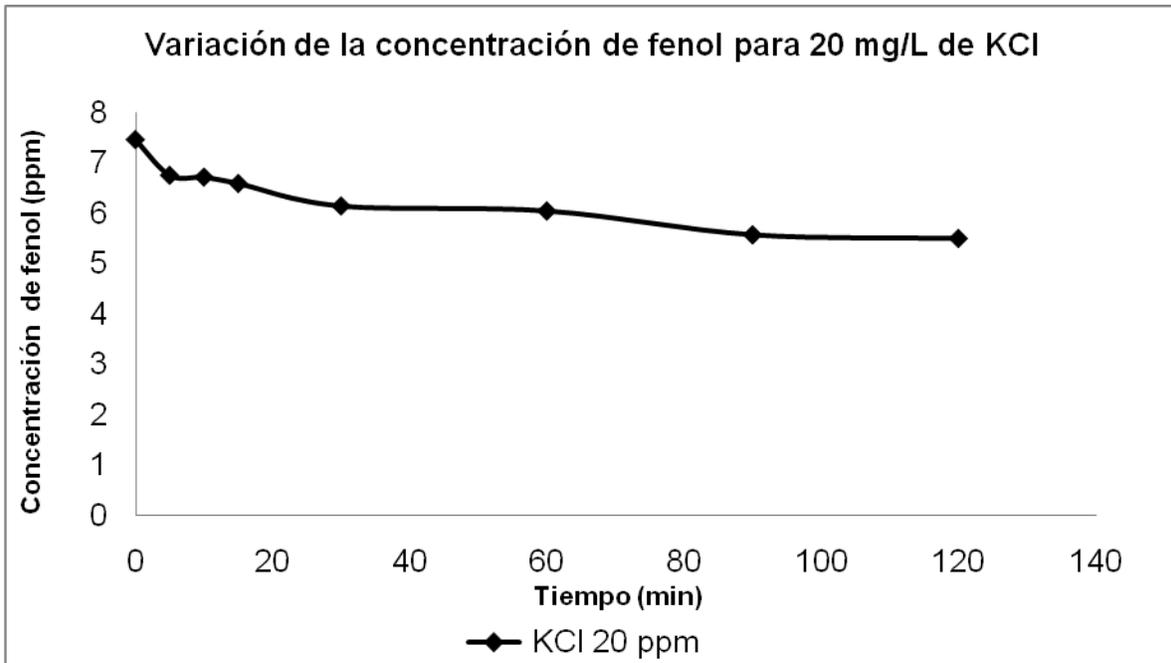
Características	Chin (1994)	Demirci y erdogan (1998)	Xialing y col (2005)	Posada (2005)	Jou y Huang (2006)	Zarooni (2006)
DQO mg/L	392-2580	800	250-613	100-282	402-510	420
Fenoles (mg/L)	NR	8	10,7-70,6	1,9-3,2	6,2-30	NR
pH	NR	6,5-8,5	7,8-8,8	4,2-4,7	0,8-8,1	NR
DBO (mg/L)	48-695	350	NR	20-67	NR	130

En la tabla 9, se muestra el resumen de algunos parámetros típicos del agua residual de diferentes refinerías del mundo siendo las concentraciones iniciales del tratamiento de estas aguas. Estos valores corresponden a los efluentes de refinería del sureste de Asia, Turquía, China, aguas de perforación de Venezuela (Barinas), Taiwán, Emiratos Árabes. Por otra parte se tiene información de Ceci (2003) y Zarooni y Elshorbagy (2006) correspondiente en el primer caso a la caracterización de las aguas de producción petrolera del occidente venezolano y el segundo es la caracterización de las aguas de refinerías de los Emiratos Árabes. [24]

**Tabla 10.** Resumen de las características del agua residual de refinerías para el occidente venezolano y los emiratos árabes.

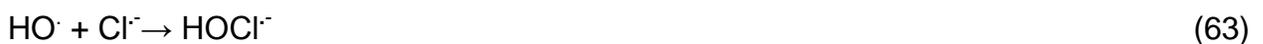
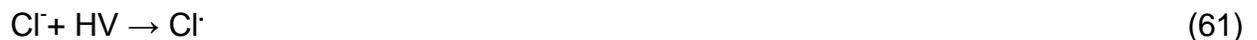
Características	DQO (mg/L)	Fenol (mg/L)	Heptadecano (mg/L)	Acido benzoico(mg/L)	Naftaleno(mg/L)	Sulfato (mg/L)
Ceci (2003)	553-6666	0,3-72	0,033	0-0,563	0-0,072	NR
Zarooni y Elshorbagy(2006)	420	1,21-7	NR	NR	0,31-70	111-559

### 6.3.5 ESTUDIO DEL EFECTO SALINO



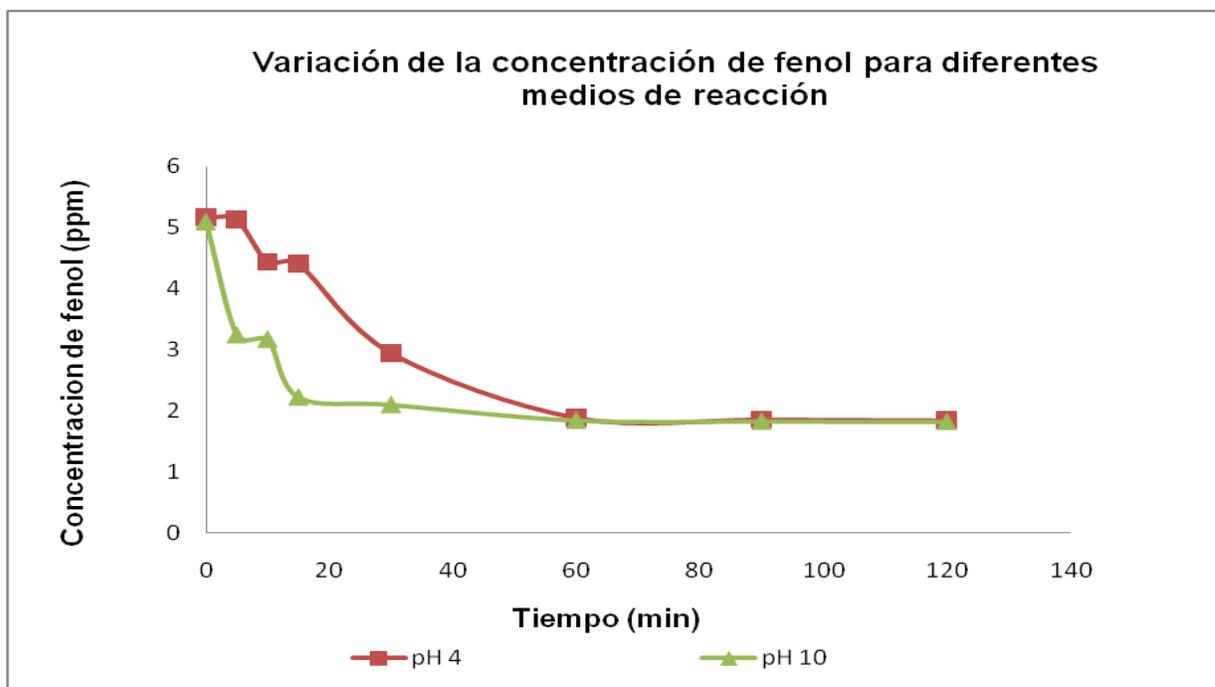
**Figura 24:** Variación del porcentaje de degradación de fenol para una concentración de 20 mg/L de KCl.

La figura 23, muestra como no existe variación significativa en la concentración de fenol con el tiempo, este fenómeno podría ser explicado por la presencia de iones cloruro en el medio de reacción, esta disminución en el valor del porcentaje de degradación en presencia de  $\text{Cl}^-$  se debe al efecto de captación de radicales hidroxilo, que se produce de la siguiente manera [22]:



Además del efecto de captación de radicales HO· los iones cloruros podrían cambiar la acidez superficial del catalizador al interactuar con los sitios ácidos  $Ti^{3+}$  modificando el mecanismo de adsorción de las moléculas de fenol. Esto parece ser cierto si se observa que la concentración de fenol a tiempo cero fue de 7,5 mg/L lo que muestra que hubo una gran adsorción ya que la concentración de partida fue de 30 mg/L ocurriendo esta adsorción durante los 15 minutos donde se permitía establecer el equilibrio entre los reactantes, la variación en el porcentaje de degradación también puede deberse a la estabilización de los intermediarios de reacción por la presencia de los iones en solución.

### 6.3.6 ESTUDIO DEL EFECTO DEL PH DE REACCIÓN

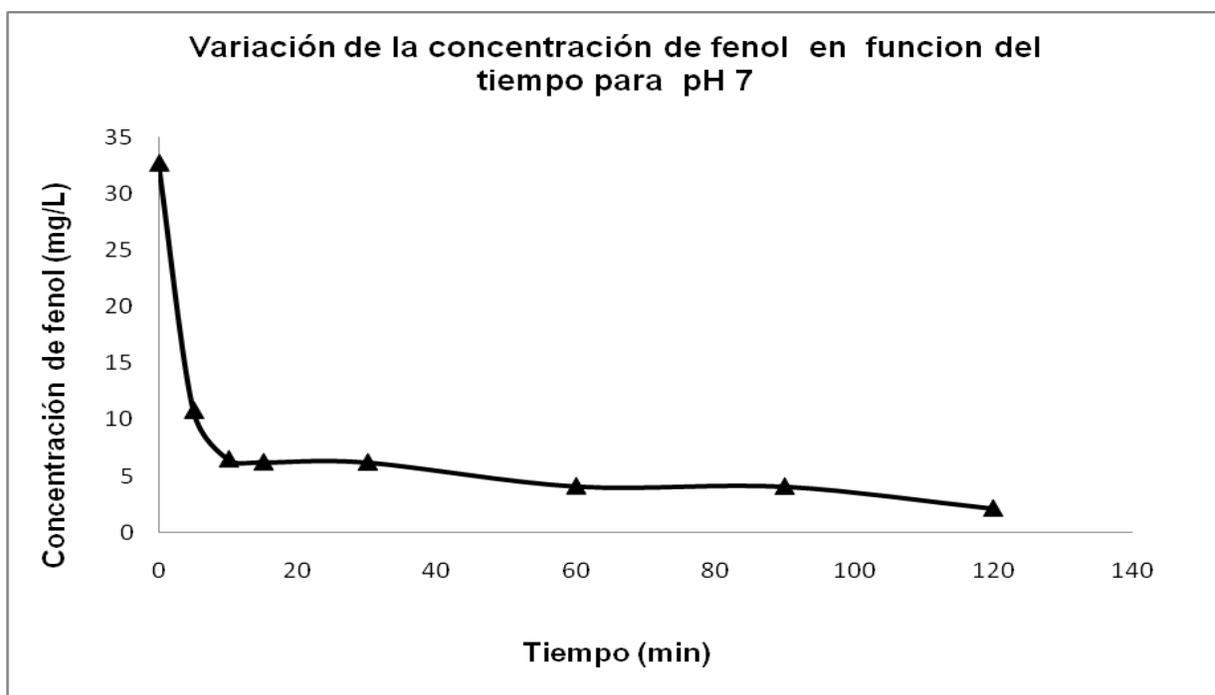


**Figura 25:** Variación del porcentaje de degradación de fenol para un pH 4 y pH 10

En la figura 25, se observa como para un pH ácido se modifica el mecanismo de adsorción sobre el catalizador partiendo de una concentración de 30 mg/L después de los 15 minutos de pre-equilibrio se obtiene una concentración de aproximadamente

5mg/L, esta modificación puede ser explicada por los cambios de acidez superficial del catalizador el pH 4 esta dos unidades por debajo del punto de carga cero por lo cual según los equilibrios (59) y (60) sobre la superficie se encuentran especies  $TiOH_2^+$  lo que favorece la interacción con la nube  $\pi$  del anillo aromático y los pares de electrones libres, aunque existan puentes de hidrogeno que estabilicen a las moléculas de fenol en solución estas pueden seguir interactuando con las especies  $TiOH_2^+$  por la nube del anillo. El porcentaje de degradación es menor 58% en comparación con el porcentaje obtenido para la reacción a pH neutro esto podría deberse a la estabilización por la presencia de densidad de carga positiva en el medio de los intermediarios de reacción.

La velocidad de degradación también se ve afectada el estado estacionario se alcanza luego de 60 minutos de reacción lo que no ocurre para la reacción a pH neutro para esta reacción a los 5 minutos ya se obtiene un porcentaje de degradación de 66%



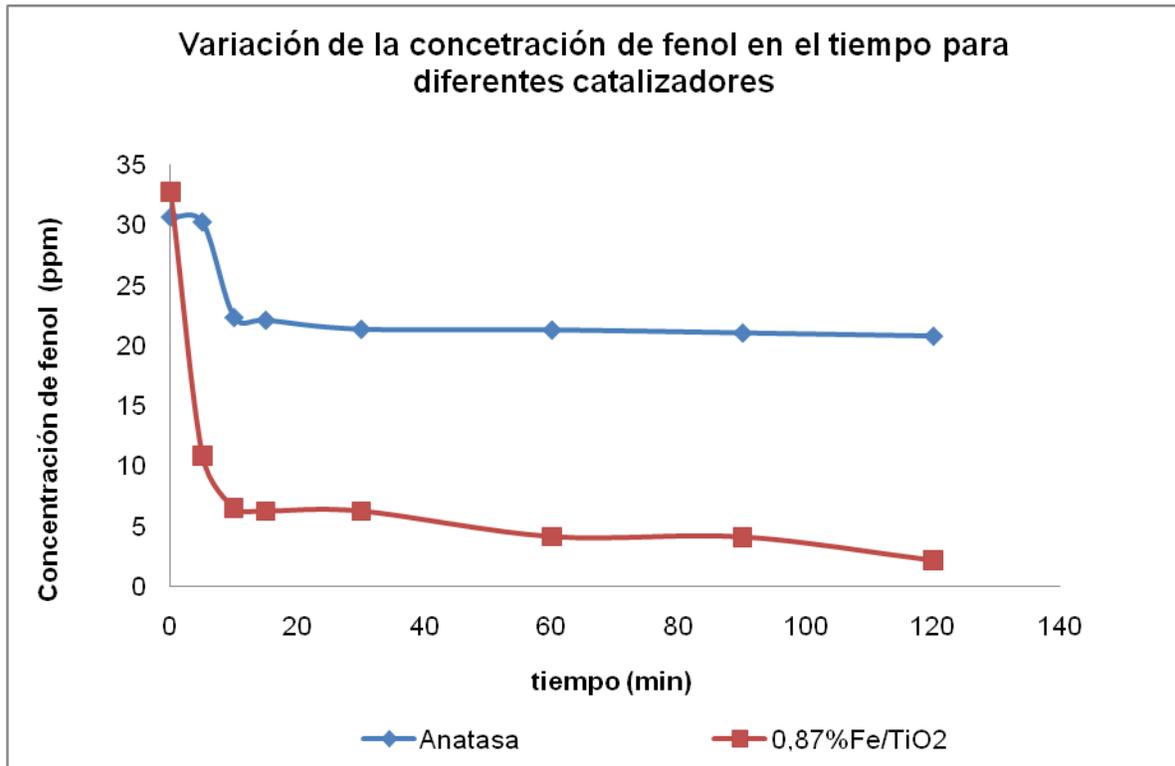
**Figura 26.** Variación del porcentaje de degradación de fenol para un pH 7.

La concentración obtenida al inicio de la reacción en medio básico (pH 10) fue de 5,1 mg/L, un valor 6 veces menor a la concentración de la solución antes de que se estableciera el pre-equilibrio de reacción. Este fenómeno puede ser atribuido a la formación de iones fenolato debido al pH de reacción. Se ha reportado [25] que la transformación de fenol al ion fenolato origina un desplazamiento de la absorción máxima en el espectro ultravioleta a longitudes de onda mayores, esto debido a un aumento de la densidad electrónica del anillo aromático cuando el fenol se desprotona, la longitud de onda de absorción para este ión es de 287 la cual es mayor a la longitud de onda de absorción de fenol tomada como longitud de onda de trabajo (269 nm). Al hacer las medidas de absorbancia con estas condiciones solo se cuantificaron las moléculas de fenol que no habían sido desprotonadas observándose una disminución en la concentración.

Para este pH la superficie del catalizador posee las especies  $\text{TiO}^-$  lo que puede repeler a las moléculas de fenol, modificando la adsorción de este sobre la superficie, se observa que para este medio de reacción la reacción llega al estado estacionario a los 15 minutos, el porcentaje de degradación final es de 64 %, el cual es ligeramente mayor que el de la reacción a pH ácido. Sin embargo, el mejor porcentaje de degradación se obtiene a pH neutro lo que puede hacer inferir que la modificación de las características superficiales del catalizador juega un papel determinante en la adsorción y esta a su vez como se menciona en párrafos anteriores en el porcentaje de degradación.

Si bien las aguas de efluentes de refinería presentan diferentes valores de pH y concentración de iones al ser la fotocatalisis heterogénea aplicada como tratamiento terciario puede mineralizar eficientemente los compuestos orgánicos resistentes a tratamientos convencionales.

### 6.3.7 COMPARACIÓN DE LA ACTIVIDAD DE LOS CATALIZADORES $\text{TiO}_2$ y $0,82\%\text{Fe}/\text{TiO}_2$



**Figura 27:** Variación de la concentración en el tiempo utilizando diferentes catalizadores.

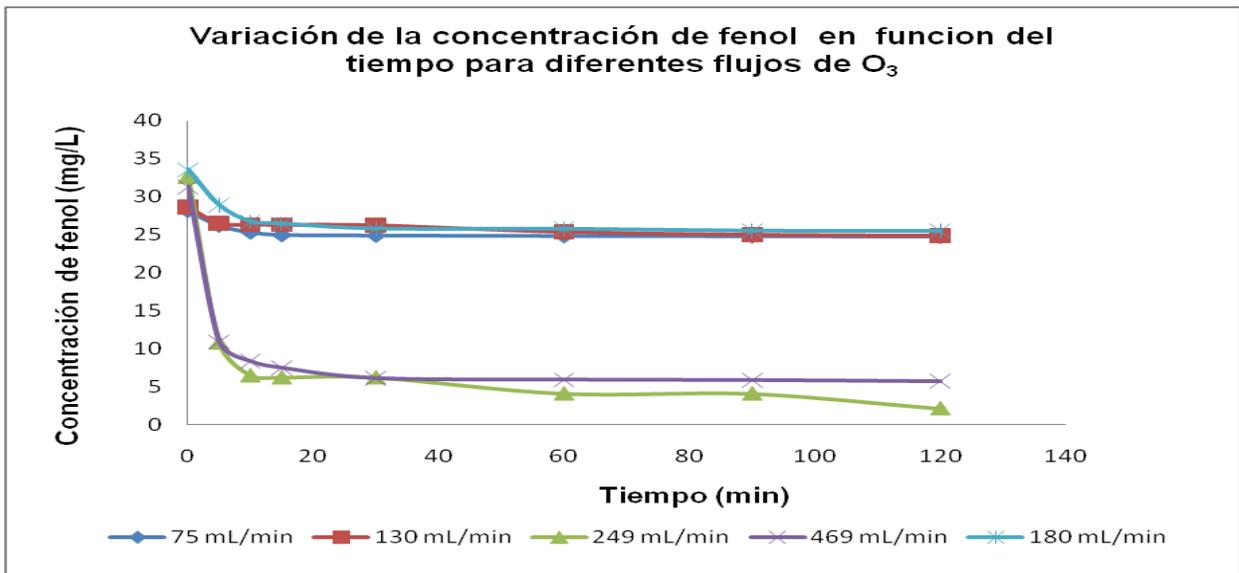
Bajo las mismas condiciones de reacción utilizando el catalizador  $\text{TiO}_2$  se obtiene un porcentaje de degradación de 32 % el cual es dos veces menor al obtenido con el catalizador dopado, se ha reportado en la literatura [21] que el aumento de la actividad fotocatalítica para catalizadores dopados puede deberse a varios factores, entre ellos: (i) Cambios en la capacidad de adsorción de la luz por parte del fotocatalizador, (ii) cambios en los mecanismos de adsorción de las moléculas de sustrato sobre la superficie del catalizador, (iii) aumento de la tasa de transferencia de carga interfacial. El  $\text{Fe}^{3+}$  tiene una gran influencia sobre el tiempo de recombinación de los pares

electrón-hueco lo que favorece las reacciones de reducción y oxidación que tienen lugar en la superficie del catalizador y la generación de los radicales HO $\cdot$

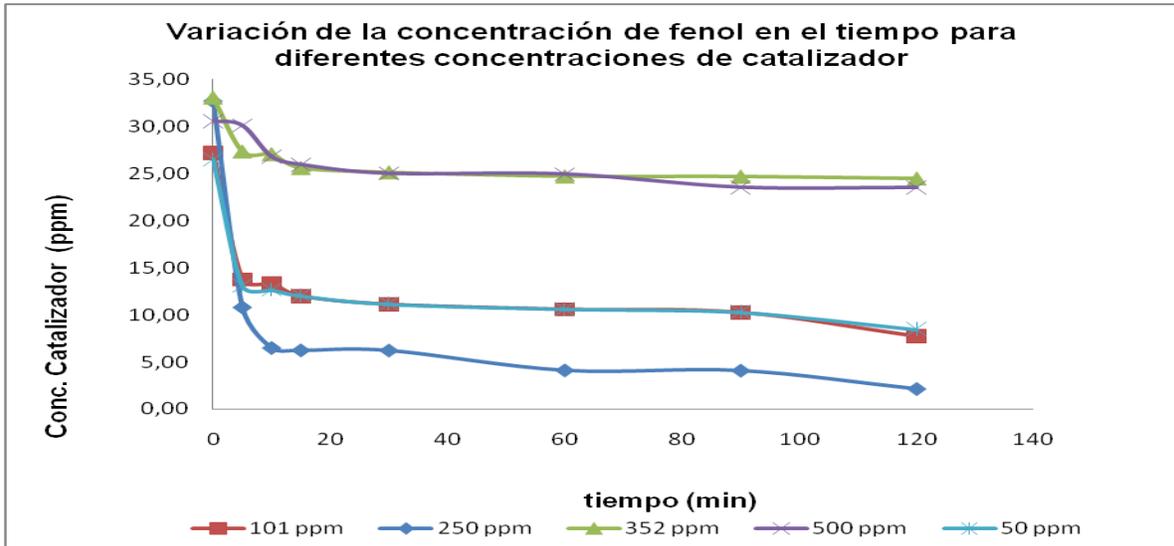
La actividad del catalizador comercial DegussaP-25 no fue estudiada dado que no se contaba con la cantidad suficiente de reactivo. Sin embargo, por el comportamiento de adsorción de este catalizador se puede inferir que el porcentaje de degradación sería menor que para los dos catalizadores restantes estudiados ya que este catalizador es el que presenta una menor adsorción y esta es un paso fundamental en la reacción.

El uso de anatasa dopada como catalizador par el tratamiento de efluentes reduce los costos de operación relacionados con el catalizador.

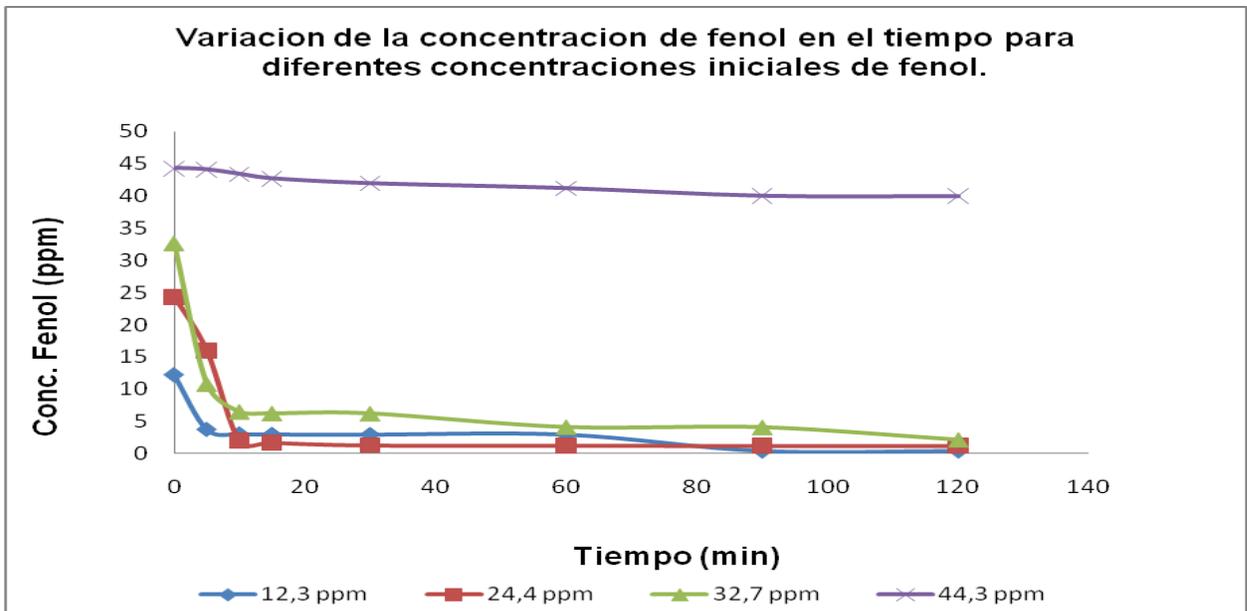
### 6.3.8 ECUACIÓN CINÉTICA



**Figura 28:** Variación de la concentración de fenol en el tiempo para diferentes flujos de ozono



**Figura 29:** variación de la concentración de fenol en el tiempo para diferentes concentraciones de catalizador



**Figura 30:** variación de la concentración de fenol en el tiempo para diferentes concentraciones iniciales del contaminante.

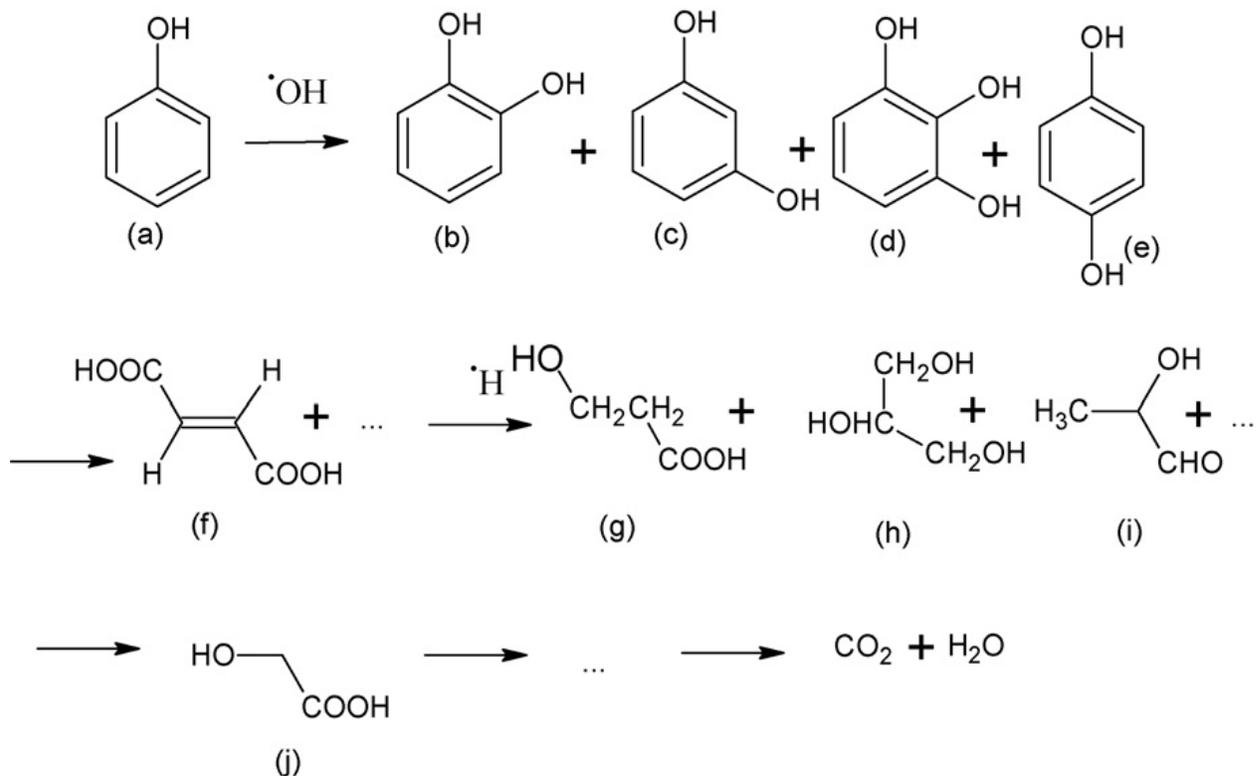
En general se ha descrito el mecanismo de los procesos fotocatalíticos según el modelo de Langmuir-Hinshelwood [22]: El proceso de Langmuir-Hinshelwood se aplica a los sistemas fotocatalíticos heterogéneos y se puede explicar sobre la base de la producción de pares de electrón-hueco por la fotoexcitación del catalizador. El hueco creado reacciona con el agua del medio adsorbida o con grupos OH superficiales creando la especie radical reactiva, o puede desintegrarse por la recombinación con un electrón el catalizador dando como resultado la regeneración del catalizador.

La expresión de la ecuación Langmuir-Hinshelwood en su forma más simple está dada por:

$$1 / r = 1/k_r + 1 / (k_r k_a C) \quad (65)$$

Donde  $r$  es la velocidad de reacción para la oxidación de los reactivos ( $\text{mg} / \text{L} \cdot \text{min}$ ),  $K_r$  es la constante específica de velocidad de reacción para la oxidación de del reactivo ( $\text{mg}/\text{L} \cdot \text{min}$ ),  $k_a$  es la constante de equilibrio del reactivo ( $\text{L}/\text{mg}$ ) y  $C$  es la concentración del contaminante.

En la degradación de fenol, varios intermediarios han sido reportados. Se ha sugerido que los radicales  $\text{HO}^\cdot$  atacan al anillo aromático del fenol (a), produciendo la obtención de la catecol (b), resorcinol (c), benceno-1,2,3-triol (d) y hidroquinona (e). Cuando los anillos aromáticos de estos compuestos se rompen se produce ácido maleico (f), y ácidos orgánicos de cadena corta tales como, ácido 3-hidroxi propil carboxílicos (g), 2-hidroxi propanal (i), 2-hidroxi-ácido glicol, ácido acético (j) y finalmente  $\text{CO}_2$  y  $\text{H}_2\text{O}$ . [26]



**Figura 31:** Degradación de fenol por fotocatalisis heterogénea con  $\text{TiO}_2$ .

Si bien se han descrito este tipos de reacciones según el mecanismo Langmuir-Hinshelwood esta descripción es una primera aproximación ya que solo contempla el efecto de la concentración del contaminante sobre la velocidad de reacción sin tomar en cuenta el efecto del catalizador y del ozono. Una ecuación cinética más aproximada contemplaría en su expresión la concentración de estos dos últimos de reactivos y su orden de reacción particular. Sin embargo, bajo las condiciones experimentales estudiadas esta expresión no pudo ser determinada dado que luego de 5 minutos de reacción la misma llegaba al estado estacionario con iguales concentraciones para las diferentes concentraciones de partida del contaminante lo que imposibilito determinar la influencia de cada reactivo en la velocidad de reacción.

Aunque la cinética de este tipo de reacciones este explicada por el modelo antes mencionado para las aplicaciones prácticas se debe tomar en cuenta las suposiciones de dicho modelo tales como: (i) No existe interacción entre las moléculas adsorbidas sobre la superficie del catalizador (ii) existe la formación de monocapas de adsorción. Para las condiciones experimentales estas suposiciones dejan de tener validez y es posible la influencia de otros factores en la expresión de la velocidad de reacción.

## 7 CONCLUSIONES

La concentración de adsorción máxima de fenol disminuye un 40% cuando el catalizador es dopado con hierro, lo que indica que las especies de hierro en la superficie disminuyen la cantidad de sitios activos del catalizador.

El catalizador comercial  $\text{TiO}_2$  demostró tener menor capacidad de adsorción que el  $\text{TiO}_2$  en su fase anatasa.

Todo el ozono que es suministrado al sistema de reacción es consumido o descompuesto en el transcurso de la reacción.

Las condiciones óptimas de reactividad a escala piloto para la degradación de fenol por el sistema: Ozono-Luz UV- Catalizador 0,8%Fe/ $\text{TiO}_2$  son: flujo de ozono 250 mL/min, Concentración de catalizador: 250 mg/L, concentración de fenol: 30 mg/L. Existiendo un compromiso entre estas tres variables para obtener el mayor porcentaje de degradación.

El dopado con especies de hierro disminuye la cantidad de sitios activos en la superficie del catalizador lo que ocasiona a su vez una disminución en la concentración máxima de adsorción para el catalizador dopado en comparación con la concentración de adsorción máxima obtenida para el catalizador sin dopar.

Los mejores porcentajes de degradación se obtienen a pH neutro, tanto para pH ácido y básico existen modificaciones en el mecanismo de adsorción. Se obtienen mayores porcentajes de degradación cuando se dopa el  $\text{TiO}_2$  con Fe.

## **RECOMENDACIONES**

Medir la variación de la concentración de fenol cada 30 segundos los primeros 5 minutos de reacción para determinar el comportamiento de la reacción en este intervalo de tiempo.

Realizar análisis de acidez superficial a los diferentes catalizadores para poder establecer una relación entre el pH de reacción, los moles adsorbidos y el porcentaje de degradación.

Realizar estudios de Reflectancia Difusa a los catalizadores sintetizados para verificar si el dopado con hierro modifica la longitud de onda de adsorción del catalizador lo cual es de interés práctico si se desea aprovechar el uso de la luz solar.

Ensayar la reacción con efluentes industriales a fin de comparar los porcentajes de degradación obtenidos para las condiciones de laboratorio con los de la muestra real.

## BIBLIOGRAFIA

- [1] J. Domènech. “Procesos avanzados de oxidación para la eliminación de contaminantes”, 2/11/2008 4:06 pm.  
[www.psa.es/webeng/solwater/files/CYTED01/06cap01.pdf](http://www.psa.es/webeng/solwater/files/CYTED01/06cap01.pdf)
- [2] R. Chuquisengo. “El agua”, 17/10/2008, 1:20 am.  
<http://www.monografias.com/trabajos16/agua/agua.shtml#DEFIN>
- [3] J. Ceron, M. Moreno. “Contaminación y tratamiento de aguas”, 17/10/2008, 1:40 am  
<http://www.uhu.es/masteria/master/material/305.pdf>
- [4] A. Sturniolo. “Parametros de calidad de las agua”, 21/10/08 11:18 am.  
<http://www.unitek.com.ar/libreria-quimicadelagua.php>.
- [5] R. Rosal. Oxígeno dielot, 21/10/2008 1:15 pm.  
[http://www.infoagro.com/instrumentos\\_medida/medidor.asp?id=107&Ox%C3%ADgeno\\_disuelto.\\_Test\\_Kit\\_HI3810](http://www.infoagro.com/instrumentos_medida/medidor.asp?id=107&Ox%C3%ADgeno_disuelto._Test_Kit_HI3810).
- [6] “Fotocatálisis: Destrucción de contaminantes orgánicos por fotocatalisis heterogénea”, J. M. Herrmann Laboratorio de Química del Medioambiente, (LACE, UMR CNRS N°5634), Université Claude Bernard Lyon1, bâtiment J. Raulin, 43 bd du 11 novembre 1918, 69622 Villeurbanne Cedex, Francia.
- [7] Fuentes, “Estudio la degradación fotocatalítica del 4-cloro-2-metilfenol empleando una titania dopada con óxido de tungsteno en un simulador solar”. Tesis especial de grado, facultad de ciencias UCV. (2006)
- [8] E. Simon. “Eliminación de la demanda química de oxígeno (DQO) refractaria conforme a los documentos de referencia del IPPC”, 26/10/2008, 5:48 pm.  
<http://weblogs.madrimasd.org/remtavares/archive/2007/12/26/81333.aspx>

- [9] M. Andreo. "Demanda Biológica de Oxígeno (DBO)", 26/10/2008 6:10 pm. <http://www.cricyt.edu.ar/enciclopedia/terminos/DBO.htm>
- [10] C. Freds. "Problemas de contaminación del agua", 28/11/2008 10:45 am. <http://www.ecoportel.net/content/view/full/81096>
- [11] A. Laguna. "Estudio sobre las posibilidades de aplicación de la fotocatalisis heterogénea a los procesos de remoción de fenoles en medio acuoso". 2/11/2008 3:15am. [http://www.monografias.com/trabajos21/fotocatalisis\\_heterogenea/fotocatalisis-heterogenea.shtml](http://www.monografias.com/trabajos21/fotocatalisis_heterogenea/fotocatalisis-heterogenea.shtml)
- [12] J Gil, tesis especial de grado, facultad de ciencias UCV. (2006)
- [13] Parag R. Gogate. Aniruddha B. Pandit. *Advances in environmental Research* 8 (2004) 553.
- [14] S. Qourzal. *Journal of colloid and interface science* 286 (2005) 621.
- [15] Zhijie y Col. "Effect of Fe-doped TiO<sub>2</sub> nanoparticle derived from modified hydrothermal process on the photocatalytic degradation performance on methylene blue". *Journal of Hazardous Materials* 155 (2008) 590–594.
- [16] Vijayan y Col. "Oxidative degradation of 2,4,6-trichlorophenol", *Catalysis Today* (2008) *Catalysis Today* (2008).
- [17] Adan y Col., "Phenol photodegradation with oxygen and hydrogen peroxide over TiO<sub>2</sub> and Fe-doped TiO<sub>2</sub>", *Catalysis. Today* (2008).
- [18] F. LePage, "Catalyse de contact", Ed. Technip. Institut Française du Petrole. 1994.
- [19] Ambrus y Col. "Synthesis, structure and photocatalytic properties of Fe(III)-doped TiO<sub>2</sub> prepared from TiCl<sub>3</sub>", *Applied Catalysis B: Environmental* 81 (2008) 27–37

[20] Son y Col. "Kinetics and mechanism of photolysis and TiO<sub>2</sub> photocatalysis of triclosan", *Journal of Hazardous Materials* 166 (2009) 954–960 Contents

[21] Carp A. y Col. "Photoinduced reactivity of titanium dioxide". *Progress in Solid State Chemistry* 32 (2004) 33–177

[22] Rauf S. y Col. "Los principios fundamentales y la aplicación de la fotocatalisis heterogénea en la degradación de los colorantes en solución". *Chemical Engineering Journal* 151 (2009) 10-18

[23] Torres J. "Estudio cinético de la degradación del colorante Naranja III en solución acuosa empleando el sistema UV/Fe/ozono", Tesis especial de grado, facultad de ciencias UCV. (2008)

[24] Velasco. "Efectividad del proceso avanzado de oxidación O<sub>3</sub>/UV/Fe para el tratamiento de componentes representativos de una mezcla sintética de aguas de refinería". Tesis de Doctorado, facultad de ingeniería UCV. (2009)

[25] Ege Seyhan. *Química orgánica: Estructura y reactividad*, editorialReverte. Pag1042.

[26] Gaya U. y Col. "Heterogeneous photocatalytic degradation of organic contaminants over titanium dioxide: A review of fundamentals, progress and problems". *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews* 9 (2008) 1–12

## APENDICES

### SINTESIS DE CATALIZADORES

Las cantidades empleadas para la síntesis de los sólidos por aspersión fueron determinadas hallando el porcentaje de dopaje requerido por cada 100 g de catalizador (porcentaje en peso). El calculo es mostrado a continuación:

$$(1 \text{ g de Fe} \cdot 100\%) / 100 \text{ g TiO}_2 = 1 \text{ g de Fe}$$

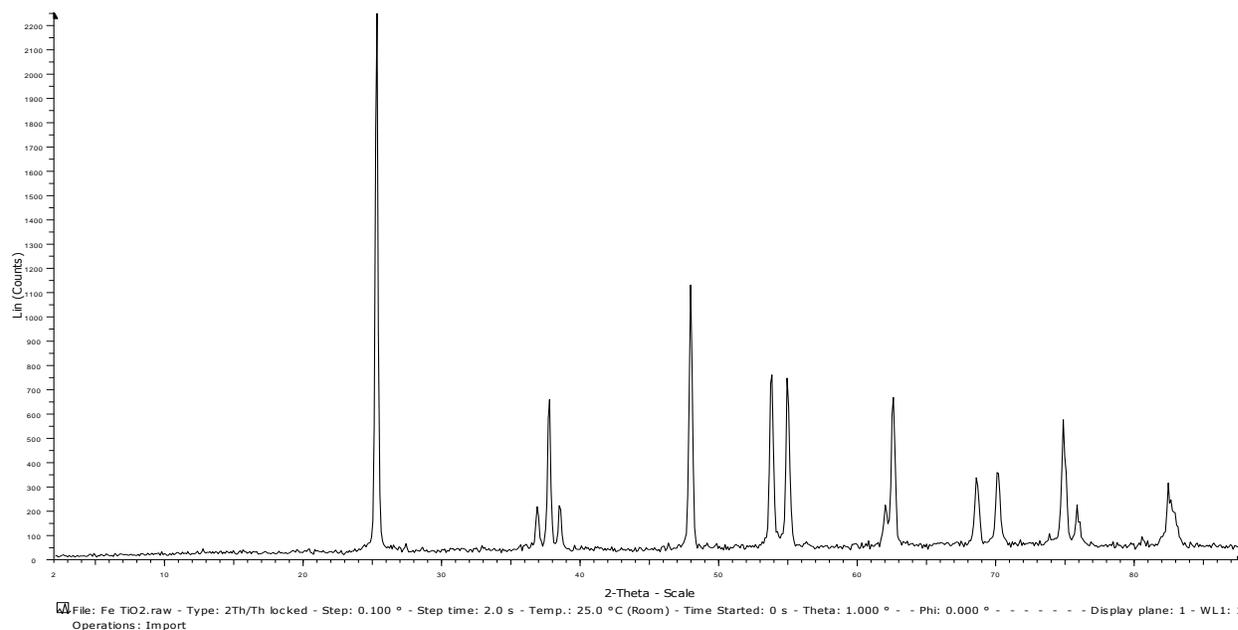
$$\text{Moles de Fe} = (1 \text{ g de Fe}) / 55,847 \text{ g/mol} = 0,17102 \text{ mol de Fe}$$

$$\text{Sal} = \text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O} \text{ PM} = 404,00 \text{ g/mol}$$

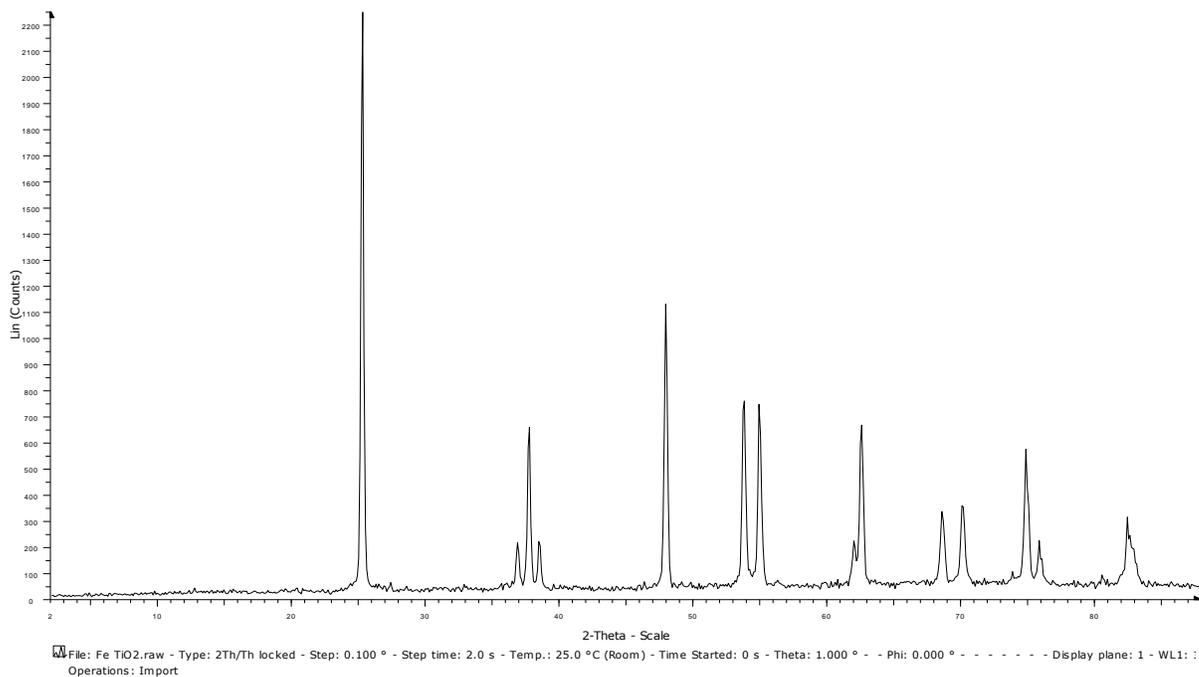
$$1 \text{ mol Fe} = 1 \text{ mol Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$$

$$\text{g de Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O} = 0,1702 \text{ mol} \cdot 404,00 \text{ g/mol} = 7,2340 \text{ g}$$

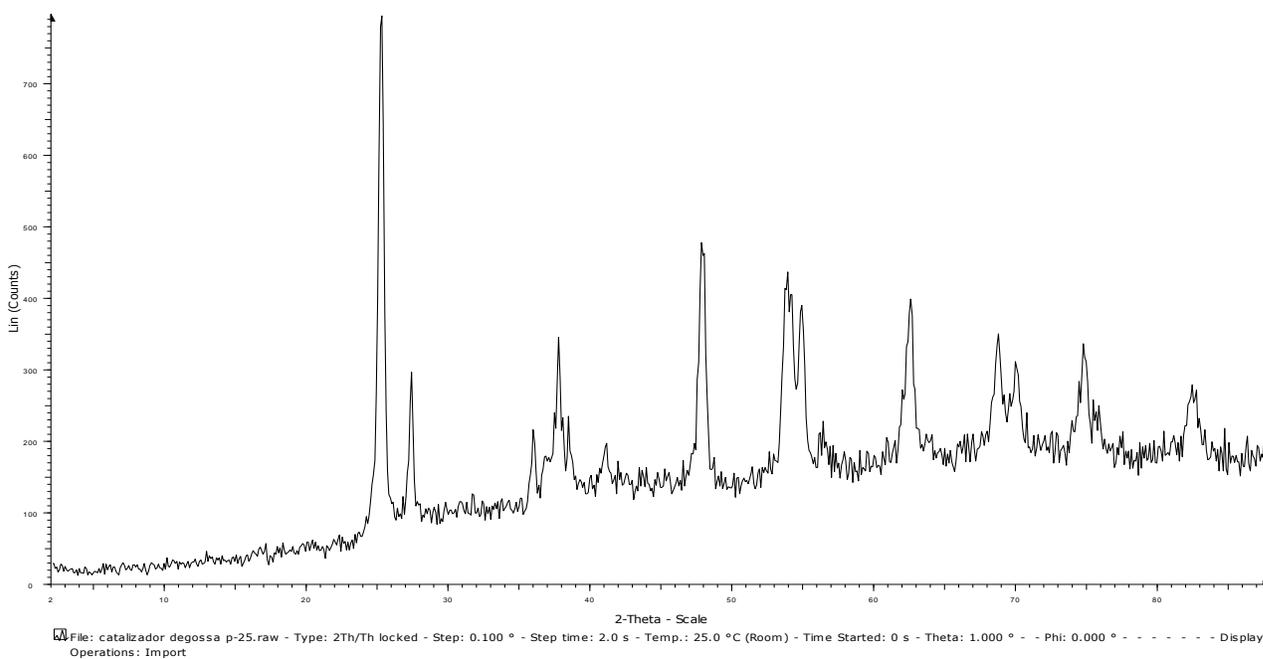
### CARACTERIZACIÓN



**Figura 32:** Difractograma obtenido para el catalizador TiO<sub>2</sub>.



**Figura 33:** Difractograma obtenido para el catalizador 0,87%Fe/TiO<sub>2</sub>.

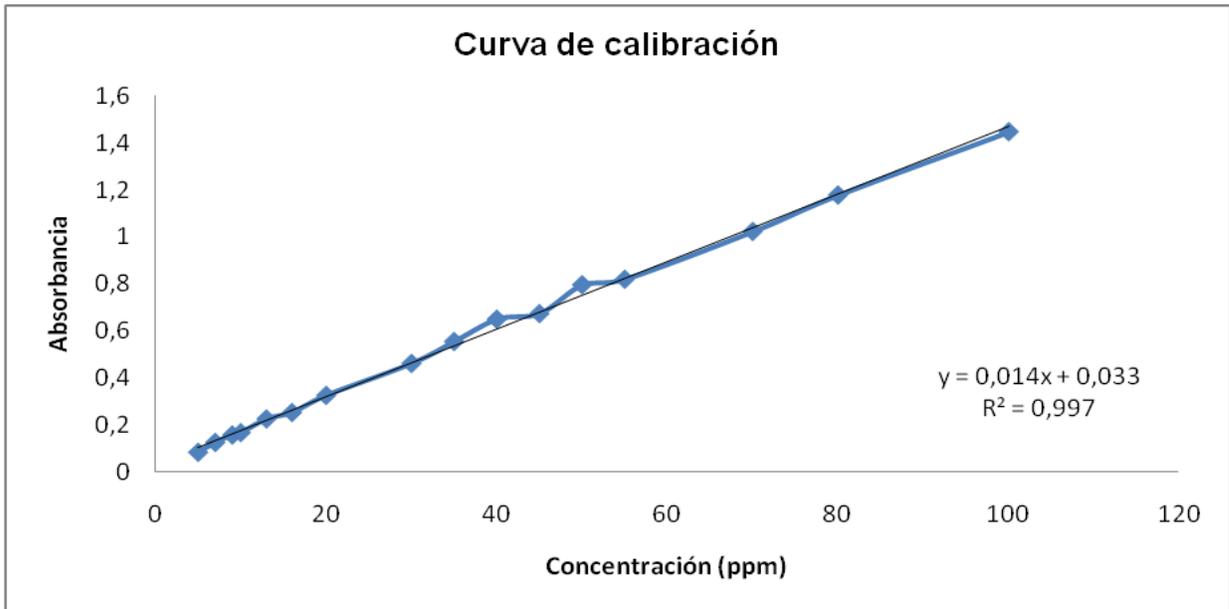


**Figura 34:** Difractograma obtenido para el catalizador TiO<sub>2</sub> Degussa P-25.

## ESTUDIOS DE ADSORCIÓN SOBRE LOS CATALIZADORES

**Tabla 11.** Absorbancias obtenidas para diferentes patrones de fenol.

concentración (ppm)	abs $\lambda = 269\text{nm}$
1,5021	0,0321
5,0070	0,0832
7,0098	0,1251
9,0126	0,1570
10,014	0,1669
13,0182	0,2251
16,0224	0,2524
20,0280	0,3250
30,0420	0,4612
35,0490	0,5545
40,0560	0,6495
45,0630	0,6733
50,0700	0,7960
55,0770	0,8195
70,0980	1,0000
80,1120	1,1776
100,140	1,4471



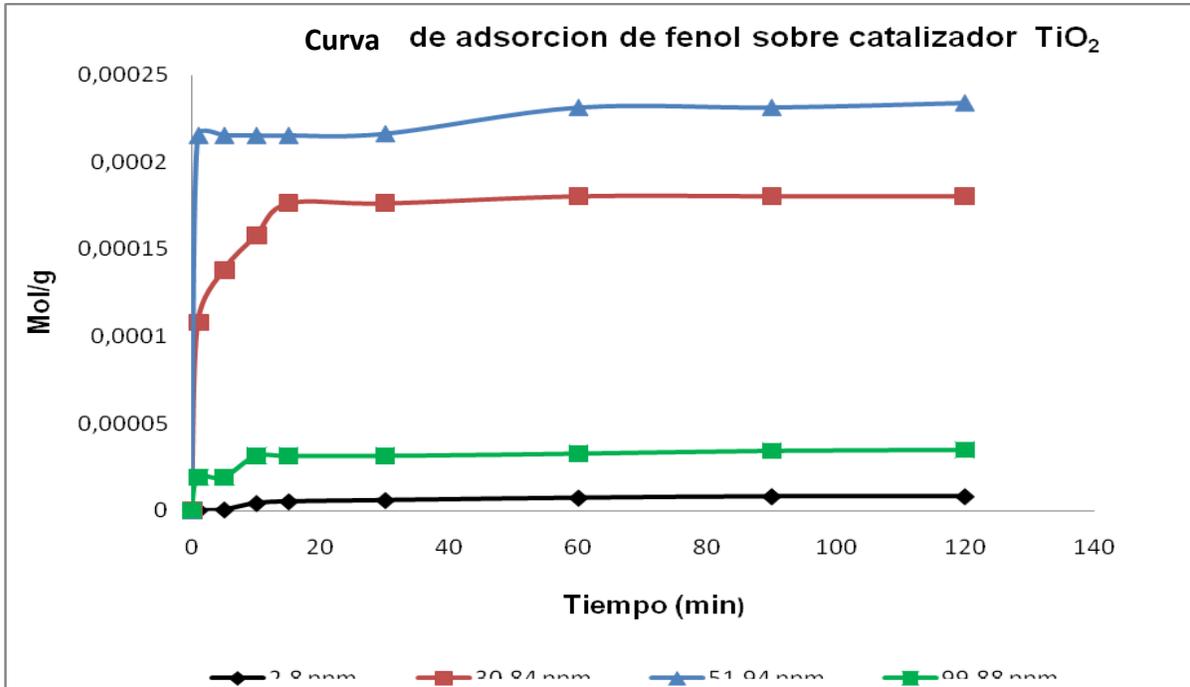
**Figura 35:** Curva de calibración de fenol.

### **Cálculo de los moles/adsorbidos:**

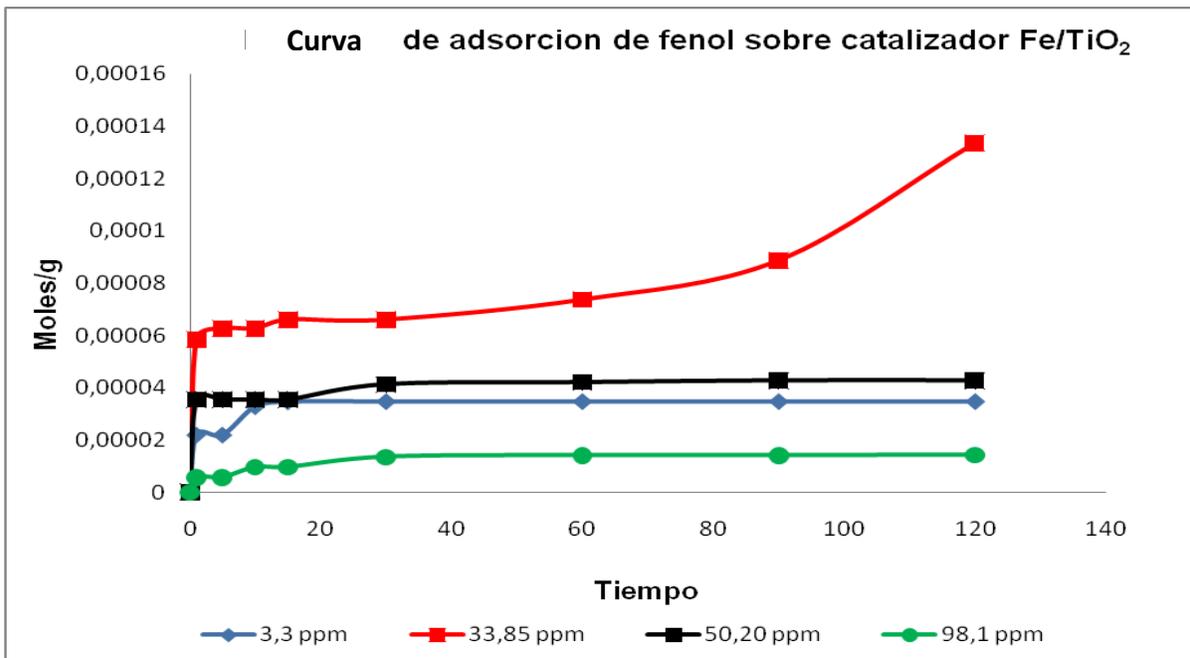
Dado que la concentración del adsorbato estabre especificada en mg/L los moles adsorbidos por gramo para las diferentes alicuotas se determinaron como se muestra a continuación:

$\text{Mg/L} \times 1\text{g}/1000\text{mg} \times 1\text{mol}/94\text{g} \times 0,1 \text{ L}$  para la primera alicuota.

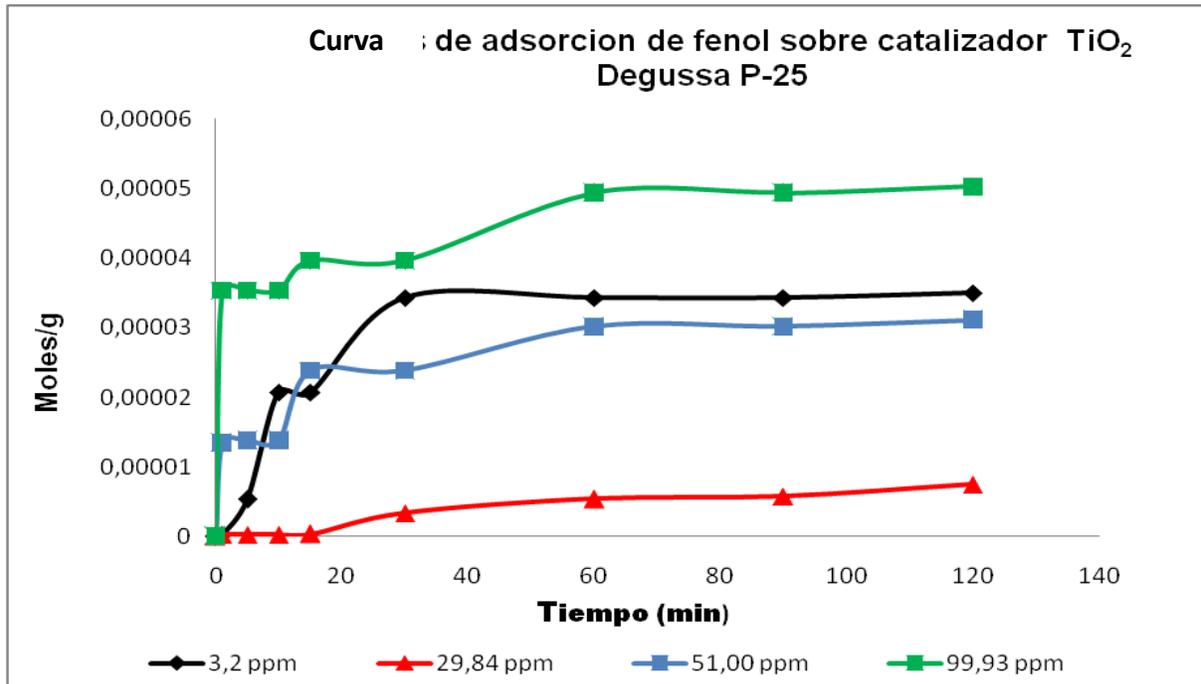
Para las alicuotas posteriores era considerado la reducción en el volumen de solución. Luego de obtener los moles adsorbidos estos eran divididos entre la masa de catalizador empelada en la prueba de adsorción.



**Figura 36:** Curvas de adsorción de fenol sobre catalizador TiO<sub>2</sub>



**Figura 37:** Curvas de adsorción de fenol sobre catalizador 0,87Fe/TiO<sub>2</sub>.



**Figura 38:** Curvas de adsorción de fenol sobre catalizador 0,87Fe/TiO<sub>2</sub>.

**Tabla 12.** Valores obtenidos para la adsorción de 5 mg/L de fenol sobre el catalizador TiO<sub>2</sub>.

Tiempo (min)	Cresidual (ppm)	Cads (ppm)	V (L)	mol(ads)	mol/g
0	2,80714286	0	0,1	0	0
1	2,79285714	0,01428571	0,09	1,36778E-08	1,1863E-07
5	2,74285714	0,05	0,08	4,25532E-08	4,8769E-07
10	2,16428571	0,57857143	0,07	4,30851E-07	4,2245E-06
15	1,98571429	0,17857143	0,06	1,13982E-07	5,213E-06
30	1,82857143	0,15714286	0,05	8,35866E-08	5,938E-06
60	1,45000000	0,37857143	0,04	1,61094E-07	7,3352E-06
90	1,15714286	0,29285714	0,03	9,3465E-08	8,1458E-06
120	1,1571486	0,29285714	0,02	0	8,1458E-06

**Tabla 13.** Valores obtenidos para la adsorción de 30 mg/L de fenol sobre el catalizador TiO<sub>2</sub>.

Tiempo (min)	Cresidual (ppm)	Cads (ppm)	V (L)	mol(ads)	mol/g
0	30,8428571	0	0,1	0	0
1	18,2928571	12,55	0,09	1,2016E-05	0,00010806
5	14,3571429	3,93571429	0,08	3,34954E-06	0,00013818
10	11,3928571	2,96428571	0,07	2,20745E-06	0,00015803
15	8,17857143	3,21428571	0,06	2,05167E-06	0,00017648
30	30,1285714	0	0,05	0	0,00017648
60	29,05	1,07857143	0,04	4,58967E-07	0,00018061
90	29,9214286	0	0,03	0	0,00018061
120	29,9	0,02142857	0,02	4,55927E-09	0,00018065

**Tabla 14.** Valores obtenidos para la adsorción de 50 mg/L de fenol sobre el catalizador TiO<sub>2</sub>.

Tiempo (min)	Cresidual (ppm)	Cads (ppm)	V (L)	mol(ads)	mol/g
0	51,9428571	0	0,1	0	0
1	25,7571429	26,1857143	0,09	2,50714E-05	0,00021521
5	27,0857143	0	0,08	0	0,00021521
10	35,7428571	0	0,07	0	0,00021521
15	44,8071429	0	0,06	0	0,00021521
30	44,5857143	0,22142857	0,05	1,17781E-07	0,00021622
60	40,4714286	4,11428571	0,04	1,75076E-06	0,00023124
90	42,1142857	0	0,03	0	0,00023124
120	40,6857143	1,42857143	0,02	3,03951E-07	0,00023385

**Tabla 15.** Valores obtenidos para la adsorción de 100 mg/L de fenol sobre el catalizador TiO<sub>2</sub>.

Tiempo (min)	Cresidual (ppm)	Cads (ppm)	V (L)	mol(ads)	mol/g
0	99,8857143	0	0,1	0	0
1	97,5714286	2,31428571	0,09	2,21581E-06	1,902E-05
5	99,8357143	0	0,08	0	1,902E-05
10	97,9071429	1,92857143	0,07	1,43617E-06	3,1347E-05
15	97,9785714	0	0,06	0	3,1347E-05
30	99,6428571	0	0,05	0	3,1347E-05
60	99,2928571	0,35	0,04	1,48936E-07	3,2626E-05
90	98,7	0,59285714	0,03	1,8921E-07	3,425E-05
120	98,4214286	0,27857143	0,02	5,92705E-08	3,4759E-05

**Tabla 16.** Valores obtenidos para la adsorción de 5 mg/L de fenol sobre el catalizador 0,87%Fe/TiO<sub>2</sub>.

Tiempo (min)	C residual (ppm)	C ads (ppm)	V (L)	mol(ads)	mol/g
0	3,335714286	0	0,1	0	0
1	0,857142857	2,47857143	0,09	2,3731E-06	2,18316E-05
5	2,642857143	0	0,08	0	2,18316E-05
10	1,05	1,59285714	0,07	1,18617E-06	3,2744E-05
15	0,742857143	0,30714286	0,06	1,96049E-07	3,45476E-05
30	0,721428571	0,02142857	0,05	1,13982E-08	3,46524E-05
60	2,785714286	0	0,04	0	3,46524E-05
90	2,785714286	0	0,03	0	3,46524E-05
120	2,785714286	0	0,02	0	3,46524E-05

**Tabla 17.** Valores obtenidos para la adsorción de 30 mg/L de fenol sobre el catalizador 0,87%Fe/TiO<sub>2</sub>.

Tiempo (min)	C residual (ppm)	C ads (ppm)	V (L)	mol (ads)	mol/g
0	33,85714286	0	0,1	0	0
1	27,38571429	6,47142857	0,09	6,19605E-06	5,8564E-05
5	26,87142857	0,51428571	0,08	4,3769E-07	6,2701E-05
10	28,42857143	0	0,07	0	6,2701E-05
15	27,87142857	0,55714286	0,06	3,55623E-07	6,6062E-05
30	29,25	0	0,05	0	6,6062E-05
60	27,35	1,9	0,04	8,08511E-07	7,3704E-05
90	22,37142857	4,97857143	0,03	1,58891E-06	8,8722E-05
120		22,3714286	0,02	4,75988E-06	0,00013371

**Tabla 18.** Valores obtenidos para la adsorción de 50 mg/L de fenol sobre el catalizador 0,87%Fe/TiO<sub>2</sub>.

Tiempo (min)	C residual (ppm)	C ads (ppm)	V (L)	mol (ads)	mol/g
0	54,41428571	0	0,1	0	0
1	54,10714286	0,30714286	0,09	2,94073E-07	2,76125E-06
5	53,93571429	0,17142857	0,08	1,45897E-07	4,13117E-06
10	53,91428571	0,02142857	0,07	1,59574E-08	4,28101E-06
15	53,99285714	0	0,06	0	4,28101E-06
30	52,72142857	1,27142857	0,05	6,76292E-07	1,06312E-05
60	51,96428571	0,75714286	0,04	3,22188E-07	1,36564E-05
90	51,64285714	0,32142857	0,03	1,02584E-07	1,46196E-05
120	51,27142857	0,37142857	0,02	7,90274E-08	1,53617E-05

**Tabla 19.** Valores obtenidos para la adsorción de 100 mg/L de fenol sobre el catalizador 0,87%Fe/TiO<sub>2</sub>.

Tiempo (min)	C residual (ppm)	C ads (ppm)	V (L)	mol (ads)	mol/g
0	98,1	0	0,1	0	0
1	97,5	0,6	0,09	5,74468E-07	5,7104E-06
5	97,93571429	0	0,08	0	5,7104E-06
10	97,40714286	0,52857143	0,07	3,93617E-07	9,6231E-06
15	97,62857143	0	0,06	0	9,6231E-06
30	96,89285714	0,73571429	0,05	3,91337E-07	1,3513E-05
60	96,75714286	0,13571429	0,04	5,77508E-08	1,4087E-05
90	96,78571429	0	0,03	0	1,4087E-05
120	96,70714286	0,07857143	0,02	1,67173E-08	1,4253E-05

**Tabla 20.** Valores obtenidos para la adsorción de 5 mg/L de fenol sobre el catalizador TiO<sub>2</sub> Degussa P-25.

Tiempo (min)	C residual (ppm)	C ads (ppm)	V (L)	mol(ads)	mol/g
0	3,20714286	0	0,1	0	0
1	3,17142857	0,03571429	0,09	3,41945E-08	2,9102E-07
5	2,47857143	0,69285714	0,08	5,89666E-07	5,3094E-06
10	0,05	2,42857143	0,07	1,80851E-06	2,0701E-05
15	3,2	0	0,06	0	2,0701E-05
30	0,2	3	0,05	1,59574E-06	3,4282E-05
60	3,17857143	0	0,04	0	3,4282E-05
90	3,2	0	0,03	0	3,4282E-05
120	2,82142857	0,37857143	0,02	8,05471E-08	3,4967E-05

**Tabla 21.** Valores obtenidos para la adsorción de 30 mg/L de fenol sobre el catalizador TiO<sub>2</sub> Degussa P-25.

Tiempo (min)	C residual (ppm)	C ads (ppm)	V (L)	mol(ads)	mol/g
0	29,8428571	0	0,1	0	0
1	29,8142857	0,02857143	0,09	2,73556E-08	2,722E-07
5	29,8142857	0	0,08	0	2,722E-07
10	29,8357143	0	0,07	0	2,722E-07
15	29,8285714	0,00714286	0,06	4,55927E-09	3,1756E-07
30	29,25	0,57857143	0,05	3,07751E-07	3,3798E-06
60	28,7785714	0,47142857	0,04	2,00608E-07	5,3759E-06
90	28,6571429	0,12142857	0,03	3,87538E-08	5,7615E-06
120	27,8357143	0,82142857	0,02	1,74772E-07	7,5005E-06

**Tabla 22.** Valores obtenidos para la adsorción de 50 mg/L de fenol sobre el catalizador TiO<sub>2</sub> Degussa P-25.

Tiempo (min)	Cresidual (ppm)	Cads (ppm)	V (L)	mol(ads)	mol/g
0	51,0071429	0	0,1	0	0
1	49,6	1,40714286	0,09	1,34726E-06	1,3406E-05
5	49,5571429	0,04285714	0,08	3,64742E-08	1,3769E-05
10	50,7428571	0	0,07	0	1,3769E-05
15	49,1571429	1,58571429	0,06	1,01216E-06	2,384E-05
30	50,9285714	0	0,05	0	2,384E-05
60	49,4428571	1,48571429	0,04	6,32219E-07	3,0131E-05
90	49,4857143	0	0,03	0	3,0131E-05
120	49,0214286	0,46428571	0,02	9,87842E-08	3,1113E-05

**Tabla 23.** Valores obtenidos para la adsorción de 100 mg/L de fenol sobre el catalizador TiO<sub>2</sub> Degussa P-25.

Tiempo (min)	Cresidual (ppm)	Cads (ppm)	V (L)	mol(ads)	mol/g
0	99,9357143	0	0,1	0	0
1	96,2071429	3,72857143	0,09	3,56991E-06	3,5346E-05
5	99,4214286	0	0,08	0	3,5346E-05
10	99,9	0	0,07	0	3,5346E-05
15	99,2214286	0,67857143	0,06	4,33131E-07	3,9634E-05
30	99,5285714	0	0,05	0	3,9634E-05
60	97,2214286	2,30714286	0,04	9,81763E-07	4,9354E-05
90	99,4928571	0	0,03	0	4,9354E-05
120	99,0714286	0,42142857	0,02	8,96657E-08	5,0242E-05

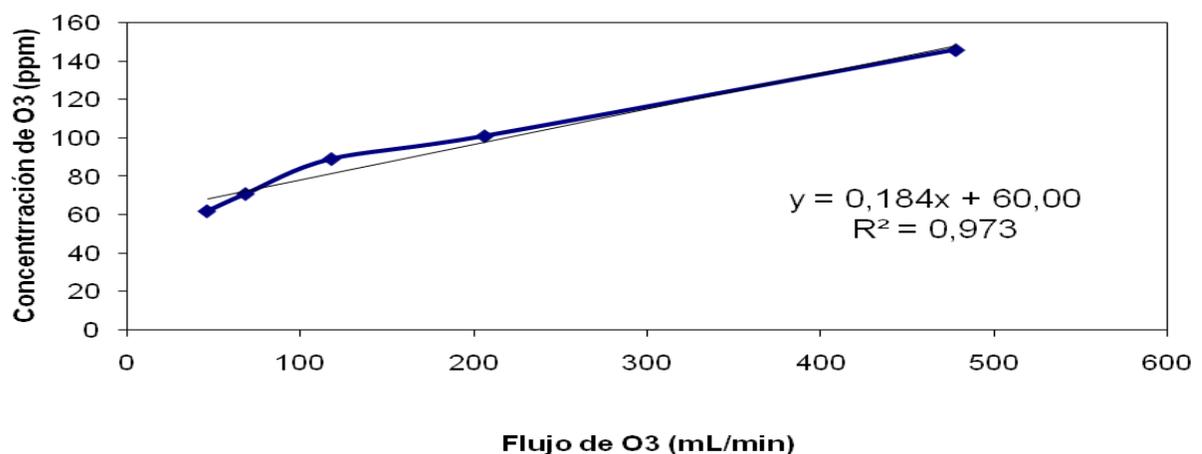
## OPTIMIZACIÓN DE LOS PARÁMETROS DE REACCIÓN

### Flujo de ozono:

**Tabla 24.** Absorbancias y variación de la concentración de fenol en el tiempo para diferentes flujos de ozono.

flujo (mL/min)	75	Conc	129,87	Conc	180,72	Conc	248,96	Conc	468,75	Conc
Tiempo (min)	Abs	(ppm)	Abs	(ppm)	Abs	(ppm)	Abs	(ppm)	Abso	conc
0	0,4277	28,19	0,4343	28,66	0,5035	33,61	0,491	32,714	0,4717	31,34
5	0,4004	26,24	0,4041	26,51	0,438	28,93	0,1844	10,814	0,1864	10,96
10	0,388	25,36	0,4016	26,33	0,4078	26,77	0,124	6,500	0,1501	8,36
15	0,3832	25,01	0,4012	26,30	0,404	26,50	0,1204	6,243	0,138	7,50
30	0,3822	24,94	0,4002	26,23	0,3947	25,84	0,1202	6,229	0,119	6,14
60	0,3813	24,88	0,3879	25,35	0,3942	25,80	0,0906	4,114	0,1162	5,94
90	0,3808	24,84	0,3825	24,96	0,3907	25,55	0,0903	4,093	0,1154	5,89
120	0,38	24,79	0,3808	24,84	0,3905	25,54	0,063	2,143	0,113	5,71
<b>% conv</b>		12,09		13,33		24,02		93,45		81,76

**Concentración de O<sub>3</sub> en función del flujo**



**Figura 39:** Concentración de ozono para diferentes flujos del gas.

### Masa de catalizador.

**Tabla 25.** Absorbancias y variación de la concentración de fenol para diferentes concentraciones del catalizador.

Conc. Cat. ppm	50,00	conc	101,43	conc	249,91	conc	352,40	conc	499,91	conc
Tiempo (min)	Abs	ppm								
0	0,4042	26,51	0,4142	27,23	0,4910	32,71	0,496	33,07	0,4613	30,59
5	0,216	13,07	0,2260	13,79	0,1844	10,81	0,416	27,36	0,4547	30,12
10	0,210	12,64	0,2200	13,36	0,1240	6,50	0,4121	27,08	0,4081	26,79
15	0,2012	12,01	0,2012	12,01	0,1204	6,24	0,3917	25,62	0,3965	25,96
30	0,1890	11,14	0,1890	11,14	0,1202	6,23	0,3852	25,16	0,3833	25,02
60	0,1815	10,61	0,1815	10,61	0,0906	4,11	0,3793	24,74	0,3824	24,96
90	0,1768	10,27	0,1768	10,27	0,0903	4,09	0,379	24,71	0,3627	23,55
120	0,1512	8,44	0,1412	7,73	0,0630	2,14	0,376	24,50	0,3623	23,52
% Conv.		68,16		71,62		93,45		25,92		23,11

### Concentración de fenol

**Tabla 26.** Absorbancias y variación de la concentración de fenol para diferentes concentraciones del catalizador.

Conc. Fenol ppm	10	conc	20	conc	30	conc	40	conc
Tiempo (min)	Abs	ppm	Abs	ppm	Abs	ppm	Abs	ppm
0	0,2048	12,27	0,4863	24,38	0,491	32,71	0,6533	44,31
5	0,0853	3,74	0,2569	15,99	0,1844	10,81	0,6504	44,10
10	0,0753	3,02	0,0614	2,03	0,1240	6,50	0,6407	43,41
15	0,0743	2,95	0,0571	1,72	0,1204	6,24	0,6312	42,73
30	0,0740	2,93	0,0513	1,31	0,1202	6,23	0,6207	41,98
60	0,0740	2,93	0,0506	1,26	0,0906	4,11	0,6100	41,21
90	0,0380	0,36	0,0503	1,24	0,0903	4,09	0,5937	40,05
120	0,0380	0,36	0,0500	1,21	0,0630	2,14	0,5928	39,99
% conv.		97,09		95,02		93,45		9,75

**Tabla 27.** Absorbancias y variación de la concentración de fenol para diferentes medios de reacción

Medio de reacción	KCl	Conc	pH=4	Conc	pH=10	conc	anatasa	conc
Tiempo (min)	Abs	ppm	Abso	ppm	Abs	ppm	abs	ppm
0	0,1377	7,48	0,1053	5,16	0,1044	5,10	0,4617	30,62
5	0,1277	6,76	0,1047	5,12	0,0784	3,24	0,4561	30,22
10	0,1272	6,73	0,0950	4,43	0,0774	3,17	0,3454	22,31
15	0,1254	6,60	0,0946	4,40	0,0641	2,22	0,3422	22,09
30	0,1191	6,15	0,0742	2,94	0,0624	2,10	0,3317	21,34
60	0,1177	6,05	0,0594	1,89	0,0588	1,84	0,3309	21,28
90	0,1110	5,57	0,0590	1,86	0,0586	1,83	0,3274	21,03
120	0,1100	5,50	0,0588	1,84	0,0585	1,82	0,3237	20,76
<b>% Conv.</b>		26,46		58,32		64,29		32,19

Las conversiones expresadas en las diferentes tablas fueron calculadas según:

$$\%conv = ((Co-C)/Co) \times 100$$

Donde: Co 0 Concentración en el tiempo cero y C= Concentración a los 120 minutos de reacción

### Cálculos para obtener los diferentes medios de reacción

#### Efecto Salino

Para obtener una concentración de KCl de 20 mg/L:

$$(20mg \times 50 L) / 1L = 1000 \text{ mg}$$

1,0000 g de KCl

#### pH de reacción = 4

$$[H_3O^+] = \text{antilog } -4 = 1 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$$

$$1 \times 10^{-4} \text{ mol/L} \times 50L = 5 \times 10^{-3} \text{ moles de HCl}$$

$5 \times 10^{-3}$  moles de HCl x 36,45 g/ mol de HCl = 0,18225 gramos de HCl

0,18225 gramos de HCl x (1mL HCl/1,19 g)= 0,1531 mL

(0,1531mL x 100%)/ 37% = 0,41 mL de HCl al 37 % p/v en 50 L de solución

### **pH de reacción = 10**

pOH + pH = 14

pOH= 14-10 = 4

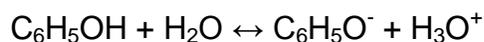
[OH<sup>-</sup>] = antilog -4 =  $1 \times 10^{-4}$  moles de NaOH/L

$1 \times 10^{-4}$  moles de NaOH/L x 50L=  $5 \times 10^{-3}$  moles de NaOH

gramos de NaOH =  $5 \times 10^{-3}$  moles de NaOH x 40g/ mol de NaOH = 0,2 g de NaOH en 50L de solución

### **Cálculo de los pH de solución para diferentes concentraciones de fenol:**

Para este calculo se tomo un pKa del fenol = 10 según lo reportado en 9



T=0                    Ci                    0                    0

Cambio                -X                    X                    X

Equilibrio            Ci-X                    X                    X

$K_a = \frac{[\text{C}_6\text{H}_5\text{O}^-]_{\text{eq}} [\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{eq}}}{[\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}]_{\text{eq}}} = \frac{X^2}{\text{Ci}-X}$  como pKa es muy grande  $\text{Ci}-X \approx \text{Ci}$

Por lo que la expresion se redujo a  $K_a = \frac{X^2}{\text{Ci}}$

Donde  $C_i$  = a la concentración inicial de fenol y  $X$  = concentración de  $H_3O^+$  el pH de la solución fue determinado como:

$$pH = -\text{Log} [H_3O^+]$$

Todas las ecuaciones mostradas en el apéndice fueron trabajadas en el programa estadístico Microsoft Excel 2007.