

CAPÍTULO 4

ANÁLISIS Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS.

El objetivo del capítulo es hacer la presentación y discusión de los resultados obtenidos para el tratamiento de soluciones sintéticas de fenol mediante procesos avanzados de oxidación de tipo fotoquímico y electroquímico.

Los procesos fotoquímicos a estudiar se caracterizan por el uso de complejos tipo ferrioxalato y peróxido de hidrógeno para la compatibilización del efluente en condiciones próximas a la neutralidad mediante el uso de radiación solar natural. Adicionalmente se estudiarán en una serie de experimentos tipo foto Fenton en condiciones de acidez el efecto de dos diferentes fuentes de catalizador: hierro (III) y hierro cero valente en el grado de degradación del contaminante seleccionado.

Para el caso de los procesos electroquímicos, se analizará el efecto de la densidad de corriente y del tipo de electrodo en la velocidad de degradación de fenol en condiciones de flujo en un reactor tipo filtro prensa.

4. ANÁLISIS DE RESULTADOS EN EL TRATAMIENTO DE SOLUCIONES SINTÉTICAS DE FENOL MEDIANTE PROCESOS AVANZADOS DE OXIDACIÓN FOTOASISTIDOS

Parece evidente a partir de la revisión teórica de los procesos biológicos que estos resultan muy eficientes en el tratamiento de aguas residuales de tipo urbano e industrial que contengan principalmente materia orgánica biodegradable. El proceso de tratamiento biológico se ve severamente afectado por la presencia de compuestos xenobióticos y por las grandes fluctuaciones en la concentración de los mismos durante el ciclo de operación del proceso de tratamiento. Si bien, la toxicidad del fenol es inferior en comparación con otros compuestos orgánicos, una elevada concentración puede reducir o incluso eliminar la capacidad de degradación de los lodos activados de una planta de tratamiento municipal.

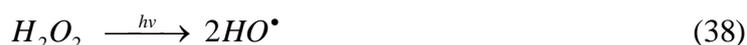
Dado que para un mismo proceso productivo, se pueden presentar diferentes alternativas tecnológicas, el agua residual de cada proceso instalado puede presentar características que hacen notablemente diferentes. Por lo tanto, la serie de etapas requeridas para completar su tratamiento puede ser igualmente diferente en lo que hace referencia a las operaciones de acondicionamiento del influente y al tipo de proceso requerido.

Puesto que, el trabajo de investigación se enfocó hacia el estudio de aguas residuales biorecalcitrantes de concentración media alta de fenol y en condiciones de neutralidad, se tiene según la figura 16, que una solución preliminar para éste problema se debe abordar evaluando el desempeño de los complejos tipo ferrioxalato en la capacidad de destrucción del contaminante.

Los compuestos aromáticos se caracterizan por una fuerte absorción de radiación a longitudes de onda menores a 300 nm, en el caso del fenol, se presentan dos puntos de fuerte absorción (220 y 280 nm aproximadamente) (ver figura 17), por lo tanto existiría una competencia por la energía incidente sobre el reactor que sería utilizada para la fotólisis de la molécula en un principio y en la generación del radical hidroxilo para la degradación de la materia orgánica.

Como se mencionó, el fenol absorbe fuertemente a menos de 300nm, lo cual implica inicialmente el uso de radiación UV-B (280-315 nm) en el proceso fotocatalítico, asimismo, la radiación UV-C (100-280 nm) no resulta útil en el proceso de degradación, ya que es detenida en las capas superiores de la atmósfera. La radiación UV incidente representa menos del 8% (3.5-8%) de la energía incidente, mientras que la radiación visible representa al menos el 35% de la energía total generada por el sol (Safazadeh-Amiri et al., 1997). El uso de FeOx-H₂O₂ en un principio conduce a un mejor aprovechamiento del espectro solar, ya que puede aprovechar longitudes de onda entre 400-600nm.

Dado que los reactores estudiados fueron fabricado con vidrio PYREX®, se espera que la degradación del fenol mediada por radiación UV-H₂O₂ sea despreciable, ya que éste tipo de material absorbe prácticamente toda la radiación menor a 300 nm y la reacción de fotólisis del peróxido que se muestra en la ecuación 37 se lleva a cado de manera eficiente principalmente a 254 nm (Legrini, 1993; Blanco et al., 2003; Momani, 2003; Rodríguez, 2003).



Otra cuestión de interés es la necesidad de operación en condiciones de neutralidad, que presenta un problema notable en el campo operativo, ya que como se aprecia en la figura 18 el hierro (III) es prácticamente insoluble en condiciones cercanas a la neutralidad. La limitante anterior conduce a condiciones de operación a pH inferior a 4, ya que pH cercanos a 7 se produce la precipitación del hierro en forma de hidróxido férrico Fe(OH)₃ principalmente. Los procesos Fenton con Fe³⁺ o Fe²⁺ en condiciones acidez o de neutralidad presentan porcentajes de mineralización en el rango de 40-60%, valores que son muy inferiores a los reportados en literatura para procesos asistidos con radiación solar en condiciones de acidez, que por lo



general superan el 90% de mineralización en 2h de tratamiento (Rodríguez, 2003; Momani, 2003).

De cualquier forma, un sistema de tratamiento avanzado de oxidación debe cumplir con las siguientes restricciones para ser considerado eficiente en la eliminación de un contaminante (Parra, 2001; Sarria, 2003; Blanco et al., 2003):

1. Eliminación total (mineralización) o por lo menos reducción de la concentración del contaminante objetivo hasta un nivel tal que reduzca su toxicidad sobre sistemas de tipo biológico convencionales.
2. Eliminación de los subproductos de degradación que puedan presentar algún nivel de toxicidad sobre sistemas biológicos. Se ha encontrado en algunos casos, que los productos de degradación generados en el tratamiento de compuestos aromáticos mediante procesos avanzados de oxidación puede generar compuestos más tóxicos que los presentes inicialmente (Mijangos et al., 2006).
3. Eliminación de reactivos para el fototratamiento que puedan causar algún nivel de inhibición en sistemas biológicos de postratamiento. (inhibidores de aceptores de electrones como el H_2O_2 , Sarria, 2003)

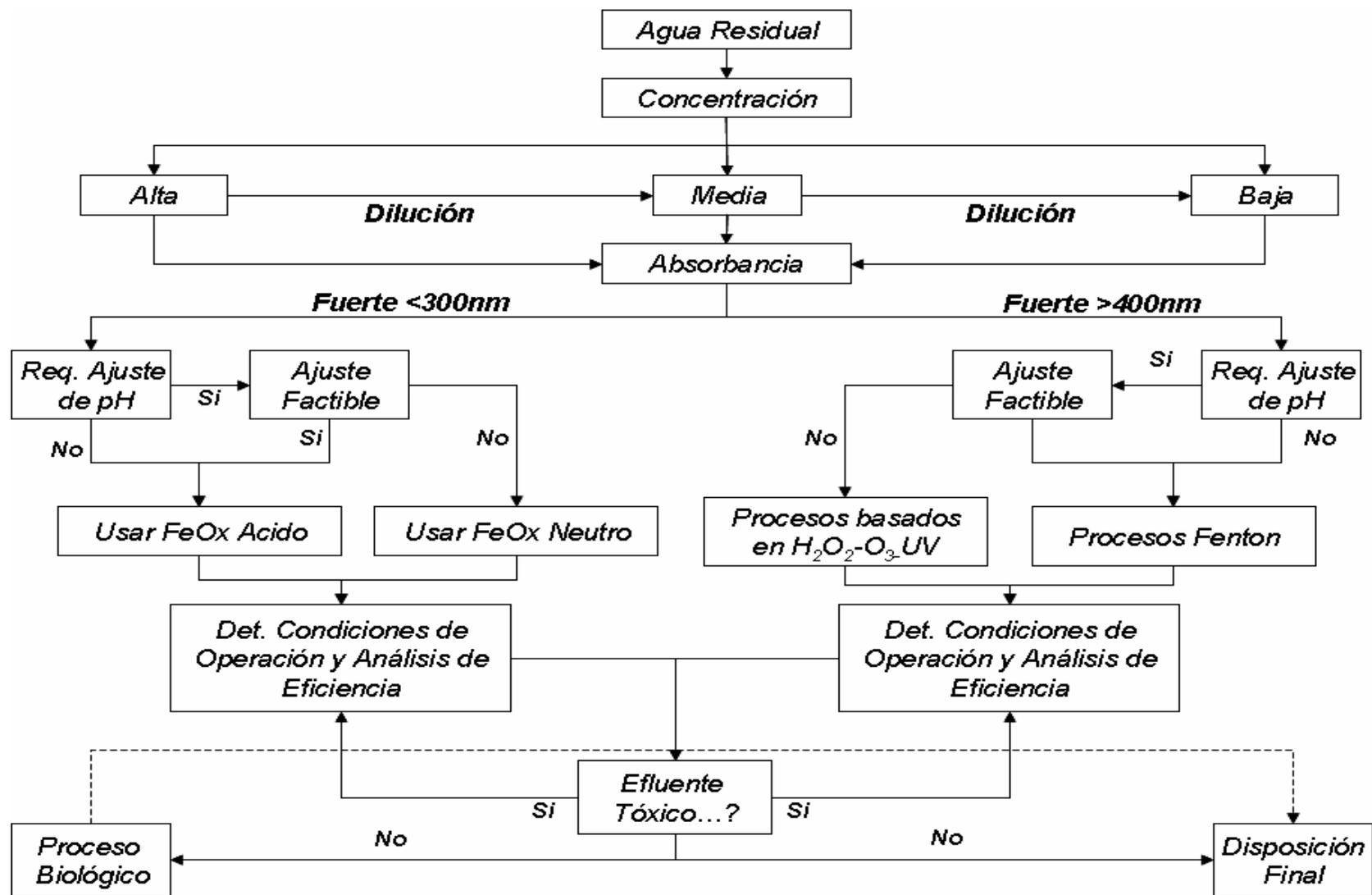


Figura 16. Esquema para la selección de procesos asistidos por radiación solar natural.

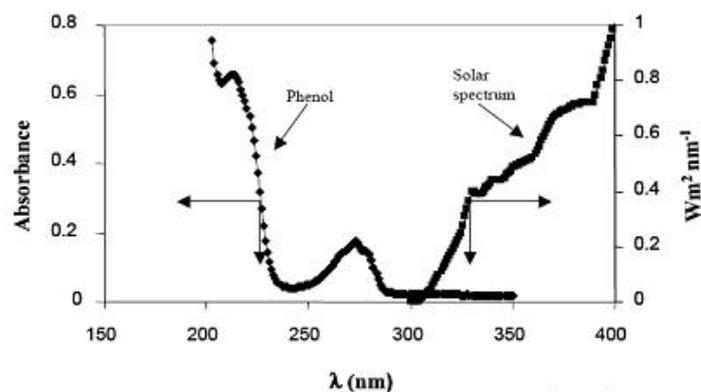


Figura 17. Espectro de absorción Uv-visible para el fenol.

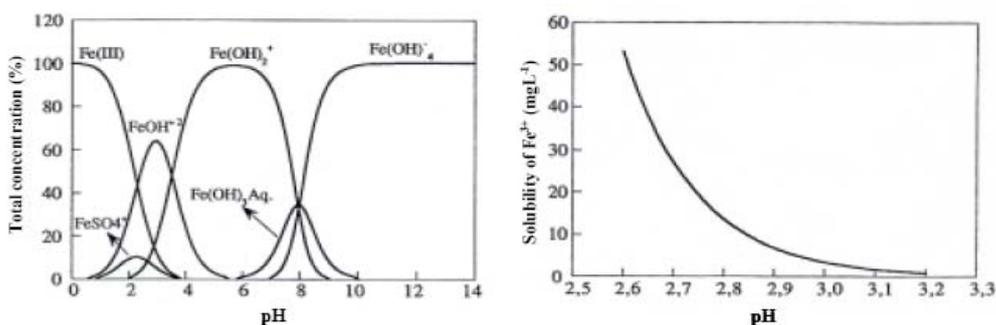


Figura 18. Especiación del hierro (III) en función del pH. Fuente: Rodríguez, 2003

4.1 TRATAMIENTO DE SOLUCIONES SINTÉTICAS DE FENOL MEDIANTE PROCESOS AVANZADOS DE OXIDACIÓN A PH NATURAL ASISTIDOS CON FEOX/H₂O₂.

Una característica bastante común en los trabajos reportados en literatura para procesos asistidos con radiación solar natural (ver tabla 11), es el uso de concentraciones muy bajas de contaminante (menos de 200 ppm de fenol y pH ácido), lo anterior deja un campo interesante de investigación, ya que en condiciones próximas a la neutralidad y en concentraciones superiores a las 200 ppm no se encuentran reportes hasta la fecha. Las condiciones estudiadas corresponden a los valores encontrados en cuerpos de agua reales y a los efluentes de algunas de las industrias en la República Mexicana.

Los tratamientos fotoquímicos estudiados aquí buscan de alguna manera analizar el impacto de fuertes cargas de contaminantes orgánicos en la eficiencia de degradación y en la generación de subproductos de proceso. Un contaminante en bajas concentraciones presenta una alta degradación de manera casi independiente del método aplicado y por tal motivo no es una referencia adecuada para el estudio de remoción de contaminantes de tipo industrial.

El análisis del proceso fotocatalítico propuesto (mediado por FeOx-H₂O₂) a pH natural comienza con una comparación con los resultados reportados en la literatura a pH ácido (pH=3) para el mismo contaminante. Se debe reconocer que los procesos Fenton y foto Fenton a pH ácido conducen a buenos desempeños en lo que hace referencia a la eliminación del contaminante problema y a la eliminación de los compuestos intermediarios en el tratamiento de compuestos aromáticos (Blanco et al., 2003; Momani, 2003; Rodríguez, 2003).

Igualmente se debe notar que no todas los efluentes de un proceso pueden sufrir un cambio marcado de pH sin presentar alguna consecuencia negativa para los sistemas de tratamiento instalados. Por tal razón, éste trabajo se orientó al estudio de los procesos avanzados de oxidación en condiciones próximas a la neutralidad.

4.1.1 DEGRADACIÓN DE COMPUESTOS AROMÁTICOS

La eficiencia del proceso de degradación del fenol mediante los procesos avanzados de oxidación propuestos en éste trabajo se puede ver afectada principalmente por:

1. Efecto de la radiación en la fotólisis del contaminante. Una molécula absorbe energía, dando lugar a un estado excitado electrónicamente; a través de dicho estado puede sufrir una serie de procesos de transformación química.
2. Fotodegradación indirecta del contaminante. Mediante la generación de especies oxidantes como los radicales: HO^\bullet , $\text{CO}_2^{\bullet-}$, $\text{O}_2^{\bullet-}$ y HO_2^\bullet generados a partir de procesos mediados por $\text{FeOx-H}_2\text{O}_2$, y por radicales HO^\bullet generados por sistemas tipo foto Fenton o Fenton tradicional.
3. Presencia de compuestos conocidos como mediadores redox, que son moléculas capaces de afectar la velocidad del proceso de degradación de compuestos orgánicos (actuando como portadores de electrones).

Como se mencionó con anterioridad, el proceso de fotólisis del contaminante y del peróxido podrían desprejarse en la experimentación realizada debido principalmente al material de construcción de los reactores que hace un corte (absorción) de la energía incidente de menos de 300 nm. Para corroborar lo anterior, se realizaron dos pruebas de fototratamiento de fenol a pH natural (pH=5.6) mediante radiación solar (en ausencia de peróxido) durante 3h, las cuales mostraron que la concentración del fenol (600 ppm) permanecía invariable durante el tratamiento. Por tal razón se presentan como medios viables de reacción las rutas relacionadas con los procesos Fenton, foto Fenton y $\text{FeOx-H}_2\text{O}_2$.

Para el caso de caso de sistemas Fenton (Fe^{2+} y Fe^{3+}), foto Fenton (Fe^{2+} y Fe^{3+}) y $\text{FeOx-H}_2\text{O}_2$, en presencia de radiación y a pH ácido, resulta evidente que se generarán de manera conjunta los radicales hidroxilo responsables de la degradación de los contaminantes presentes. Para el caso de condiciones próximas a la neutralidad el hecho anterior, no resulta tan evidente, ya que la serie de reacciones fotocatalíticas implican la producción de hierro (III) que es una especie insoluble en estas condiciones. Por tanto, se espera que sea el sistema mediado por $\text{FeOx-H}_2\text{O}_2$ y los procesos Fenton (Fe^{2+}) y foto Fenton (Fe^{2+}) los principales generadores de radicales. Atendiendo a los resultados presentados por (Kwan et al., 2003; Yoon et al., 2004; Yoon et al., 2005;), el oxalato formará complejos con los iones hierro presentes reduciendo al menos en un principio la reacción tipo Fenton y foto Fenton asistida con (Fe^{2+}).

Para comprobar el hecho anterior, y a la vez determinar la importancia de la radiación solar en los procesos mediados con complejos tipo $\text{FeOx-H}_2\text{O}_2$ en la degradación de fenol, se realizaron las siguientes pruebas en presencia ausencia de radiación solar. Se partió de una solución de fenol de 500 ppm a pH natural, con las siguientes relaciones operativas ($\text{H}_2\text{O}_2/\text{fenol}=5,5$ y $\text{oxalato}/\text{fenol}=1,5$). La solución preparada fue mantenida en la oscuridad en un matraz de 250 ml (reactor RO) cubierto con papel aluminizado y ubicado en la campana de extracción del laboratorio de electroquímica y corrosión de la UIA, una hora después se tomó una muestra de la solución inicial y se sometió a fototratamiento en los reactores A. La prueba realizada en la oscuridad presentaba una degradación despreciable del contaminante aún después de tres horas de tratamiento (ver figura 19), lo que comprueba la fuerte complejación del hierro y la inhibición de la reacción tipo Fenton. Asimismo, la prueba mediada con radiación solar logró eliminar en un 100% el fenol durante los primeros 60 minutos como se observa en la figura 19, alcanzando a su vez una mineralización del 88% en el mismo periodo de tiempo.

Lo anterior nos indica que mientras exista oxalato en solución, el proceso de generación de Fe^{2+} , es realizado vía ferrioxalato principalmente dada la fuerte complejación con el hierro,

seguidamente los procesos tipo Fenton y foto Fenton mediados con Fe^{2+} serán responsables en alguna medida de la degradación de los contaminantes presentes. La presencia de Fe^{2+} o Fe^{3+} en solución, capaz de llevar a cabo un proceso tipo Fenton es limitada en ausencia de radiación solar en presencia de oxalato, como se puede apreciar en la figura 20, la concentración de peróxido permanece prácticamente invariable en la fase oscura, pero decrece rápidamente en presencia de radiación solar.

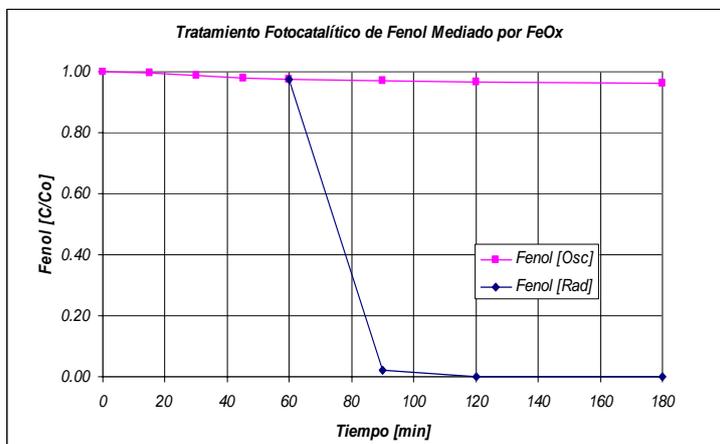


Figura 19. Evolución normalizada de la concentración de contaminante en función del tiempo de tratamiento.

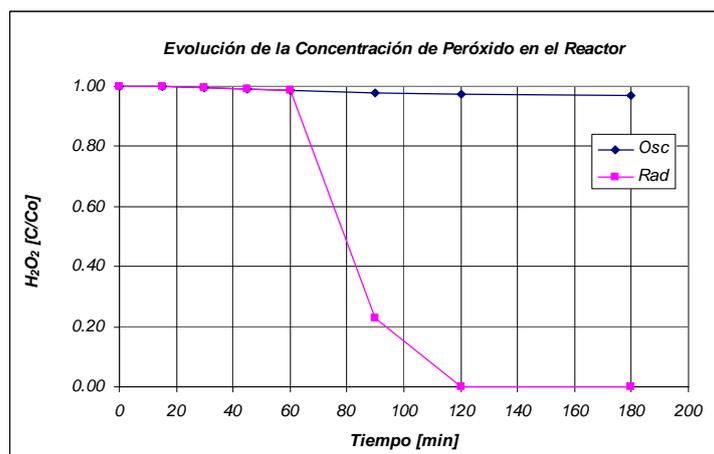


Figura 20. Evolución normalizada de la concentración del H_2O_2 en función del tiempo de tratamiento.

La presencia de intermediarios de tipo quinónico, ha demostrado tener importancia en la velocidad de degradación de compuestos aromáticos, como lo demuestran los trabajos de Pignatello et al., (1997), Cervantes, (2002), Van der Zee, (2002) y Mijangos et al., (2006). En dichos trabajos, se comprueba el efecto favorable de tales intermediarios en la reducción del hierro (Fe^{3+} a Fe^{2+}), que en ausencia de peróxido y oxalato serían las etapas limitantes de la reacción de degradación. Adicionalmente, los compuestos orgánicos pueden actuar como ligandos (L) los cuales pueden inducir las siguientes reacciones (Pignatello et al., 1997), ver adicionalmente la figura 6 del capítulo uno:

1. Fotólisis de ligandos Fe-aromático.
2. Formación de especies altamente reactivas (complejos oxo y peroxo).
3. Generación de radicales libres.

Mijangos et al., (2006) menciona que los compuestos aromáticos (o-,p- benzoquinona) generados durante la reacción Fenton son altamente coloreados y pueden reaccionar con quinonas generando quinhidronas que igualmente podrían actuar como mediadores redox. Asimismo, la fuerte coloración que se observa dentro de los primeros minutos de fototratamiento puede estar relacionada con la formación de complejos de coordinación tipo: anillo aromático-hierro (ver figura 13).

4.2 PRUEBAS PRELIMINARES DE FOTOTRATAMIENTO DE FENOL. DETERMINACIÓN DE LA RELACIÓN OXALATO/HIERRO

En todas las pruebas de fototratamiento estudiadas (FeOx-H₂O₂, Fenton y foto Fenton) se usaron concentraciones que implicaban de dos veces hasta un máximo de siete veces la concentración reportada en literatura para el caso de procesos mediados con FeOx-H₂O₂. Las pruebas fueron realizadas de julio de 2006 hasta julio de 2007 en la Universidad Iberoamericana (Azotea edificio F) de las 10:00 AM hasta las 3:00 PM.

Debido a la gran variedad de relaciones reportadas en la literatura (tabla 16) para diversos contaminantes en el tratamiento fotocatalítico mediado por FeOx-H₂O₂, se procedió inicialmente a determinar las condiciones de operación que garantizaran la remoción del contaminante de trabajo. La primera relación a estudiar fue:

- ✓ Efecto de la relación K₂C₂O₄/Fe³⁺.

Las condiciones operativas se resumen a continuación:

Reactor de trabajo:	A
Concentración fenol:	200 ppm.
Concentración Fe ³⁺ :	20 ppm.
Concentración H ₂ O ₂ :	0.0 ppm.
pH:	Natural (5.5 aprox. en todas las pruebas).
Tiempo de reacción:	2h.

Tabla 16. Condiciones operacionales para tratamientos mediados con FeOx-H₂O₂.

Compuesto	Concentración [ppm]	Relación oxalato/hierro	Relación H ₂ O ₂ / Compuesto	Remoción [%]	Autor
2,4-D	2.21	3.94	0.0	100	Yoon et al., 2005
2,4-D	221	29.64	0.153	73.6	Chu et al., 2003
1,4-dioxano	100	6.9	20	>98	Safarzadeh-Amiri et al., 1997
Benceno	10	6.75	50	>99.0	Safarzadeh-Amiri et al., 1997
Tolueno	10	6.75	50	>92.0	Safarzadeh-Amiri et al., 1997
Xileno	10	6.75	50	>92.0	Safarzadeh-Amiri et al., 1997
Atrazina	0.5µM	17.78	0	>99.5	Sulzberger et al., 1999
Fenol	47	-	5.78	100.0	Nogueira et al., 2000

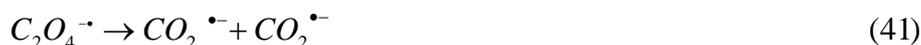
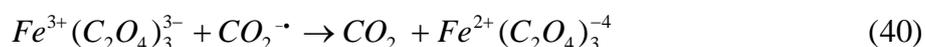
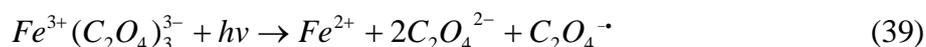
Los resultados de las pruebas se muestran a continuación:

Tabla 17. Efecto de la relación Oxalato/Fe³⁺ la remoción de fenol mediante fototratamiento en colectores tipo CPC (Reactor A).

Prueba	Relación Oxalato/Fe ³⁺	Relación Oxalato/fenol	Remoción de fenol [%]
1	0	0	0
2	8	0.8	0-2
3	15	1.5	6-15
4	25	2.5	7-12
5	50	5.0	10-15
6	100	10.0	8-15

A los datos reportados en la tabla 17, debemos añadir que la coloración del efluente fue bastante oscura (figura 21), por lo que se espera que el fenol no halla sido degradado a estructuras más simples como ácidos orgánicos. Teniendo en cuenta lo expuesto por Pignatello et al., (1997), Cervantes, (2002), Van der Zee, (2002) y Mijangos et al., (2006) el componente ha sido transformado a estructuras más tóxicas como quinonas, benzoquinonas, quinhidronas y complejos de coordinación.

Se espera que relaciones elevadas de oxalato/Fe³⁺, generen grandes cantidades de Fe²⁺ y de especies como: CO₂^{•-}, O₂^{•-}, HO₂[•], H₂O₂ y HO[•] como lo indican las siguientes relaciones:



En éste punto es digno de mencionar una vez más el efecto complejante que ejerce el oxalato sobre el hierro, por lo cual, el hierro permanecerá básicamente en forma de complejo y no estará disponible para las reacciones 42 y 43, que también involucran la generación in situ de peróxido de hidrógeno para reaccionar en un mecanismo tipo Fenton o foto Fenton. Se puede pensar bajo estas circunstancias que el exceso de oxalato actuaría como secuestrante del hierro en solución (ver experimentos 5 y 6 en la tabla 17).

Para el caso de la prueba realizada en ausencia de oxalato (prueba 1), podemos notar que el Fe³⁺, en solución no conduce a la degradación del fenol las siguientes razones: el hierro se encuentra principalmente como hidróxido (forma no activa desde el punto de vista fotocatalítico) y al no existir H₂O₂ en solución ni formado in situ (reacciones 42-43) las reacciones de tipo Fenton y foto Fenton no tendrán lugar.

Parece razonable entonces el uso de relaciones intermedias en el fototratamiento de fenol con ferrioxalato, tal como sugieren los experimentos 3 y 4; ya que para estos casos no se notó una diferencia apreciable en el porcentaje de degradación del fenol con respecto a las relaciones más altas y por tanto se optó por seleccionar la relación (K₂C₂O₄/Fe³⁺=15) ya que conduce a menores

costos operativos. La relación de oxalato/hierro obtenida anteriormente se puede expresar en términos de la concentración de fenol a tratar, ya que resulta más conveniente para propósitos de experimentación, lo que conduce al siguiente valor $K_2C_2O_4/\text{fenol}=1.5$.



Figura 21. Determinación de la relación oxalato hierro para el fototratamiento de fenol. De izquierda a derecha se tienen los experimentos 6-1-2-3-4-5 descritos en la tabla 17.

4.2.1 EFECTO DE LA CONCENTRACIÓN DE PERÓXIDO DE HIDRÓGENO EN SOLUCIÓN EN LA VELOCIDAD DE DEGRADACIÓN DEL FENOL

El estudio del tratamiento de aguas fenólicas mediante complejos $FeOx-H_2O_2$ involucra la determinación de las condiciones de operación (dosis de oxidante) que conduzcan a una eliminación total del fenol y a la remoción de los subproductos de proceso que puedan tener algún efecto tóxico sobre sistemas biológicos. Para lograr el objetivo, se partió de una concentración de fenol de 200 ppm y se determinó la cantidad de fenol degradada mediante HPLC en función del tiempo de tratamiento y el grado de mineralización de la muestra tratada expresado como un porcentaje en la reducción de la DQO. Se estudió el efecto del peróxido añadido en los siguientes niveles:

1. 0 ppm (en ausencia de peróxido)
2. 43.29 ppm
3. 86.58 ppm.
4. 176 ppm.
5. 260 ppm.
6. 346 ppm.
7. 845 ppm.
8. 1054 ppm.
9. 1268 ppm.

Las condiciones operativas fueron las siguientes:

Reactor de trabajo:	A
Concentración fenol:	200 ppm.
Concentración Fe^{3+} :	20 ppm.
pH:	Natural (5.5 aprox. en todas las pruebas).
Relación ($K_2C_2O_4/Fe^{3+}$):	15 (constante).
Relación ($K_2C_2O_4/\text{fenol}$):	1.5 (constante).
Concentración H_2O_2 :	variable.
Tiempo de reacción:	2h.

De antemano podemos esperar que relaciones altas de (H_2O_2/Fe^{3+}) mejoren de manera notoria la tasa de remoción de fenol y que la presencia de $FeOx$ conduzcan a un mejoramiento de la velocidad de reacción debido a la presencia adicional de radicales: CO_2^{\bullet} , O_2^{\bullet} y HO_2^{\bullet} (Yoon et al., 2004; Yoon et al., 2005).

Tabla 18. Efecto de la relación H₂O₂/hierro en la remoción del fenol.

Experimento	Relación H ₂ O ₂ /Fe ³⁺	Remoción de fenol [%]	Tiempo reacción [h]	Mineralización [%]
1	0	6-15	2	0
2	2.16	39	2	0
3	4.32	59	2	0
4	8.8	82	2	0
5	13.0	91	2	0
6	17.0	95	2	0
7	42.0	100	1	45-55
8	52.7	100	1	100
9	63.4	100	1	100

La primera serie de experimentos planteados, mostraron que el fenol puede ser degradado de manera eficiente mediante el sistema FeOx-H₂O₂ y que el porcentaje de degradación es función de la concentración del oxidante presente en solución.

Resulta notable que a relaciones bajas de oxidante-hierro (H₂O₂/Fe³⁺=13-17), se logra prácticamente la eliminación del fenol pero con una serie de características que hacen el proceso de fototratamiento inconveniente:

1. Mineralización de la muestra despreciable.
2. Generación de un efluente coloreado, indicando la presencia probable de intermediarios de tipo quinónico.

Debido a las razones anteriores se procedió a realizar los experimentos (7-8-9) con el objetivo de buscar una total eliminación del fenol en solución y obtener de manera simultánea un porcentaje de mineralización que garantizara la biocompatibilización del efluente fototratado. Para la determinación de la mejor relación de H₂O₂/Fe³⁺ se optó finalmente con la que asegurara el mayor porcentaje de mineralización, por tal motivo se escogió la relación H₂O₂/Fe³⁺ ≥ 52, que equivale igualmente a una relación de H₂O₂/fenol ≥ 5.2. Es recomendable usar valores superiores de la relación encontrada anteriormente para operar con un margen de seguridad.

Como se observó anteriormente, los FeOx inicialmente no son capaces de causar la compatibilización biológica de un efluente sin la presencia de un agente oxidante como el peróxido (H₂O₂) como lo muestran los experimentos de la tabla 17, lo anterior, nos hace pensar que la serie de reacciones de producción de peróxido por descomposición de los complejos tipo ferrioxalato es poco significativa. Para demostrar lo anterior se realizaron una serie de pruebas fotocatalíticas en los reactores A, que tenían como objetivo cuantificar el H₂O₂ generado según las reacciones 42 y 43. Para tal fin se usaron FeOx en ausencia de fenol y se determinó mediante espectrofotometría (prueba con metavanadato de amonio) la concentración instantánea de peróxido. Se debe advertir que se trata de una concentración instantánea y no acumulada debido al consumo del oxidante por las reacciones Fenton y foto Fenton principalmente. Las características de la prueba se resumen a continuación:

Reactor de trabajo:	A
Concentración fenol:	0.0 ppm.
Concentración Fe ³⁺ :	50 ppm.
Concentración K ₂ C ₂ O ₄ :	750 ppm.
pH:	Natural (5.5 aprox.).
Relación (K ₂ C ₂ O ₄ /Fe ³⁺):	15.
Tiempo de reacción:	1h.

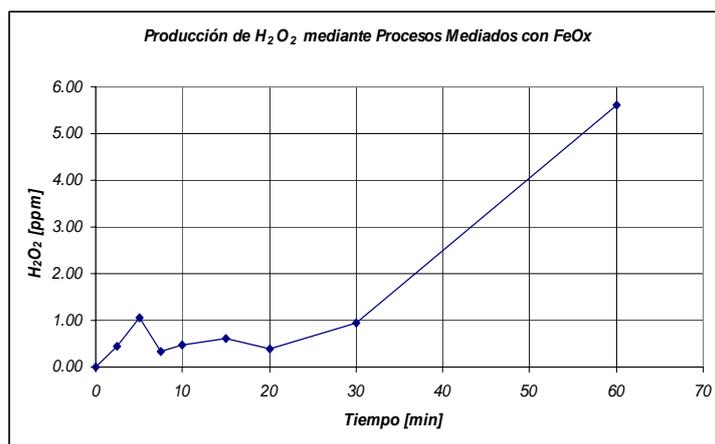


Figura 22. Generación instantánea de peróxido en sistemas FeOx a pH natural.

En la figura 22 resulta notable el aumento de la concentración de peróxido hacia el final de la prueba, en contraposición a lo observado durante los primeros 30 minutos de tratamiento. Lo anterior se puede justificar de la siguiente manera: Una vez ha reaccionado el peróxido generado in situ con el Fe^{2+} producido por descomposición fotocatalítica del FeOx, se tiene Fe^{3+} , el cual, en ausencia de oxalato y en condiciones próximas a la neutralidad es precipitado en forma de hidróxido. La hipótesis planteada anteriormente se puede confirmar debido a la generación de un precipitado de color amarillo-naranja en los reactores A después de 30 minutos de fototratamiento.

4.2.2 ESTUDIO DE LA EFICIENCIA DE LAS RELACIONES OPERACIONALES DETERMINADAS A MAYOR CONCENTRACIÓN DE CONTAMINANTE

Como complemento de las pruebas anteriores se decidió realizar un estudio de fototratamiento de soluciones sintéticas más concentradas de fenol con FeOx-H₂O₂. La concentración de trabajo seleccionada fue 630 ppm. El objetivo de la prueba fue determinar que tan extrapolable es la relación $\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4/\text{Fe}^{3+}=15$ obtenida para 200 ppm de fenol en función de la concentración de H₂O₂. Los experimentos se realizaron en 3 niveles de concentración de oxalato (alto=1337 ppm, medio=892 ppm y bajo=444 ppm), cada uno con cinco niveles de concentración de peróxido como se muestra a continuación:

1. 132 ppm.
2. 264 ppm
3. 527 ppm.
4. 747 ppm.
5. 1054 ppm.

El nivel medio de la relación $\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4/\text{fenol}$ (aproximadamente 1.41), es bastante cercano al óptimo de 1.5 registrado a 200 ppm de fenol, condujo a los mejores resultados de remoción de fenol, pero sin mostrar una mineralización apreciable del agua residual. Los niveles mayor y menor de oxalato no mostraron una mejoría apreciable en la degradación del contaminante y se puede confirmar de esta manera la extrapolabilidad de la relación. Adicionalmente se comprueba nuevamente que el peróxido generado in situ es insuficiente para garantizar la remoción total del contaminante.

Tabla 19. Efecto de la relación H₂O₂/oxalato en la remoción de 630 ppm de fenol mediante fototratamiento mediado con FeOx (Fe³⁺=20 ppm). Reactor A.

Nivel H ₂ O ₂	Oxalato bajo: Remoción fenol [%]	Oxalato medio: Remoción fenol [%]	Oxalato alto: Remoción fenol [%]
K ₂ C ₂ O ₄ /fenol→	0.704	1.415	2.122
1	25	29	20
2	23	28	23
3	25	32	28
4	35	38	35
5	* ¹	52	42

4.3 FOTOTRATAMIENTO DE SOLUCIONES SINTÉTICAS DE FENOL MEDIANTE PROCESOS ASISTIDOS CON FEOX-H₂O₂ EN REACTORES BATCH (TIPO A)

A continuación se presentan los resultados para las pruebas de fototratamiento de fenol a pH natural en condiciones estancadas (reactor A sin flujo), las condiciones operativas fueron las siguientes:

- ✓ Tipo reactor: A (12 tubos).
- ✓ Volumen muestra tratada: 240 cm³.
- ✓ Concentración fenol: 184 ppm.
- ✓ Concentración Fe³⁺: 20 ppm.
- ✓ Relación Oxalato/fenol: 1,5.
- ✓ Relación Oxalato/Fe³⁺: 15.
- ✓ Relación H₂O₂/fenol: 5,5.
- ✓ Tiempo de reacción: 2h.
- ✓ pH: no se realizó control del mismo.
- ✓ Operación: No isotérmica.

La evolución de la concentración normalizada del fenol en función del tiempo y de la energía acumulada se presenta a en las figuras 23 y 24 respectivamente.

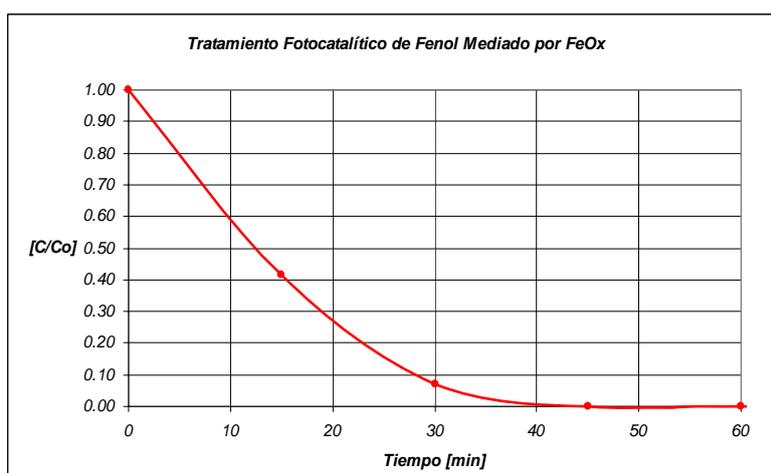


Figura 23. Remoción de fenol normalizada mediante procesos FeOx-H₂O₂ en función del tiempo de tratamiento.

¹ La muestra (*) no fue analizada.

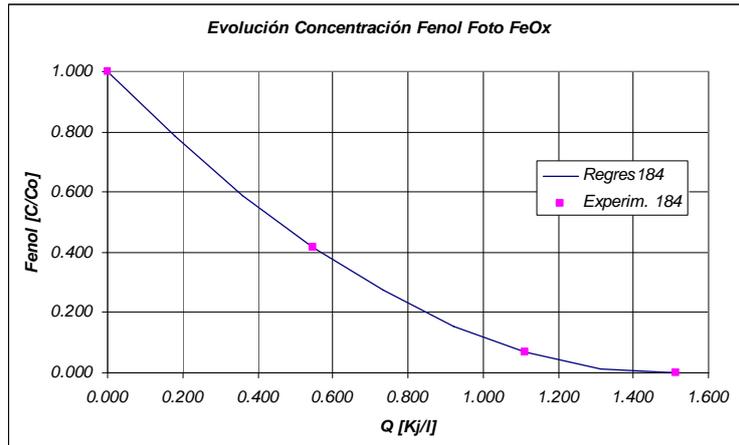


Figura 24. Remoción de fenol normalizada mediante procesos FeOx-H₂O₂ en función de la energía acumulada.

Como se mencionó anteriormente, en el tratamiento de aguas residuales recalcitrantes resulta importante la eliminación del contaminante problema así como la de sus productos de degradación, por tal motivo se muestra en la figura 25 el comportamiento de los mismos en función del tiempo de tratamiento. Igualmente es importante conocer el comportamiento del peróxido suministrado, por los siguientes motivos:

- ✓ Si existe un déficit de oxidante: Se debe determinar de manera aproximada el instante adecuado para añadir una cantidad adicional de peróxido que garantice la culminación satisfactoria del proceso de fotodegradación. Como se debe recordar el peróxido resulta indispensable en el tratamiento mediado con FeOx.
- ✓ Si existe un exceso de oxidante: Se debe determinar el nivel presente y el efecto inhibitorio probable de la concentración en sistemas biológicos.

La evolución del peróxido normalizada en función del tiempo de fototratamiento se muestra en la figura 26.

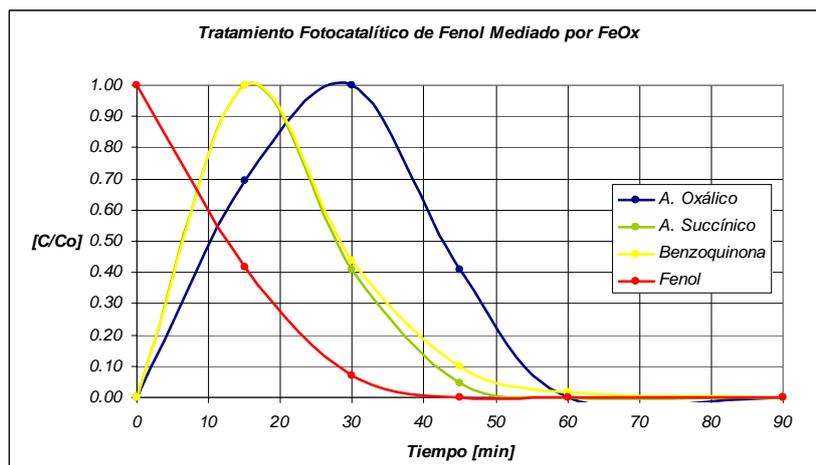


Figura 25. Remoción de fenol y productos de degradación normalizada en función del tiempo de tratamiento.

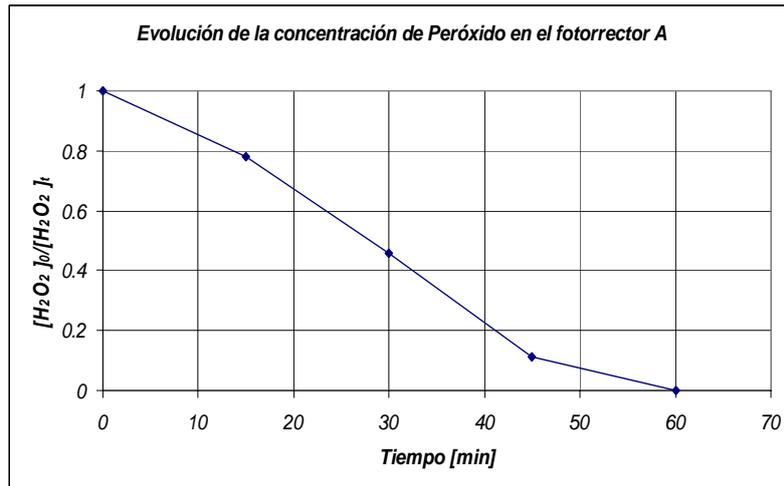


Figura 26. Evolución de la concentración de peróxido normalizada en función del tiempo de tratamiento.

Finalmente se presenta en la tabla 20 los resultados obtenidos para el proceso de mineralización con FeOx para 184 ppm de fenol en el fotorreactor A.

Tabla 20. Evolución de la DQO en función del tiempo de tratamiento.

Muestra	Tiempo de tratamiento [min]	DQO _{exp} [mg O ₂ /l]	[DQO/DQO ₀]	Remoción DQO [%]
1	0	453.15	1.00	0.00
2	60	86.61	0.19	80.89
3	120	69.13	0.15	84.74
4	180	47.02	0.10	89.59

De los resultados anteriores podemos concluir que:

De los procesos FeOx-H₂O₂ y Fenton reportados en la literatura (Safazadeh-Amiri et al., 1997; Rodríguez, 2003; Momani, 2003; Kwan et al., 2003) tienen como condición óptima de trabajo pH ácido, lo que garantiza un nivel cercano al 100% en la mineralización del contaminante estudiado; a pesar de lo anterior, los sistemas FeOx-H₂O₂ pueden operar en condiciones de pH natural con rendimientos próximos a los encontrados en condiciones de acidez sin presentar un cambio en el pH durante el fototratamiento (el pH de la solución tratada estuvo en el rango de 5.7-5.65), lo que los hace, en un principio, muy aceptables para su descarga en cuerpos de agua (pH=6-9) o para el desarrollo de sistemas híbridos (químico-biológicos) de tratamiento de contaminantes recalcitrantes.

Como resultados relevantes tenemos que:

1. La relación (H₂O₂/fenol=5,5) garantizó una completa remoción del contaminante en los primeros 45 minutos de tratamiento como se aprecia en la figura23 y una mineralización del efluente superior al 90% como promedio de las 15 pruebas realizadas bajo las mismas condiciones de operación (pH, tiempo de irradiación, oxalato/fenol y oxalato/hierro). La prueba de detección de peróxido con metavanadato en todos los casos mostraba un consumo total en los primeros 60 minutos de prueba.
2. La biodegradabilidad de la muestra tratada fue superior a 0,90; para tal prueba, el valor promedio de la DBO₅ fue de 96.3 mg O₂/L con un consumo endógeno medio de 54 mg O₂/L.

3. A partir de los resultados anteriores podemos decir que el agua tratada mediante un proceso fotocatalítico mediado con $\text{FeOx-H}_2\text{O}_2$ puede ser descargada a un sistema de tratamiento aguas residuales urbanas sin causar problemas operativos en una planta de tratamiento convencional, o de tipo ambiental, si se dispone el efluente en un cuerpo de agua, ya que se logra la eliminación total del fenol, la de sus productos de degradación y la del agente oxidante empleado.
4. Se utilizó un sistema de fácil construcción, de operación sencilla, escalable y con un potencial para el tratamiento de diversos contaminantes.

Un hecho destacado de las pruebas realizadas anteriormente es el menor consumo de agente oxidante en comparación con los datos reportados por Rodríguez (2003) y Momani (2003) en la degradación de fenol en sistemas foto Fenton a pH ácido usando radiación artificial y natural. Los datos se muestran en la tabla 21.

Tabla 21. Desempeño de los procesos $\text{FeOx-H}_2\text{O}_2$ y Fenton fotoasistidos en el tratamiento de aguas residuales fenólicas sintéticas.

Prueba	Fenol [ppm]	Proceso	Energía Acumulada [Kj/l]	Mineralización [%]	H_2O_2 /fenol	pH	Fuente
1	184.7	$\text{FeOx-H}_2\text{O}_2$	4.991	84.74	5.5 0	5.6	Autor
2	200.0	$\text{FeOx-H}_2\text{O}_2$	4.991	97.75	5.28	5.6	Autor
3	200.0	$\text{FeOx-H}_2\text{O}_2$	4.879	100.0	6.34	5.6	Autor
4	107.16	foto Fenton	5.700	100.0	6.76	3.0	Rodríguez, (2003)

En los casos 1-3, de la tabla 21 se alcanzó la remoción del fenol antes de los primeros 45 minutos de fototratamiento y sin un cambio apreciable del pH de la muestra (5.7-5.6). La duración de las todas las pruebas es de 2h. Las pruebas 2-3 muestran los valores promedios observados en las réplicas de la prueba 1.

4.3.1 FOTOTRATAMIENTO DE SOLUCIONES SINTÉTICAS DE FENOL MEDIANTE $\text{FeOx-H}_2\text{O}_2$ EN SISTEMAS DE FLUJO CERRADO (REACTOR TIPO B)

En las figuras 27 y 28, mostradas a continuación se observa el grado de mineralización para una prueba realizada en el fotorreactor B (1200 ml de capacidad) y el montaje en operación del día 22 al 24 de marzo de 2007 (Ubicación: UIA, azotea edificio F). Las condiciones de operación se resumen a continuación:

Tipo reactor:	Reactor B.
Longitud tubo:	50 cm.
Longitud efectiva tubo:	40 cm.
Volumen/tubo	39.26 cm^3 .
Volumen efectivo tubo:	31.41 cm^3 .
Nro. Tubos:	16.
Volumen total (V_T):	1200 cm^3 .
Volumen reacción (V_R):	502 cm^3 .
Relación (V_R/V_T):	0.4188.
Relación (A_C/V_T):	$3.2 (\text{cm}^2/\text{cm}^3)$.
Relación (A_C/V_R):	$7.65 (\text{cm}^2/\text{cm}^3)$.
Tiempo de tratamiento:	3h.
Flujo volumétrico:	$1500 \text{ cm}^3/\text{min}$.

Hora de trabajo: 11:00 AM-1:00 PM.
Lugar: Azotea edificio "F" UIA.

Las tasas de remoción de contaminante y de mineralización fueron semejantes a las obtenidas para los reactores A. Durante la operación del reactor B, en tres de las cinco pruebas realizadas se obtuvieron remociones del 100% de fenol y mineralizaciones mayores al 80% durante la primera hora de fototratamiento. Como inconveniente se debe mencionar una caída total en la eficiencia de degradación del contaminante del sistema después de la tercera prueba, que puede ser asociada a la deposición de hidróxido de hierro, $\text{Fe}(\text{OH})_3$ sobre el material de vidrio (capa amarilla), que reduce la transmitancia del material.

La figura 29 muestra el efecto del aumento de la concentración de hierro en la transmitancia del vidrio de borosilicato, la figura de alguna manera justifica la reducción de la pérdida de eficiencia detectada durante las corridas realizadas. El efecto negativo de las incrustaciones puede ser corregido mediante un lavado riguroso en medio ácido del equipo para solubilizar los hidróxidos presentes, asimismo, el problema de pérdida de eficiencia no fue observado en los estudios realizados (más de 100 experimentos) en los fotoreactores A.

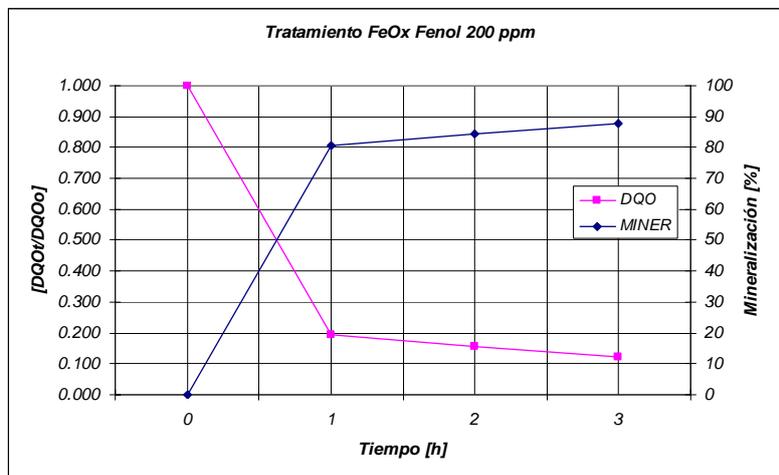


Figura 27. Proceso mediado con $\text{FeOx-H}_2\text{O}_2$ para el tratamiento de fenol. Reactor B



Figura 28. Sistema de fototratamiento mediado por $\text{FeOx-H}_2\text{O}_2$ de soluciones sintéticas de fenol. (Reactor B: 1200cm^3).

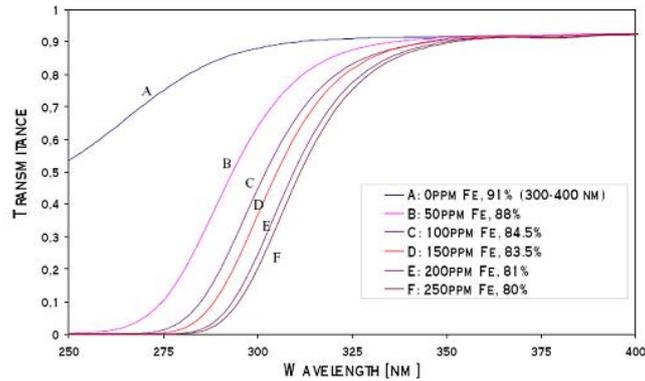


Figura 29. Efecto del contenido de hierro en la transmitancia de vidrio de borosilicato.
Fuente: (Schott-Rohrglas GMBH).

4.4 FOTOTRATAMIENTO DE SOLUCIONES SINTÉTICAS DE FENOL (400 ppm) MEDIANTE PROCESOS ASISTIDOS CON $\text{FeOx-H}_2\text{O}_2$ EN REACTORES BATCH (TIPO A)

Para este caso se conservaron las relaciones operativas obtenidas durante los estudios preliminares de fototratamiento ($\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4/\text{fenol}=1.5$) y que garantizaron a pesar de los cambios de concentración una buena tasa de degradación del contaminante y de sus productos de intermediarios. Los datos de operación se muestran a continuación:

- ✓ Tipo reactor: A.
- ✓ Volumen muestra tratada: 240 cm^3 .
- ✓ Concentración fenol: 413 ppm.
- ✓ Concentración Fe^{3+} : 41.3 ppm.
- ✓ Concentración Oxalato: 620 ppm.
- ✓ Relación Oxalato/fenol: 1,5.
- ✓ Relación H_2O_2 /fenol: 5,5.
- ✓ Relación Oxalato/fenol: 15.
- ✓ Tiempo de reacción: 2h.
- ✓ pH: no se realizó control del mismo.
- ✓ Operación: No isotérmica.

La evolución de la concentración normalizada del fenol en función del tiempo y de la energía acumulada se presenta a en las figuras 30 y 31 respectivamente.

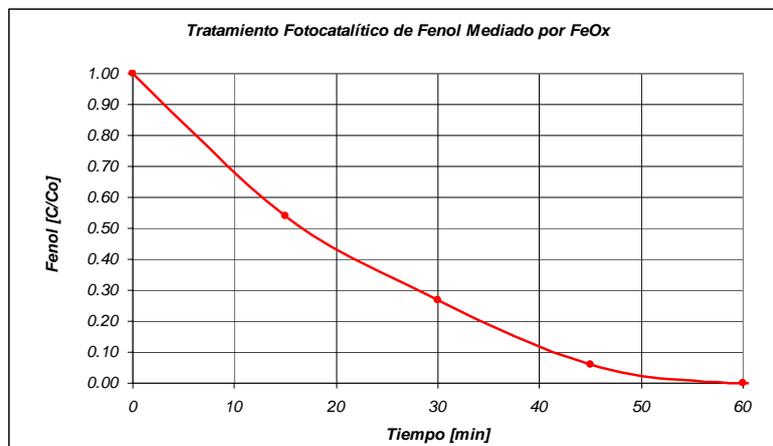


Figura 30. Remoción de fenol normalizada mediante procesos $\text{FeOx-H}_2\text{O}_2$ en función del tiempo de tratamiento.

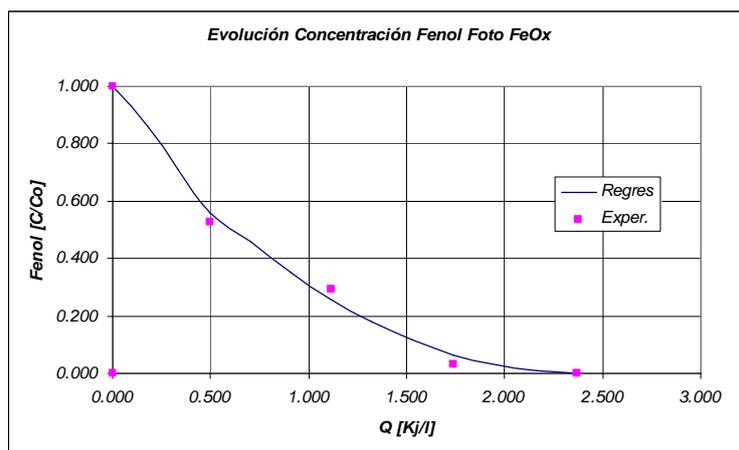


Figura 31. Remoción de fenol normalizada mediante procesos $\text{FeOx-H}_2\text{O}_2$ en función de la energía acumulada.

En la figura 32, se muestra la evolución de los productos de degradación durante el proceso de fototratamiento mediado con $\text{FeOx-H}_2\text{O}_2$. En la tabla 22 se muestran los resultados de la eficiencia de degradación para la misma prueba referidos al porcentaje de mineralización de la solución tratada en función de la energía acumulada expresada en kJ/L y finalmente en la figura 33 se presenta la evolución normalizada de la concentración de peróxido durante la prueba.

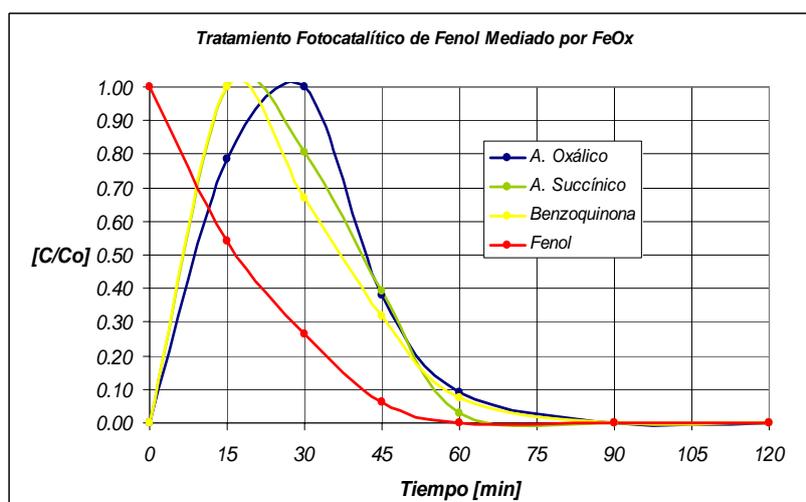


Figura 32. Remoción de fenol y de productos de degradación normalizada en función del tiempo de tratamiento mediante procesos $\text{FeOx-H}_2\text{O}_2$.

Tabla 22. Evolución de la DQO en función del tiempo de tratamiento de 413 ppm de fenol mediado con $\text{FeOx-H}_2\text{O}_2$ en los reactores A.

Muestra	Tiempo de tratamiento [min]	DQOexp [mg O_2/l]	[DQO/DQO ₀]	DQO [Rem %]
1	0	918.53	1.00	0.00
2	60	140.62	0.15	84.69
3	120	135.33	0.15	85.30
4	180	125	0.14	86.39

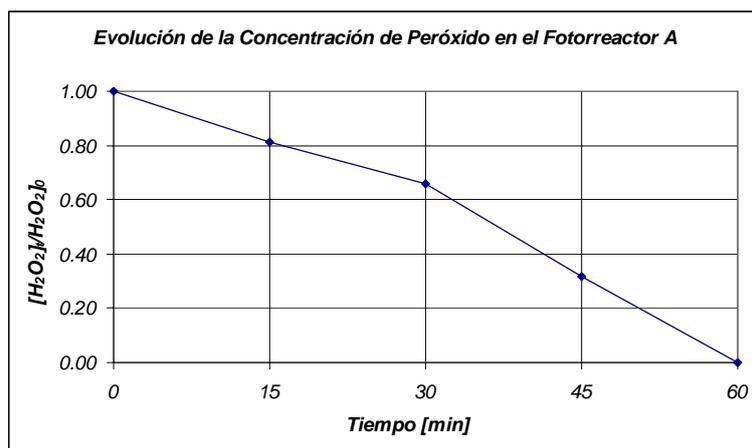
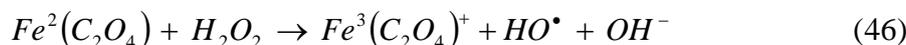
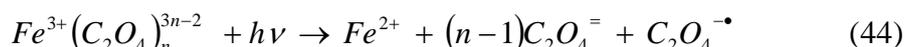


Figura 33. Evolución de la concentración de peróxido normalizada en función del tiempo de tratamiento.

De los resultados obtenidos para el fototratamiento mediado con FeOx-H₂O₂ de las 413 ppm de fenol podemos concluir que:

1. El proceso mediado con FeOx-H₂O₂ logra obtener resultados de remoción bastante satisfactorios durante la primera hora de operación, dónde se alcanza una mineralización cercana al 85%, teniendo en cuenta que se trata de un proceso operando lejos de las condiciones óptimas (pH=3). Se debe notar que en no se presento un cambio marcado en el pH del sistema de reacción (5.66 a 5.74) y el agua tratada con ligeros cambios en pH puede ser dispuesta en un sistema de tratamiento de aguas residuales urbanas.
2. Después de 90 minutos de tratamiento el agua se encuentra libre de cualquier subproducto de proceso tóxico y sólo se encuentran en cantidades menores ácido succínico y oxálico (ver figura 32). Después de los primeros 60 minutos la prueba de metavanadato indica el consumo total del peróxido (figura 33), lo cual esta de acuerdo con la reducción de la tasa de remoción de contaminantes como se aprecia en las figuras 30, 31 y 32.

Lo anterior no resulta sorprendente si se consideran las siguientes reacciones:



Que son las principales reacciones generadoras de radicales en un sistema FeOx-H₂O₂. Resulta indispensable entonces, la presencia del peróxido para la generación de especies capaces de degradar-mineralizar la materia orgánica presente.

Como complemento a las pruebas realizadas, se presenta un cuadro comparativo (tabla 23) de las eficiencias de remoción en función de la energía captada para otra serie de experimentos desarrollados bajo las mismas relaciones operativas. Los experimentos 2 y 3 muestran una degradación inferior a la mostrada en el experimento 1 debido a las siguientes razones:

1. La duración del experimento 1 fue de aproximadamente de 2h, mientras que las pruebas 2 y 3 tuvieron una duración de una hora en condiciones de elevada nubosidad. Por lo tanto la energía acumulada por el sistema fue inferior a la mostrada en el experimento 1. Se debe recordar la importancia de la radiación directa en los procesos FeOx-H₂O₂, ya que éstos

hacen uso de la radiación con longitudes de onda mayores a 400 nm para la generación de las especies oxidantes. La radiación cuya longitud de onda es mayor a 400 nm es absorbida y desviada por las nubes de manera apreciable.

- Las pruebas 2 y 3 implicaban el uso de relaciones de H₂O₂/fenol inferiores a las recomendadas por el diseño de experimentos planteado en éste trabajo.

En los casos 1-3, de la tabla 23 se alcanzó la remoción del fenol antes de los primeros 60 minutos de fototratamiento y sin un cambio apreciable del pH de la muestra (5.6-5.7).

Tabla 23. Desempeño de los procesos FeOx-Fenton en el tratamiento de aguas residuales fenólicas (413 ppm fenol).

Prueba	Fenol [ppm]	Proceso	Energía [Kj/l]	Mineralización [%]	H ₂ O ₂ /fenol	pH	Fuente
1	413.1	FeOx	5.051	85.30	5.70	5.6	Autor
2	400.0	FeOx	-	48.30	4.30	5.6	Autor
3	400.0	FeOx	-	49.0	4.30	5.6	Autor

4.5 FOTOTRATAMIENTO DE SOLUCIONES SINTÉTICAS DE FENOL (588 ppm) MEDIANTE PROCESOS ASISTIDOS CON FeOx-H₂O₂ EN REACTORES BATCH (TIPO A)

A continuación se presentan los resultados para las pruebas de fototratamiento de fenol a pH natural en condiciones estancadas (reactores A). Las condiciones operativas fueron las siguientes:

- ✓ Tipo reactor: A (12 tubos).
- ✓ Volumen muestra tratada: 240 cm³.
- ✓ Concentración fenol: 588 ppm.
- ✓ Concentración Fe³⁺: 58.8 ppm.
- ✓ Concentración Oxalato: 882 ppm.
- ✓ Relación Oxalato/fenol: 1,5.
- ✓ Relación H₂O₂/fenol: 5,5.
- ✓ Tiempo de reacción: 2h.
- ✓ pH: no se realizó control del mismo.
- ✓ Operación: No isotérmica.

La evolución de la concentración normalizada del fenol en función del tiempo y de la energía acumulada se presenta a en las figuras 34 y 35 respectivamente.

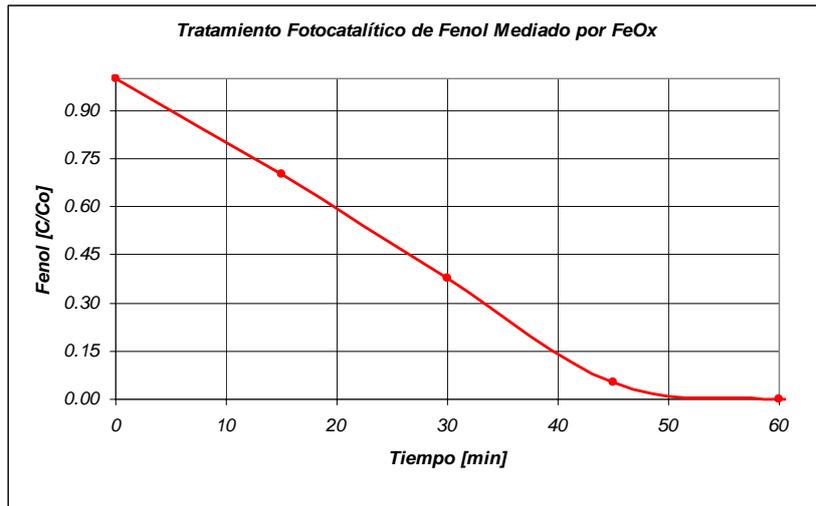


Figura 34. Remoción de fenol normalizada mediante procesos $\text{FeOx-H}_2\text{O}_2$ en función del tiempo de tratamiento.

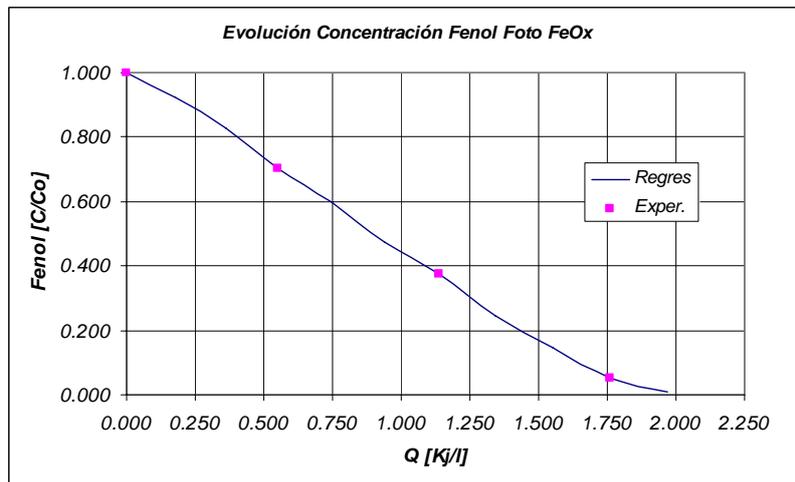


Figura 35. Remoción de fenol normalizada mediante procesos $\text{FeOx-H}_2\text{O}_2$ en función de la energía acumulada.

En la figura 36, se muestra adicionalmente la evolución de los productos de degradación durante el proceso de fototratamiento mediado con $\text{FeOx-H}_2\text{O}_2$. En la tabla 24 se muestran los resultados de la eficiencia de degradación para la misma prueba referidos al porcentaje de mineralización de la solución tratada en función de la energía acumulada expresada en kJ/L y finalmente, en la figura 37 se presenta la evolución normalizada de la concentración de peróxido durante la prueba.

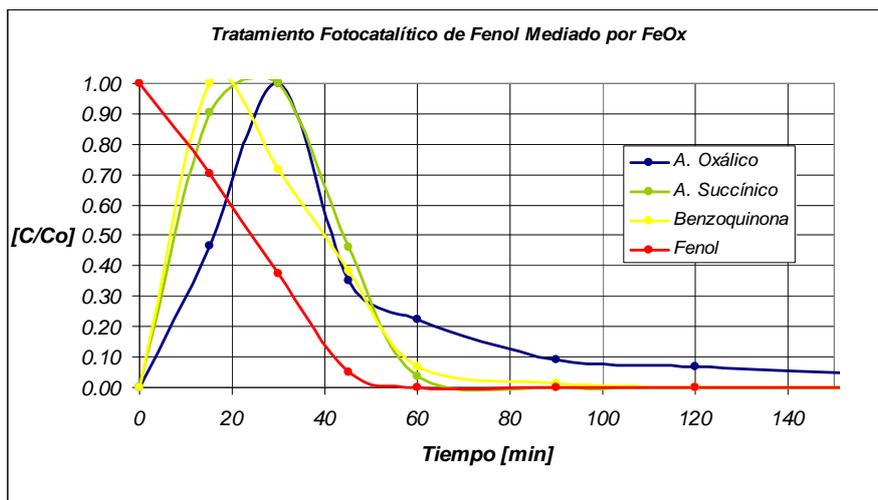


Figura 36. Remoción de fenol y de productos de degradación normalizada en función del tiempo de tratamiento mediante procesos FeOx-H₂O₂.

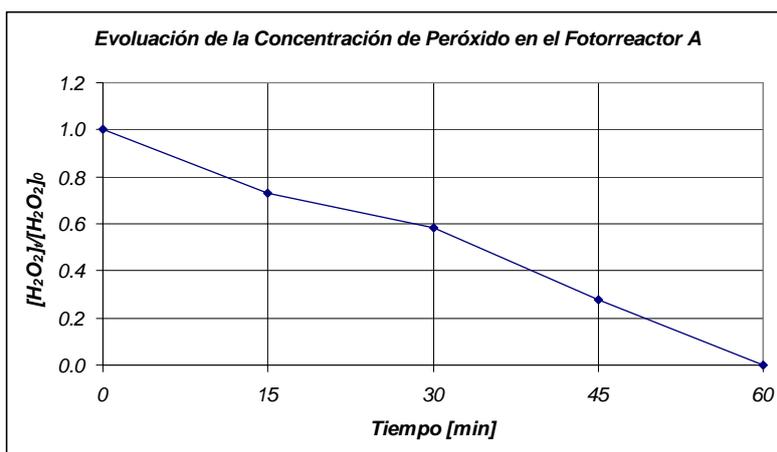


Figura 37. Evolución de la concentración de peróxido normalizada en función del tiempo de tratamiento.

Tabla 24. Evolución de la DQO en función del tiempo de tratamiento de 588 ppm de fenol mediado con FeOx-H₂O₂.

Muestra	Tiempo de tratamiento [min]	DQOexp [mg O ₂ /l]	[DQO/DQO ₀]	DQO [Rem %]
1	0	1394.54	1.00	0.00
2	60	201.88	0.14	85.52
3	120	178.34	0.13	87.21
4	180	174.6	0.13	87.48

Como complemento a los trabajos realizados a pH natural, se incluye un estudio con procesos foto Fenton a pH ácido para el tratamiento de soluciones sintéticas de fenol de 500 ppm (ver tabla 25). Las pruebas foto Fenton con Fe^{3+} , son un referente importante, ya que se trata de un proceso altamente eficiente en la remoción de casi cualquier tipo de contaminante (Momani, 2003; Rodríguez, 2003, Blanco et al., 2003).

Las condiciones operativas se presentan a continuación:

- ✓ Tipo reactor: A.
- ✓ Volumen muestra tratada: 240 cm^3 .
- ✓ Concentración fenol: 500 ppm.
- ✓ Concentración Fe^{3+} : 50 ppm.
- ✓ Relación $\text{H}_2\text{O}_2/\text{fenol}$: 5,3.
- ✓ Tiempo de reacción: 2h.
- ✓ pH: 3.0.
- ✓ Operación: No isotérmica.

Tabla 25. Desempeño de los procesos $\text{FeOx-H}_2\text{O}_2$ y foto Fenton en el tratamiento de aguas residuales fenólicas (500-600 ppm).

Fenol [ppm]	Proceso	Energía [Kj/l]	Mineralización [%]	$\text{H}_2\text{O}_2/\text{fenol}$	pH	Fuente
588.24	$\text{FeOx-H}_2\text{O}_2$	4.914	85.30	5.7	5.6	Autor
500.0	foto Fenton Fe^{3+}	-	98.92	5.3	3.0	Autor
534.0	foto Fenton Fe^{3+}	-	84.0	4.1	3.0	Rodríguez (2003)

Nota: No se incluyen curvas de consumo de peróxido debido a que no es detectable después de 15 minutos de tratamiento. Los análisis de HPLC indican eliminación total de contaminantes después de 30 minutos de fototratamiento.

A partir de las pruebas foto Fenton (Fe^{3+}) y $\text{FeOx-H}_2\text{O}_2$ podemos establecer que:

1. Los resultados presentados en la tabla 25, confirman el buen desempeño del tratamiento Fenton a pH ácido, pero muestran una excelente respuesta en condiciones de pH natural (pH=5.7-6.1) alcanzando una mineralización cercana el 85% del contaminante, valor bastante cercano al obtenido por Rodríguez, (2003) en un proceso foto Fenton en un circuito de flujo cerrado tipo CPC para el tratamiento de concentraciones de fenol semejantes.

En todos los experimentos realizados de foto Fenton a pH ácido en los reactores A (al menos 15 pruebas en diferentes condiciones de radiación) se alcanzaron mineralizaciones superiores al 98% durante la primera hora de tratamiento.

2. La menor eficiencia obtenida por Rodríguez, (2003) puede estar relacionada con las bajas cargas de oxidante usadas durante el fototratamiento del fenol. Asimismo, se debe comentar que el reactor de flujo utilizado en dicha investigación presentaba volúmenes muertos, es decir, volúmenes no irradiados en los que la reacción Fenton era la responsable de la degradación del fenol.

4.6 FOTOTRATAMIENTO DE SOLUCIONES SINTÉTICAS DE FENOL (733 ppm) MEDIANTE PROCESOS ASISTIDOS CON $\text{FeOx-H}_2\text{O}_2$ EN REACTORES BATCH (TIPO A)

A continuación se presentan los resultados para las pruebas de fototratamiento de fenol a pH natural en condiciones estancadas (reactores A). Las condiciones operativas fueron las siguientes:

- ✓ Tipo reactor: A.
- ✓ Volumen muestra tratada: 240 cm^3 .
- ✓ Concentración fenol: 733 ppm.
- ✓ Concentración Fe^{3+} : 71.3 ppm.
- ✓ Concentración Oxalato: 1069 ppm.
- ✓ Relación Oxalato/fenol: 1,5.
- ✓ Relación H_2O_2 /fenol: 5,5.
- ✓ Tiempo de reacción: 2h.
- ✓ pH: no se realizó control del mismo.
- ✓ Operación: No isotérmica.

La evolución de la concentración normalizada del fenol y la de los productos de degradación en función del tiempo se presentan en las figuras 38 y 39 respectivamente. Debido a fallos en el piranómetro no se pudo determinar la energía incidente durante la prueba.

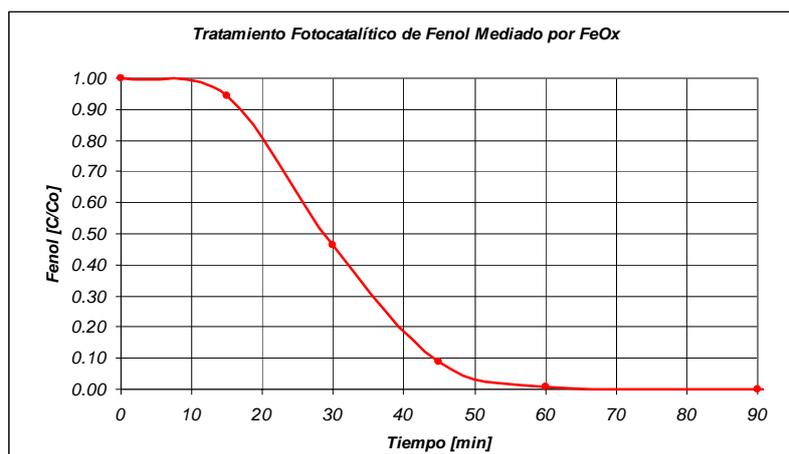


Figura 38. Remoción de fenol normalizada mediante procesos $\text{FeOx-H}_2\text{O}_2$ en función del tiempo de tratamiento.

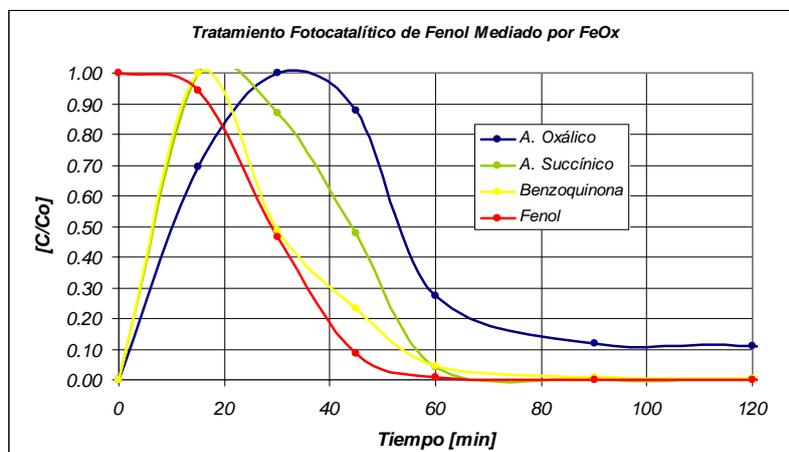


Figura 39. Remoción de fenol y de productos de degradación normalizada en función del tiempo de tratamiento mediante procesos $\text{FeOx-H}_2\text{O}_2$.

Los datos relacionados con la velocidad de consumo de peróxido durante el fototratamiento del fenol con FeOx-H₂O₂ se muestran en la figura 40.

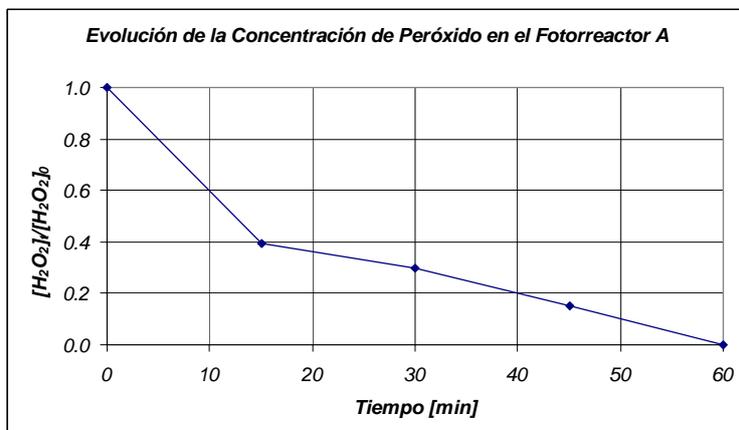


Figura 40. Evolución de la concentración de peróxido normalizada en función del tiempo de tratamiento.

En la tabla 26 se muestran los resultados de la eficiencia de degradación para la prueba de fototratamiento mediante FeOx-H₂O₂ en los reactores A, referidos al porcentaje de mineralización de la solución tratada en función de la energía acumulada expresada en kJ/L.

Tabla 26. Evolución de la DQO en función del tiempo de tratamiento de 733 ppm de fenol mediado con FeOx-H₂O₂.

Muestra	Tiempo de tratamiento [min]	DQOexp [mg O ₂ /l]	[DQO/DQO ₀]	DQO [Rem %]
1	0	1834	1.00	0.00
2	60	312	0.17	82.99
3	120	301	0.16	83.59
4	180	298	0.16	83.75

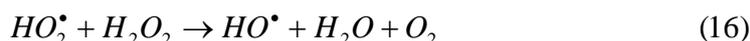
La última serie de experimentos comprendían pruebas en condiciones de pH natural con una concentración operativa de 733 ppm de fenol, los resultados no difieren de manera significativa de lo presentado con anterioridad en lo que hace referencia a la generación de productos de degradación (figuras 25, 32 y 36). Para el caso del peróxido, se tiene un mayor consumo durante los 15 primeros minutos de tratamiento como se puede apreciar en la tabla 27.

Tabla 27. Variación del consumo de peróxido expresada como porcentaje en procesos FeOx-H₂O₂ durante los primeros 15 minutos de prueba.

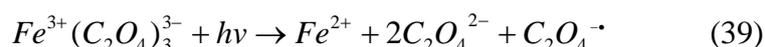
Prueba	Concentración fenol [ppm]	Consumo H ₂ O ₂ [%]
1	184	22
2	413	19
3	588	27
4	733	60

Como se puede observar en la figura 39, Se presenta una acumulación de ácido oxálico en el sistema de tratamiento (aún después de 3h), que puede ser explicada inicialmente por:

1. Efecto negativo de las reacciones de secuestro de radicales libres durante los primeros 15 minutos de tratamiento. Es decir, dadas las concentraciones elevadas de peróxido añadidas para garantizar la relación $H_2O_2/\text{fenol}=5.5$ (4000 ppm de peróxido al inicio de la prueba) las reacciones 15, 16 y 18 comienzan a tener importancia dentro del reactor. En conclusión, se consume muy rápido el peróxido, en reacciones que no conducen a la remoción del contaminante y/o de sus productos de degradación.



Lo anterior puede ser apreciado como una fase de retardo en la descomposición de fenol (figura 38). Igualmente se debe observar que la disminución en la tasa de descomposición puede estar asociada igualmente a la disminución de la energía captada por el sistema al inicio de la reacción (paso de nubes, por ejemplo), lo que representa una reducción en la energía necesaria para la fotogeneración de Fe^{2+} como se indica en la ecuación 39. Una vez eliminada la interferencia, el proceso presenta una pendiente similar a la observada para las concentraciones antes analizadas, lo que hace bastante aceptable la hipótesis planteada, (ver el rango de tiempo de tratamiento entre los minutos 20 y 50 en la figura 38).



2. Se debe recordar que el contaminante problema (fenol) fue eliminado en todas las pruebas durante los primeros 60 minutos de tratamiento y el porcentaje de mineralización alcanzado en todos los procesos $FeO_x-H_2O_2$ fue siempre superior al 83% durante las dos horas iniciales del tratamiento.

4.7 PRUEBAS DE TRATAMIENTO DE SOLUCIONES SINTÉTICAS DE FENOL MEDIANTE FOTO FENTON CON HIERRO CERO VALENTE A pH ÁCIDO EN REACTORES DE FLUJO CERRADO (TIPO C)

Las pruebas que se describen a continuación se diseñaron con el objetivo de estudiar el desempeño de los procesos tipo foto Fenton en el tratamiento de soluciones sintéticas de fenol en circuitos de flujo. Los reactores tipo A tiene una gran ventaja operativa, pues el volumen total de tratamiento corresponde al volumen total irradiado durante la prueba. Por el contrario, los circuitos de flujo presentan volúmenes muertos (no irradiados) que reducen la eficiencia de los procesos foto Fenton. Cuando se presentan los volúmenes muertos, el proceso de degradación en dichos puntos (mangueras, bomba, accesorios, etc.) se realiza mediante los procesos de tipo Fenton convencional. Las características principales del reactor y de la prueba realizada se presentan a continuación.

Nombre reactor:	Reactor C.
Diámetro tubo:	1.0 cm.
Longitud tubo:	50 cm.
Longitud efectiva tubo:	40 cm.
Volumen:	39.26 cm ³ .
Volumen efectivo:	31.41 cm ³ .
Nro. Tubos:	3.

Volumen total (V_T):	300 cm ³ .
Volumen reacción (V_R):	117.78 cm ³ .
Relación (V_R/V_T):	0.393.
Área captación (A_C):	720 cm ² .
Relación (A_C/V_T):	2.4 (cm ² /cm ³).
Relación (A_C/V_R):	6.11 (cm ² /cm ³).
pH de trabajo:	3.0.
Concentración fenol:	500 ppm (en todos los casos).
Relación H ₂ O ₂ /fenol:	5.5.
Relación fenol/Fe ⁰ :	Variable.
Tiempo tratamiento:	90 min.
Pruebas realizadas:	3.

El reactor C en operación se muestra en la figura 41.

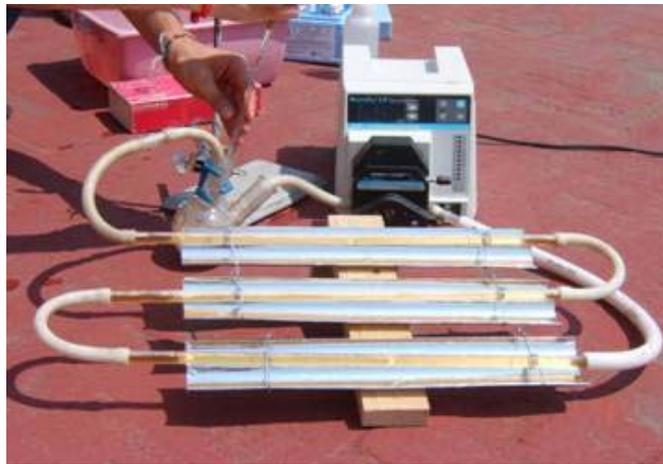
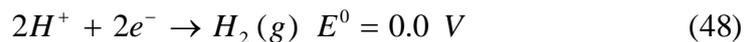
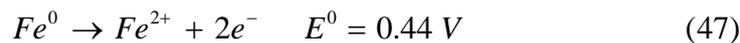


Figura 41. Reactor C para el tratamiento de soluciones sintéticas de fenol mediante hierro cero valente a pH ácido (3).

Para las pruebas procedió de la siguiente forma: se exploraron 3 niveles de concentración de hierro cero valente:

- ✓ Nivel 1: 2.0 g.
- ✓ Nivel 2: 0.1 g.
- ✓ Nivel 2: 0.05.

En éste caso la fuente de catalizador (Fe²⁺ o Fe³⁺) para la reacción de fototratamiento es el hierro cero valente. Las reacciones principales se muestran a continuación:



La reacción anterior es favorecida termodinámicamente, si se tiene en cuenta que un valor positivo de ΔG indica que la reacción ocurre de manera espontánea en el sentido indicado:

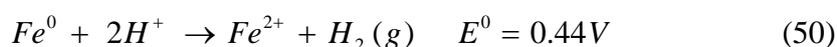
$$\Delta G = -n \times F \times E_{celda} \quad (49)$$

Donde:

- E_{celda} : potencial de celda en [V].
- n: número de electrones transferidos.

F: constante de Faraday 96485 [C/mol]
 ΔG : energía libre de Gibbs [kJ]

Reacomodando las ecuaciones 47 y 48 tenemos:



Podemos ver a partir de la ecuación 50, que una vez más obtenemos el catalizador necesario para el fototratamiento de la solución de fenol con procesos foto Fenton. Los resultados de las pruebas se presentan en la tabla 28.

Tabla 28. Tratamiento de soluciones sintéticas de fenol mediante procesos foto Fenton asistidos con hierro cero valente en medio ácido (pH=3).

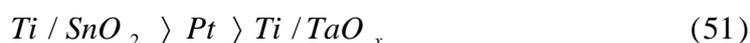
Prueba	Fe ⁰ [g]	Remoción intermediarios en [%] t=15 min.	Remoción fenol en [%] t=15 min.	Mineralización [%]	pH
1	2	100	100	99.0	2.8-3.0
2	0.1	100	100	99.3	2.8-3.0
3	0.05	100	100	98.2	2.8-3.0

A partir de los resultados mostrados en la tabla 28 podemos concluir que:

1. Los procesos foto Fenton mediados con hierro cero valente son una alternativa interesante en el tratamiento de efluentes industriales. Como se observa en la tabla 28, en las pruebas (Niveles 1-3) se alcanzó una mineralización superior al 98% del contenido orgánico de la solución fototratada. Igualmente no se presentó durante el tratamiento de las muestras un cambio brusco en el pH de la solución (pH=2.8-3.2 como promedio). El proceso de tratamiento se dió por finalizado después de 60 minutos de irradiación de la muestra y el peróxido fue consumido en todos los casos en los primeros 15 minutos de prueba, razón por la cual no se pudo construir una curva de consumo en función del tiempo.
2. Si bien el nivel 1 presentó los mejores desempeños durante el tratamiento, el efluente final presentaba una coloración amarillo-naranja apreciable y cantidades significativas de hierro cero dentro del tanque de mezclado. Lo que es inicialmente inaceptable durante un proceso de tratamiento de aguas residuales.
3. Los niveles 2 y 3 además de consumir menos catalizador, garantizaron buenas tasas de mineralización del contaminante y la eliminación total de los subproductos de degradación dentro de los primeros 30 minutos de operación. en éste caso, la coloración del efluente fue ligeramente amarillenta a diferencia de lo obtenido para procesos foto Fenton con Fe³⁺, que garantizaron una solución incolora desde los 15 minutos de tratamiento.

4.8 TRATAMIENTO DE AGUAS RESIDUALES FENÓLICAS SINTÉTICAS MEDIANTE PROCESOS ELECTROQUÍMICOS

En ésta sección, se presentan y discuten los resultados obtenidos durante el tratamiento electroquímico de una solución sintética de fenol de 100 ppm. El proceso se realizó mediante un sistema de flujo cerrado (reactor D). De acuerdo con las voltametrías realizadas (ver figura 19) podemos mencionar que el potencial para la evolución de oxígeno de los electrodos es el siguiente:



Lo anterior sugiere que la reacción de evolución de oxígeno se vuelve más importante de izquierda a derecha. Por lo tanto, el uso de un ánodo con elevado sobrepotencial a la evolución de oxígeno garantizará una mayor eficiencia de corriente en la oxidación del fenol. El mayor sobrepotencial determinado experimentalmente para el electrodo de Ti/SnO₂, implica una menor evolución de oxígeno y una mayor disponibilidad de radicales HO[•] para la degradación del contaminante.

Condiciones operativas durante las voltametrías:

Electrolito soporte:	Na ₂ SO ₄ [0.25M].
Contraelectrodo:	Acero Inoxidable 314.
Electrodo de referencia:	Ag/AgCl.
pH:	3.0.
Volumen solución:	300 cm ³ .
Velocidad de barrido:	25-50-100 [mV/s] (se exploraron 3 velocidades).

Para determinar la corriente de trabajo adecuada, se llevaron a cabo una serie de experimentos a una misma concentración de fenol (100 ppm), y se siguió la evolución del contaminante cada hora. La duración total de la prueba fue de cinco horas y las corrientes evaluadas fueron:

1. 100 mA.
2. 150 mA.
3. 200 mA
4. 250 mA.

El resumen de las condiciones operativas durante las pruebas electroquímicas se muestra a continuación:

Nombre reactor:	Reactor D (Reactor filtro prensa).
Electrodos evaluados:	Ti/SnO ₂ Ti/TaOx.
Contraelectrodo:	SS-314 (en todos los casos).
Volumen tanque mezclado:	250 cm ³ .
Volumen solución:	200 cm ³ .
Electrodo referencia:	Ag/AgCl.
Potenciostato:	Gill AC ACM Instruments.
Electrolito soporte:	Na ₂ SO ₄ 0.25M (en todos los casos).
pH:	3.0 (en todos los casos).
Tiempo tratamiento:	5h.
Área electrodo:	18.2 cm ²
Área contraelectrodo:	18.2 cm ²

Los resultados de las pruebas para el tratamiento de 100 ppm de fenol en el reactor electroquímico tipo filtro prensa (reactor D) se muestran en la figura 42.

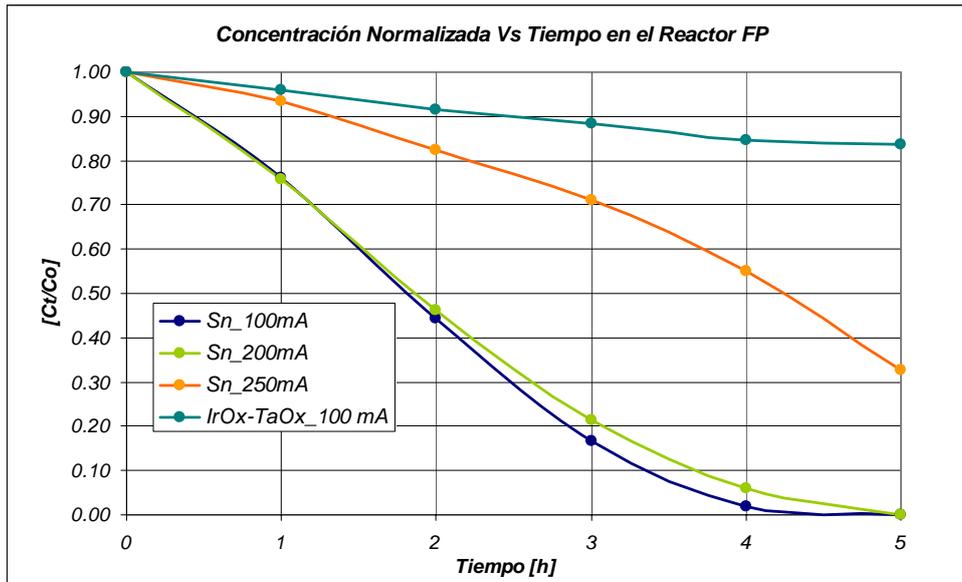


Figura 42. Evolución de la concentración de fenol normalizada a diferentes densidades de corriente para los electrodos DSA.

De los datos reportados en la figura 42 podemos concluir que:

1. La corriente aplicada de 100 mA es la que presenta mejores resultados en términos de degradación del contaminante objetivo para el caso del electrodo Ti/SnO₂, con un tiempo de degradación cercano a las 5h.
2. Un aumento de la corriente aplicada conduce a una mayor evolución de oxígeno debido a la recombinación de los radicales HO[•] en el caso del electrodo de Ti/SnO₂. Para el caso del electrodo de Ti/TaO_x, la tasa de degradación de contaminante a 100 mA fue inferior a la conseguida con el electrodo de Ti/SnO₂ o el de malla de platino.

4.9 ANÁLISIS CINÉTICO DEL PROCESO DE DEGRADACIÓN DE FENOL MEDIANTE PROCESOS FOTOQUÍMICOS Y ELECTROQUÍMICOS

El estudio de una reacción química puede hacerse desde el punto de vista cinético o termodinámico. El estudio termodinámico permite conocer la posición en la cual la reacción alcanzará el equilibrio. Cuantitativamente la posición de equilibrio viene definida por la constante de equilibrio, que representa el cociente de las actividades de productos y reactivos (Fogler, 2001; Kayode, 2001).



$$k = \frac{[C]^c \times [D]^d}{[A]^a \times [B]^b} \quad (53)$$

El valor de la constante es una indicación de la extensión en la que se producirá la reacción. Sin embargo, no da ninguna información relacionada con la duración del proceso. Los criterios termodinámicos no incluyen la variable tiempo, puesto que sólo consideran la diferencia de propiedades del sistema entre los estados inicial y final, y por lo tanto, no se ocupan de la velocidad a la que tiene lugar la reacción ni los estados intermedios por los que transcurre (Fogler, 2001; Kayode, 2001; Trambouze et al., 1988).

La cinética química se ocupa del modo en que las reacciones químicas transcurren en el tiempo. En su forma más simple deseamos conocer cómo cambian con el tiempo las concentraciones de los reactantes y cómo influyen las condiciones termodinámicas en la velocidad de reacción. El punto de vista en esta sección es fundamentalmente empírico: la ecuación cinética y sus propiedades son el fruto directo de la observación experimental (Fogler, 2001).

En las magnitudes de las constantes de velocidad de primer y segundo orden hay límites superiores. En los procesos de primer orden, las reacciones más rápidas no pueden exceder la velocidad de las vibraciones moleculares ni de las rotaciones de enlace; de este modo, las constantes de velocidad presentan un límite superior de aproximadamente 10^{12} s^{-1} . Las reacciones de plegamiento de proteínas más rápidas que se conocen se producen con constantes de velocidad de 10^6 s^{-1} . Los cambios conformacionales sencillos se pueden producir con constantes de velocidad de 10^9 s^{-1} (Fogler, 2001; Kayode, 2001; Trambouze et al., 1988).

En las reacciones de segundo orden, el límite superior de las constantes de velocidad lo determina la velocidad de difusión, aproximadamente $10^9 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$, puesto que dos moléculas no pueden reaccionar si no colisionan entre sí. Las constantes de velocidad carecen de límite inferior. Por lo general, para un conjunto dado de concentraciones, las constantes de velocidad más elevadas implican reacciones más rápidas y las constantes más bajas, reacciones lentas. La integración de las ecuaciones de velocidad es, en general, un problema complejo, y no siempre se dispone de una solución analítica, en la siguiente tabla se resumen algunos de los casos más habituales encontrados (Fogler, 2001; Kayode, 2001; Trambouze et al., 1988).

4.9.1 TRATAMIENTO DE DATOS CINÉTICOS

Los métodos que se describen a continuación son robustos, es decir, sus resultados no son muy sensibles a los errores experimentales (Fogler, 2001; Kayode, 2001; Trambouze et al., 1988).

4.9.2 MÉTODO DE LOS TIEMPO DE VIDA MEDIA

Se aplica a las cinéticas de la forma $v = k[A]^n$. Podemos ver que una representación gráfica de $\log[t_{1/2}]$ versus $\log[A_0]$ debería conducir a una recta de pendiente $(n-1)$:

$$\text{Log} \left[t_{1/2} \right] = \text{Log} \frac{\text{Ln}(2)}{a \times k} \quad \text{para } n = 1 \quad (54)$$

$$\text{Log} \left[t_{1/2} \right] = \text{Log} \left[\frac{2^{(n-1)} - 1}{a \times k \times (n-1)} \right] - (n-1) \times \text{Log} [A]_0 \quad \text{para } n \neq 1 \quad (55)$$

En la práctica se parte de un conjunto único de medidas de concentración frente al tiempo y se buscan, bien por medida directa o bien mediante interpolación, parejas de concentraciones que estén en relación 1:2. La primera de ambas medidas se toma como $[A_0]$, y el periodo transcurrido entre ambas como valor de $t_{1/2}$. De este modo, de un experimento único se obtienen varios conjuntos de valores de $t_{1/2}$ frente a $[A_0]$. Este método se puede generalizar para adaptarlo a cualquier otro periodo fraccionario. De hecho, el valor de se puede acomodar a los tiempos de medición realmente disponibles (Fogler, 2001; Kayode, 2001; Trambouze et al., 1988).

4.10 DETERMINACIÓN DEL ORDEN DE REACCIÓN PARA EL CASO DE FOTOTRATAMIENTO DE SOLUCIONES SINTÉTICAS DE FENOL MEDIANTE $\text{FeOx-H}_2\text{O}_2$ EN REACTORES BATCH (TIPO A)

Si la reacción de degradación del contaminante mediante $\text{FeOx-H}_2\text{O}_2$ fuese de orden cero, la ecuación de velocidad tomaría la siguiente forma:

$$v = k[A_0] = k \quad (56)$$

Y presentaría las siguientes características:

- ✓ Representación lineal de la relación tiempo versus concentración.
- ✓ Una velocidad de reacción constante en el tiempo.

Como se puede observar en la figura 43, en los casos estudiados de fototratamiento en los reactores tipo A, se presenta una cinética aproximada de orden cero cuando se grafica la concentración de fenol en función del tiempo de tratamiento. Para los procesos asistidos por radiación solar natural, resulta más apropiado la representación de los datos de concentración en función de la energía acumulada por el sistema de reacción (figura 44).

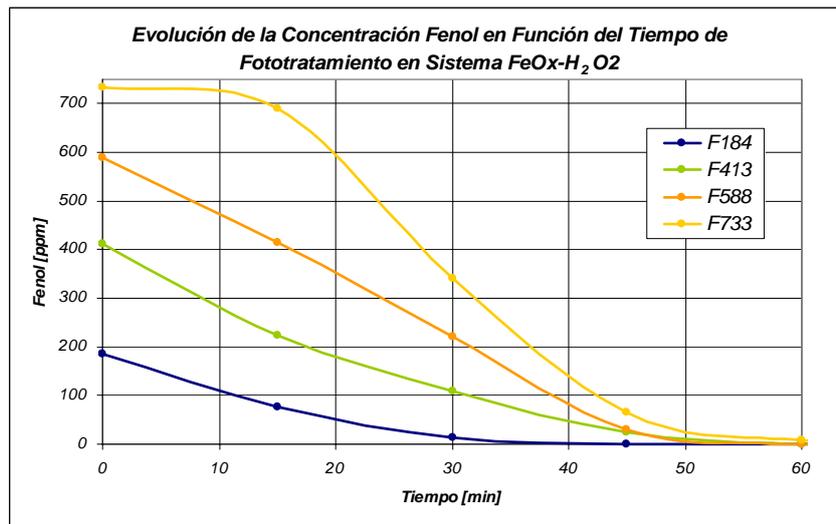


Figura 43. Estudio cinético de la fotodegradación de fenol asistida con $\text{FeOx-H}_2\text{O}_2$ en función del tiempo de tratamiento.

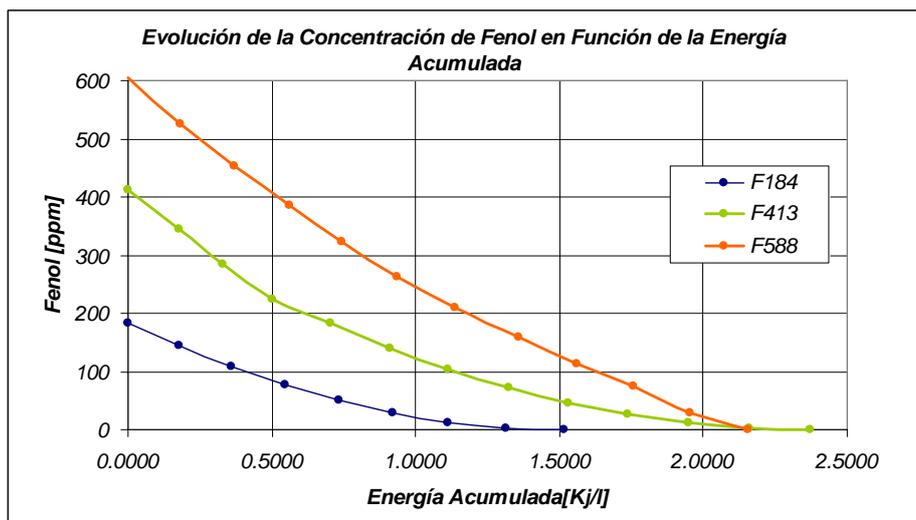


Figura 44. Estudio cinético de la fotodegradación de fenol asistida con $\text{FeOx-H}_2\text{O}_2$ en función de la energía acumulada.

Es importante recordar que el proceso de muestreo se realizó cada 15 minutos y que en algunos casos como en el de la figura 43 (curva F184) la eliminación del contaminante ocurrió antes del tiempo de muestreo más próximo (minuto 45 en la curva F184 de la figura 43). Teniendo en cuenta las limitaciones dentro del proceso de muestreo y como aproximación para el análisis cinético se descartó el último valor registrado en las curvas de degradación del fenol. El hecho anterior garantiza coeficientes de correlación superiores a 0.98 para todas las curvas de degradación de fenol en función de la energía acumulada. La representación modificada de los datos se muestra en la figura 45.

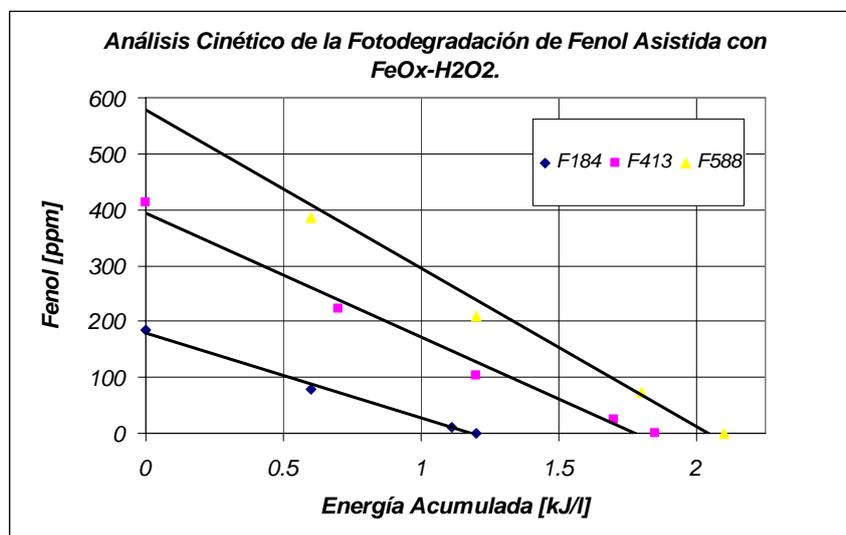


Figura 45. Análisis cinético de la fotodegradación de fenol asistida con $\text{FeOx-H}_2\text{O}_2$ en función de la energía acumulada.

Como se observa en la figura 45 existe una buena concordancia de los datos con el modelo lineal propuesto (cinética de orden cero) para la degradación fotoasistida de fenol en reactores batch (tipo A). Los datos del análisis de regresión se presentan en la tabla 29.

Tabla 29. Resultados del análisis cinético para el tratamiento de fenol mediante FeOx-H₂O₂ en función de la energía acumulada.

Concentración fenol [ppm]	Puntos experimentales	R ²	Constante cinética [mg/kJ]
184	4	0.9954	152.41
588	5	0.9864	221.79
733	5	0.9903	283.07

Con el propósito de confirmar la veracidad de los datos obtenidos se aplicó otro método de análisis, el del tiempo de vida media, a los datos para la degradación de fenol anteriores. El análisis del tiempo de vida media $t_{[1/2]}$ confirma una cinética de orden cero para el proceso de fototratamiento en cuestión. Los datos para el caso del tratamiento de una concentración de fenol de 184 ppm se muestran en la figura 46, los demás resultados se omiten.

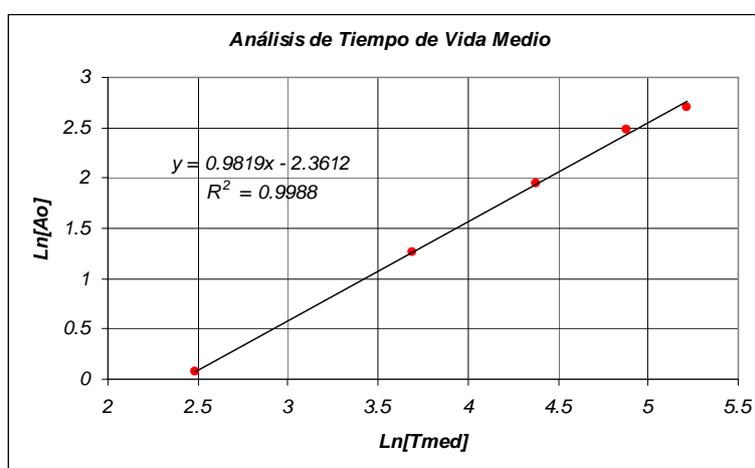


Figura 46. Estudio cinético de la degradación de fenol mediante análisis de vida media.

4.11 DETERMINACIÓN DEL ORDEN DE REACCIÓN PARA EL CASO DE TRATAMIENTO ELECTROQUÍMICO DE SOLUCIONES SINTÉTICAS DE FENOL MEDIANTE ELECTRODOS DSA (REACTOR D)

Para el caso del análisis cinético de la degradación de fenol mediante procesos electroquímicos en condiciones de flujo cerrado se procedió de la siguiente manera:

1. Propuesta de cinéticas probables (orden cero, uno y dos).
2. Graficar las ecuaciones de los ordenes supuestos en función del tiempo.
3. Análisis de regresión.
4. Propuesta del orden de reacción para el caso bajo estudio.

En éste caso se analizaron los resultados obtenidos para los electrodos de Ti/SnO₂ y Ti/TaOx para una corriente aplicada constante de 100 mA durante el tratamiento. Los pasos anteriores se omiten y se presentan los resultados para el caso de una cinética de primer orden, que presentó en todos los casos el mejor coeficiente de correlación.

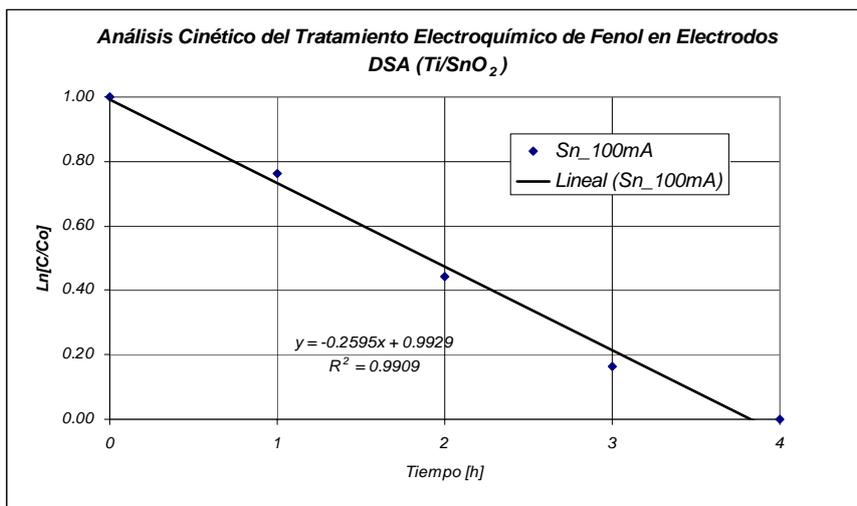


Figura 46. Estudio cinético de la degradación de fenol mediante procesos electroquímicos. Electrodo Ti/SnO₂.

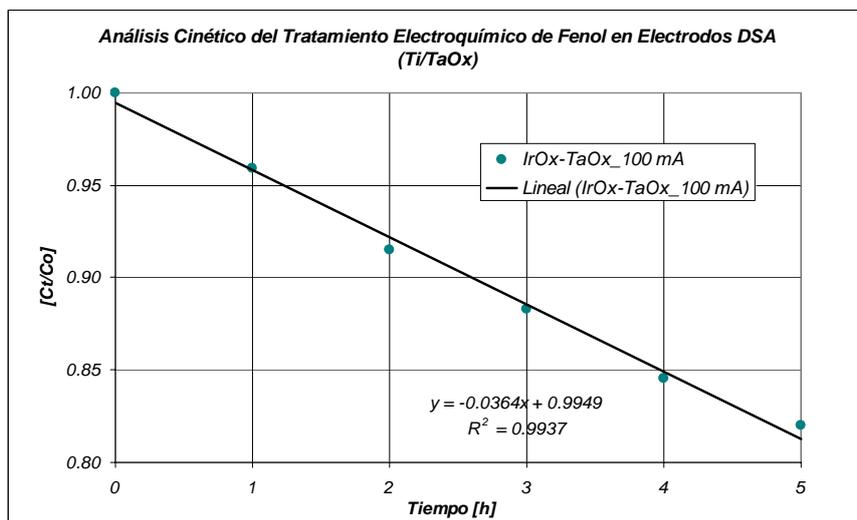


Figura 47. Estudio cinético de la degradación de fenol mediante procesos electroquímicos. Electrodo Ti/TaO_x.

El resumen de los datos obtenidos en el análisis cinético del proceso de tratamiento electroquímico de soluciones sintéticas de fenol se presenta en la tabla 30.

Tabla 30. Resultados del análisis cinético para el tratamiento electroquímico de fenol con electrodos DSA

Concentración fenol [ppm]	Electrodo	R ²	Constante cinética [h ⁻¹]
100	Ti/SnO ₂	0.9909	0.2595
100	Ti/TaO _x	0.9937	0.0364

4.12 ANÁLISIS DE RESULTADOS PARA EL FOTOTRATAMIENTO DE SOLUCIONES SINTÉTICAS DE FENOL MEDIANTE FeOx-H₂O₂ EN REACTORES BATCH (TIPO A)

Una de las características más llamativas de los procesos mediados con FeOx-H₂O₂ es la capacidad de operar en condiciones próximas a la neutralidad de manera eficiente, lo que posibilita su uso en un principio, en el desarrollo de sistemas híbridos (químicos y biológicos) para el tratamiento de efluentes más complejos. Durante la fase experimental quedó demostrada la posibilidad de extender no sólo el rango de operación del pH sino el de la carga de contaminante manejada en procesos mediados con ferrioxalato.

1. En ninguno de los casos estudiados para los procesos mediados con FeOx-H₂O₂ la presencia de peróxido presentó un efecto negativo en la velocidad de degradación del fenol, a diferencia de lo reportado por (Yoon et al., 2004 y Yoon et al, 2005) para concentraciones de contaminante del orden de 22 y 2.2 ppm de 2,4-D. En los estudios anteriores se argumenta que puede darse una reacción de secuestro de radicales HO[•] según la reacción:

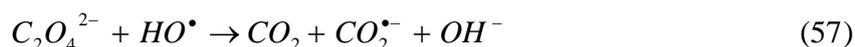


Las principales relaciones operativas de los trabajos de Yoon y colaboradores, se muestran en la tabla siguiente:

Tabla 31. Análisis de las condiciones de operación en procesos FeOx-H₂O₂.

Prueba	Cont.	Concent. [ppm]	K ₂ C ₂ O ₄ /Fe ³⁺	K ₂ C ₂ O ₄ /Cont.	H ₂ O ₂ /K ₂ C ₂ O ₄	H ₂ O ₂ /Cont.	Fuente
1	2,4-D	22	8.89	22.53	0.682	15.45	Yoon et al., 2004
2	2,4-D	22	889	22.53	0.682	15.45	Yoon et al., 2004
3	2,4-D	2.2	889	226	0.068	15.45	Yoon et al., 2005
4	2,4-D	2.2	889	226	1.46	154	Yoon et al., 2005
5	Fenol	184	15	1.5	3.66	5.5	Autor
6	Fenol	413	15	1.5	3.66	5.5	Autor

La reacción 12 es sólo una de las reacciones de secuestro que ocurren dentro del fotorreactor, si se tiene en cuenta que las pruebas 5 y 6 indican que los sistemas tratados en éste proyecto manejan relaciones más elevadas de H₂O₂/K₂C₂O₄, el efecto negativo (secuestro) puede ser atribuido más bien al exceso de oxalato en solución (ver además columna 4 en la tabla 31) según la reacción en medio acuoso (pH=5-6) mostrada a continuación:



La hipótesis anterior se puede confirmar igualmente con los experimentos presentados en la tabla 17, en los cuales se muestra que: relaciones elevadas de K₂C₂O₄/Fe³⁺ reducen la conversión de fenol a pH=5.5-5.7 y que son valores próximos a los manejados en los trabajos de Yoon y colaboradores. Los datos presentados en la tabla 19 muestran igualmente el efecto negativo de un exceso de oxalato sobre el valor reconocido como mejor condición operativa dentro de éste trabajo (columnas 3 y 4 en tabla 19). Las pruebas realizadas de fototratamiento mediante FeOx-H₂O₂, mostraron que la complejación de éste sistema era tan fuerte que en ausencia de radiación incluso las reacciones Fenton tradicional se veían fuertemente afectadas

dentro del reactor (figura 19) y que aún después de 330 minutos de tratamiento la degradación del fenol era prácticamente nula.

2. Otra característica de interés en los procesos mediados con FeOx-H₂O₂, es la capacidad de generación in situ de peróxido como lo muestran las siguientes reacciones en medio acuoso en condiciones próximas a la neutralidad, pH=5-6 (Yoon et al., 2004; Yoon et al., 2005):



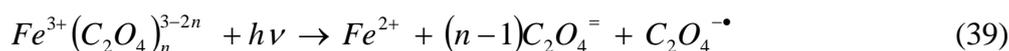
Tal posibilidad podría jugar un papel importante en la sustitución de la fuente externa de peróxido y que es requisito para los procesos tipo Fenton y foto Fenton. Para determinar la factibilidad de la hipótesis anterior, se recurrió a valorar la cantidad de peróxido de hidrógeno formada (expresada en ppm) dentro del fotorreactor A. La figura 22, muestra en un principio que es factible la producción del oxidante, pero las concentraciones instantáneas son tan bajas (entre 1 y 10 ppm aproximadamente) que es poco probable que tengan un efecto positivo sobre el contaminante problema. Se debe recordar que para la remoción de 200 ppm de fenol mediante procesos foto Fenton o FeOx-H₂O₂, se requieren al menos 1100 ppm de H₂O₂ para llevar a cabo la reacción de manera eficiente en condiciones de pH natural (5.5-6) o de pH ácido (2.8 a 3.0). Asimismo, es importante no sólo la eliminación del contaminante objetivo, también es importante garantizar la destrucción o biocompatibilización de subproductos (que pueden ser más tóxicos que el compuesto inicial) para hacer uso de la alternativa de generación in situ de peróxido mediante FeOx. Dicha alternativa sería viable en el caso de tener contaminantes en concentraciones del orden de micro y nano gramos.

3. A partir de los datos reportados en literatura (Pignatello, 1993; Pignatello, 1996; Yoon et al., 2004; Rodríguez et al., 2005; Mijangos et al., 2006), se pueden establecer dos vías principales de degradación para el fenol en procesos tipo FeOx-H₂O₂:

- ✓ Vía oxidativa (en presencia de H₂O₂ y/o O₂).
- ✓ Vía reductiva (en ausencia de H₂O₂ y O₂)

La vía oxidativa implica según lo observado en las pruebas FeOx-H₂O₂ entre 184-733 ppm reacciones mediadas por radicales HO[•] que mostraron una alta eficiencia en la degradación del fenol y la vía reductiva que para los casos estudiados a concentraciones de 200 mg/L en los reactores A, implicaban bajas remociones de fenol y la generación de sustancias más complejas como benzoquinonas, hidroquinonas, quinhidronas y complejos de coordinación (Pignatello, 1993; Yoon et al., 2004; Mijangos et al., 2006)

4. Como complemento al punto 3, podemos decir que los reactivos intermedios formados durante las fotólisis del sistema FeOx-H₂O₂ como: CO₂^{•-}, O₂^{•-} no son una alternativa viable en la descontaminación desde el punto de vista ambiental de efluentes con cargas orgánicas altas (en el orden de cientos de partes por millón). Debido a que las restricciones para considerar un efluente biocompatible implican la remoción del contaminante problema, la de sus productos de degradación y la de los reactivos empleados durante el fototratamiento que puedan inhibir los procesos biológicos subsiguientes.
5. Se ha reportado en literatura (Pignatello, 1993; Safarzadeh-Amiri et al., 1997; Kwan et al., 2003; Yoon et al., 2004; Yoon et al., 2005) que una vez iniciada la irradiación de la muestra se alcanza una concentración estable de Fe²⁺ que depende básicamente del siguiente conjunto de reacciones:



La concentración de cada especie es función del pH como se muestra en la figura 48 según Yoon y colaboradores (2005).

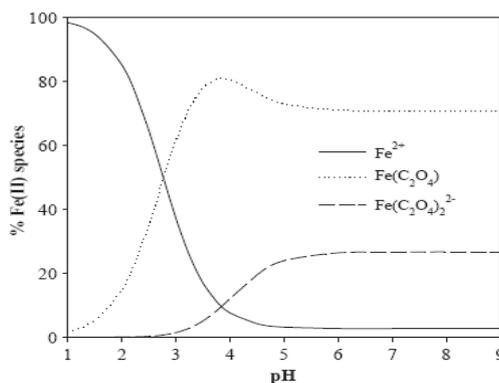


Figura 48. Simulación de la especiación para el Fe²⁺. Fuente: (Yoon et al., 2005).

Teniendo en cuenta la figura anterior la especie predominante en solución es Fe(C₂O₄) para las condiciones operacionales utilizadas en el fototratamiento de fenol con FeOx-H₂O₂ en este trabajo (pH=5-6).

Sedlak y colaboradores (1993), reportan que la especie Fe(C₂O₄) reacciona de tres a cuatro ordenes de magnitud más rápido con el H₂O₂ que el propio Fe²⁺ en una reacción tipo Fenton, generando radicales HO[•] como se muestra en las siguientes reacciones:



Para el caso del Fe³⁺, las especies predominantes se muestran en la figura 49:

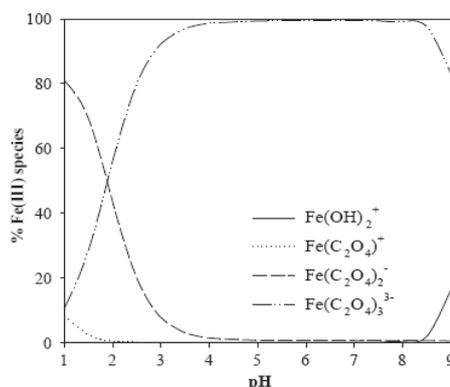
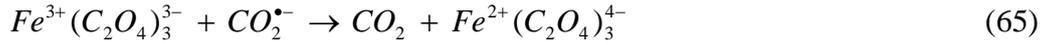
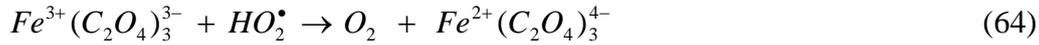
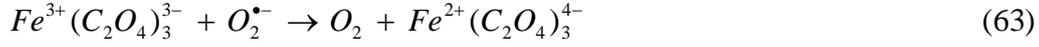
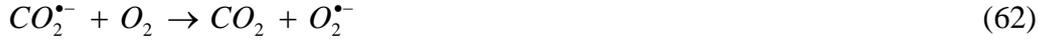
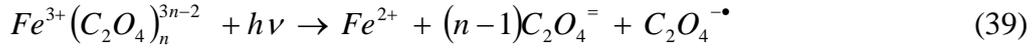


Figura 49. Simulación de la especiación para el Fe³⁺. Fuente: (Yoon et al., 2005).

Se puede apreciar (figura 49) igualmente que la especie dominante dadas las condiciones de trabajo utilizadas en éste proyecto es Fe(C₂O₄)₃³⁻ que presenta una eficiencia de fotorreducción mayor que el Fe(C₂O₄)⁺ y el Fe(OH)⁺ según lo reportado por Yoon y colaboradores (2005). A

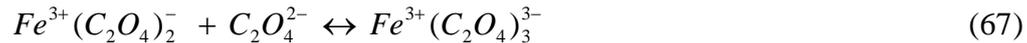
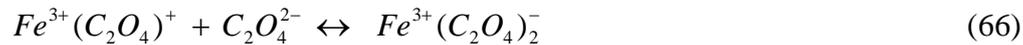
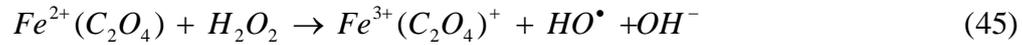
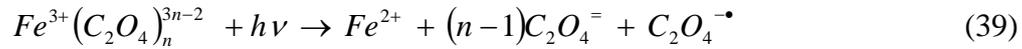
partir de los datos anteriores podemos pensar que las principales reacciones que intervienen en los procesos FeOx-H₂O₂, se pueden resumir así:



De las reacciones mostradas (39, 41 y 62-65), las reacciones (63-65) son poco importantes en comparación con la reacción 39 dada la fotoactividad de la especie involucrada. Recordando que las especies dominantes a pH (5-6) para el ion ferroso, tenemos las siguientes reacciones de equilibrio:



Agrupando las reacciones anteriores podemos proponer de manera cualitativa la siguiente serie de reacciones para explicar los procesos FeOx-H₂O₂ en condiciones próximas a la neutralidad (pH=5-6):



El esquema gráfico de la serie de reacciones postuladas se muestra en la figura 50 y de manera adicional podemos mencionar que:

- ✓ En un sistema FeOx-H₂O₂ operando con bajas relaciones de K₂C₂O₄ a pH (5-6) la serie de reacciones encerradas por la línea punteada negra serían las dominantes en detrimento de las reacciones de regeneración de la especie Fe(C₂O₄)₃³⁻ (reacción 67) que son las que aportan el Fe²⁺ para la reacción Fenton.
- ✓ Una relación elevada de K₂C₂O₄ trae como consecuencia la aparición de las reacciones de secuestro de radicales HO[•], y la complejación del Fe²⁺ en solución inhibiendo la reacción Fenton. Se pudo observar durante las pruebas de fototratamiento que en ausencia de contaminantes se presentaba una fuerte evolución de gases asociados a la degradación del oxalato hasta CO₂ (línea punteada roja).
- ✓ La etapa final del ciclo comienza con la aparición de un precipitado amarillo-naranja que se supone sea hidróxido de hierro dadas las condiciones de pH de la muestra fototratada. Después de 45 minutos de finalizada la prueba, el hierro presente en la muestra precipita obteniéndose un residuo de color naranja y un sobrenadante cristalino.

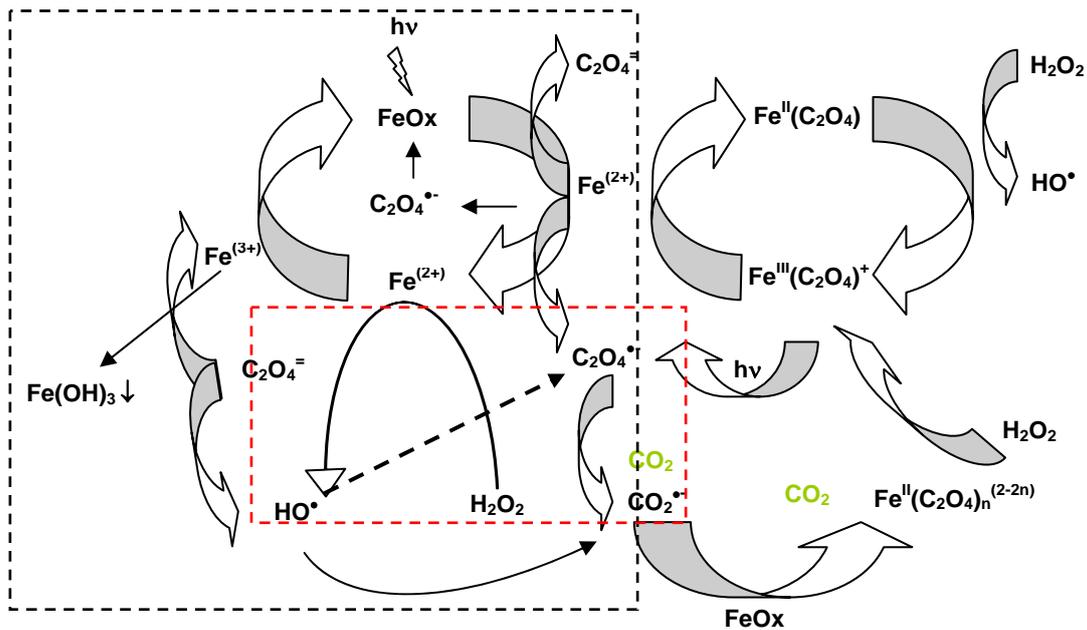


Figura 50. Esquema probable de las reacciones FeOx-H₂O₂ adaptado de Zuo et al., (1992)

Se puede plantear adicionalmente un esquema más sencillo (más generalizado) e igualmente útil para la comprensión de las rutas de degradación del sistema FeOx-H₂O₂ a pH=5-6, como se aprecia en la figura 51.

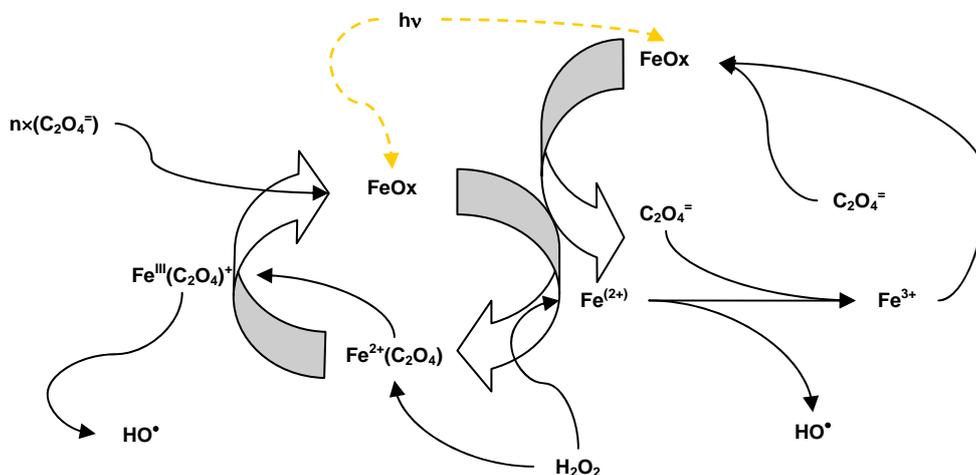


Figura 51. Esquema simplificado de las reacciones FeOx-H₂O₂. Adaptado de Zuo et al., (1992)

6. Durante el proceso oxidativo mencionado anteriormente se pueden generar numerosos compuestos intermedios, que pueden dificultar la postulación de un mecanismo de reacción para el fenol. Es aceptado que el mecanismo de degradación del fenol implica al menos los siguientes pasos (Rodríguez, 2003; Mijangos et al., 2006):

- ✓ Formación de intermedios de tipo quinónico y complejos de hierro.
- ✓ Ruptura del anillo aromático y generación de ácidos de cadena corta
- ✓ Mineralización de intermedios.

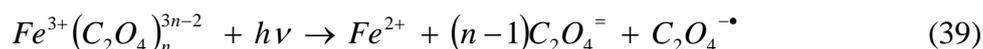
La primera etapa puede ser confirmada por el cambio de coloración inmediato que sufre la solución fototratada y por las curvas de generación-degradación de subproductos de proceso, en las cuales se verifica que a medida que desaparece el fenol las concentraciones de p-benzoquinona se orientan hacia un máximo (ver figura 25, por ejemplo). Al mismo tiempo que aparece la p-benzoquinona, el ácido succínico y el ácido maléico (no cuantificado) y que son productos de la ruptura del anillo aromático comienzan a ser detectados. A continuación se presenta una reducción en la concentración del ácido succínico (de cuatro carbonos) y maléico (de cuatro carbonos) y la aparición del ácido oxálico (de dos carbonos) dentro del medio de reacción (ver figura 32, por ejemplo).

Para la tercera etapa se verifica la reducción de la concentración del ácido oxálico y la eliminación total de las trazas de compuestos ya mencionados. La solución tratada vuelve a ser incolora alcanzando mineralizaciones superiores al 83% en el caso de procesos FeOx-H₂O₂ en condiciones de pH natural y valores superiores al 98% para el caso de procesos foto Fenton (tradicional y con hierro cero valente).

7. Se ha mencionado en varias oportunidades la fuerte dependencia en los procesos Fenton, foto Fenton y FeOx de la presencia de peróxido para llevar a cabo la degradación del fenol. Resulta bastante notable que a pesar de su desaparición dentro de los primeros 60 minutos de prueba del oxidante, prosiga la degradación de los intermediarios generados (ver figura 39).

Se ha reportado en la literatura el efecto positivo de la adición de quinonas en el ciclo catalítico del hierro (Mijangos et al., 2006; Zhao et al., 2006) las cuales favorecen de manera notable en presencia de peróxido, en fase oscura o en presencia de radiación UV la degradación del colorante verde de malaquita (Zhao et al., 2006). Teniendo en cuenta la limitación de oxidante y de solubilidad del Fe³⁺ debido al pH en las pruebas con soluciones sintéticas de fenol reportadas en este trabajo, se podría explicar la degradación mediante FeOx-H₂O₂ de la siguiente manera:

- ✓ Complejación del hierro presente en solución con el ácido oxálico (formación de carboxilatos) generado durante la degradación del fenol y mineralización de la molécula según las siguientes reacciones (reacciones FeOx+UV visible):



- ✓ Dada la insolubilidad del Fe³⁺ en condiciones próximas a la neutralidad es sensato esperar la precipitación en forma de hidróxido del mismo, lo que afectaría el desarrollo de los mecanismos foto Fenton y Fenton. En este punto podemos suponer, según lo reporta Gernjak, (2006), Mijangos y colaboradores (2006), que la presencia de quinonas favorecerá la reducción a la especie (Fe²⁺) según las reacciones:

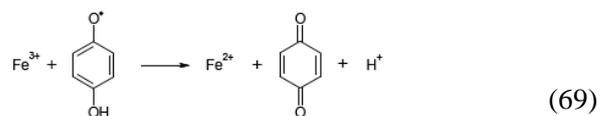
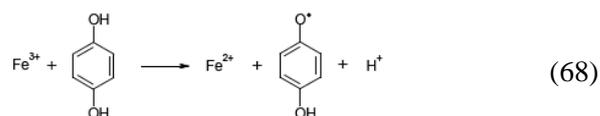


Figura 52. Efecto de los mediadores redox en el ciclo catalítico del hierro en procesos avanzados de oxidación. Fuente: (Gernjak, 2006)

Según Gernjak (2006), a partir del análisis de los potenciales redox de los pares (quinona/hidroquinona=0.30 V vs ENH) y (Fe^{3+} -Acido orgánico) se tiene que las reacciones mostradas en la figura 52 son favorecidas termodinámicamente generando Fe^{2+} para continuar con el ciclo catalítico del hierro (Zhao et al., 2006). El Fe^{2+} , puede igualmente acomplejarse con los ácidos carboxílicos generados y mineralizarlos como se expone en las ecuaciones 39 , 41 y 62 en procesos mediados con ferroxalato (Kwan et al., 2003).

Como es de suponerse, el mecanismo real es mucho más complejo de lo expuesto anteriormente y todavía no logra explicar de manera satisfactoria la lenta desaparición de las quinonas en ausencia de oxidante, por lo que se puede esperar que reacciones semejantes a las mostradas en la figura 52 conduzcan al rompimiento del anillo aromático mediante formación de radicales aromáticos (tipo abductor), facilitado quizás por la formación in situ de peróxido y a la posterior reacción con el Fe^{2+} regenerado por los mediadores redox (Mijangos et al., 2006; Zhao et al., 2006).