



Tecnología, Ciencia, Educación

ISSN: 0186-6036

imiqac@sercom.com.mx

Instituto Mexicano de Ingenieros Químicos A.C
México

Ríos Enríquez, Miguel Ángel; Shahin, Nabil; Bossmann, Stefan; Oliveros, Ester; Braun, André; Durán de Bazúa, Carmen

Experimentos en un reactor solar para la degradación de xilidina y sulfolán empleando reacciones tipo Fenton

Tecnología, Ciencia, Educación, vol. 17, núm. 1, enero-junio, 2002, pp. 23-34

Instituto Mexicano de Ingenieros Químicos A.C

Monterrey, México

Disponible en: <http://www.redalyc.org/articulo.oa?id=48217103>

- Cómo citar el artículo
- Número completo
- Más información del artículo
- Página de la revista en redalyc.org

redalyc.org

Sistema de Información Científica

Red de Revistas Científicas de América Latina, el Caribe, España y Portugal

Proyecto académico sin fines de lucro, desarrollado bajo la iniciativa de acceso abierto

Experimentos en un reactor solar para la degradación de xilidina y sulfolán empleando reacciones tipo Fenton

Miguel Ángel Ríos-Enríquez^{*1,2}, Nabil Shahin², Stefan Bossmann², Ester Oliveros²,
André Braun², Carmen Durán-de-Bazúa¹

¹UNAM, Facultad de Química, Programa de Ingeniería Química Ambiental y de Química Ambiental, Ciudad Universitaria, 04510 México D.F., México. Tels. +52-55-5622-5300 al 04, Fax +52-55-5622-5303, correo electrónico (e-mail): migrios@yahoo.com

²Universität Karlsruhe, Engler-Bunte-Institut, Umweltmesstechnik, Richard-Willstätter-Allee 5, D-76128 Karlsruhe, RFA. Tel. 00-49-721-608-2557, Fax 00-49-721-698796, correo electrónico (e-mail): ie57@mv70.rz.uni-karlsruhe.de

RESUMEN

La degradación fotocatalítica de los compuestos modelo, 2,4-xilidina y sulfolán, se llevó a cabo con el empleo de reacciones tipo Fenton y luz solar como fuente luminosa, usando un diseño experimental para la evaluación de dos variables importantes en la velocidad de degradación, concentraciones de peróxido de hidrógeno y de iones de hierro(II). Soluciones con una concentración de 500ppmC de estos compuestos con valor de pH de 3 fueron irradiadas durante 210 minutos empleando un reactor solar tubular piloto con concentradores de luz de espejos parabólicos. Los resultados muestran que la degradación de compuestos tóxicos es posible empleando luz solar como fuente luminosa.

Palabras clave: Xilidina, sulfolán, ensayos actinométricos, reacción de Fenton, reactores solares

Key words: Xylidine, sulfolane, actinometric essays, Fenton reaction, solar reactors

INTRODUCCIÓN

La contaminación ambiental por compuestos tóxicos o no biodegradables como por ejemplo los hidrocarburos clorados (HCCl), como los plaguicidas, los bifenilos policlorados o las dioxinas o furanos, es un grave problema ambiental por el gran potencial tóxico de estas sustancias. De acuerdo con un estudio realizado por Teutsch y Grathwohl (1997) de la Universidad de Tübingen, en Alemania, 11 de los 15 contaminantes tóxicos más comunes en aguas subterráneas en Alemania son hidrocarburos clorados. La eliminación de estos compuestos (HCCl, dioxinas, bifenilos policlorados, plaguicidas, etc) es una tarea de gran importancia, para lo cual se han realizado muchas investigaciones (Krueger y Seiber, 1984; Norwood, 1990; Somich y col., 1990; Bouker y col., 1991; Peñuela y Barceló, 1998), pero pocos o ninguno han sido lo suficientemente extensos como para proponerse como opciones viables. El empleo de sistemas biológicos ha dejado ver que es un método altamente específico (sustancias biodegradables) y que, en ocasiones, presentan bajas velocidades de degradación, metabolismos incompletos, acumulación de contaminantes en biopelículas, entre otros inconvenientes (Huston y Pignatello, 1999). Por otra parte, se ha observado que los contaminantes no susceptibles de ser biodegradados, se caracterizan también por su alta estabilidad química y por su gran dificultad para ser mineralizados completamente (Fedorak y Hruđey, 1984; Barreiro y

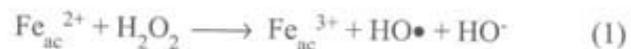
Por todo lo anterior, es necesario adoptar sistemas más efectivos que los sistemas convencionales de purificación y que los tratamientos biológicos, como por ejemplo, tecnologías consistentes en técnicas de separación de fases (procesos de adsorción, técnicas de desorción) o métodos para descomponer el contaminante (oxidación química). Con la oxidación química se busca la mineralización de los contaminantes hasta dióxido de carbono, agua y compuestos inorgánicos o, al menos, su transformación a compuestos menos peligrosos o biodegradables que, aunque entren a las cadenas tróficas, no causen daños.

Los métodos basados en la descomposición química (oxidación, mineralización completa), cuando son desarrollados adecuadamente, podrían aportar una solución completa del problema de la disminución de la contaminación, a diferencia de aquellos donde se realiza una separación de fase, pero sin descomponerlos, con el consecuente problema de la disposición final de la mezcla resultante. Los procesos o tecnologías avanzados de oxidación, (PAO, TAO) (referidos en inglés como "Advanced Oxidation Processes, AOP, Technologies, AOT") se llevan a cabo a temperaturas y presiones muy cercanas a las ambientales (Legrini y col., 1993; Andreozzi y col., 1999), utilizan muy diversos sistemas de reacción, pero todos ellos se distinguen por la producción de radicales OH•, los cuales son extraordinariamente reactivos y poseen una baja selectividad, por lo que pueden atacar una gran variedad de moléculas orgánicas con constantes de velocidades de reacción normalmente entre 10^6 y $10^9 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ (Farhatziz y Ross, 1977; Hoigné y Bader, 1983).

La versatilidad de los PAO es mejorada por la gran variedad de posibilidades de producir radicales OH• (Legrini y col., 1993; Andreozzi y col., 1999) permitiendo así una mayor aplicación en problemas muy específicos de tratamiento de aguas residuales y en la solución de problemas de contaminación o, para integrarlos en un tren secuencial con los tratamientos biológicos (Marco y col., 1997). Sin embargo, para la aplicación de los PAO debe considerarse que estos procesos requieren de reactivos costosos como el H_2O_2 o el O_3 y, de allí que resulta obvio que su aplicación debe ser reemplazada siempre que sea posible por tratamientos menos costosos, como los biológicos. Por ello, sólo se recomienda su aplicación en aguas residuales con una demanda química de oxígeno (DQO) relativamente baja ($\leq 5\text{g/L}$), ya que si se tienen altas cargas orgánicas se requiere de una gran cantidad de reactivos de alto costo. Residuos con un gran contenido de DQO pueden ser más eficazmen-

Reacción de Fenton

Pese a que el reactivo de Fenton (1894) (una mezcla de peróxido de hidrógeno y una sal de hierro(II) en solución acuosa) se conoce desde hace más de un siglo, el mecanismo para la reacción de Fenton está todavía en controvertida discusión. De acuerdo con la interpretación clásica de Haber y Weiss (1934), la reacción de hierro(II) con peróxido de hidrógeno en solución acuosa produce radicales libres hidroxilo (OH•) (reacción 1). En 1951, Barb y col. (1951a,b) propusieron un modelo cinético de segundo orden para esta reacción, en tanto que, más de dos décadas después, Walling (1975) presentó más evidencias de la participación de radicales hidroxilo en la oxidación de algunos compuestos orgánicos con el reactivo de Fenton:



Recientemente, Bossmann y col. (1998) aportaron evidencias de la formación de un ión de hierro(IV), en vez de radicales peroxilo como intermediario de la reacción térmica de Fenton durante la degradación de xilidina. El mecanismo propuesto por Bossmann y col. (1998) para las reacciones térmica y fotocatalítica de Fenton combinadas consiste de tres pasos:

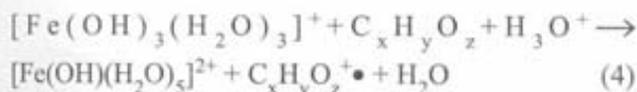
1) En soluciones acuosas, con valores de pH de 2.4 a 4.5, que contienen hierro(II), la especie química predominante es $[\text{Fe}(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_5]^+$ (abreviado como $\text{Fe}_{\text{ac}}^{2+}$). La adición de H_2O_2 , a estas soluciones favorece el intercambio de H_2O por H_2O_2 en el complejo hidratado de hierro(II), lo cual se lleva a cabo según la reacción 2:



2) Después de la formación del complejo hidratado de hierro(II)- H_2O_2 (complejo precursor), tiene lugar una reacción de transferencia de dos electrones (reacción 3). El complejo intermediario formado es, lo más probable, $[\text{Fe}(\text{OH})_3(\text{H}_2\text{O})_3]^+$ ($\text{Fe}_{\text{ac}}^{4+}$):



El decaimiento de $\text{Fe}_{\text{ac}}^{4+}$ en solución acuosa a pH con valores de 3 a 7 y en ausencia de donadores de electrones, tales como materia orgánica disuelta y H_2O_2 , siguen una cinética de primer orden (Kremer y Stein, 1959). Es posible que existan reacciones de transferen-

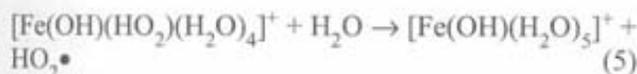


El complejo $[\text{Fe}(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_5]^{2+}$ será abreviado como $\text{Fe}_{\text{ac}}^{3+}$.

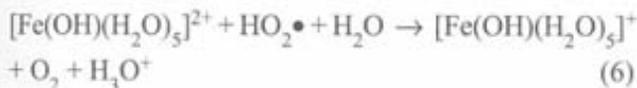
3) La regeneración de hierro(II) en la reacción de Fenton (térmica y fotocatalítica) procede de acuerdo con las siguientes reacciones térmicas.

3a) Reducción térmica de $\text{Fe}_{\text{ac}}^{3+}$ por H_2O_2 :

Esta reacción puede ser descrita por medio de tres pasos consecutivos. El primer paso consiste de la formación de un complejo hidratado de hierro(III) y H_2O_2 ($[\text{Fe}(\text{OH})(\text{HO}_2)(\text{H}_2\text{O})_4]^+$ (reacción 5), el cual está en equilibrio con $\text{Fe}_{\text{ac}}^{2+} + \text{HO}_2^{\bullet}$ (Walling y Goosen, 1975):

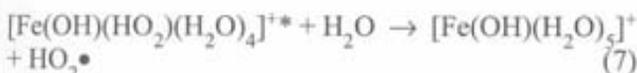


Posteriormente, se lleva a cabo una reacción irreversible de transferencia de electrones en capas externas, controlada por difusión, entre un segundo complejo de $\text{Fe}_{\text{ac}}^{3+}$ y el radical hidroperoxilo (HO_2^{\bullet}), regenerando un segundo $\text{Fe}_{\text{ac}}^{2+}$ ($k_6 = 2.88(10^4 \text{ L mol}^{-1}\text{s}^{-1})$) (Walling y Goosen, 1973) (reacción 6):



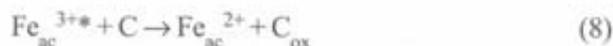
3b) Reducción fotoquímica de hierro(III) en estado electrónico excitado por H_2O_2 :

La reacción térmica (reacción 5) puede ser acelerada fotoquímicamente según la reacción 7:



3c) Reducción fotoquímica de hierro en estado electrónico excitado por materia orgánica disuelta:

Además de la posibilidad de la reducción de $\text{Fe}_{\text{ac}}^{3+}$ por H_2O_2 , las moléculas orgánicas disueltas pueden reducir hierro(III) vía mecanismos de transferencia de electrones:



Actinometría química

Un método relativamente económico para medir la intensidad de radiación luminosa es la actinometría química. Este método permite determinar la velocidad de fotones incidentes en un sistema de geometría conocida y para un espectro de luz bien definido (Braun y col., 1991). A pesar de que el campo de aplicación principal de la actinometría química es la determinación de radiación monocromática, es posible determinar intensidad de radiación luminosa para una fuente que emite luz policromática con ayuda de este método (Schindelin, 1998).

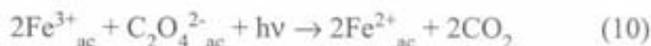
Como actinómetro (Ac) se elige una sustancia que sea fotosensible de la cual se conozca el valor del rendimiento cuántico a diferentes longitudes de onda ($\Phi_{\text{Ac},\lambda}$). En la actinometría química se requiere medir la cantidad de moléculas del actinómetro (Δn_{Ac}) que han reaccionado en el período de tiempo de radiación Δt . El número de fotones con una longitud de onda ($N_{\text{Ac},\lambda}$) absorbidos durante el mismo período se calcula entonces utilizando Δn_{Ac} y el rendimiento cuántico del actinómetro a la misma longitud de onda de la siguiente forma:

$$N_{\text{Ac},\lambda} = (\Delta n_{\text{Ac}}) / (\Phi_{\text{Ac},\lambda}) \quad (9)$$

La velocidad de incidencia de fotones puede ser calculado a partir de $N_{\text{Ac},\lambda} / t$.

La actinometría de ferrioxalato como actinómetro resulta ser la más práctica para su empleo en la región del ultravioleta ya que su uso puede ser extendido a la región del visible hasta los 500 nm (Braun y col., 1991).

La reacción fotoquímica del ferrioxalato consiste en la reducción fotoquímica del hierro(III) a hierro(II) en solución acuosa según la reacción 10:



La cantidad de hierro(II) formado durante el período de radiación es determinado espectrofotométricamente midiendo la absorbancia a 510 nm del complejo formado por el ión de Fe(II) y la 1,10 fenantrolina. Los iones de Fe(III) y la fenantrolina forman un complejo muy débil, que a 510 nm no absorbe. Este método analítico es muy sensible, ya que el coeficiente de absorción molar del complejo Fe(II)-fenantrolina (ϵ) a 510 nm es $11,100 \text{ L mol}^{-1}\text{cm}^{-1}$ (Braun y col., 1991).

El objetivo de esta fase de la investigación es el arranque y prueba de un reactor solar mediante el empleo de reacciones tipo Fenton. Para ello, se realizaron ensayos de actinometría en el reactor solar (arranque) y se aplicó la reacción de Fenton fotoacelerada con luz solar a

Materiales y métodos

Se llevaron a cabo ensayos de degradación empleando como sistema modelo soluciones de 2,4-xilidina (2,4-dimetil-anilina) y sulfolán con una concentración inicial de 500 partes por millón de carbono (ppmC). Se emplearon 2,4-xilidina y sulfolán ya que son compuestos difíciles de degradar, que representa riesgos a la salud por su toxicidad y que, en muy bajas concentraciones, puede impactar negativamente a los sistemas de tratamiento biológicos.

Diseño experimental

Los parámetros ligados a las condiciones experimentales y al diseño de reactores son decisivos para optimar los procesos. Para poder tener un mayor provecho de estos procesos la elección de las variables en estudio es importante. De entre los parámetros más usados en el tratamiento de aguas por métodos fotoquímicos mucho de ellos se pueden fijar arbitrariamente (Braun y Oliveros, 1997) dependiendo de la disponibilidad comercial de equipo (material, capacidad y geometría del reactor, fuentes de luz, etc.) o de factores económicos. En esta etapa del trabajo se estudió el efecto de la concentración de los reactivos para la reacción fotocatalítica de Fenton (H_2O_2 , $Fe(III)_{cat}$) en fase heterogénea; para ello se empleó un diseño experimental de superficie de respuesta. Se encuentran disponibles un gran número de diseños experimentales ya adaptados para la el estudio de este tipo de procesos. De entre estos se ha elegido uno de distribución uniforme, la matriz Doehlert (Duménil y col., 1988), el cual permite modelar superficies de respuesta y realizar predicciones en la región seleccionada (superficie) y probada experimentalmente. Para el caso de la matriz Doehlert, el plan experimental comprende nueve ensayos (Tabla 1), en un sistema coordinado para formar un hexágono, cuyo centro se encuentra en el origen. Puesto que las variables están usualmente expresadas en unidades diferentes o tienen diferentes intervalos de variación, sus efectos podrán ser comparados mejor si éstas están normalizadas como X_i (Khuri y Cornell, 1987). Como se puede apreciar en la Tabla 1, el ensayo para el origen del sistema coordinado se repite tres veces, esto con el fin de apreciar el error en las mediciones así como la reproducibilidad.

Las variables X_1 y X_2 son variables normalizadas, las cuales pueden ser calculadas de la siguiente forma:

Tabla III.1.

Ensayos de la matriz Doehlert en su forma normalizada

Ensayo	X_1	X_2
1	1.0000	0.0000
2	-1.0000	0.0000
3	0.5000	0.8660
4	-0.5000	-0.8660
5	0.5000	-0.8660
6	-0.5000	0.8660
7	0.0000	0.0000
8	0.0000	0.0000
9	0.0000	0.0000

donde X_i = variable normalizada

U_i = variable natural (por ejemplo concentración de H_2O_2 o $Fe(II)$)

$U_{i,0}$ = valor de la variable natural en el origen del sistema coordinado

ΔU_i = diferencia entre U_i y $U_{i,0}$ (tamaño del salto)

El análisis de los resultados se realizó con la ayuda del programa para computadora Nemrod-W (Mathieu y col., 1999).

Las concentraciones del reactivo de Fenton para el planteamiento de la primera matriz Doehlert se determinaron con base en los resultado obtenidos por ensayos preliminares.

Actinometría

Para los experimentos de actinometría se preparó una solución de ácido oxálico 0.75 M y $Fe(III)$ 0.15 M (283.66 g de $C_2H_2O_4 \cdot 2H_2O$ y 110.24 g de $Fe_2(SO_4)_3 \cdot 5H_2O$ en 3 L de agua destilada). La solución fue preparada en un cuarto oscuro para evitar la reducción fotoquímica del hierro(III) a hierro(II) antes de iniciar el ensayo. La solución fue vertida en el tanque del reactor y puesta en recirculación durante 10 minutos antes de ser expuesta a la radiación del sol.

Se tomaron muestras de 2 mL con una jeringa del tanque de recirculación cada dos minutos durante 20 minutos. Mientras duró el experimento, la solución fue burbujeada con nitrógeno para evitar la oxidación de $Fe(II)$ (formado durante la reacción fotoquímica) a $Fe(III)$. La muestra tomada fue vertida en viales y de estos se tomó una alícuota de 250 mL con una micropipeta para ser adicionada a un frasco color ámbar recubierto con aluminio para evitar la contaminación luminosa y enseguida agitado vigorosamente. Los recipientes contenían 24.75 mL de solución de com-

La solución de complejación (ácido acético 0.5 M, acetato de sodio 0.5 M y fenantrolina 0.01 M) fue preparada con 28.6 mL de CH_3COOH , 68.38 g de $\text{CH}_3\text{COONa} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ y 1.98 g de 1,10 fenantrolina en 1000 mL de agua destilada.

Degradación de 2,4-xilidina y sulfolán (reacciones tipo de Fenton)

Para los ensayos de degradación de 2,4-xilidina y sulfolán con la reacción de Fenton se preparó una solución madre 5000ppmC. Para la solución de 2,4-xilidina se tomaron 6.5 mL de 2,4-xilidina y 2 mL de H_2SO_4 concentrado se aforó a 1000 mL con agua destilada. Para la solución madre de sulfolán se tomaron 12.64g de sulfolán y se aforó a 1000 mL de agua destilada. De la solución madre se tomaron 300mL y se adicionó agua destilada hasta un volumen de 3000mL. A esta solución se le agregaron el $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ o catalizador; el valor de pH se ajustó a 3.0 agregando solución de NaOH 0.5 M o H_2SO_4 concentrado. La solución fue vertida en el tanque del reactor y puesta a recircular durante 10 minutos antes de agregar el H_2O_2 (30% de pureza) y de exponerla a la radiación solar (t_0). La reacción se dejó correr durante 210 minutos y se tomaron muestras cada 30 minutos. El H_2O_2 se dosificó en una sola adición al inicio del experimento (t_0).

Las muestras fueron tomadas directamente con una jeringa (2.5 mL) y vertidas en viales que contenían 1.0 mL de solución inhibitoria, para después ser filtradas con filtros de membrana de Nylon con diámetro de poro de 0.2 mm. El reactivo inhibitorio es una solución con una concentración de 0.1 mol/L de los siguientes compuestos: $\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$, KI y Na_2SO_3 (38.012, 16.601 y 12.604 g/L respectivamente) La adición de fosfato de sodio causa la precipitación de los iones de hierro al formar un fosfato de hierro muy poco soluble; el yoduro de potasio origina la reducción de peróxido de hidrógeno. Además, el yodo puede reducir radicales peroxilo así como también hidroperoxilo. Finalmente, el sulfito de sodio reduce el peróxido de hidrógeno.

Descripción del sistema

Todos los ensayos fueron llevados a cabo en un sistema experimental piloto que se encuentra en el Centro de Investigación del Ambiente (FZU) de la Universidad Técnica de Karlsruhe en la República Federal de Alemania. Consiste de dos reactores tubulares con concentradores de luz de espejos parabólicos. Los tu-

espejos son de acero inoxidable pulido y tienen un área de 0.245 m^2 .

Cada reactor cuenta con un recipiente de recirculación (volumen = 3000 mL) y una bomba para recircular la solución (Figura 1); los recipientes pueden ser gasificados continuamente y en la parte inferior de los mismos se encuentran los puertos de muestreo; las conexiones y las mangueras son de teflón recubiertas con material oscuro para evitar interferencias de luz. La temperatura dentro de los recipientes es controlada por medio de un serpentín, por donde corre agua fría o caliente dependiendo la temperatura de la solución. El sistema cuenta con dos sensores (fotodiodo y bolómetro) de intensidad luminosa conectados en línea con una computadora, la cual registra datos cada minuto.

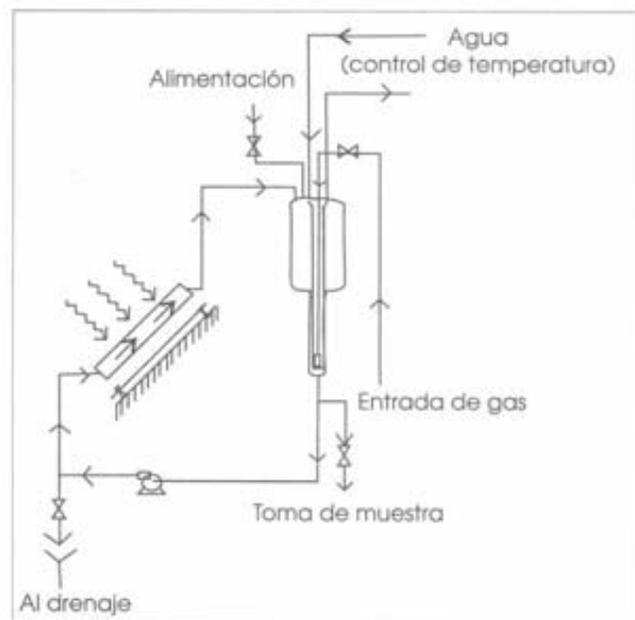


Figura 1. Esquema del sistema empleado durante los ensayos

Técnicas analíticas

Análisis espectrofotométrico de luz visible y UV

Las determinaciones de la concentración de hierro(II) formado durante los experimentos de actinometría así como de los espectros de absorción para la solución de ferrioxalato y el espectro de transmisión del cristal de Pyrex fueron realizadas con la ayuda de un espectrofotómetro de doble haz Varian Cary 500 (UV-

luciones a diferentes concentraciones ($R^2 = 0.9998$), utilizando celdas de vidrio.

Cromatografía de líquidos

El análisis de cromatografía de líquidos de alta resolución (CLAR o HPLC, por sus siglas en inglés) para la determinación de la concentración de la 2,4-xilidina se realizó con la ayuda de un cromatógrafo de líquidos HP Series 1100. Este equipo cuenta con un detector de arreglo de diodos (longitud de onda de referencia $\lambda = 286$ nm) y una columna de separación LiChrospher-100 RP 18 (longitud = 125 mm, $\phi_i = 4$ mm, tamaño de grano = 5 mm).

Una solución de trietilamina 0.1 M (70%) (el valor de pH fue ajustado a 7 con adiciones de ácido fosfórico) y acetonitrilo (30%) fue empleada como eluyente con un flujo de 1.0 mL/min. La curva de calibración fue construida al graficar el área bajo curva de los cromatogramas contra la concentración de la solución, inyectando el mismo volumen a diferentes concentraciones. Para ello, se preparó una solución madre (500ppmC de 2,4-xilidina filtrada y destilada) y diferentes diluciones de esta solución en ppmC ($R^2 = 0.9989$).

Cromatografía de gases

Un cromatógrafo Hewlett Packard HP GC System HP 6890 que cuenta con una columna HP5 de 30m de longitud, diámetro interno de 0.32mm y un detector de ionización de flama; utilizando helio como gas portador (fase móvil) y una mezcla de aire e hidrógeno como combustible para el detector, se empleó para la determinación de la concentración de sulfolán.

La calibración de este equipo se realizó al graficar la medida del área bajo la curva de los cromatogramas contra la concentración de la solución, inyectando el mismo volumen. Para ello, se preparó solución madre de 500ppmC de sulfolán y diferentes diluciones de la soluciones madre ($R^2=0.9978$).

Síntesis del catalizador

La preparación del catalizador de hierro(III)/zeolita-Y se llevó a cabo suspendiendo 9.0 g de zeolita-Y en 1.8 L de agua calidad tridestilada. A esta suspensión se le agregaron 0.8784 g de $Fe_2(SO_4)_3 \cdot 5H_2O$ (0.001 mol/L), ajustando el valor del pH a 3 mediante adiciones de

agitar durante 16 horas a temperatura ambiente utilizando un agitador magnético. Después de agitar, la suspensión fue filtrada con filtros de membrana de Nylon (Roth, diámetro de poro de 0.45 mm). La torta resultante se lavó dos veces con 600 mL agua calidad tridestilada y secada empleando una corriente de aire a temperatura ambiente.

Una vez seca la torta se dejó durante una hora a una temperatura de 105°C, con lo cual se logró obtener un material con posibilidad de ser pesado. El catalizador obtenido tiene una concentración de Fe(III) de 0.00038 (0.00001 mol/g, que representa el 2.16% en peso del catalizador (Le Tahn y col., 2000).

Resultados y discusión

Para realizar los cálculos del rendimiento cuántico para el sistema empleado es necesaria la determinación del espectro de transmisión del material de construcción del reactor. En este caso el reactor está construido con vidrio de Pyrex y el espectro de transmisión se muestra en la Figura 2C. El rendimiento cuántico para la formación fotoquímica de hierro(II) a partir de una solución de ferrioxalato se tomó de la literatura (Braun y col., 1991) y se muestra en la Figura 2A en función de la longitud de onda. El espectro de absorción de la solución de ferrioxalato con una concentración de 0.0015 moles por litro se muestra en la Figura 2B. El espectro solar para la zona de Karlsruhe expresado en watts por metro cuadrado empleado para los cálculos de actinometría se muestra en la Figura 2D.

Los resultados de la formación de hierro(II) en los reactores A y B a partir de una solución de ácido oxálico (0.75 M) y sulfato de hierro(III) (0.15 M) en función del tiempo de irradiación para diferentes condiciones climáticas se resumen en las Tablas 2a y 2b y son presentados gráficamente en la Figura 3 para el reactor A y para el reactor B. El tiempo $t=0$ se tomó al exponer los reactores a la luz solar. La temperatura durante todos los ensayos fue equiparable ($T = 25.5 \pm 1^\circ C$). Los ensayos se realizaron simultáneamente en los reactores A y B.

Cálculos del rendimiento cuántico del actinómetro

El rendimiento cuántico de actinómetro a una longitud de onda determinada (λ) se puede calcular de la siguiente manera:

$$\Phi_{\lambda} = \frac{n_{Ac\lambda}}{I_{\lambda}} \quad (12)$$

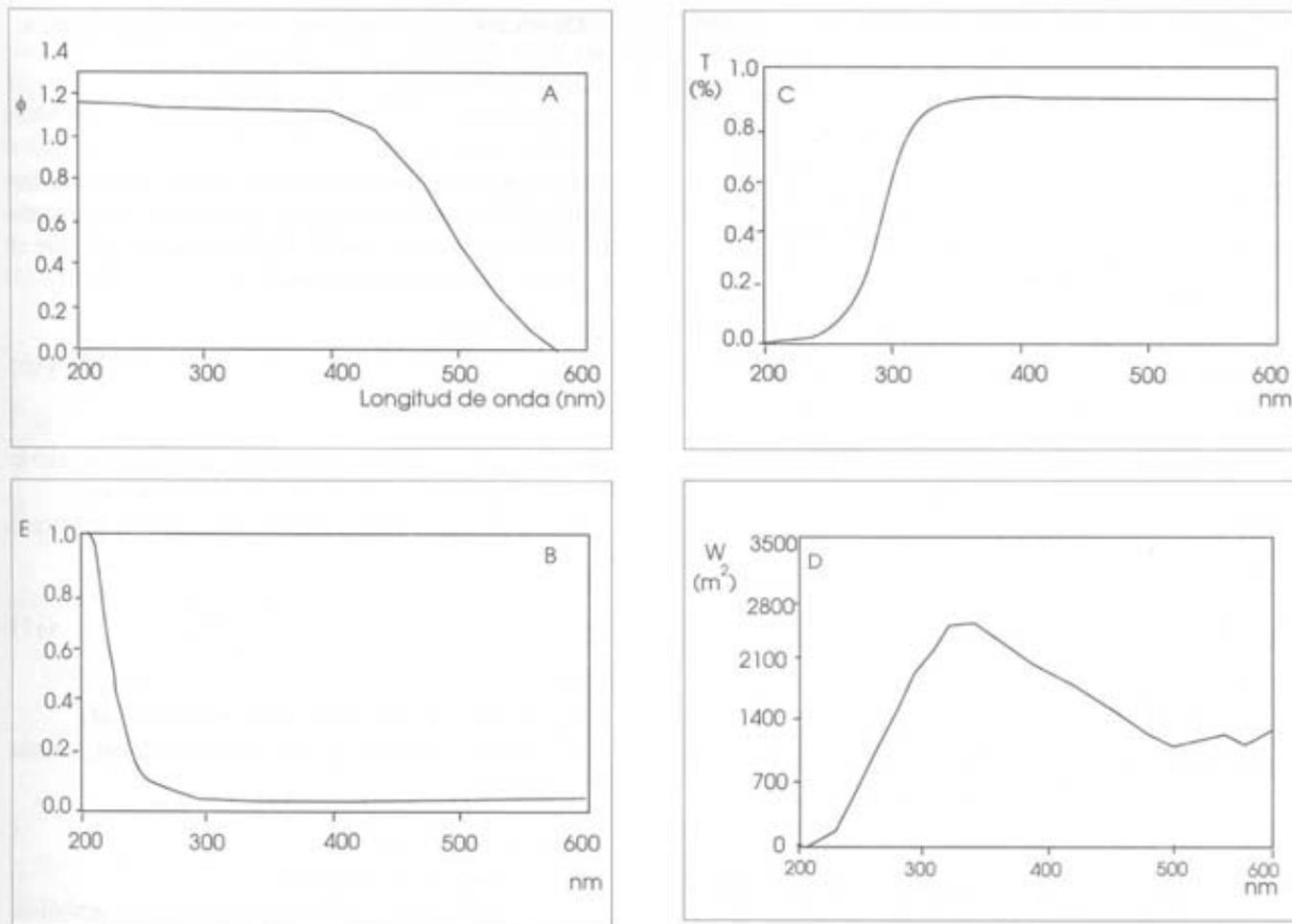


Figura 2. (A) Rendimiento cuántico del ferrioxalato (actinómetro; (B) Espectro UV/Vis de la disolución Fe(III)-Oxalato (0.0015molL⁻¹); (C) Espectro de transmisión del tubo de vidrio Pyrex (reactor); (D) Espectro solar para la zona de Karlsruhe, Alemania

Tabla 2a.

Resultados de la actinometría de ferrioxalato en el reactor A

Tiempo (min)	Concentración de iones Fe ²⁺ formados en el reactor A (mol/L)				
	A	B	C	D	E
0	0.000588	0.000698	0.001136	0.000767	0.000701
2	0.001636	0.002205	0.002563	0.001074	0.001838
4	0.002891	0.004163	0.004562	0.001577	0.002013
6	0.004152	0.005938	0.006418	0.002053	0.002225
8	0.005366	0.007904	0.008460	0.002410	0.002475
10	0.006578	0.010267	0.011144	0.002738	0.004022
12	0.007782	0.012222	0.013102	0.003078	0.005960
14	0.009290	0.014073	N.D.	0.003514	0.008155
16	0.010331	0.016169	0.015640	0.003808	0.008883
18	0.011321	0.018158	0.019120	0.004124	0.009855
20	0.012324	0.021873	0.021341	0.004438	0.010008
22	0.012913	N.D.	0.023749	0.004800	0.010927
k (mol/min)	0.0006	0.001	0.001	0.0002	0.0005
Fotodiodo (mV)	2197	2764	2574	1062	1511
Bolómetro (mV)	2494	2673	2637	1813	2090
Radición solar	13.03	20.05	20.05	4.01	10.03

Tabla 2b.

Resultados de la actinometría de ferrioxalato en el reactor B

Tiempo (min)	Concentración de iones Fe ²⁺ formados en el reactor B (mol/L)				
	A	B	C	D	E
0	0.000521	0.000783	0.000949	0.000514	0.000669
2	0.001711	0.001941	0.001938	0.000976	0.001622
4	0.003162	0.003571	0.003124	0.001369	0.001741
6	0.004539	0.005264	0.004371	0.001828	0.002445
8	0.005818	0.006775	0.005870	0.002213	0.002258
10	0.007260	0.008185	0.007065	0.002881	0.003518
12	0.008705	0.010585	0.008565	0.003117	0.005162
14	0.010259	0.013543	0.010435	N.D.	0.006585
16	0.011522	0.015532	0.011301	N.D.	0.007209
18	0.012539	0.017494	0.012592	0.004100	0.008054
20	0.013574	0.018738	0.014197	N.D.	0.008960
22	0.015182	N.D.	0.014562	0.004623	0.009694
k (mol/min)	0.0007	0.0009	0.0007	0.0002	0.0004
Radición solar	14.04	10.05	14.04	4.01	10.03

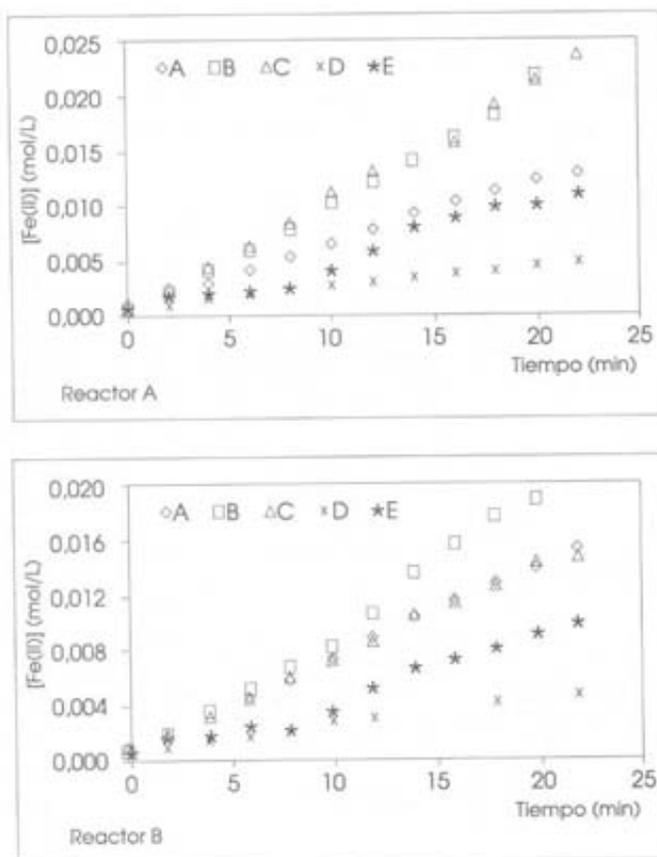


Figura 3. Variación de la concentración de Fe(II) en función del tiempo de irradiación en los reactores A y B ($[\text{Fe}^{+3}]_{t=0} = 0.15 \text{ M}$, $[\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4]_{t=0} = 0.75 \text{ M}$)

donde:

$\Phi_{Ac,\lambda}$ es el rendimiento cuántico del actinómetro
 $n_{Ac,\lambda}$ es el número de moléculas formadas
 $N_{f,\lambda}$ es el número de fotones absorbidos

La ecuación 12 puede ser expresada en forma diferencial:

$$\Phi_{Ac,\lambda} = \frac{dn_{Ac,\lambda}/dt}{P_{abs,\lambda}} \quad (13)$$

donde:

$$P_{abs,\lambda} = P_{0,\lambda} (1 - 10^{-A_{Ac,\lambda}}) \quad (14)$$

$P_{0,\lambda}$ es la cantidad de fotones incidentes y

De las dos ecuaciones anteriores se puede llegar a:

$$P_{0,\lambda} = \frac{dn_{Ac,\lambda}/dt}{\Phi_{Ac,\lambda} (1 - 10^{-A_{Ac,\lambda}})} \quad (15)$$

Para un actinómetro irradiado con una fuente de luz policromática, como ocurre en este caso de actinometría de ferrioxalato y luz solar, se debe integrar en todo el intervalo de longitudes de onda.

$$\left(\frac{dn_{Ac}}{dt}\right)_{teo} = \int_{\lambda_{min}}^{\lambda_{max}} P_{0,\lambda} \cdot \Phi_{Ac,\lambda} \cdot (1 - 10^{-A_{Ac,\lambda}}) \cdot T_{Pyrex,\lambda} \cdot d\lambda \quad (16)$$

donde $T_{Pyrex,\lambda}$ es la transmisión de los tubos de vidrio Pyrex empleados en la construcción del reactor.

$P_{0,\lambda}$ puede ser expresada también de la siguiente manera:

$$P_{0,\lambda} = \frac{L_{s,\lambda} - L_{s,\lambda} \cdot A}{E_{f,\lambda} \cdot N_{Av}} \quad (17)$$

donde:

$L_{s,\lambda}$ es potencia de radiación (espectro solar)

$E_{f,\lambda}$ es la energía de un fotón a una longitud de onda determinada

h es la constante de Planck

c es la velocidad de la luz

N_{Av} el número de Avogadro y

A es el área proyectada del concentrador parabólico

La ecuación anterior (17) puede ser resuelta numéricamente con la ayuda de la regla del trapecio.

$$\left(\frac{dn_{Ac}}{dt}\right)_{teo} = \frac{A}{N_{Av} \cdot hc} \cdot \int_{\lambda_{min}}^{\lambda_{max}} (\lambda \cdot L_{s,\lambda}) \cdot P_{0,\lambda} \cdot \Phi_{Ac,\lambda} \cdot (1 - 10^{-A_{Ac,\lambda}}) \cdot T_{Pyrex,\lambda} \cdot d\lambda \quad (18)$$

La radiación total se puede ser calculada de la siguiente manera:

$$L_{s,teo} = A \int_{\lambda_{min}}^{\lambda_{max}} \lambda \cdot L_{s,\lambda} \cdot d\lambda \quad (19)$$

Así, pues, la cantidad de radiación incidente en el sistema puede ser determinada experimentalmente de la siguiente manera:

$$L_{s,incidente} = \left(\frac{dn_{Ac}}{dt}\right)_{teo} \cdot \left(\frac{L_{s,teo}}{dn_{Ac}}\right) \quad (20)$$

En la Figura 4 se distingue claramente que la medición en línea (on line) de energía solar absorbida (en W) durante la degradación fotocatalítica de los compuestos tóxicos modelo (2,4-xilidina y sulfolán) y aguas residuales reales es posible. Los datos obtenidos por medio del sensor de fotodiodo y el bolómetro (en mV) cuando se grafican contra los datos obtenidos experimentalmente (actimetría de ferrioxalato) de radiación absorbida se ajustan a una recta.

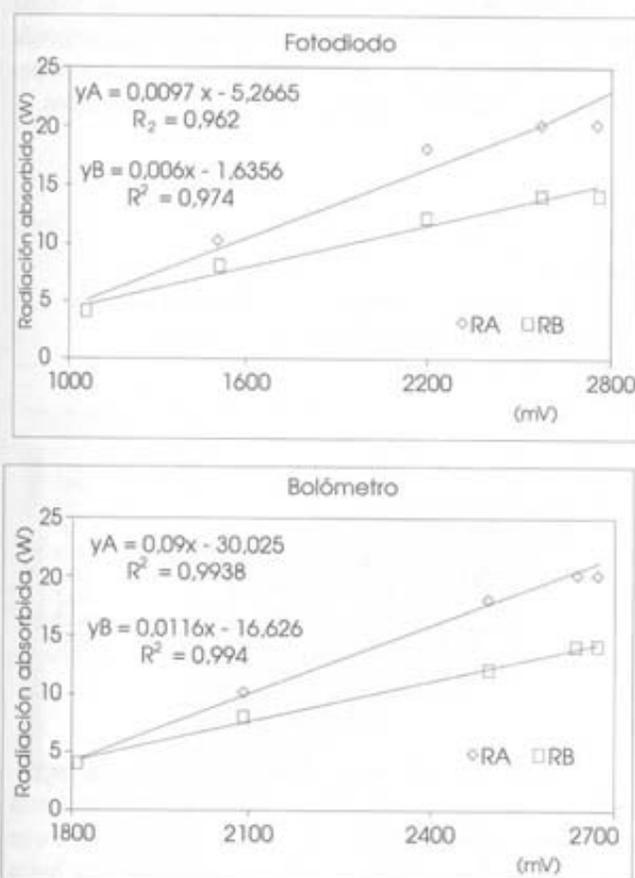


Figura 4. Comparación de la radiación absorbida determinada actinométricamente (en W) y los datos medidos por los sensores fotodiodo y bolómetro

Degradación de compuesto modelo 2,4-xilidina

Se eligió a la 2,4-xilidina como sustancia modelo, ya que se emplea en la industria farmacéutica y en la producción de pigmentos y se transforma en productos tóxicos (Oliveros y col. 1997). Además, su estructura asimétrica permite la determinación de mecanismos de reacción durante su degradación por medios de la identificación de subproductos de reacción. En la Tabla 2

Tabla 3.
Condiciones experimentales para la degradación fotocatalítica de la 2,4-xilidina

[Xil] ₀	500 ppmC
Fe (III)	0.1898 g L ⁻¹
H ₂ O ₂	12 mL L ⁻¹
Temperatura	25°C
Volumen	3.0L

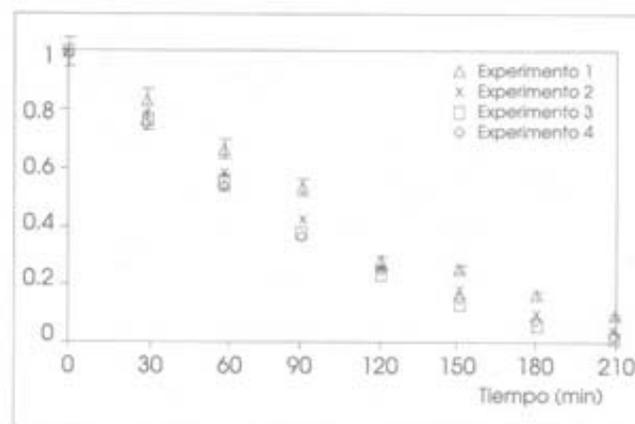


Figura 5. Degradación catalítica de la 2,4-xilidina (ensayos preliminares)

En la Figura 6 se presentan los resultados empleando un plan experimental según una matriz Doehlert (Tabla 4). En esta figura se distingue claramente que la velocidad de degradación de la 2,4-xilidina aumenta con el aumento en la concentración del catalizador de Fe(III)-zeolita-Y. La influencia de la concentración, en cambio, es de importancia secundaria. Esto se puede tomar como prueba experimental de que la luz incidente no es totalmente absorbida a bajas concentraciones de Fe(III); es decir, un aumento en la concentración de Fe(III) redundaría en un aumento de la concentración de Fe(II). Y, ya que el Fe(II) es un producto de la reacción (fotoacelerada) de Fenton, aumenta la velocidad de degradación de la 2,4-xilidina.

Tabla 4.
Parámetros experimentales para la degradación fotocatalítica de la 2,4-xilidina según una matriz Doehlert

Ensayo	X ₁	X ₂	U ₁ Cat (Fe(III)) g/L	U ₂ H ₂ O ₂ ml/L	Y Degradación (%)
1	1	0	3	10	22.2
2	-1	0	0.5	10	10.7
3	0.5	0.866	2.375	15	24.8
4	-0.5	-0.866	1.125	5	9.6
5	0.5	-0.866	2.375	5	17.2
6	0.5	0.866	1.125	15	20.0

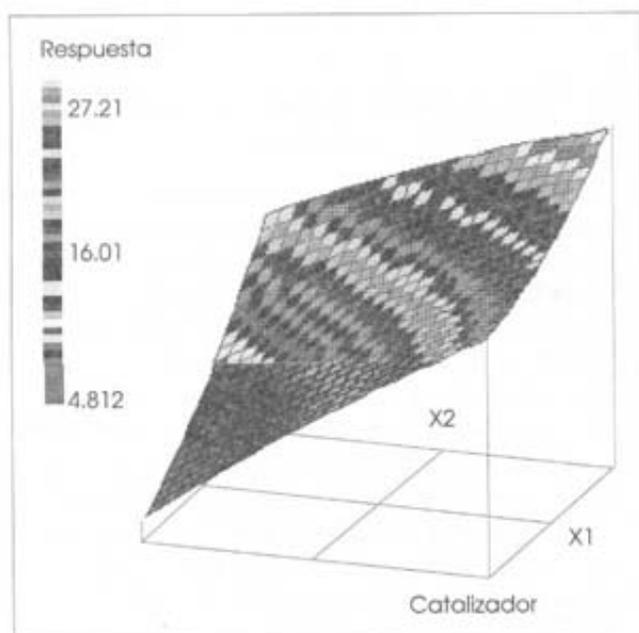
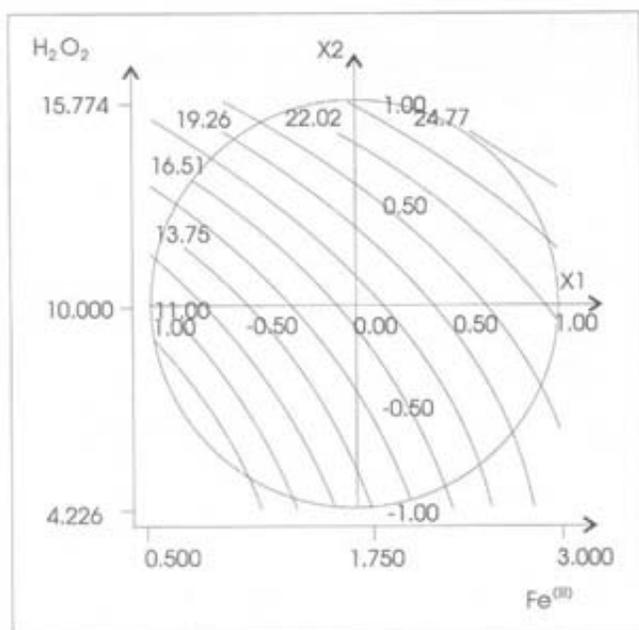


Figura 6. Degradación fotocatalítica de la 2,4-xilidina por medio de la reacción de Fenton. $T=25^{\circ}\text{C}$, $t=210$ min $[\text{xil}]_0=500$ ppmC. Superficie de respuesta y líneas de contorno

De lo anterior, se puede decir que el diseño de este reactor solar garantiza la radiación necesaria para que se lleven a cabo reacciones en su interior, lo cual es una

Degradación del compuesto modelo sulfolán

El sulfolán es empleado en las refineras de petróleo para la extracción de compuestos aromáticos de la fracción BTX (Weissermel, 1998). Por este motivo se encuentra en aguas subterráneas en poblaciones donde se encuentran refineras. Así, por ejemplo, en Karlsruhe se encuentra presente en algunos (antiguos) pozos de agua potable.

La degradación de sulfolán fue igualmente posible con el empleo de la reacción de Fenton fotoacelerada con luz solar. La Tabla 5 muestra las condiciones experimentales bajo las cuales se realizaron los ensayos.

Tabla 5. Parámetros experimentales para la degradación fotocatalítica de sulfolán (matriz Dehlert)

Ensayo	X_1	X_2	U_1 Cat (Fe(III) g/L)	U_2 H_2O_2 ml/L	Y Degradación (%)
1	1	0	3	40	76.3
2	-1	0	0.5	40	25.0
3	0.5	0.866	2.375	60	77.3
4	-0.5	-0.866	1.125	20	7.0
5	0.5	-0.866	2.375	20	47.0
6	-0.5	0.866	1.125	60	63.9
7	0	0	1.75	40	62.2
8	0	0	1.75	40	62.7
9	0	0	1.75	40	60.1

Los resultados experimentales, así como la superficie de respuesta calculada y las curvas de respuesta constante son presentadas en la Figura 7. Es claro que el requerimiento de peróxido de hidrógeno es hasta cuatro veces mayor en comparación de las cantidades requerida para la degradación de la 2,4-xilidina; mientras que la concentración de Fe(III) puede ser hasta diez veces menor. En contraste con la degradación de la 2,4-xilidina los ensayos realizados para la degradación de sulfolán muestran máximo cuando se emplean 52 mL de H_2O_2 y 0.292g de Fe(III) por litro de solución.

De los resultados de la degradación de estos dos compuestos modelo se observa que la degradación de sustancias tóxicas es posible empleando luz solar y reacciones tipo Fenton. Esto es de gran importancia, ya que en países como México, donde la contaminación por este tipo de compuestos es ya un problema grave, se

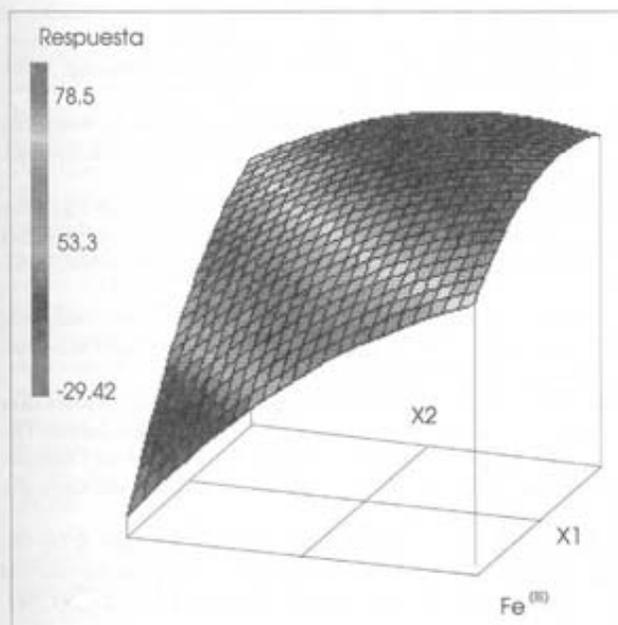
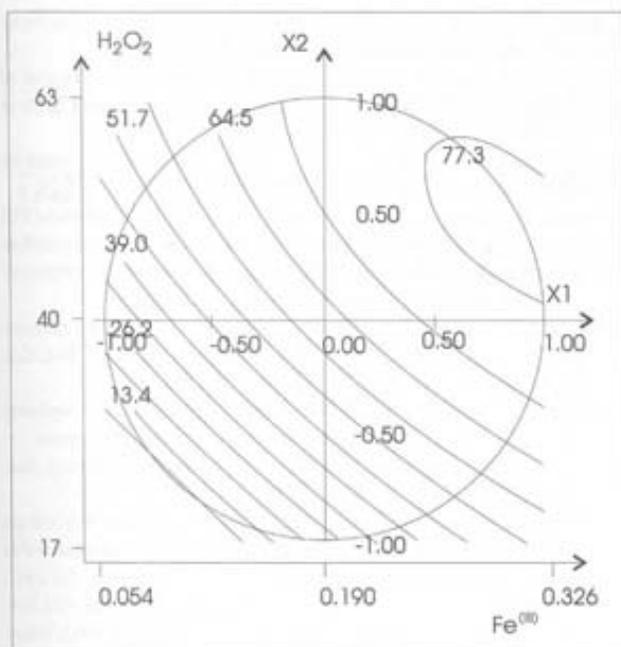


Figura 7. Superficie de repuesta y líneas de contorno para la degradación de sulfolán (Co=500ppmC) después de 210 minutos

NOMENCLATURA

- $A_{Ac,\lambda}$ Absorbancia del actinómetro a una longitud de onda determinada
- c Velocidad de la luz
- $E_{f,\lambda}$ Energía de un fotón a una longitud de onda determinada
- h Constante de Planck
- $L_{s,\lambda}$ Potencia de radiación (espectro solar)
- $N_{Ac,\lambda}$ Número de fotones con una longitud de onda determinada
- N_{Av} Número de Avogadro
- $N_{f,\lambda}$ Número de fotones absorbidos
- $n_{Ac,\lambda}$ Número de moléculas formadas
- $P_{o,\lambda}$ Cantidad de fotones incidentes
- $P_{Abs,\lambda}$ Cantidad de fotones que depende de la absorbancia y del número de moléculas formadas en un tiempo dado
- $T_{Pyrex,\lambda}$ Transmisión de los tubos de vidrio Pyrex empleados en la construcción del reactor
- t Tiempo
- t_0 Tiempo inicial de exposición a la radiación solar
- U_i Variable natural, por ejemplo concentración de H_2O_2 o $Fe(II)$
- $U_{i,0}$ Valor de la variable natural en el origen del sistema coordinado
- X_i Variable normalizada
- Y Degradación en porciento

SÍMBOLOS GRIEGOS

- Δn_{Ac} Cantidad de moléculas del actinómetro
- Δt Periodo de tiempo de radiación
- ΔU_i Diferencia entre U_i y $U_{i,0}$ (tamaño del salto)
- $\Phi_{Ac,\lambda}$ Rendimiento cuántico del actinómetro a diferentes longitudes de onda
- \varnothing_i Diámetro interno de una columna de separación LiChrospher-100 RP 18
- λ Longitud de onda

RECONOCIMIENTOS

El primer autor agradece al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (México) la beca doctoral y al Deutsche Akademische Austauschdienst (DAAD) el apoyo financiero para la estancia académica en la RFA. Los autores reconocen el apoyo del Dipl.-Ing. Josef Lang por la construcción del reactor solar. Los medios materiales para la realización de esta investigación fueron proporcionados por la Universität Karlsruhe (TH) a través del Lehrstuhl für Umweltmesstechnik y el Forschung Zentrum

BIBLIOGRAFÍA

- Andreozzi, R.; Caprio, V.; Insola, A., Martota R. 1999. Advanced oxidation processes (AOP) for water purification and recovery. *Catalysis Today*, **53**:51-59.
- Barb, W. G.; Baxendale, J. H.; George, P., Hargrave, K. R. 1951a. Reactions of ferrous and ferric ions with hydrogen peroxide I. *Trans. Faraday Soc.*, **47**:462-500.
- Barb, W. G.; Baxendale, J. H.; George, P., Hargrave, K. R. 1951b. Reactions of ferrous and ferric ions with hydrogen peroxide II. *Trans. Faraday Soc.*, **47**:591-616.
- Barreiro, R., Pratt, J. R. 1992. Toxic effects of chemicals on microorganisms. *Wat. Environ. Res.*, **64**(4):632-643.
- Bossmann, S.; Oliveros, E.; Göb, S.; Siegwart, S.; Dahlen, E.; Payanwan, L. Jr.; Straub, M.; Wörner, M., Braun, A. 1998. New evidence against hydroxyl radical as reactive intermediates in the thermal and photochemical enhanced Fenton reactions. *J. Phys. Chem. A*, **102**:5542-5550.
- Bouker, J. B., Felson, A. S.; Gilding, T. J.; Jensen, J. K., Seiber, J. N. Editores. 1991. *Pesticide Waste Management Technology and Regulation*. ACS Symposium Series 510. American Chemical Society. Washington, D. C. EEUUA.
- Braun, A. M.; Maurette, M. T., Oliveros, E. 1991. *Photochemical Technology*. Wiley & Sons. Nueva York, EEUUA.
- Braun, A. M., Oliveros, E. 1997. How to evaluate photochemical methods for water treatment. *Wat. Sci. Technol.*, **35**(4):17-23.
- Duménil, G.; Mattei, G.; Sergent, M.; Bertrand, J. C.; Laget, M., Phan Tan Luu, R. 1988. Application of a Doehlert experimental design to the optimization of microbial degradation of crude oil in sea water by continuous culture. *Appl. Microbiol. Biotechnol.*, **27**:405-409.
- Farhataziz, A., Ross, A. B. 1977. *Selective specific rates of reaction of transients in water and aqueous solution. Parte III. Hydroxyl radical and perhydroxyl radical and their radical ions*. Natl. Stand. Ref. Data Ser. (US Natl. Bur. Stand., 1997, 59). Washington, D.C. EEUUA.
- Fedorak, P. M., Hruday, S. E. 1984. The effects of phenol and some alkyl phenolics on batch anaerobic methanogenesis. *Wat. Res.*, **18**(3):361-374.
- Fenton, H. J. H. 1894. Oxidation of Tartaric Acid in Presence of Iron. *J. Chem Soc.*, **65**:899-901.
- Haber, F., Weiss, J. J. 1934. The catalytic decomposition of hydrogen peroxide by iron salts. *Proc. R. Soc. London, Ser. A*, **147**:332-345.
- Hoigné, J., Bader, H. 1983. Rate constants of reaction of ozone with organic and inorganic compounds in water. Part II. *Wat. Res.*, **17**:185-186.
- Huston, P. L., Pignatello J. J. 1999. Degradation of selected pesticide active ingredients and commercial formulations in water by the photo-assisted Fenton reaction. *Wat. Res.*, **33**(5):1238-1246.
- Khuri, A. I., Cornell J. A. 1987. *Response Surfaces, Designs, and Analysis*. Ed. ASQC Quality Press Nueva York, N.Y. EEUUA.
- Kremer, M. L., Stein G. 1959. Catalytic decomposition of hydrogen peroxide by ferric perchlorate. *Trans. Faraday Soc.*, **55**:560-595.
- Krueger, F. N, Seiber, J. N. editores. 1984. *Treatment and Disposal of Pesticide Wastes*. ACS Symposium Series 259. American Chemical Society. Washington, D. C. EEUUA.
- Legrini, O.; Oliveros, E., Braun, A. M. 1993. Photochemical Processes for Wastewater Treatment. *Chem. Rev.*, **93**:671-698.
- Le Tahnh, H.; Bossmann, S.; Shahin N., Braun M.A. 2000. *Synthese und Erprobung von solaren Photokatalysatoren mit nanoskopischen Bauelementen*. Wissenschaftliche Abschlussberichte, 35. Internationales Seminar der Universität Karlsruhe, Alemania.
- Marco, A.; Esplugas, S., Saum, G. 1997. How and why combine chemical and biological processes for wastewater treatment. *Wat. Sci. Technol.*, **35**(4):321-327.
- Mathieu, D.; Nony, N., Phan-Tan-Luu, R. 1999. *Nemrod-W Software (Versión 9901)*. L. R. A. I. Université d'Aix-Marseille, Francia.
- Mishra, V.S.; Mahajani, V. V., Joshi, J. B. 1995. Wet air oxidation. *Ind. Eng. Chem. Res.*, **34**:2-48.
- Norwood, V. M. 1990. *A literature review of waste treatment technologies which may be applicable to wastes generated at fertilizer/agrochemical dealer sites*. Bulletin Y-214. NFER. Tennessee Valley Authority, Muscle Shoals, AL. Tennessee, EEUUA.
- Oliveros, E.; Legrini, O.; Braun, A.M.; Hohl, M., Müller, T. 1997. Industrial waste water treatment: Large scale development of a light enhanced Fenton reaction. *Water Sci. Technol.*, **33**:117-121
- Peñuela, G. A., Barceló, D. 1998. Photodegradation and stability of chlorothalonil in water studied by solid-phase disk extraction followed by gas chromatographic techniques. *J. Chromatogr. A*, **823**:81-90.
- Reemtsma, T., Jekel, M. 1997. Dissolved organics in tannery wastewater and their alteration by a combined anaerobic and aerobic treatment. *Wat. Res.*, **31**(5):1035-1046.
- Schindelin, A. J. 1998. *Photochemische Abbau anthropogener organischer Substanzen im Wasser mittels simulierter und natürlicher solarer Strahlung*. *Disertación Doctoral*. Universidad de Karlsruhe, Alemania.
- Somich, C. J.; Muldoon, M.T., Kearny, P.C. 1990. On-site treatment of pesticide waste and rinsate using ozone and biologically active soil. *Environ. Sci. Technol.*, **24**:745-749.
- Teutsch, G., Grathwohl, P. 1997. *Literaturstudie zum natürlichen Rückhalt/Abbau von Schadstoffen im Grundwasser*. Informe Técnico LAG 11/97 (Technische Bericht). Universität Tübingen, Geologisches Institut. Lehrstuhl für Angewandte Geologie, Tübingen, Alemania.
- Walling, C. 1975. Fenton's Reagent revisited. *Acc. Chem. Res.*, **8**: 125-131.
- Walling, C., Goosen, A. 1973. Mechanism of the ferric ion catalyzed decomposition of hydrogen peroxide. *J. Am. Chem. Soc.*, **95**:2988-2991.
- Weissermel, K. 1998. *Industrielle Organische Chemie*. VCH, Weinheim, Alemania.