

**UNIVERSIDAD AUTÓNOMA METROPOLITANA
UNIDAD AZCAPOTZALCO**

DIVISIÓN DE CIENCIAS BÁSICAS E INGENIERÍA

**PROYECTO DE INVESTIGACIÓN PARA OBTENER EL GRADO DE
MAESTRÍA EN CIENCIAS E INGENIERÍA AMBIENTAL**

**ELIMINACIÓN DE FENOL
MEDIANTE PROCESOS DE OXIDACIÓN AVANZADA**

PRESENTA:

ING. CARLOS EDUARDO ORTIZ LOZOYA

ASESORA:

DRA. CLEMENTINA RITA RAMÍREZ CORTINA

MÉXICO, D. F.

OCTUBRE 2002



AGRADECIMIENTOS

A la Universidad Autónoma Metropolitana Unidad Azcapotzalco (en especial al posgrado de Ciencias e Ingeniería Ambiental), por su contribución en mi formación profesional, humana y técnica, además del apoyo para la consecución y desarrollo del presente trabajo bajo.

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACyT) por el apoyo financiero recibido a lo largo de estos dos años para la realización de este proyecto de investigación “Eliminación de fenol mediante procesos de oxidación avanzada”.

A los laboratorios de catálisis y de biotecnología del Instituto Mexicano del Petróleo que me apoyaron en la parte analítica para el buen logro de los objetivos de este estudio.

A mi asesora:

Dra. Clementina Ramírez Cortina

Agradezco sinceramente su paciencia, tiempo y apoyo.

A los miembros del jurado:

Dr. Fernando J. Beltrán Novillo Departamento de Ingeniería Química y Energética de la Universidad de Extremadura, Badajoz, España

Por su valiosa aportación en la revisión de esta tesis y por haber aceptado ser parte del jurado.

Dra. Ma. Laura Franco García

Por sus comentarios muy acertados y tiempo dedicado en la revisión a la revisión de este trabajo.

Dr. Isaías Hernández Pérez

Le agradezco infinitamente su apoyo, tolerancia, amistad y fe.



Agradezco especialmente el apoyo que me brindaron a:

Ing. Julián Cabrera Cárdenas
Ing. Marco Antonio Osorio Bonilla
Ing. Juan Luis Caltenco Estevez
Ing. María Teresa Pérez Carbajal y Campuzano

Los cuales me proporcionaron la ayuda y facilidades necesarias para llevar a cabo mis estudios de maestría y trabajo profesional.

A mis compañeros de estudios de la Maestría:

Les agradezco sobremanera sus palabras de aliento y ayuda en los momentos difíciles, en especial a: Ing. Ma. Areli Torres Ponce, Ing. Antonio Barba, Ing. Norma Lucila Mendez Islas, Alma Lilia Vazquez, y al Ing. Samuel Lule Vazquez

A mis compañeros de la Competencia de Ingeniería de Sistemas de Procesamiento:

Por sus enseñanzas, apoyo y compañerismo en mi desarrollo profesional y técnico que constituyen mi labor cotidiana, con especial agradecimiento a: Ing. Claudia Rivero Villa, Ing. Francisco Robles López, Ing. Carlos Escarcega Pliego, Ing. Hugo de Ávila Márquez, Ing. Isabel Leal Enríquez, Ing. Fabiola Sánchez Reyes, Ing. Gabriel Aguilar Pérez, Ing. Ricardo Ortiz Eleveño, Ing. José Luis Soriano López **y a mis amigos:** Lic. Jenny Estívalis Sánchez Monroy, Ing. Zeudy Azmín Caltenco Batalla, Ing. Edwin Daniel San Vicente Aguillón e Ing. Arturo Conteras Salazar.



A mis padres:

***Por su enseñanza y
perseverancia en el arduo
camino del trabajo y la vida, que
son la luz de mi camino a seguir.***

A mis hermanos:

***César, Sergio (en tu memoria
hermanito donde quiera que
estés viéndome desde el cielo) y
tu Consuelo que eres y serás
como una hermana para mí.***



RESUMEN

En este trabajo se investiga la aplicación de los procesos de oxidación avanzada para la destrucción del fenol. Los experimentos se llevaron a cabo en un reactor de vidrio de 750 mL con un volumen de operación de 500 mL, equipado con difusor de vidrio poroso de burbuja fina (poros de 100 μm), operando a condiciones ambientales. Se empleó un generador de ozono y una lámpara de UV. Los reactivos empleados (fenol y H_2O_2) fueron de grado analítico. Se estudiaron cuatro concentraciones de fenol (2000, 1200, 1000 y 500 mg/L) oxidándose con H_2O_2 (1, 2 y 3 M), con luz UV (254, 305 y 365 nm) y con O_3 a tres diferentes pH (5, 7 y 9) y una dosis constante de 0.1104 mg O_3 /min.

Los oxidantes del fenol se usaron en forma individual y en sistemas asociados: $\text{H}_2\text{O}_2 - \text{O}_3$, H_2O_2 - UV, O_3 -UV y H_2O_2 - O_3 -UV. Las oxidaciones con O_3 tuvieron un tiempo de reacción de 36 h, y las demás oxidaciones fueron de 48 h. Para el análisis de la degradación del fenol se analizó la DQO a diferentes tiempos de reacción y se analizaron los productos de la oxidación mediante cromatografía. Los resultados de este estudio muestran que es posible degradar el fenol (1000 mg/L) hasta 90%, 92% y 93% con H_2O_2 2M, H_2O_2 2M - 254nm y O_3 - H_2O_2 2M, respectivamente.

De acuerdo a los resultados, la mejor eficiencia de oxidación del fenol se obtuvo con H_2O_2 , encontrándose una relación molar óptima entre H_2O_2 / fenol. Se calcularon las velocidades de reacción global por el método de Thomas y el orden de reacción para la cinética de degradación del fenol por el método de Laidler. Con base en los análisis de los productos de la reacción de oxidación y de acuerdo a la literatura citada se proponen esquemas de degradación del fenol.



ABSTRACT

In this work the application of the processes of advanced oxidation is investigated for the destruction of phenol. The experiments were carried out in a 750 mL glass reactor with an operation volume of 500 mL, equipped with a porous glass diffuser of fine bubbles (100 μm pores), operating at environmental conditions. An ozone generator and an UV lamp were used. The reagents (phenol and H_2O_2) were of analytic degree. Four phenol concentrations were studied (2000, 1200, 1000 and 500 mg/L) being oxidized with H_2O_2 (1, 2 and 3 M), with UV light (254, 305 and 365 nm) and with O_3 at three different pH (5, 7 and 9) and at constant dosification of 0.1104 mg O_3 /min.

The phenol oxidizers were used in singular form and in associated systems: H_2O_2 - O_3 , H_2O_2 - UV, O_3 -UV and H_2O_2 - O_3 -UV. The oxidations with O_3 had a reaction time of 36 hours, and the other oxidations took 48 hours. For the analysis of the degradation of phenol the COD was analyzed at different times of reaction and the products of the oxidation were analyzed by means of chromatography. The results of this study show that it is possible to degradate phenol (1000 mg/L) up to 90%, 92% and 93% with H_2O_2 2M, H_2O_2 2M - 254nm and O_3 - H_2O_2 2M, respectively.

According to the results, the best efficiency in phenol oxidation was obtained with H_2O_2 , and a good molar relationship among H_2O_2 / phenol was found. The speeds of global reaction were calculated by the Thomas method and the reaction order for the kinetics of phenol's degradation by the Laidler method. Based in the analyses of the products of the oxidation reaction and according to the mentioned literature schemes for phenol degradation are proposed.



Casa abierta al tiempo
UNIVERSIDAD AUTÓNOMA METROPOLITANA

MAESTRÍA EN CIENCIAS E INGENIERÍA
AMBIENTALES

ELIMINACIÓN DE FENOL MEDIANTE PROCESOS DE OXIDACIÓN AVANZADA

xi





ÍNDICE

RESUMEN	vii
ABSTRACT	ix
1. INTRODUCCION	5
2. OBJETIVOS	9
2.1 OBJETIVO GENERAL	9
2.2 OBJETIVOS PARTICULARES	9
3. ESTADO DEL ARTE	11
3.1. CONCEPTOS TEORICOS	11
3.2 PROCESOS DE OXIDACIÓN AVANZADA	20
4. METODOLOGÍA	47
5. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	69
5.1 PRUEBAS DE OXIDACIÓN DE FENOL POR EFECTO DE UN OXIDANTE	70
5.2 OXIDACIÓN DE FENOL CON DOS OXIDANTES	120
5.3 PRUEBAS DE OXIDACIÓN POR EFECTO DE TRES OXIDANTES	171
5.4 ANÁLISIS GLOBAL	182
CONCLUSIONES	196

**ELIMINACIÓN DE FENOL MEDIANTE PROCESOS DE
OXIDACIÓN AVANZADA**

2/217



Casa abierta al tiempo
UNIVERSIDAD AUTÓNOMA METROPOLITANA

MAESTRÍA EN CIENCIAS E INGENIERÍA
AMBIENTALES

RECOMENDACIONES Y PERSPECTIVAS	200
BIBLIOGRAFÍA	202
ÍNDICE DE TABLAS	210
ÍNDICE DE FIGURAS	214



NOTACIONES

Símbolo	Significado	Símbolo	Significado
Lo	Valor Máximo de DQO	mg	Miligramo
cm	Centímetro	L	Litro
X	Fracción molar	UV	Ultra Violeta
C	Concentración	v	volt
nm	Nanómetro	pH	Potencial de Hidrógeno
W	Watt	g	Gramo
M	Molar	m	Metro
min.	Minuto	A°	Amstrong
DQO	Demanda Química de Oxígeno	mm	Milímetro
m	Metro	ppm	Partes por millón
mL	Mililitro	h	Hora
N	Normal	°C	Grado Centígrado
K	Velocidad de Reacción	kg	Kilogramo

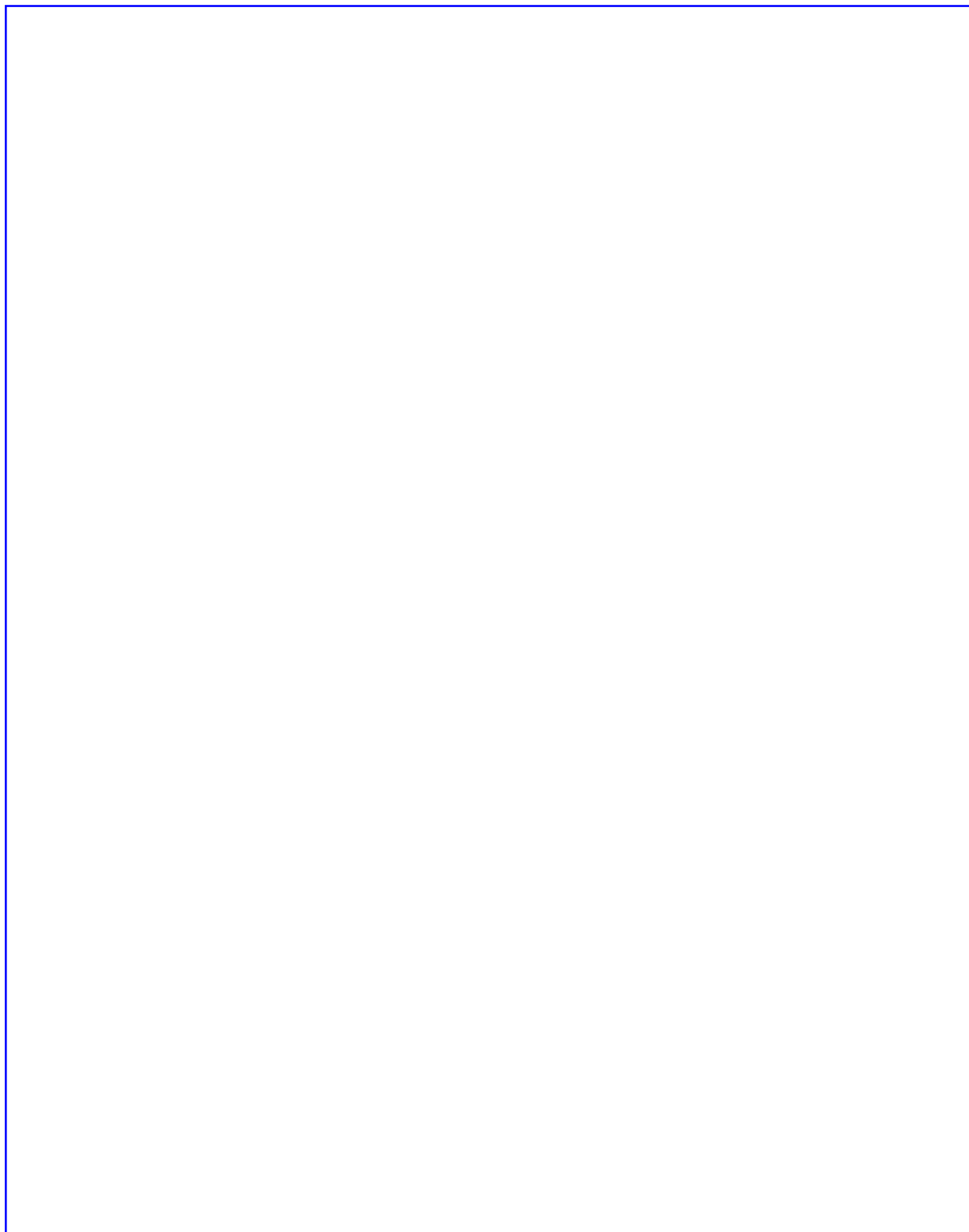
**ELIMINACIÓN DE FENOL MEDIANTE PROCESOS DE
OXIDACIÓN AVANZADA**

4/217



Casa abierta al tiempo
UNIVERSIDAD AUTÓNOMA METROPOLITANA

MAESTRÍA EN CIENCIAS E INGENIERÍA
AMBIENTALES





Casa abierta al tiempo
UNIVERSIDAD AUTÓNOMA METROPOLITANA

MAESTRÍA EN CIENCIAS E INGENIERÍA
AMBIENTALES

ELIMINACIÓN DE FENOL MEDIANTE PROCESOS DE OXIDACIÓN AVANZADA

5/217

1. INTRODUCCION

En la actualidad, existe la necesidad de resolver el problema de eliminación de contaminantes en las aguas residuales, para evitar que afecten a los organismos que se encuentran en las aguas continentales y oceánicas, y de igual manera para evitar enfermedades que pueden llegar a ser leves y/o graves, produciendo algunas veces la muerte a corto o largo plazo. La contaminación generada en los centros industriales, es una de las más difíciles de resolver debido a que los compuestos desechados, en algunos casos, contienen compuesto orgánicos, que no son eliminados fácilmente por degradación biológica natural.

Así, tenemos que los efluentes de aguas residuales, provenientes de algunos procesos de las industrias de pinturas, barnices, disolventes, farmacéuticas, refinerías y plantas petroquímicas, etc., y los productos de la actividad agrícola, contienen compuestos orgánicos aromáticos, como el benceno, tolueno, fenol, catecoles, cresoles, clorofenol, hidroquinonas, mercaptanos, pesticidas, entre otros, que no son degradados por los procesos biológicos aerobios utilizados mas comúnmente en el tratamiento de las aguas residuales. En los procesos de tratamiento biológico, concentraciones de 100 mg/L desestabilizan los reactores biológicos, produciendo como resultado la descarga de estos contaminantes prácticamente sin tratar. (Asim K. De y col., 1997^[2])

Algunos de estos subproductos orgánicos aromáticos son tóxicos y solubles en el agua, generando aguas residuales de alto riesgo para la salud y el medio ambiente. Esto hace necesario su tratamiento por procesos específicos, con los

cuales se pueda llevar a cabo su eliminación, con el fin de poder cumplir con las normas ecológicas para su disposición final.

Esta problemática a dado lugar a diversas investigaciones, enfocadas hacia la degradación de estos compuestos. Se han estudiado principalmente dos vías: los procesos de fermentación anaerobia y la oxidación química.

Los procesos de fermentación anaerobia metanogénica han sido ampliamente estudiados para la degradación de diversos compuestos aromáticos (fenoles, cresoles, tolueno, etc.), obteniéndose buenos resultados de degradación. Sin embargo, como en todos los procesos, estos tienen sus ventajas, como la poca producción de lodos residuales, altos rendimientos de degradación de los compuestos aromáticos, entre otros, pero también tienen sus desventajas, como son los altos costos de instalación inicial del proceso.

En lo que se refiere a los procesos de oxidación química, existe en la literatura una gran cantidad de investigaciones relacionadas con la degradación de compuestos orgánicos mediante procesos de oxidación avanzada.

Los procesos de oxidación avanzada se pueden definir en forma general, como los procesos de oxidación química, en los cuales se utilizan compuestos químicos (ozono, peróxido de hidrógeno) y fuentes de energía (UV), capaces de generar el radical hidroxilo ($\text{OH}\bullet$) de elevado potencial de oxidación (2.8 v), que reacciona con los compuestos orgánicos y los degrada por oxidación. (Clarke y col., 1982^[21]; Hager y col., 1990^[34]). Además de estos procesos se tienen otros como los derivados del uso de ultrasonidos en combinación con ozonación (Weaver y col., 1998^[72]), oxidación húmeda y reactivo fenton.



En este trabajo de investigación, se estudia la degradación del fenol, por medio de procesos de oxidación avanzada utilizando como oxidantes al ozono, al peróxido de hidrógeno y a la luz ultravioleta. Se estudia la oxidación del fenol a diferentes concentraciones, con los oxidantes mencionados en forma individual (ozono, peróxido de hidrógeno, luz UV) y sistemas combinados (O_3 - H_2O_2 , O_3 -UV, H_2O_2 -UV, y O_3 - H_2O_2 -UV).

La importancia de este estudio es la aplicación de los procesos de oxidación avanzada en concentraciones de fenol relativamente altas, de 500 a 2000 mg/L, en comparación a las reportadas en la bibliografía.

La hipótesis que se plantea en este trabajo de investigación es la siguiente:

Es posible la degradación de altas concentraciones de fenol mediante los procesos de oxidación avanzada y la combinación de estos procesos.

Este trabajo se realizó en diferentes etapas: análisis de los conceptos teóricos y revisión bibliográfica relacionados con el tema y los objetivos de la investigación (capítulo 3), elaboración de una metodología apropiada para llevar a cabo esta investigación (capítulo 4), reporte de los resultados obtenidos en la experimentación con su interpretación y discusión (capítulo 5), y finalmente se elaboraron las conclusiones y recomendaciones de esta investigación.

**ELIMINACIÓN DE FENOL MEDIANTE PROCESOS DE
OXIDACIÓN AVANZADA**

8/217



Casa abierta al tiempo
UNIVERSIDAD AUTÓNOMA METROPOLITANA

MAESTRÍA EN CIENCIAS E INGENIERÍA
AMBIENTALES





2. OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GENERAL

Estudiar la oxidación química del fenol en medio acuoso empleando como agentes oxidantes el ozono, UV, H_2O_2 a condiciones ambientales.

2.2 OBJETIVOS PARTICULARES

Con el propósito de poder llevar a cabo el presente proyecto de investigación, se han establecido los siguientes objetivos particulares:

- Estudiar los efectos de la concentración inicial del peróxido de hidrógeno en la degradación del fenol a condiciones ambientales.
- Estudiar los efectos del pH inicial en la oxidación química del fenol por acción de la ozonación.
- Estudiar los efectos de la degradación del fenol por acción de la radiación ultravioleta a 3 diferentes longitudes de onda.
- Estudiar los efectos sinérgicos de degradación en la oxidación química del fenol empleando como agentes oxidantes los sistemas UV- O_3 , O_3 - H_2O_2 , UV- H_2O_2 y O_3 -UV- H_2O_2 .

ELIMINACIÓN DE FENOL MEDIANTE PROCESOS DE OXIDACIÓN AVANZADA

10/217



Casa abierta al tiempo
UNIVERSIDAD AUTÓNOMA METROPOLITANA

MAESTRÍA EN CIENCIAS E INGENIERÍA
AMBIENTALES

- Establecer esquemas de reacción que permitan entender el comportamiento de la degradación total de fenol.
- Desarrollar modelos cinéticos que describan el comportamiento de los diferentes procesos en la degradación de fenol.



3. ESTADO DEL ARTE

Este capítulo comprende, la recopilación de información de conceptos teóricos y revisión bibliográfica de los procesos de oxidación avanzada, así como sus diversas aplicaciones para oxidación de fenol y otros compuestos orgánicos.

3.1. CONCEPTOS TEORICOS

3.1.1.COMPUUESTOS ORGÁNICOS AROMÁTICOS EN LAS AGUAS RESIDUALES

Actualmente, el tratamiento de las aguas residuales generadas en las industrias, representa un problema a resolver, debido a los compuestos químicos desechados, que en algunos casos son compuestos orgánicos aromáticos, de difícil degradación mediante los procesos biológicos con los cuales generalmente son tratadas las aguas residuales.

Según sea el tipo de industria, se tienen diferentes compuestos orgánicos aromáticos en sus efluentes residuales. Así tenemos, por ejemplo, la industria de la refinación del petróleo, donde en los procesos de producción de gasolina, turbosina o querosina, se obtienen como residuo, mezclas de diversos hidrocarburos, que al ser combinados con los residuos cáusticos de los procesos, se extraen fenoles, cresoles, mercaptanos, ácidos orgánicos e inorgánicos, grasas y aceites, que una vez integradas en el medio acuoso alcalino se convierten en contaminantes de difícil disposición (García-Portilla 1989^[24]). Otra de las fuentes de contaminación del agua son los desechos producidos por la agricultura (pesticidas y abonos químicos).



Algunos de estos subproductos orgánicos aromáticos son tóxicos y solubles en el agua, produciendo un parámetro de contaminación de las aguas residuales industriales, el cual finalmente originara un problema en la disposición final del efluente. Para la eliminación de estos compuestos serán necesarios tratamientos más específicos, para poder cumplir con las normas ecológicas existentes y la conservación del medio ambiente (Norma Ecológica NOM 001 ECOL, 1997 ^[51], Thor, 1989^[70]).

3.1.2. EFECTOS TÓXICOS DE LOS COMPUESTOS ORGÁNICOS

La estructura química de los compuestos orgánicos aromáticos, les permite tener una elevada estabilidad y toxicidad, así como una baja reactividad, por lo que sin duda algunos representan un problema grave latente para la salud, ya que muchos de ellos se han clasificado como altamente tóxicos y otros aún se desconocen sus efectos. El grado y la naturaleza de los efectos tóxicos, dependerán de diversos factores, tales como, el nivel de concentración y el tiempo de exposición, teniendo consecuencias que van desde una pequeña irritación en los ojos, piel y vías respiratorias, dolores de cabeza, mareos y desordenes visuales hasta el deterioro de la memoria, cáncer y la muerte (Thor, 1989^[70]).

En la tabla 3.1 se muestra en forma comparativa la concentración máxima permisible, así como la solubilidad y toxicidad de algunos compuestos orgánicos tóxicos en agua.



3.1.3. MÉTODOS DE TRATAMIENTO DE LOS COMPUESTOS ORGÁNICOS

La necesidad de garantizar la eliminación efectiva de contaminantes orgánicos hace necesario el empleo de nuevos y más eficientes métodos de tratamiento.

Entre los procesos existentes para el tratamiento de contaminantes orgánicos en medio acuoso, se pueden distinguir dos tipos de tratamiento dentro de los procesos de depuración:

Métodos no destructivos, que permiten la recuperación de los compuestos orgánicos y su reutilización. Estos métodos se utilizan cuando las cargas de los compuestos orgánicos son elevados y de interés comercial.

Métodos destructivos, en los que los compuestos orgánicos se oxidan. Se utilizan estos métodos particularmente cuando las concentraciones de los compuestos orgánicos son bajas (Beniot-Guyod, 1986^[15], Clarke, N, 1982^[21], García-Portilla, 1989^[24]).

Tabla 3-1 Concentración permisible, solubilidad y toxicidad de algunos compuestos orgánicos aromáticos (Norma Ecológica NOM 001 ECOL 1997 ^[51])

Compuesto	Concentración Máxima Permisible (mg/L) En agua residual	Solubilidad en agua a 20°C (g/100 mL)	Toxicidad
Benceno	0.5	0.179	Alta toxicidad causa anemia, dolor de cabeza, insomnio, convulsiones
Tolueno	14.4	5.15	Afecta principalmente sistema nervioso central, sistema circulatorio, riñón e hígado, pero no se ha encontrado que sea carcinógeno
Fenol	14.4	8.4	Afecta sistema nervioso central y puede producir daños a hígado y riñón, es muy irritante en la piel y tiene efectos anestésicos
m-Cresol	200	88.6	Afecta sistema nervioso central, hígado, riñón, páncreas y sistema cardiovascular.
Clorobenceno	100	74.3	Alta toxicidad causa anemia, dolor de cabeza, convulsiones.



3.1.3.1 MÉTODOS NO DESTRUCTIVOS

A. Extracción Con Disolventes

Este método consiste en poner en contacto, la corriente acuosa residual que contiene el compuesto orgánico problema, con un disolvente orgánico selectivo en el que el compuesto orgánico problema se disuelve en forma preferente. El proceso incluye extracción, recuperación y separación del disolvente arrastrado por la corriente acuosa. Un aspecto de gran importancia es la elección del disolvente que debe de presentar una disolución selectiva hacia el compuesto orgánico y una cinética de extracción rápida, así como buenas condiciones de manejo y económicas. Entre los que se ajustan a estas características se encuentran el di-isopropil-éter, acetato de n-butilo, metil-isobutil-cetona, acetato de isoamilo y acetofenona.

El contacto entre las fases acuosa y orgánica se realiza industrialmente en mezcladores-sedimentadores, columnas de distintos tipos o mezcladores centrífugos. Los principales problemas que presentan los procesos de extracción son obtener una buena transferencia de materia, y a la vez una buena separación de fases, evitar la separación de la interfase y conseguir un sistema de control eficaz.

La extracción con disolventes es el método más económico y eficaz de recuperación de compuestos orgánicos cuando la concentración es elevada. Sin embargo las pérdidas de disolvente pueden ser significativas creando así un problema adicional de contaminación. (Berne F, 1987^[17])



B. Adsorción Con Resinas

Existen resinas adsorbentes sintéticas con una elevada área superficial que se pueden emplear en la recuperación de orgánicos. El fenómeno de adsorción se debe a fuerzas de Van der Waals entre el soluto y la superficie sólida. La eficiencia del adsorbente depende de la concentración del compuesto orgánico y de la presencia de otras sustancias orgánicas y de sales en la corriente acuosa. Las resinas empleadas más frecuentemente son de estructura basada en el polimetacrilato o estireno. (Berne F, 1987^[17])

C. Adsorción Con Carbón Activado

Este tratamiento se utiliza en corrientes con bajo contenido de compuestos orgánicos. El compuesto orgánico queda retenido en la superficie del carbón (A.S. 700-1000 m²/g, D.P. 55-70 A°) que posteriormente se regenera para su reutilización.

Las aguas residuales se hacen pasar a través de columnas que contienen un lecho fijo de carbón activado granular de 0.4 a 2.4 mm. El flujo a través de la columna puede ser ascendente o descendente, por gravedad o a presión. Los tiempos de contacto por lo general están entre 30 y 200 minutos, y la corriente a tratar debe tener una concentración de sólidos en suspensión de 60 ppm, y aceite menor a 20 ppm. La capacidad de saturación del carbón oscila entre 0.09 y 0.4 gramos de fenol/gramos de carbón activado. (Berne F, 1987^[17])

D. Procesos Con Membranas

Los procesos de filtración a través de membranas suelen ser procesos utilizables en la depuración de aguas contaminadas por compuestos orgánicos, aunque en la actualidad no están difundidas a escala industrial. En general las condiciones de hiperfiltración son preferibles a las de ultrafiltración. La retención de fenoles se favorece a pH bajo, mientras que la velocidad de flujo aumenta con la presión y la temperatura. La concentración de los compuestos orgánicos en la alimentación apenas afecta a estas variables. (Berne F, 1987^[17])

3.1.3.2 MÉTODOS DESTRUCTIVOS

Entre las tecnologías disponibles para la oxidación de compuestos orgánicos se encuentra la incineración, la oxidación húmeda, la biodegradación, la adsorción en carbono y la oxidación catalítica.

A. Incineración

Los efluentes con una concentración elevada de compuestos orgánicos se pueden depurar por incineración. Los compuestos orgánicos son destruidos transformándose en CO₂ y H₂O, y los compuestos inorgánicos se convierten en una sal fundida. Los incineradores pueden ser horizontales, verticales o de lecho fluidizado. Estos últimos se emplean para incinerar lodos fenólicos. Las condiciones de operación de un incinerador de cámara de combustión son:

- Capacidad de tratamiento: 1.14 L/h
- Concentración de fenol: 13 % peso
- Temperatura de operación: 870 °C



El aspecto fundamental de la economía de la incineración de residuos orgánicos es el combustible auxiliar para mantener la combustión (García-Portilla 1989^[24])

B. Proceso Biológico

Existen microorganismos que en condiciones adecuadas pueden depurar residuos orgánicos. Estos procesos pueden ser aerobios o anaerobios. Los compuestos orgánicos sirven como fuente energética y como fuente de carbono para la síntesis de masa celular. Los microorganismos que son capaces de oxidar éstos son abundantes en naturaleza y se encuentran en aguas naturales y suelos. En el tratamiento biológico es necesario ajustar el pH y las concentraciones de nitratos y fosfatos en el efluente. En los procesos aerobios se emplean lodos activados como la mezcla de barro Phenobac que trabaja hasta concentraciones de fenol de 50- 100 ppm, bacterias tipo Nocardia que pueden tratar efluentes fenólicos con concentraciones hasta 4 g/L, realizando una degradación de hasta el 99 % (Anselmo J.M., 1992^[1])

C. Oxidación Húmeda

La oxidación húmeda es un proceso que se desarrolló alrededor de los años 40's para recuperar vainilla, que es un aldehído fenólico, componente de la fragancia de la vainilla. En los últimos 15 años este proceso se ha empleado para el tratamiento cáustico de las plantas de olefinas.

La idea básica del proceso de la oxidación húmeda en presencia de aire es la de mejorar el contacto entre el oxígeno y la solución acuosa contaminada. El aire entra en íntimo contacto con la solución acuosa a elevada temperatura y presión (200 y 300 °C y presiones de 150 y 200 kg/cm²). Durante la oxidación los



constituyentes orgánicos se convierten en CO_2 y H_2O y el material inorgánico se convierte en tiosulfato o sulfato. En estas condiciones tan extremas, se vuelve crítica la selección de los materiales a utilizar debido a la corrosión, y en especial si existen iones cloruro presentes. Esto afecta negativamente la economía del proceso (Preis S, 1994^[59]).

D. Oxidación en Condiciones Supercríticas del Agua

En este tratamiento se aprovechan las ventajas del incremento de la solubilidad del oxígeno en condiciones supercríticas del agua, estado en el cual se comporta como fase gaseosa propiciando una alta solubilidad de compuestos orgánicos, miscibilidad completa del oxígeno, altas difusividades, baja viscosidad y baja solubilidad de sales inorgánicas. Sin embargo la información cinética de la oxidación en condiciones supercríticas del agua es muy poca. El reactor opera típicamente a condiciones de temperatura mayores a 374°C y presiones mayores de 218 bares. El efluente de salida del proceso es de una calidad excepcional, sin embargo los costos de inversión y operación son muy elevados. Además la presencia de elevadas concentraciones de sales disueltas tienden a incrustarse (Preis S, 1994^[59]).

E. Oxidación Catalítica

La oxidación catalítica de contaminantes orgánicos en soluciones acuosas ofrece una alternativa viable de purificación de las aguas de desecho. En comparación con los estudios publicados sobre la oxidación de compuestos orgánicos puros, existe poca información sobre la oxidación catalítica de estos compuestos en soluciones acuosas.



Casa abierta al tiempo
UNIVERSIDAD AUTÓNOMA METROPOLITANA

MAESTRÍA EN CIENCIAS E INGENIERÍA
AMBIENTALES

ELIMINACIÓN DE FENOL MEDIANTE PROCESOS DE OXIDACIÓN AVANZADA

19/217

En este proceso, los compuestos orgánicos son oxidados a bióxido de carbono y agua en presencia de un catalizador, en condiciones poco severas. Una condición importante de este proceso es la solubilidad relativamente baja de la mayoría de los compuestos orgánicos en el agua, lo cual demanda un catalizador con propiedades físicas y químicas muy especiales (Páez D.E., 1997^[54]).

F. Oxidación Química

Los procesos de oxidación química de la materia orgánica, pueden definirse como procesos que implican la formación de radicales hidroxilo (OH•) de elevado potencial de oxidación (2.8 v), que reacciona con la materia orgánica, para su degradación. Son los procesos llamados: oxidación avanzada (Clarke y col., 1982^[21]; Hager y col., 1990^[34])

A continuación se presenta la tabla donde se muestran las ventajas y desventajas de cada uno de los métodos para la eliminación de compuestos aromáticos.

Tabla 3-1A Ventajas y Desventajas de los Métodos de Tratamiento No Destructivos

Métodos No Destructivos	Ventajas	Desventajas
Extracción con disolventes	Económico y eficaz para la recuperación de compuestos orgánicos cuando la concentración es elevada.	No siempre se tiene una buena extracción y se requiere de un sistema de control eficaz. Existen pérdidas de disolvente significativas lo que conlleva a generar otros problemas de contaminación.
Adsorción por Resinas	Es un sistema que se pueden emplear en la recuperación de orgánicos en forma eficiente pero a bajas concentraciones	Las resinas adsorbentes sintéticas no siempre son del todo económicas, además de que se saturan rápidamente lo que implica en un tratamiento adicional para desagotarlas.
Adsorción de carbón activado	Es un sistema práctico ya que se una vez agotado el carbón se puede regenerar fácilmente.	Las corrientes a tratar no deben sobrepasar las 60 ppm de sólidos en suspensión y 20 ppm de aceites, o que implica en una limitante para su uso.
Procesos con Membranas	Es uno de los procesos mas eficaz para la separación de fenol en las corrientes debido a la versatilidad de las membranas y a su fácil regeneración una vez agotadas.	La retención del fenol se debe realizar de preferencia a pH muy ácidos utilizando reactivos que acidifiquen los efluentes y aumentando los costos operacionales.

ELIMINACIÓN DE FENOL MEDIANTE PROCESOS DE OXIDACIÓN AVANZADA

20/217



Casa abierta al tiempo
UNIVERSIDAD AUTÓNOMA METROPOLITANA

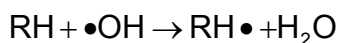
MAESTRÍA EN CIENCIAS E INGENIERÍA
AMBIENTALES

Tabla 3-1B Ventajas y Desventajas de los Métodos de Tratamiento Destructivos

Métodos Destructivos	Ventajas	Desventajas
Incineración	Sistema eficaz para la eliminación de compuestos aromáticos presentes a altas concentraciones	El aspecto fundamental de la economía de la incineración de residuos orgánicos es el combustible auxiliar para mantener la combustión. Además de tener los lodos con un contenido en peso del 13% de fenol como máximo para utilizar este método.
Procesos Biológicos	Eficaz para bajas concentraciones de fenol (50 - 500 ppm)	Es necesario el ajuste de pH y las concentraciones de nitratos y fosfatos en el efluente, para no inhibir el crecimiento de los microorganismos
Oxidación Húmeda	Proceso altamente eficiente en la degradación de compuestos fenólicos a altas concentraciones. Únicamente utiliza aire como medio oxidativo.	Las condiciones manejadas de temperatura y presión implican en la necesidad de seleccionar el material adecuado para evitar corrosiones de los equipos
Oxidación en Condiciones Supercríticas	Alta eficiencia en la degradación de compuestos aromáticos incluyendo al fenol. El efluente de salida es de calidad excepcional.	Costos de inversión y operación elevados. Problemas de incrustaciones por la presencia de sales.
Oxidación Catalítica	Alternativa viable para tratamiento de efluentes para tiempos cortos de operación.	Existe poca información sobre la oxidación catalítica de mezclas acuosas de diversos contaminantes y la demanda de un catalizador con propiedades físicas y químicas muy especiales.
Oxidación Química	Presentan un elevado potencial de oxidación lo que facilita la degradación cercana del 100%. Es uno de los procesos más versátiles ya que se pueden combinar varios sistemas oxidantes que permitan acelerar la degradación de los compuestos aromáticos. Esto debido al ataque en forma directa o indirecta del oxidante en el contaminante.	En algunas ocasiones se requiere de tiempos prolongados para lograr altas eficiencias de degradación de compuestos orgánicos.

3.2 PROCESOS DE OXIDACIÓN AVANZADA

La oxidación avanzada implica los procesos de oxidación química, en los cuales se utilizan compuestos químicos, tales como, el ozono, la luz UV y el Peróxido de hidrógeno, capaces de generar el radical hidroxilo (OH•) de elevado potencial de oxidación (2.8 v), que reacciona con los compuestos orgánicos y los degrada por oxidación, principalmente por abstracción de átomos de hidrógeno (reacción 3-1) o por su adición en los dobles enlaces, generándose radicales orgánicos (R•) que tienen nuevas reacciones de propagación que dan lugar a la destrucción de los compuestos orgánicos, a formas no tóxicas como son el bióxido de carbono y agua. (Clarke y col., 1982^[21]; Hager y col., 1990^[34]).



3-1

En la tabla 3-2 se presenta los potenciales redox de algunos agentes químicos.

**Tabla 3-2 Potencial de oxidación de algunos agentes oxidantes
(Hager, 1990^[34])**

Especie	Potencial de oxidación (V)
Flúor	3.03
Radical hidroxilo	2.8
Oxígeno atómico	2.42
Ozono	2.07
Peróxido de hidrógeno	1.78
Radical perhidroxilo	1.7
Permanganato	1.68
Acido hipobromoso	1.59
Dióxido de cloro	1.57
Acido de cloro	1.49
Acido hipoyodoso	1.45
Cloro	1.36
Bromo	1.09
Yodo	0.54

Las mejores características de los procesos de oxidación avanzada pueden resumirse en las siguientes:

- Capacidad potencial para llevar a cabo una mineralización de los contaminantes inorgánicos y oxidación de compuestos orgánicos.
- Reactividad con una gran mayoría de compuestos orgánicos, hecho especialmente interesante, para los casos en que el tratamiento secundario y los tratamientos químicos convencionales, no consiguen una adecuada degradación de ciertos contaminantes, especialmente si se trata de compuestos de elevado peso molecular, poco biodegradables o se quiere

evitar la presencia de subproductos potencialmente tóxicos como compuestos organoclorados. (Beltrán y col., 1997^[11])

El principal problema de estos procesos de oxidación, radica en el elevado costo de los reactivos químicos, como el ozono y el peróxido de hidrógeno, o de fuentes energéticas, como la radiación ultravioleta. Por ello, el futuro de estos procesos se encuentra ligado a la investigación tecnológica de modelos cinético-químicos y de procesos físico – químicos, lo que permitiría un adecuado diseño de ingeniería de equipos y de procesos (Beltrán y col., 1997^[11]).

En este punto se comenta el estado actual de los procesos de oxidación avanzada en cuanto al nivel de investigación. Se presentan por separado, los aspectos de cada uno de los oxidantes (O_3 , UV, H_2O_2) y los sistemas de la interacción entre ellos: O_3 -UV, UV- H_2O_2 , O_3 - H_2O_2 y O_3 –UV- H_2O_2 .

3.2.1 OZONÓLISIS (O_3)

Desde principios de siglo es conocida la acción desinfectante del ozono, sin embargo es en los últimos veinte años cuando este agente químico ha adquirido una gran importancia en el tratamiento del agua. Así, la ozonólisis de compuestos disueltos en agua por sí misma puede constituir un proceso de oxidación avanzada en el que interviene el radical hidroxilo ($OH\bullet$) (Hoigné y Bader, 1978^[35])

En un proceso de ozonólisis hay que considerar dos posibles vías de acción oxidante: la directa, debida a la reacción entre el ozono y los compuestos disueltos, y la indirecta, derivada de las reacciones entre los radicales hidroxilo ($OH\bullet$), generados en la descomposición del ozono y los propios compuestos disueltos. Un esquema del mecanismo de ozonólisis en agua se presenta en la



figura 3-1. La combinación de ambas vías para la eliminación de compuestos dependerá de la naturaleza de los mismos, del pH del medio y de la dosis de ozono. A modo de ejemplo, en la tabla 3-3 se presentan las contribuciones de la vía directa en la ozonólisis de tres contaminantes de diferente naturaleza: o-clorofenol, mecoprope y atrazina (Beltrán y col. , 1997^[11], Staehelin J y col., 1985^[66]).

Tabla 3-3 Contribuciones de la vía directa en la ozonólisis de algunos compuestos orgánicos (Beltrán y col., 1997^[11])

Compuestos	pH	C _o (M)	P _{O₃} (Pa)	% vía directa
o-clorofenol	4	10 ⁻⁴	1.767	100
	7		790	100
	12		1.723	100
Mecoprope	2	10 ⁻⁴	551	100
	7		557	100
	12		557	0
Atrazina	2	5 x 10 ⁻⁵	1.019	0.4
	7		1.019	0
	12		1.03	0

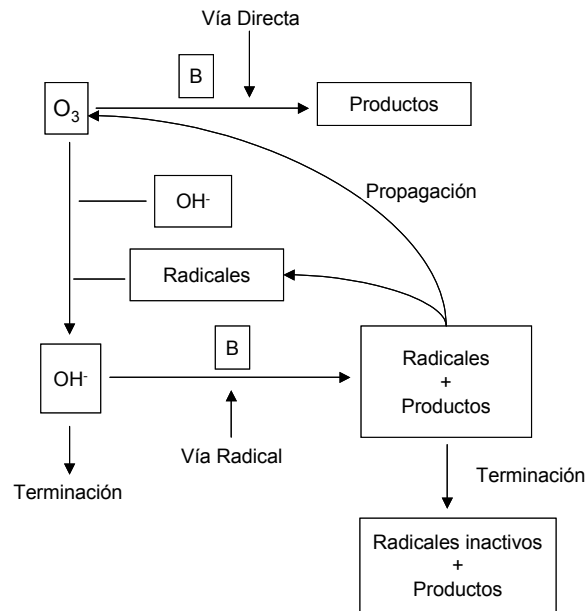
C_o (M) : Concentración inicial

P_{O₃} (Pa) : Presión parcial de

Q_v = 501/h

T = 20°C

Fig. 3-1 Esquema del mecanismo de oxidación en agua de un compuesto B mediante ozonólisis (Beltrán y col., 1993^[5]).



Por otra parte, los procesos de ozonólisis han sido ampliamente estudiados, estableciendo modelos cinéticos (Glaze y col.1992^[29]), siendo numerosas las investigaciones sobre ozonólisis de compuestos en forma individual. Como ejemplo tenemos en la Tabla 3-4 un resumen de algunos resultados concernientes a la ozonólisis de pesticidas.

Asimismo, el efecto de etapas de pre y post ozonólisis en plantas de aguas residuales ha sido objeto de varios estudios (Hwang y col., 1994^[38])



Casa abierta al tiempo
UNIVERSIDAD AUTÓNOMA METROPOLITANA

MAESTRÍA EN CIENCIAS E INGENIERÍA
AMBIENTALES

ELIMINACIÓN DE FENOL MEDIANTE PROCESOS DE OXIDACIÓN AVANZADA

25/217

Tabla 3-4 Ozonólisis de diferentes pesticidas (Beltrán y col., 1997^[11])

Pesticida	Solubilidad	Concetración	Dosis de	pH	% degrad.
	en agua	Inicial	ozono (mg L ⁻¹)		
Aldrin	27 µg L ⁻¹	20 µg L ⁻¹	3.7	-	95
DDT	1.7 µg L ⁻¹	26 µg L ⁻¹	-	4.15	94
Dieldrin	186 µg L ⁻¹	1.3 µg L ⁻¹	149	6.6 - 9.8	99
Lindano	7 mg L ⁻¹	50 µg L ⁻¹	149	6.6 - 9.8	90 - 100
Malathion	145 mg L ⁻¹	100 µg L ⁻¹	1-May	-	38 - 85
Parathion	24 mg L ⁻¹	87 µg L ⁻¹	0 - 5	-	100
2,4-D	620 mg L ⁻¹	22 mg L ⁻¹	61.8	-	100
MCPA	825 mg L ⁻¹	0.5-45 mg L ⁻¹	-	3.5 - 8.0	18 - 78
MCPB	44 mg L ⁻¹	18 µg L ⁻¹	4.35	8	99
Propoxur/Baygon	0.20%	44 mg L ⁻¹	-	5.3	99
Carbaryl/Sevin	120 mg L ⁻¹	21 mg L ⁻¹	25	-	100
Amitrol	280 mg L ⁻¹	15 mg L ⁻¹	-	5.1	100
Atrazina	30 mg L ⁻¹	6 mg L ⁻¹	14.9	5.5	100
Diuron	42 mg L ⁻¹	3 mg L ⁻¹	4.5 - 9	1.5 - 11.2	100
PCP	80 mg L ⁻¹	70 mg L ⁻¹	-	10	99

3.2.2 FOTÓLISIS MEDIANTE RADIACIÓN ULTRAVIOLETA (UV)

La aplicación de métodos fotoquímicos para la degradación de contaminantes disueltos en el agua, puede resultar interesante. Estos métodos, se basan en suministrar energía a los compuestos químicos, en forma de radiación, la cual es absorbida por los grupos cromóforos, de las moléculas, para pasar a estados activados el tiempo suficiente, para poder experimentar reacciones. La energía radiante, es absorbida por las moléculas, en forma de unidades cuantizadas denominadas fotones, los cuales, constituyen las cantidades de energía requeridas para excitar electrones específicos y formar especies orgánicas muy reactivas, denominadas radicales libres, que experimentan una serie de reacciones en cadena para dar los productos de reacción. Estos radicales libres pueden generarse bien por homólisis de enlaces débiles, o bien, por transferencia electrónica desde el estado excitado de la molécula orgánica hacia el oxígeno molecular, generándose el radical súper óxido (O₂•) o hacia otros reactivos químicos, como el ozono o el peróxido de hidrógeno, en cuyo caso se generan



radicales hidroxilo ($\text{OH}\bullet$) (Beltrán y col., 1997^[11]).

Según Lemaire y col., 1982^[47], para seleccionar un método fotoquímico más adecuado, deben considerarse esencialmente tres aspectos: capacidad de absorción de la radiación de la longitud de onda incidente por parte de los compuestos a degradar, rendimiento cuántico y estabilidad de los mismos, y simplicidad de los productos de fotodegradación.

El rendimiento cuántico es sin duda el aspecto más interesante a estudiar en este tipo de procesos, y se define como la relación entre el número de moléculas que reaccionan y el número de fotones absorbidos. Se han desarrollado un gran número de investigaciones enfocadas a calcular los rendimientos cuánticos de diferentes compuestos, entre las que tenemos la de Draper y col., 1985^[22], que los calcula para compuestos órgano fosforados, cloro carbonados y nitro anilinas y la de Dulin y col., 1986^[23], que los calcula para compuestos cloro aromáticos.

Algunos autores, han investigado y propuesto métodos de competición y modelos de radiación, para el cálculo de rendimientos cuánticos (Beltrán y col., 1997^[11]). La tabla 3-5, muestra resultados sobre rendimientos cuánticos obtenidos por diversos investigadores.

Tabla 3-5 Rendimientos cuánticos de algunos compuestos orgánicos (Beltrán y col., 1997^[11])

Compuesto	Radiación utilizado (nm)	Rendimiento cuántico (mol fotón ⁻¹)
Clorobenceno	264	0.37
Triclorobenceno	254	0.043
Metilparatión	310-410	0.0007
Trifluralin	310-410	0.002
p.p'-metoxicloro	310-410	0.28
Atrazina	254	0.05
Desetilatrazina	254	
Desisopropilatrazina	254	



Por otra parte, en la bibliografía (Tabla 3-6), pueden encontrarse un gran número de trabajos referentes a tratamiento de compuestos modelo, mediante la acción de la radiación ultravioleta. Para la generación de la misma se dispone de lámparas de mercurio de baja y media presión o arcos de Xe/Hg, dependiendo de las longitudes de onda de la radiación deseada. A partir de estas investigaciones, puede deducirse que radiaciones por encima de los 280 nm (zonas espectrales de radiación UVA y UVB) son ineficientes, para la degradación de este tipo de productos contaminantes. Por otra parte, radiaciones desde 210 a 230 nm son absorbidas por los grupos cromóforos de gran cantidad de sustancias, lo que permite alcanzar altas conversiones de degradación, aunque no hay que olvidar que en el tratamiento de aguas naturales o superficiales se presenta el inconveniente de la gran cantidad de absorción de radiación del medio. (Beltrán y col., 1997^[11]).

Finalmente, conviene resaltar que la radiación de 254 nm es la más estudiada. Guittonneau y col., 1988^[31], en un estudio sobre compuestos alifáticos clorados, como cloroformo, tetracloruro de carbono, tricloroetano, etc., y compuestos aromáticos como, clorobenceno, nitrobenceno y fenoles, observaron la facilidad que presentan estos últimos para degradarse mediante radiación ultravioleta, lo que contrasta con la resistencia de los primeros, cuya eliminación se debe esencialmente a la evaporación, debido a su alta volatilidad, constituyendo esto un peligro potencial, ya que son transferidos a la atmósfera. Además de estos compuestos, otros contaminantes específicos, como es el caso de algunos pesticidas, también se degradan con eficiencia.

Gal y col., 1992^[32], estudiaron la oxidación del pesticida paration, mediante la radiación ultravioleta (254 nm), observando la influencia del pH en el proceso.

ELIMINACIÓN DE FENOL MEDIANTE PROCESOS DE OXIDACIÓN AVANZADA

28/217



Casa abierta al tiempo
UNIVERSIDAD AUTÓNOMA METROPOLITANA
MAESTRÍA EN CIENCIAS E INGENIERÍA AMBIENTALES

Asimismo, Ross y Crosby, 1975^[62], investigaron la foto-oxidación de aldrín en agua, concluyendo que el aldrín no absorbe radiación de manera apreciable a 254 nm, sin embargo, en presencia de fotosensibilizadores como la acetona o el acetaldehído si la absorben, en cuyo caso el aldrín es transformado casi completamente hasta dieldrín, constituyendo un proceso de fotólisis indirecta o foto sensibilización.

Tabla 3-6 Degradación de compuestos orgánicos mediante radiación ultravioleta (Beltrán y col., 1997^[11])

Compuesto	Lámpara	Long. Onda	pH/T (°C)	Concentrac.	t (min)	% eliminado
Tetracloroetano	Hg de baja presión (15W)	254 nm	-	-	60	85
Tricloroetano						55
1,1,1-tricloroetano						40
Cloruro de metilo			-	100 ppm	25	60
Benceno			6.8 / 25	2 x 10 ⁻⁴ M	90	50
TCE				58 ppm	40	80
Dicloroetano			-	53 ppm	180	30
2,4,6 Triclorofenol			-	2 x 10 ⁻⁴ M	50	98
Clorobenceno			-	7 x 10 ⁻⁴ M	45	90
1,2,4-Triclorobenceno					125	90
Nitrobenceno				10 ⁻⁴ M	> 60	90
Fenol					> 60	90
4-nitrofenol					> 60	90
Fenol	Hg de baja presión	254 nm	4 / 23	10 ppm	40	23
m-cresol			8 / 23	11.5 ppm	240	> 99
2-clorofenol				13.6 ppm	80	> 99
2,5-dimetilfenol				13 ppm	30	> 99
2,5-diclorofenol				17.3 ppm	210	> 99
4-clorofenol	Hg de media P presión	340 nm		-	22 h	90
Pentaclorofenol		> 290 nm	7.3 / -	-	180	50
1,1,1-Tricloroetano	Arco Xe/Hg	214 nm	- / 35		30	80

Por otra parte, es conocida la capacidad de desinfección del agua mediante radiación ultravioleta, lo que resulta de gran interés para la potabilización de la misma.

Gjessing, 1991^[33], ha observado, como la acción conjunta de la radiación ultravioleta y las sustancias húmicas, modifican la composición química del agua (acidez, densidad de carga, etc.) y además se inhibe la formación de algas. Estos



efectos son atribuidos a reacciones por radicales iniciadas por la foto sensibilización de las sustancias húmicas.

Puede concluirse, de forma general, que la radiación ultravioleta, presenta baja eficiencia en la degradación de compuestos orgánicos disueltos en el agua, comparado con otros procesos, que implican la generación de radicales hidroxilo (O_3 , H_2O_2).

Si bien la fotólisis puede resultar interesante en aquellos casos en que, tanto el poder absorbente (coeficiente de extinción), como el rendimiento cuántico de los contaminantes tratados, son elevados. Debe advertirse que la radiación ultravioleta no constituye por sí misma un proceso de oxidación avanzada, no obstante, su utilización combinada con agentes oxidantes como el ozono o peróxido de hidrógeno, la hacen generadora de radicales hidroxilo.

3.2.3 OXIDACIÓN CON PERÓXIDO DE HIDRÓGENO

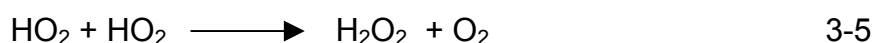
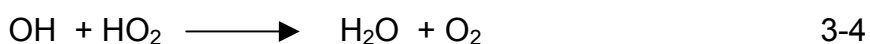
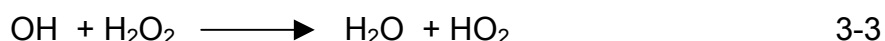
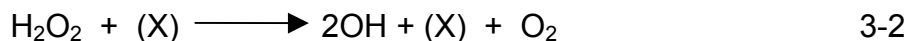
El peróxido de hidrógeno es una buena alternativa para la producción de radicales hidroxilo ($OH\bullet$), en los procesos de oxidación avanzada. Este puede ser usado en la reducción de la carga orgánica y la eliminación del olor causado por los compuestos azufrosos de las aguas residuales. (Mohey El-Dein y col., 2001^[49])

El peróxido de hidrógeno ha sido ampliamente utilizado como oxidante o como agente blanqueador en procesos químicos industriales (Asim K. De y col., 1997^[2]).

Los procesos con agua caliente presurizada y peróxido de hidrógeno como oxidante son ampliamente utilizados en la degradación de compuestos



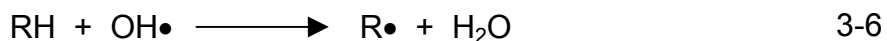
aromáticos como el fenol Kronholm y col.,2000^[42]. Las reacciones que suceden son las siguientes:



donde la pareja de colisión es el agua (X). Los radicales tales como el $\text{HO}_2\bullet$, y especialmente el $\text{OH}\bullet$, son altamente reactivos en la conversión del fenol a radical fenoxi. (Kronholm y col.,2000^[42]).

La oxidación química de contaminantes acuosos con peróxido de hidrógeno (potencial de oxidación 1.8 v) es comercialmente factible pero considerablemente caro debido al alto costo del peróxido de hidrógeno. (Asim K. De y col., 1997^[2]).

El peróxido de hidrógeno tiene una gran facilidad para descomponerse por fotólisis, ozonación o reducción con Fe^{2+} (reactivo Fenton), dando lugar a subproductos intermedios, entre los que se encuentran los radicales hidroxilo ($\text{OH}\bullet$). Estos radicales son agentes muy energéticos, que oxidan la materia orgánica, principalmente por abstracción de hidrógeno (reacción 1). Generándose radicales orgánicos ($\text{R}\bullet$) que tienen nuevas reacciones de propagación, que dan lugar a la degradación de los compuestos orgánicos. (Beltrán y col., 1998^[13]).





3.2.4 OXIDACIÓN CON EL SISTEMA O₃ - UV

La ozonólisis constituye un proceso de oxidación avanzada, que presenta varias ventajas frente a oxidantes químicos convencionales, como el cloro o el dióxido de cloro. Sin embargo, algunos compuestos refractarios como algunos alcoholes saturados, compuestos organoclorados de bajo peso molecular o ácidos carboxílicos son difícilmente degradables mediante ozonólisis, debido a que ambas vías de acción del ozono sobre los mismos están muy debilitadas. Esto se debe al bajo valor de la constante cinética de la reacción directa ozono-contaminante, debido a que la concentración de radicales hidroxilo generados por descomposición del ozono resulta ineficiente, a menos que se eleve el pH del medio lo que implicaría la utilización de agentes básicos externos. En definitiva, se trata de compuestos que para su degradación requieren de una mayor concentración de estos radicales hidroxilo, para lo cual es necesario combinar el ozono con otros compuestos generadores de estos radicales, como la radiación UV o el H₂O₂.

La combinación del ozono y la radiación ultravioleta (O₃ -UV) es un buen método para generar una elevada concentración de radicales hidroxilo, de modo que este sistema constituye un proceso de oxidación avanzada muy utilizado para la degradación de gran número de compuestos, especialmente algunos ácidos y alcoholes.

En la Tabla 3-7 se comparan las constantes cinéticas de las reacciones del ozono y el radical OH• con varios compuestos orgánicos.



Tabla 3-7 Comparación de las constantes de cinética de las reacciones de ozono y el radical hidroxilo con varios compuestos orgánicos (Beltrán y col., 1997^[11])

Compuesto	$k_{OH\cdot}$ (L mol ⁻¹ s ⁻¹)	k_{O_3} (L mol ⁻¹ s ⁻¹)
cloroformo	1.5×10^7	< 0.1
Fenol	10^{10}	10^2
2-clorofenol	1.2×10^{10}	1.3×10^3
Etanol	1.9×10^9	0.37
Benceno	7.8×10^9	2
Nitrobenceno	3.9×10^9	0.09
Naftaleno	5×10^9	3×10^3
2-cresol	1.1×10^{10}	1.2×10^3
Acido acético	1.6×10^7	< 3×10^{-5}
Acido fórmico	1.3×10^8	5
Acido malónico	2×10^7	< 4
Acido salicílico	2.2×10^{10}	< 500
Piridina	2.7×10^9	0.01
Tricloroetileno	4.2×10^9	17

El mecanismo propuesto, para este sistema, implica la ruptura fotolítica de la molécula de ozono, generando dos radicales libres hidroxilo, que se pueden recombinar formando peróxido de hidrógeno, en vez de irse por el camino de la oxidación del compuesto orgánico (Peyton, 1988^[58]):



Siendo 0.64 el rendimiento cuántico de esta reacción (Beltrán y col., 1997^[11]).

En este proceso de oxidación avanzado se desarrolla potencialmente tres vías de iniciación de radicales:



- a) Descomposición de ozono por el ión hidroxilo (Staehelin and Hoigné 1985^[66])



- b) Fotólisis de peróxido de hidrógeno (Beltrán y col. 1997^[11])



- c) Acción directa del ozono sobre la forma iónica del peróxido de hidrógeno (ión hidroperóxido) (Staehelin and Hoigné 1985^[66])



La importancia de una u otra etapa dependerá de la intensidad de la radiación incidente, de la naturaleza del medio para competir en la absorción de fotones y reaccionar directamente con ozono, y del pH. En la Tabla 3-8 (Beltrán y col.1997^[11]) se resumen las cantidades molares relativas de ozono, radiación ultravioleta (fotones) y peróxido de hidrógeno implicados en el proceso, y en la figura 3-2 se muestra un esquema de la oxidación de un contaminante orgánico RH_2 mediante el sistema O_3 -UV, de acuerdo al mecanismo propuesto por Peyton y Glaze 1988^[58].

Por otro lado, uno de los principales inconvenientes del sistema O_3 -UV es la limitación de transferencia de materia, debido a la baja solubilidad del ozono en el agua. Así, el diseño de los reactores experimentales, juega un papel decisivo en la obtención de resultados satisfactorios.

Glaze, 1992^[25] recomienda reactores fotoquímicos tipo tanque agitado, para obtener los mejores rendimientos en la transferencia de materia, aunque otros

autores como Hayashi y col. (Beltrán y col. 1997^[11]) han comprobado la eficacia de las columnas de burbujas en la eliminación de compuestos organoclorados.

Fig.3-2 esquema de la oxidación de un contaminante orgánico RH_2 , mediante el sistema O_3 -UV (Peyton y Glaze, 1988^[58])

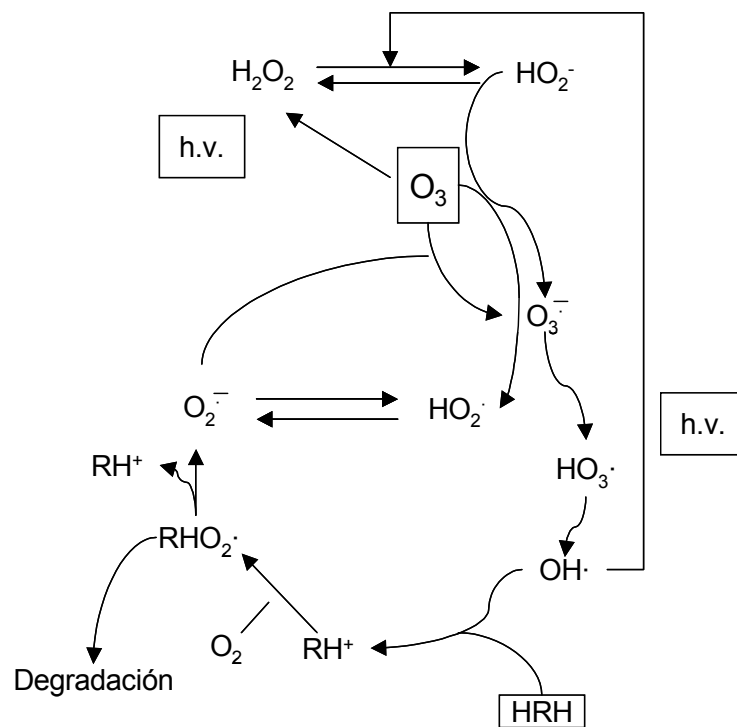


Tabla 3-8 Cantidades teóricas de moles de ozono y fotones (254 nm) requeridos y moles de peróxido de hidrógeno generados en la formación de 1 mol de radicales hidroxilo (Beltrán y col. 1997^[10])

Ozono (mol)	Rad. Ultravioleta (254nm) (fotón)	Peróxido de hidrógeno (mol)
1.5	0.5	0.5



Los trihalometanos (THMs) y sus precursores también constituyen un capítulo importante en el tratamiento mediante O_3 -UV. Así, Glaze y col. 1987^[28] estudiaron la destrucción de THMs mediante el sistema O_3 -UV en diferentes tipos de agua, obteniendo resultados positivos especialmente en aquellas aguas con bajo contenido en inhibidores de radicales hidroxilo como los bicarbonatos o sustancias húmicas.

Kasukabe y col. 1991^[39] seleccionaron, por otra parte, el 1,1,1-tricloroetano, el tricloroetileno y el tetracloroetileno para su oxidación a pH neutro, estudiando la influencia del caudal de ozono, la intensidad de la lámpara y la temperatura. Estos autores confirmaron la usencia de nuevos compuestos organoclorados tóxicos tras el tratamiento.

La Tabla 3-9 (Beltrán 1997^[11]) muestra otros resultados concernientes a la degradación de compuestos orgánicos mediante la combinación O_3 -UV. Además del estudio particular de degradación de algunos compuestos orgánicos, este proceso también se ha utilizado para el tratamiento de aguas residuales de industrias como la papelera. Así Munter y Col. (Beltrán 1997^[11]) estudiaron el tratamiento de estos vertidos industriales mediante O_3 -UV observando la reducción de parámetros como DQO, color y concentración de compuestos halogenados, estableciéndose tras un estudio económico, las condiciones óptimas para el diseño de aparatos y procesos.

Ikemizu y Col, (Beltrán 1997^[11]) reporto que se requiere mayor cantidad de ozono para la degradación del ácido malónico en una ozonólisis, mientras que en el sistema O_3 -UV la demanda de este será menor, con lo cual un tratamiento mediante O_3 -UV es más efectivo.



**Tabla 3-9 Degradación de compuestos orgánicos mediante el sistema O₃-UV
(Beltrán 1997^[11])**

Compuesto	Lámpara	pH/T (°C)	Dosis ozono	Concentrac. Inic.	t (min)	% eliminado
Acido húmico	Hg de baja presión	7/20	8.2 mg/min	-	20	-
2-clorofenol		6.5/23	6 x 10 ⁻² mM	200	50	> 99
1,2-dicloroetano		2/21	590 mL / min	0.4	20	> 90
Tricloroetileno		7/21	2.3 nM		0.5	> 99
Hexaclorobenceno	Hg de media presión	-	-	4 x 10 ⁻²	60	96
1,2-dibromo-3-		-	-	-	30	98
Pentaclorofenol		-	-	5 x 10 ⁻²	5	98
Lindano		-	-	6 x 10 ⁻²	15	98
Trihalometanos (agua de)	Hg de baja presión	7/-	30 mg / L	-	60	45
Metanol	Hg de media presión	-	70 mM	200	30	-
Cloruro de metilo		-	10 mM	100	25	84
1,4-dioxano		-	205 mg / min	700	120	72
o-nitrotolueno	Hg de baja presión	8/40	40 mg / L	216	90	100
p-nitrotolueno - 2 ácido				410	180	100
p - metil - anilina - 3				298	50	100
ácido fórmico			11.5 mg / L	210	60	100
1,1-dicloroetano		-	-	-	-	> 48
1,1,1-tricloroetano		-	-	0.23	-	> 56
tricloroetileno		-	-	0.13	-	> 97

3.2.5 PERÓXIDO DE HIDRÓGENO-UV

Los procesos de oxidación avanzada basan su eficacia en el gran poder oxidante del radical hidroxilo (OH•). La ozonólisis y la combinación de ozono con radiación ultravioleta constituyen quizás los dos procesos de oxidación mas utilizados en el tratamiento de aguas a escala industrial, especialmente en plantas potabilizadoras.

Por otra parte, existen otras alternativas más eficaces para la formación de estos radicales. Estas se basan en la utilización del peróxido de hidrógeno que tiene gran facilidad para descomponerse por fotólisis, ozonólisis o reducción con Fe²⁺ (reactivo Fenton) dando lugar a intermedios reactivos entre los que se encuentran los radicales hidroxilo. Estos radicales son agentes oxidantes muy energéticos, capaces de oxidar compuestos orgánicos principalmente por abstracción de hidrógeno (reacción 3-12) generándose radicales orgánicos (R•) que sufren



nuevas reacciones de propagación que dan lugar a la destrucción de los compuestos orgánicos. (Peyton, 1986^[57])

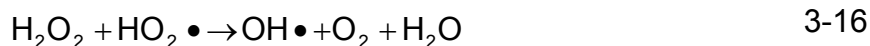


3.2.6 SISTEMA UV-H₂O₂

Entre los distintos procesos de aplicación para el tratamiento de aguas la combinación de la radiación ultravioleta y el peróxido de hidrógeno parece ser muy interesante cuando se desea un agua con alto grado de pureza. Este proceso de oxidación implica la formación de radicales hidroxilo por fotólisis del peróxido de hidrógeno y consiguientes reacciones de propagación. El mecanismo más comúnmente aceptado para la fotólisis del peróxido de hidrógeno es la ruptura del enlace O–O por acción de la radiación ultravioleta (254 nm) para formar dos radicales hidroxilo (Payton G.R. 1986^[57]):

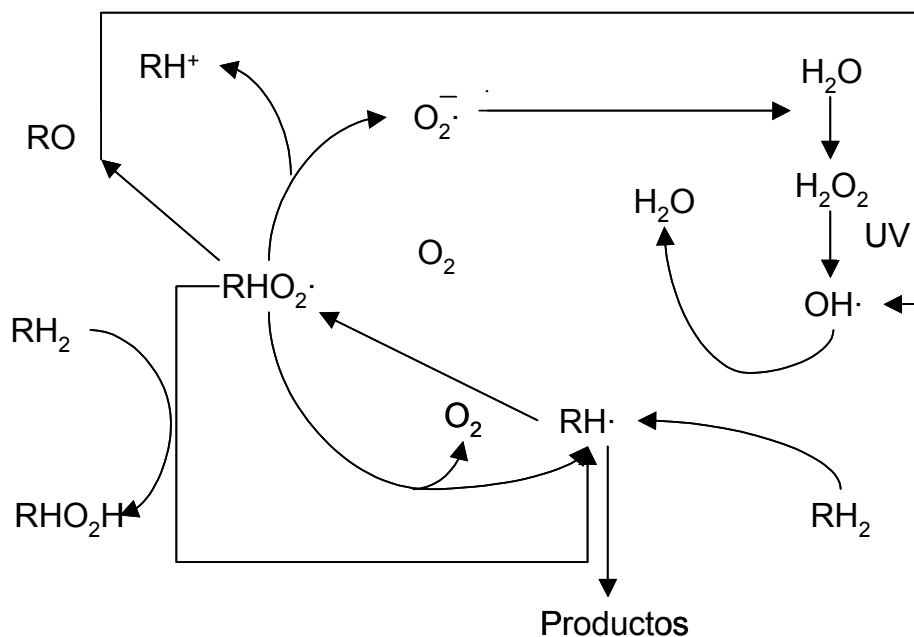


A continuación el radical OH• puede atacar al peróxido de hidrógeno dando lugar a la siguiente secuencia de reacciones (Beltrán 1997^[12])



Al mismo tiempo al estar presentes en el medio los contaminantes orgánicos se inician las reacciones ya comentadas de éstos con los diferentes radicales formados. En la figura 3-3 se indican las posibles vías de reacción en la degradación de un compuesto orgánico de formula general RH_2 (Peyton 1990^[56] y Beltrán 1997^[12]).

Fig. 3-3 Mecanismo de oxidación en agua de un compuesto orgánico mediante el sistema UV/ H_2O_2



En los últimos años se han realizado gran número de investigaciones acerca de la capacidad de este sistema para degradar sustancias contaminantes disueltas en el agua, especialmente trihalometanos y sus precursores. En este campo



Sundstrom y col. en 1989^[68] investigaron la eficacia del sistema con una gran variedad de compuestos alifáticos y aromáticos encontrando una gran dependencia entre la estructura del compuesto y su reactividad. Estos autores observaron que la secuencia de reactividad era tricloroetileno > cloroformo > diclorometano > tetracloroetano > tetracloruro de carbono para compuestos alifáticos y triclorofenol > tolueno > benceno > diclorofenol > fenol > clorobenceno > clorofenol para compuestos aromáticos.

Glaze y col. en 1989^[27], investigaron la destrucción del tricloroetileno (TCE) con UV-H₂O₂ en un reactor tanque agitado que operaba en continuo, de 70 L de capacidad y dotado de una lámpara de mercurio de baja presión con una potencia de 13 W, observando como el TCE se descomponía a una velocidad razonable si bien el peróxido de hidrógeno se acumulaba en exceso, superando los máximos permisibles de concentración, lo que constituye una limitación del sistema.

Este mismo compuesto, tricloroetileno, y el tricloroetano disueltos en aguas superficiales han sido estudiados por Beltrán y Col., calculándose las constantes cinéticas del radical hidroxilo con ambos sustratos y observándose el efecto negativo de las sustancias húmicas, presentes en aguas naturales, sobre la conversión de éstos.

Lay (Beltrán y col. 1997^[12]) también estudió este proceso de oxidación obteniendo un modelo cinético que fue comprobado para la oxidación de bajas concentraciones de 1,2-dibromo-3-cloropropano.

En la tabla 3-10 se resumen los datos más interesantes de algunos trabajos publicados en los últimos años, referentes a la degradación mediante UV-H₂O₂ de contaminantes específicos.

ELIMINACIÓN DE FENOL MEDIANTE PROCESOS DE OXIDACIÓN AVANZADA

40/217



Casa abierta al tiempo
UNIVERSIDAD AUTÓNOMA METROPOLITANA

MAESTRÍA EN CIENCIAS E INGENIERÍA
AMBIENTALES

**Tabla 3-10 Degradación de compuestos orgánicos mediante el sistema UV/H₂O₂
(Beltrán 1997^[12])**

Compuesto	Lámpara	λ	C _{H₂O₂}	pH/T (°C)	Concentración	t (min)	% eliminado
Benceno	Hg de baja presión		1.3 x 10 ⁻³ M	6.8/25	2 x 10 ⁻⁴ M	90	98
Tricloroetileno	Hg de baja presión	254	10 mg/L	-	500 µg/L	25	84
Hexaclorobenceno	Hg de baja presión	254	5 x 10 ⁻³ M	7/16	1.4 x 10 ⁻⁷ M	60	50
Clorobenceno			10 ⁻³ M		8 x 10 ⁻⁵ M	30	98
Nitrobenceno					2 x 10 ⁻⁴ M	8	98
Fenol					10 ⁻⁴ M	7	90
Tetracloruro de carbono	Hg de baja presión	254	2 x 10 ⁻⁴ M	7/16	6.3 x 10 ⁻⁷ M	50	0
Cloroformo				-	7.5 x 10 ⁻⁷ M	50	100
1,1,2-tricloroetano			9.4 x 10 ⁻⁵ M	-	10 ⁻⁶ M	60	85
Tetracloroetileno	Hg de media presión	-	7 mg/min.	7.5/-	704 mg/L	2.5	100

La influencia de la concentración de peróxido de hidrógeno en estos tratamientos también ha sido estudiada encontrándose que, en casi todos los casos, la velocidad de degradación del producto a eliminar aumenta al hacerlo la concentración de peróxido de hidrógeno hasta llegar a un valor óptimo de éste para la cual la velocidad de desaparición del producto es máxima. Beltrán y Col., 1993^[4] han realizado este estudio para la atrazina y sus subproductos observando que como unas concentraciones aproximadamente 10⁻³ y 10⁻² M en peróxido de hidrógeno son las óptimas para la atrazina y sus subproductos desetilatrazina y desisopropilatrazina, respectivamente.

La mayor eficiencia del sistema UV-H₂O₂ para un valor óptimo de peróxido de hidrógeno frente a la fotólisis mediante radiación ultravioleta y al peróxido de hidrógeno de forma aislada se ha comprobado en la degradación de gran número de compuestos por diferentes autores. (Beltrán y col. 1993^[4])

El sistema de oxidación avanzada UV-H₂O₂ ha sido utilizado no sólo para la degradación de determinados compuestos individuales sino que su aplicación práctica se basa en su capacidad para el tratamiento de aguas con gran diversidad en la carga contaminante. (Beltrán y col. 1997^[12])

El proceso PEROX-PURE constituye un proyecto comercial del proceso UV-H₂O₂



que presenta importantes ventajas como son el bajo costo por capital, que permite un diseño compacto de equipos debido a que no hay problemas de transferencia de materia, poco tiempo de residencia del agua a tratar en el reactor, ausencia de emisión de gases y amplio rango de concentración de los contaminantes a tratar. Otro proceso comercial basado en el sistema UV-H₂O₂ es el denominado proceso UVOX utilizado principalmente para la reducción de precursores de trihalometanos y para la desinfección de las aguas. (Beltrán y col. 1997^[12])

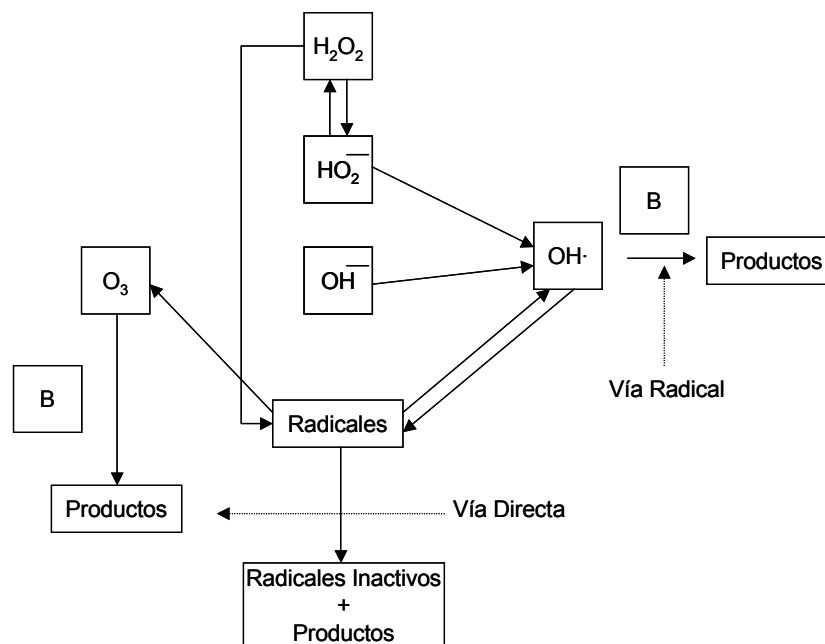
3.2.7 SISTEMA O₃-H₂O₂

La acción directa del ozono sobre determinados contaminantes típicos del agua es ventajosa, tal y como se ha discutido, debido a su capacidad para degradar compuestos orgánicos de elevado peso molecular. Sin embargo, la ozonólisis conduce a pequeños compuestos que se hacen refractarios al ozono, por lo que en muchos casos resulta conveniente la utilización de un nuevo oxidante menos selectivo que el ozono molecular. Con este objetivo se ha investigado la conveniencia del peróxido de hidrógeno en combinación con el ozono.

Por otra parte, el sistema de oxidación combinado O₃-H₂O₂ produce mayores rendimientos de conversión que la ozonólisis, en aquellos casos en los que la reacción directa ozono-contaminante sigue un régimen cinético lento, de modo que de acuerdo con la teoría de la película para reacciones gas líquido, la reacción se produce en el seno del líquido. En estas circunstancias resulta conveniente un proceso de oxidación avanzada como el que se puede conseguir añadiendo una pequeña cantidad de peróxido de hidrógeno a la disolución acuosa sobre la que se hace burbujear ozono (Glaze y col 1992^[29] y Beltrán 1997^[12]).

El peróxido de hidrógeno en disolución acuosa se encuentra parcialmente disociado en la especie iónica hidroperóxido, HO_2^- , la cual reacciona con ozono provocando la descomposición del mismo y dando lugar a una serie de reacciones en cadena con participación del radical hidroxilo (Glaze y col 1992^[29] y Beltrán 1997^[12]). De este modo el contaminante disuelto en agua es susceptible de oxidación por dos vías simultáneas: vía directa o reacción molecular con el ozono y vía radical o reacción con el radical hidroxilo. En la figura 3-4 se detalla esquemáticamente este aspecto.

Fig. 3-4 Esquema del mecanismo de oxidación en agua de un producto mediante el sistema $\text{O}_3\text{-H}_2\text{O}_2$ (Beltrán 1997^[12])



En los últimos años varios grupos de investigación han dedicado su actividad al estudio de este sistema, con objeto de determinar los casos de aplicación y las condiciones óptimas de utilización. Aieta y Col. (Beltrán 1997^[12]) estudiaron la degradación mediante $\text{O}_3\text{-H}_2\text{O}_2$ de compuestos organoclorados como son el



tricloroetileno y el tetracloroetileno, que fácilmente se detectan en el agua tras la desinfección con cloro o dióxido de cloro. Este estudio se ha realizado en una instalación con dimensiones de planta piloto provista de una columna de burbujeo como contactor ozono-agua y un tanque desde el que se bombea el peróxido de hidrógeno. La conclusión más significativa de este trabajo es que este sistema de oxidación puede resultar económicamente rentable para la eliminación de determinados contaminantes específicos del agua, como son los precursores de trihalometanos.

Bauman y col. 1992^[3] también han investigado la eliminación de trihalometanos y sus precursores de aguas residuales mediante este proceso de oxidación, variando la relación másica de ambos agentes oxidantes, encontrándose como relación óptima 0,4 mg de peróxido de hidrógeno / mg de ozono.

Uno de los campos de mayor estudio de este sistema de oxidación es la degradación de pesticidas en agua. Allemane y Col. (Beltrán y col., 1997^[11]). realizaron un estudio detallado de varios pesticidas de uso frecuente, como son el lindano, mercoprop e isoproturon, observando una conversión de pesticida superior al 99% en todos los casos para 12 minutos de oxidación en un reactor semicontinuo al que se alimentaban unas dosis de ozono y peróxido de hidrógeno de 2,5 y 100 mg/h, respectivamente. En este mismo sentido Beltrán y col., 1994^[6] han estudiado la degradación de mecopropo en agua con ozono y ozono combinado con peróxido de hidrógeno.

En diferentes experimentos en los cuales se mantenía constante la dosis de ozono y se variaba la concentración inicial de peróxido de hidrógeno se observaba, para un tiempo de reacción dado, que la velocidad de desaparición de mecopropo aumentaba al aumentar la concentración de peróxido de hidrógeno, hasta llegar a

un valor óptimo de 10^{-2} M a partir del cual se observaba un efecto negativo de la concentración de peróxido de hidrógeno sobre la velocidad de oxidación, llegando incluso, para concentraciones superiores a 10^{-1} M, a obtenerse conversiones de mecoprope más bajas que en la ozonólisis. La explicación de este hecho se fundamenta en que para elevadas concentraciones de peróxido de hidrógeno la velocidad de consumo de radicales hidroxilo generados por parte del peróxido de hidrógeno se hace elevada, no permitiendo la degradación del producto. (Beltrán y col. en 1994^[6] y Beltrán, 1997^[12])

Otra de las aplicaciones encontradas para este proceso de oxidación avanzada es la decoloración del agua efluente de industrias papeleras. Murphy y Col. (Beltrán, 1997^[12]) han estudiado en planta piloto la eliminación del color de compuestos organoclorados y la biotoxicidad en las aguas residuales alcalinas de una industria papelería, obteniéndose una correlación experimental entre la pérdida de color, las dosis de ozono y peróxido de hidrógeno y el pH.

Todas estas ventajas indicadas parecen señalar al sistema de oxidación $O_3-H_2O_2$ como uno de los más adecuados para la eliminación específica de determinados contaminantes tóxicos del agua. Así el proceso comercial ULTROX (Beltrán, 1997^[12]) contempla la posibilidad de este método de depuración, además de las combinaciones UV- H_2O_2 y UV- O_3 .

3.2.8 SISTEMA $O_3-H_2O_2$ -UV

Otra alternativa posible para la obtención de radicales hidroxilo, responsable de los procesos de oxidación avanzada, es combinar los dos sistemas binarios



anteriores UV-H₂O₂ y O₃-H₂O₂ obteniéndose la terna O₃-H₂O₂-UV (Beltrán, 1997^[12]).

Wallace y col. 1988^[71] han estudiado la degradación de precursores de trihalometanos en aguas superficiales. Para ello utilizan un reactor semicontinuo con un volumen de 9 L provisto de una lámpara de mercurio de baja presión que proporcionaba radiación ultravioleta de 254 nm. Con unas dosis de 20 y 30 mg/L para el peróxido de hidrógeno y el ozono, respectivamente, conseguían reducir la concentración de precursores de trihalometanos por debajo del 40% en una hora de reacción.

Zeff y col. (Beltrán, 1997^[12]) han obtenido una patente de este sistema para la oxidación de varios compuestos orgánicos disueltos en agua como son dimetilhidrazina, cloruro de metileno, clorobenceno, benceno, tricloroetileno, etc. Estos autores han comprobado que la combinación de la radiación ultravioleta, el peróxido de hidrógeno y el ozono es más eficaz que el tratamiento de cada uno de estos oxidantes por separado o bien las combinaciones binarias de ellos. En la Tabla 3-11 se resumen éstos y otros trabajos realizados con el sistema O₃-H₂O₂-UV.

Tabla 3-11 Comparación de la degradación de benceno mediante radiación ultravioleta, oxidación con peróxido de hidrógeno y el sistema combinado de ambos (Beltrán, 1997^[12])

Compuesto	Lámpara	pH/T (°C)	Dosis de H ₂ O ₂	Dosis de ozono	Conc. Inicial	t (min)	% eliminación
					(mg / L)		
Metanol húmico	Hg de baja presión (40W)	-/20	100 mg / min	62 mg / min	200-	30	97
	Hg de baja presión (6W)						
Trihalometanos clorofenol	Hg de baja presión (6W)	7/-	20 mg / L	30 mg / min	-	60	60
	Hg de baja presión (65W)						
TCE	Hg de baja presión (65W)	7.2/20	13 mg / L	110 mg / min	70	40	98
1,1 -dicloroetano					12		54
1,1,1-tricloroetano					5		83

ELIMINACIÓN DE FENOL MEDIANTE PROCESOS DE OXIDACIÓN AVANZADA

46/217



Casa abierta al tiempo
UNIVERSIDAD AUTÓNOMA METROPOLITANA

MAESTRÍA EN CIENCIAS E INGENIERÍA
AMBIENTALES

Son también diversos los estudios de este proceso en planta piloto que proporcionan datos interesantes para el diseño de instalaciones industriales. Por otra parte, estos datos han conducido a plantearse una nueva modificación del proceso comercial ULTROX que incluya la combinación ternaria, de forma que se suele utilizar principalmente para degradar compuestos aromáticos (Beltrán, 1997^[12]).



4. METODOLOGÍA

En este capítulo se presenta una descripción del desarrollo experimental y de la metodología empleada para el estudio de la oxidación del fenol con peróxido de hidrógeno, ozono y luz ultravioleta (UV), en forma individual y combinados.

4.1 PROCEDIMIENTO DE OPERACIÓN

4.1.1 DESCRIPCIÓN DEL EQUIPO

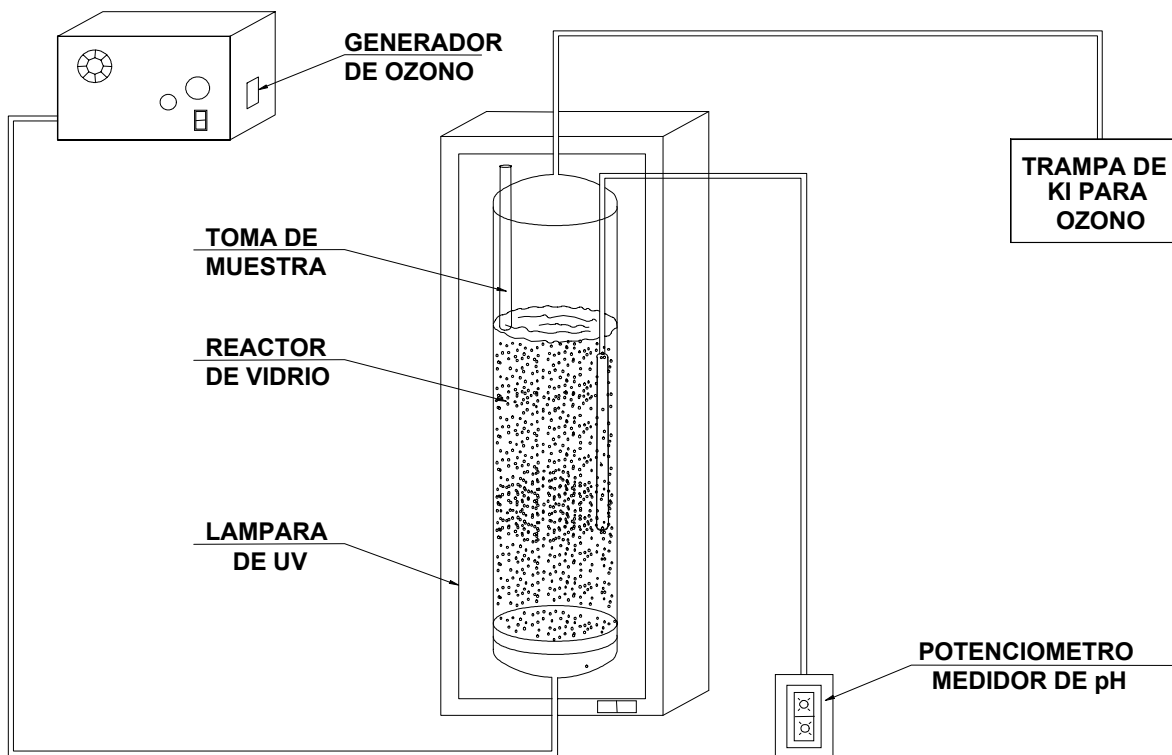
Los experimentos se llevaron a cabo en un reactor de vidrio de 750 mL, equipado con un difusor de vidrio poroso de burbuja fina, con poros de 100 μm , una camisa de calentamiento-enfriamiento, un indicador de pH, salidas para toma de muestras y recuperación de ozono. (Fig.4-1). El reactor se operó a temperatura y presión ambientales.

En las pruebas de ozonación, se empleó un generador de ozono marca New Electronic 1C SA de CV Modelo Ozein 19 L. con una generación máxima de ozono de 0.0767 mg/L de aire. La recuperación del ozono del reactor se hizo burbujeándolo en una probeta de 1 L con ioduro de potasio, (Fig.4-1).

La capacidad del ozonador fue caracterizada mediante la técnica 2350 E. "Ozone Demand/Requirement-Semi-Batch Method"^[67], obteniéndose una concentración promedio de 0.1104 mg O_3 / min, con un flujo promedio de 1.439 L / min.

En los experimentos de oxidación con UV se empleó una lámpara UV marca UVP Upland Modelo UVLMS-38, 8W, 115V ~ 60Hz, 0.16 Amp. con tres longitudes de onda (365, 254 y 305 nm) (Fig.4-1).

Fig.4-1 Esquema del equipo utilizado en las pruebas de oxidación del fenol.



En todos los casos, para la determinación del pH se usó un Potenciómetro-Titulómetro Marca Orion modelo 290 A. Las determinaciones de oxígeno disuelto se hicieron con un Medidor de oxígeno disuelto marca Hana Instruments CE Modelo HI 8043, el cual permite realizar directamente lecturas de concentración de OD en ppm.



Los reactivos utilizados fueron de grado analítico. Fenol J.T. Baker, con 99.9% de pureza y peróxido de hidrógeno marca Mallinckrodt, al 31.1% volumen de pureza.

4.2 ANÁLISIS REALIZADOS

En todos los experimentos realizados, se tomaron muestras a diferentes tiempos durante las pruebas de oxidación. Los análisis que se hicieron en estas muestras fueron DQO (Demanda Química de Oxígeno) y determinación de los compuestos producto de la oxidación por análisis cromatográficos.

El análisis de DQO fue seleccionado para la determinación de la materia orgánica residual después de la oxidación del fenol. Este análisis se realizó utilizando la técnica de microescala^[67]. Los resultados obtenidos se reportan en porcentaje de DQO.

Las muestras colectadas a las 12 y 48 horas se analizaron por cromatografía para identificar los compuestos intermediarios de la oxidación del fenol y poder establecer las vías de reacción que siguió el fenol en su oxidación con los diversos oxidantes.

Los análisis cromatográficos fueron realizados en 3 cromatógrafos marca HP. En el cromatógrafo No.1 equipado con una columna Supelcogel C-610H, 30cm x 7.8mm ID se analizaron los ácidos orgánicos que teóricamente podrían ser productos de la reacción de oxidación (ácido oxálico, ácido maléico, ácido mucónico, ácido fórmico, ácido acético). En el cromatógrafo No.2 con una columna Capilar Ultra 1 marca HP (Crosslinked Methyl Silicone Gum) 25m x 0.32mm x 0.52 μm se determinó o-quinona, catecol e hidroquinona, finalmente en el tercer



cromatógrafo con una columna PTE-5QTM, 15 m x 0.53 mm ID, 0.5 μ m, se analizó el fenol residual.

4.3 DESCRIPCIÓN DE LAS PRUEBAS DE OXIDACIÓN UTILIZANDO OXIDANTES DE FORMA INDIVIDUAL

4.3.1 OXIDACIÓN DEL FENOL CON H₂O₂

Los experimentos de oxidación del fenol con peróxido de hidrógeno, se llevaron a cabo en un reactor de vidrio de 750 mL (Fig. 4-1), con un volumen de operación de 500 mL, el pH se determinó al inicio y al final de la reacción, operando en condiciones de temperatura y presión ambientales.

Las pruebas de oxidación del fenol se hicieron a cuatro concentraciones: 2000, 1250, 1000 y 500 ppm, las cuales fueron preparadas con fenol y agua desionizada.

Cada una de las concentraciones de fenol estudiadas se oxidaron con H₂O₂ 1, 2 y 3M, durante un período de 48 horas. Durante el desarrollo de cada experimento se tomaron muestras por triplicado a los tiempos 0, 1, 2, 5, 12, 24, 36 y 48 horas, las muestras fueron colectadas en viales de 15 mL cada uno y posteriormente refrigeradas para los análisis de DQO y cromatográficos.



4.3.2 OXIDACIÓN DE FENOL CON UV

Los experimentos en la oxidación por acción de la luz ultravioleta se llevaron a cabo en reactores de vidrio de 750 mL, con un volumen de operación de 500 mL. La luz ultravioleta fue proporcionada por una lámpara de UV marca UVP Upland.

Para este estudio se prepararon 4 diferentes soluciones de fenol con concentraciones: 2000, 1250, 1000 y 500 mg/L en agua deionizada.

Cada concentración de fenol se expuso a la lámpara de UV durante 48 horas para su oxidación a tres diferentes longitudes de onda (254, 305 y 365 nm), con la finalidad de determinar cual sería la mejor radiación de UV con la que se obtuvieran los mejores resultados en la degradación del fenol y a que concentración de fenol se tendría la mejor oxidación.

Al mismo tiempo se corrieron blancos (sin radiación UV) de fenol a las mismas condiciones de operación del reactor, para determinar si las degradaciones eran por la radiación UV o bien por evaporación del fenol en las muestras.

Cabe aclarar que para la solución de 1250 ppm de fenol, únicamente se trabajó a 254 nm debido a que, esta fue la longitud de onda a la que se obtuvieron los mejores resultados con las otras concentraciones estudiadas. Todas las oxidaciones fueron realizadas a temperatura y presión ambientales.

Durante el desarrollo de cada experimentación se tomaron muestras por triplicado a los tiempos 0, 6, 12, 24 y 48 horas, siendo colectadas en viales de 15 mL cada uno y posteriormente refrigeradas para los análisis de DQO y cromatográficos.



4.3.3 OXIDACIÓN DE FENOL CON O₃

Los experimentos en la oxidación por acción del ozono se llevaron a cabo en un reactor de vidrio de 750 mL (Fig.4-1), con un volumen de operación de 500 mL.

Se determinó el pH con un potenciómetro, para ajustarlo al inicio de la reacción y para su determinación al final de la reacción.

La ozonación del fenol se realizó utilizando un generador de ozono (Fig.4-1) con una capacidad de generación de ozono de 0.1104 mg O₃ / min.

Para esta investigación se prepararon cuatro soluciones de fenol a diferentes concentraciones (2000, 1250, 1000 y 500 ppm) con agua deionizada.

Cada solución de fenol se oxidó separadamente con el ozono durante un período de 36 horas. Se realizaron tres diferentes corridas a diferentes pH iniciales (5, 7 y 9). El ajuste del pH se realizó con solución de NaOH al 0.1N. También se midió el pH al final de cada corrida, siendo de 4.8, 6.2 y 7.8 con pH inicial de 5, 7 y 9 respectivamente. Las pruebas a diferente pH se hicieron tomando en cuenta la influencia del pH en la acción del ozono.

Cabe mencionar que en el caso de la oxidación de 1250 ppm de fenol se realizó solo a pH inicial de 9. Todas las oxidaciones fueron realizadas a temperatura y presión ambientales.

Durante el período de oxidación de cada experimento se tomaron muestras por triplicado a los tiempos 0, 1, 2, 5, 6, 10, 12, 24 y 36 horas, las muestras fueron



colectadas en viales de 15 mL cada uno y posteriormente refrigeradas para los análisis de DQO y cromatográficos.

A continuación se muestra la tabla en la cual se pueden observar las series de experimentaciones realizadas para cada uno de los sistemas oxidantes.

Tabla 4-1 Matriz experimental de pruebas para oxidantes aplicados en forma individual

Sistema oxidante	Variables	Concentración inicial de fenol			
		500 mg/L	1000 mg/L	1250 mg/L	2000 mg/L
H ₂ O ₂	1M	v	v	v	v
	2M	v	v	v	v
	3M	v	v	v	v
UV	254 nm	v	v	v	v
	305 nm	v	v		v
	365 nm	v	v		v
O ₃	pH 5	v	v		v
	pH 7	v	v		v
	pH 9	v	v	v	v

v Prueba realizada

4.4 PRUEBAS DE OXIDACIÓN UTILIZANDO OXIDANTES DE FORMA COMBINADA

4.4.1 OXIDACIÓN DE FENOL CON EL SISTEMA UV-H₂O₂

Los experimentos en la oxidación por acción del peróxido de hidrógeno y la radiación ultravioleta se llevaron a cabo en un reactor de vidrio de 750 mL (Fig.4-1), con un volumen de operación de 500 mL. Las concentraciones de fenol



estudiadas fueron de 2000, 1250, 100 y 500 ppm en solución con agua desionizada. Las oxidaciones se realizaron a temperatura y presión ambientales.

A cada una de las soluciones de fenol se les agregó el peróxido de hidrógeno a concentraciones de 1, 2, y 3 M, y posteriormente se colocaron para su exposición de luz ultravioleta (UV), utilizando una lámpara de UV (marca UVP Upland) con tres diferentes longitudes de onda (365, 254 y 305 nm) durante 48 horas (Fig 4-1). Se midió el pH de la solución inicial, siendo en promedio de 2.8, 3.4 y 3.8 para cada concentración 3, 2 y 1M de H₂O₂ respectivamente. También se determinó el pH al final de la reacción de oxidación el cual fue en promedio de 4.5, 5 y 5.4 para 3, 2 y 1M de H₂O₂ respectivamente.

Cabe mencionar que en el caso de la oxidación de la solución de fenol una concentración de 1250 ppm solo se probó una sola longitud de onda (254 nm).

Durante el período de oxidación del fenol se tomaron muestras por triplicado a los tiempos 0, 1, 2, 5, 12, 24, 36 y 48 horas, las muestras fueron colectadas en viales de 15 mL cada uno y posteriormente refrigeradas para los análisis de DQO y cromatográficos.

4.4.2 OXIDACIÓN DE FENOL POR EL SISTEMA H₂O₂-O₃

Los experimentos en la oxidación por acción del peróxido de hidrógeno y del ozono se llevaron a cabo en un reactor de vidrio de 750 mL (Fig.4-1), con un volumen de operación de 500 mL. Las oxidaciones del fenol se hicieron a temperatura y presión ambientales.



Se prepararon soluciones de fenol a concentraciones de 2000, 1250, 1000 y 500 ppm con agua desionizada.

En cada solución de fenol se adicionó el peróxido de hidrógeno a concentraciones de 1, 2, y 3M por separado y se burbujea el ozono durante 36 horas. El pH elegido para estas pruebas fue de 9, debido a que en las pruebas de oxidación con ozono este fue el pH al que se tuvieron los mejores resultados. Puesto que la solución de fenol con H_2O_2 es de carácter ácido (en promedio de 3.5 de pH), el ajuste a 9 de pH inicial se realizó mediante una solución 0.1N de NaOH.

Al final de las 36 horas se midió el pH final, resultando en promedio de 6.4, 6.8 y 7.3 para 3, 2 y 1M de H_2O_2 respectivamente. Durante el tiempo de oxidación del fenol, se tomaron muestras por triplicado a los tiempos 0, 1, 2, 5, 6, 10, 12, 24 y 36 horas. Las muestras fueron colectadas en viales de 15 mL cada uno y posteriormente refrigeradas para los análisis de DQO y cromatográficos.

4.4.3 OXIDACIÓN DEL FENOL CON EL SISTEMA UV- O_3

En este experimento se probó el efecto del sistema de oxidantes UV- O_3 en la oxidación del fenol. Los experimentos se realizaron en un reactor de vidrio de 750 mL (Fig. 4-1), con un volumen de operación de 500 mL. La oxidación se realizaron a temperatura y presión ambiental.

Para estudiar el efecto de los oxidantes combinados se prepararon con agua desionizada soluciones de fenol con concentraciones de 2000, 1250, 1000 y 500 ppm.

Cada una de las soluciones, en forma individual, se puso en el reactor, se burbujeó con O_3 y se colocó la lámpara de UV (Fig. 4-1).

El burbujeo de O_3 y la exposición a la UV se realizó durante 36 horas. Con el fin de ver el efecto de la radiación UV en la oxidación del fenol se probaron tres longitudes de onda: 254, 305 y 365 nm.

La oxidación del fenol se lleva a cabo en todos los casos a un pH inicial de 9, debido a que a este pH se obtuvieron los mejores resultados en la oxidación con ozono en forma individual. El ajuste del pH inicial de 9 se realizó mediante una solución 0.1N de NaOH todo esto con la finalidad de determinar cual es la mejor longitud de onda con ozonación y a que concentración de fenol se presenta la mejor oxidación. Se midió el pH de la solución al final de la corrida.

Para estudiar la cinética de reacción y la degradación del fenol, se tomaron muestras por triplicado durante el tiempo de oxidación, a los tiempos 0, 1, 2, 5, 6, 10, 12, 24 y 36 horas, las muestras fueron colectadas en viales de 15 mL cada uno y posteriormente refrigeradas para los análisis de DQO y cromatográficos.

4.4.4 OXIDACIÓN DE FENOL CON EL SISTEMA H_2O_2 -UV- O_3

En este caso la oxidación el fenol fue hecha utilizando los tres oxidantes H_2O_2 -UV- O_3 juntos, para ver el efecto que tienen en la reacción de oxidación. Los experimentos se realizaron en un reactor de vidrio de 750 mL (Fig.4-1), con un volumen de operación de 500 mL. Las oxidaciones se llevaron a cabo a temperatura y presión ambientales.



Las concentraciones de fenol estudiadas fueron 2000, 1250, 1000 y 500 ppm preparadas con agua desionizada.

El reactor fue alimentado con cada una de las soluciones de fenol por separado, a ella que se agregaron peróxido de hidrógeno 1, 2 y 3 M en cada corrida, y se expuso a la lámpara de luz UV a tres diferentes longitudes e onda (365, 305 y 254 nm) durante 36 h, con burbujeo de ozono a una concentración de 0.1104 mg O₃ / min.

El pH inicial de la reacción fue ajustado a 9 mediante una solución 0.1N de NaOH. Este parámetro se fijó con base a los estudios previos de la oxidación del fenol con ozono.

Durante el desarrollo de cada experimentación se colectaron muestras por triplicado a los tiempos 0, 1, 2, 5, 6, 10, 12, 24 y 36 horas respectivamente, las muestras fueron colectadas en viales de 15 mL cada uno y posteriormente refrigeradas para los análisis de DQO y cromatográficos.

A continuación se muestra la tabla 4-2 en la cual se observa el universo de experimentos que se realizaron.



Tabla 4-2 Matriz Experimental de Pruebas para degradación de Fenol mediante la combinación de dos y tres oxidantes

Sistemas oxidantes	Variables		Concentración inicial de fenol			
			500 mg/L	1000 mg/L	1250 mg/L	2000 mg/L
H ₂ O ₂ -UV	1M	254 nm	v	v	v	v
		305 nm	v	v	v	v
		365 nm	v	v	v	v
	2M	254 nm	v	v	v	v
		305 nm	v	v	v	v
		365 nm	v	v	v	v
	3M	254 nm	v	v	v	v
		305 nm	v	v	v	v
		365 nm	v	v	v	v
O ₃ -H ₂ O ₂	pH 9	1M	v	v	v	v
		2M	v	v	v	v
		3M	v	v	v	v
O ₃ -UV	pH 9	254 nm	v	v	v	v
		305 nm	v	v	v	v
		365 nm	v	v	v	v
H ₂ O ₂ -UV-O ₃	pH 9	254 nm	v	v	v	v

v Prueba realizada

4.5 MÉTODOS UTILIZADOS

En este punto se mencionan las técnicas de análisis utilizadas en el desarrollo experimental así como también las técnicas de cálculo empleadas para el análisis de los resultados obtenidos. Las reacciones de oxidación se estudiaron considerando una cinética de 1er orden, se calcula la constante, K, para cada prueba aplicando el método gráfico de Thomas, el cual es apropiado cuando los datos no corresponden a intervalos de tiempo regulares.



Por otra parte se calculó el orden de reacción para las pruebas de oxidación en las cuales se utilizó como oxidante el H_2O_2 , UV y H_2O_2 -UV, aplicando el método de Laidler en función de las concentraciones iniciales.

4.5.1 MÉTODO GRÁFICO DE THOMAS

El método de Thomas es un método gráfico que nos permite calcular la velocidad de reacción (K) y el valor máximo esperado de DQO (Lo) a partir de los datos experimentales.

Este método se aplica a los resultados obtenidos de DQO experimental y permite estudiar el comportamiento de la degradación del fenol para cada prueba en particular. Se basa en la siguiente función^[61]:

$$\frac{dL}{dt} = -KL \quad 4-1$$

A partir de la ecuación 4-1 y del desarrollo matemático se obtiene el cálculo de K y Lo utilizando las ecuaciones 4-2 y 4-3

$$K = \frac{6B}{2.3A} = 2.61\left(\frac{B}{A}\right) \quad 4-2$$

$$Lo = \frac{1}{2.3KA^3} \quad 4-3$$

Donde A es la ordenada al origen y B la pendiente de la recta que son obtenidas al gráfica (t en horas / DQO que se oxidó)^{1/3} contra el tiempo (t) en horas.

4.5.2 MÉTODO DE LAIDLER

El método de Laidler^[18,52] lo aplicamos para determinar el orden de la reacción del fenol en función de las concentraciones iniciales para reacciones homogéneas simples y de esta forma proponer un modelo cinético.

Para la realización de este método, los resultados de la DQO experimental se convirtieron a su equivalente de fenol en concentración molar, con la finalidad de poder determinar un modelo cinético basado en la concentración molar inicial de fenol.

Se propone un modelo cinético de la forma:

$$-r_A = kC_A^{\alpha_1}C_B^{\alpha_2} \quad 4-4$$

A partir de lo anterior, una vez determinado el orden de la reacción con respecto al fenol, se propone un modelo cinético tomando en consideración que tenemos una reacción de dos reactivos a volumen constante irreversible y no catalítica con la siguiente expresión:



por similitud se tiene lo siguiente:



ahora sabiendo que no es irreversible y no catalítica (ec.4-5) se tiene que:



$$-\frac{dN_A}{Vdt} = kC_A^{\alpha_1}C_B^{\alpha_2} \quad 4-7$$

a partir de esto se define lo siguiente:

A : Fenol

B : Peróxido de hidrógeno

a : es el coeficiente molar del fenol en la reacción

b : es el coeficiente molar del peróxido de hidrógeno en la reacción:

α_1 : orden individual con respecto al componente A (fenol).

α_2 : orden individual con respecto al componente B (peróxido de hidrógeno)

x_A : conversión del componente A (fenol).

A partir de lo anterior se calcula el valor de K con la ecuación siguiente:

$$k = \frac{C_{A_0}}{t} \int_0^{x_A} \frac{d\chi_A}{[C_{A_0}(1-\chi_A)]^{\alpha_1} \left[C_{B_0} - \frac{b}{a} C_{A_0} \chi_A \right]^{\alpha_2}} \quad 4-8$$

Por otra parte, para el caso de sistemas sometidos a una degradación por acción de la radiación ultravioleta, una vez determinado el orden de reacción en función de la concentración inicial de fenol por el método de Laidler, se tiene un modelo cinético de forma genérica como sigue:

$$r = k[\text{Fenol}] \quad 4-9$$

donde el valor de k es igual a k_{esp} por la intensidad de la luz emitida para cada longitud de onda.

Teniéndose como modelo para estos sistemas:



$$r = kI[\text{Fenol}]$$

4-10

En la tabla 4-3 se presenta la intensidad de luz para cada longitud de onda.

Tabla 4-3 Intensidad de luz para cada longitud de onda

Longitud de onda	Intensidad de luz, I (J/s-cm)
254 nm	2.1738×10^{-15}
305 nm	1.8103×10^{-15}
365 nm	1.5127×10^{-15}

4.5.3 PRUEBAS DE CROMATOGRAFÍA

Las pruebas de cromatografía para las muestras colectadas fueron analizadas en 3 etapas:

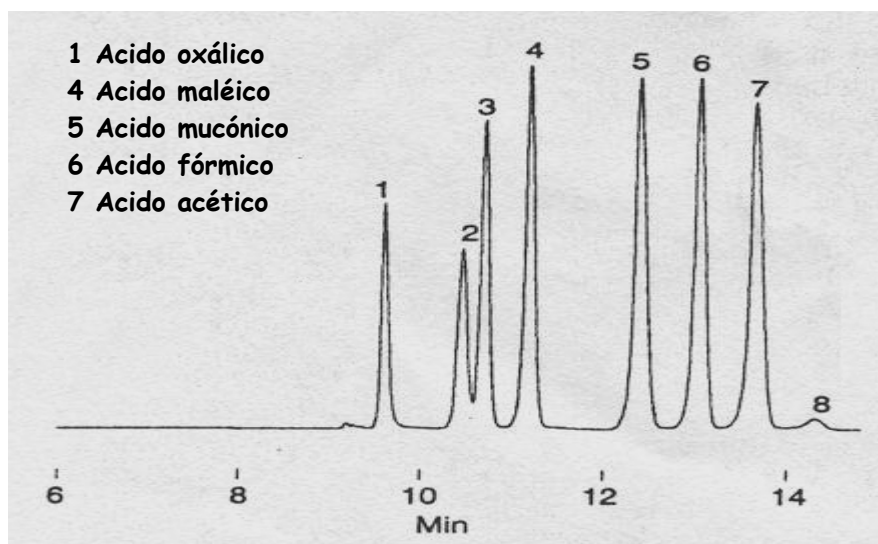
- Determinación de ácidos orgánicos: mucónico, maléico, oxálico, acético y fórmico.
- Determinación de ortoquinona, catecol e hidroquinona.
- Determinación de fenol

4.5.3.1 DETERMINACIÓN DE ÁCIDOS ORGÁNICOS

En la figura 4-2 se muestran los tiempos de retención de un cromatograma típico para la determinación de los ácidos mucónico, maléico, oxálico, acético y fórmico.



**Figura 4-2 Tiempos de retención para ácidos orgánicos
de un cromatograma típico**



Las características de la columna para ácidos orgánicos son las siguientes:

Columna: Supelcogel C-610H, 30cm x 7.8mm ID

Fase móvil: 0.1% ácido fosfórico

Velocidad de flujo 0.5 mL/min.

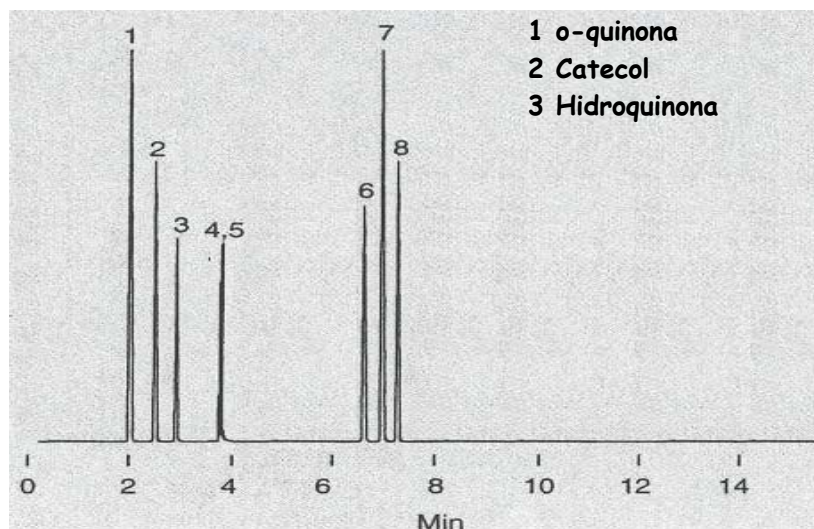
Det.: 210 nm UV

Inyección: 5 μ L

4.5.3.2 DETERMINACIÓN DE ORTOQUINONA, CATECOL E HIDROQUINONA

En la figura 4-3 se muestran los tiempos de retención de un cromatograma típico para la determinación de ortoquinona, catecol e hidroquinona.

Figura 4-3 Tiempos de retención para ortoquinona, catecol e hidroquinona
de un cromatograma típico



Las características de la columna para el análisis de cromatografía es la siguiente:

Columna: Capilar Ultra 1 marca HP (Crosslinked Methyl Silicone Gum) 25m x 0.32mm x 0.52 μm

Gas de arrastre: Nitrógeno

Temperatura del horno: 180°C

Temperatura del detector: 200°C

Temperatura del inyector: 200°C

Flujo del gas de arrastre: 1mL/min

Split: 150:1

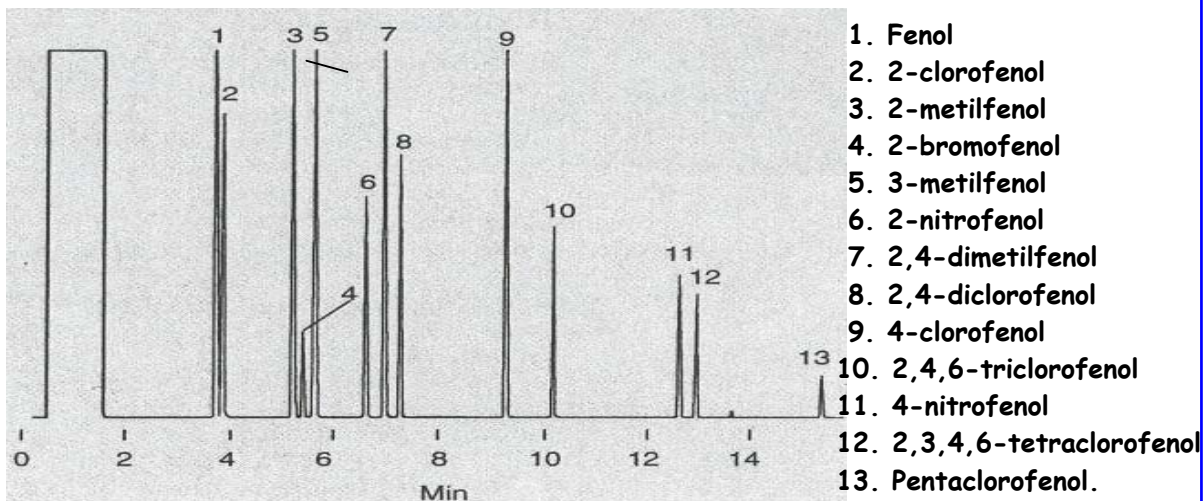
Inyección: 1mL

4.5.3.3 DETERMINACIÓN DE FENOL

La figura 4-4 muestra los tiempos de retención de un cromatograma típico para la determinación de fenol y compuestos fenólicos.



Figura 4-4 Tiempos de retención de un cromatograma típico para fenol y compuestos fenólicos



Las características de la columna para fenol son las siguientes:

Columna: PTE-5QTM, 15 m x 0.53 mm ID, 0.5,mm

Temperatura del horno: 65°C a 185°C con aumento de 10°C/min

Gas de arrastre: Helio

Det.: FID, 300°C

Inyección: 1mL

Splitless: (45 seg. de arrastre)

4.5.3.4 CROMATOGRAMAS

En las figuras 4-5, 4-6 y 4-7 se muestran algunos de los cromatogramas obtenidos con HPCL del análisis de las muestras de oxidación del fenol a diferentes condiciones y con diferentes oxidantes.

Figura 4-5 Cromatograma para la determinación de fenol de una muestra de 48 horas de degradación de 1250 ppm de fenol con H_2O_2 2M.

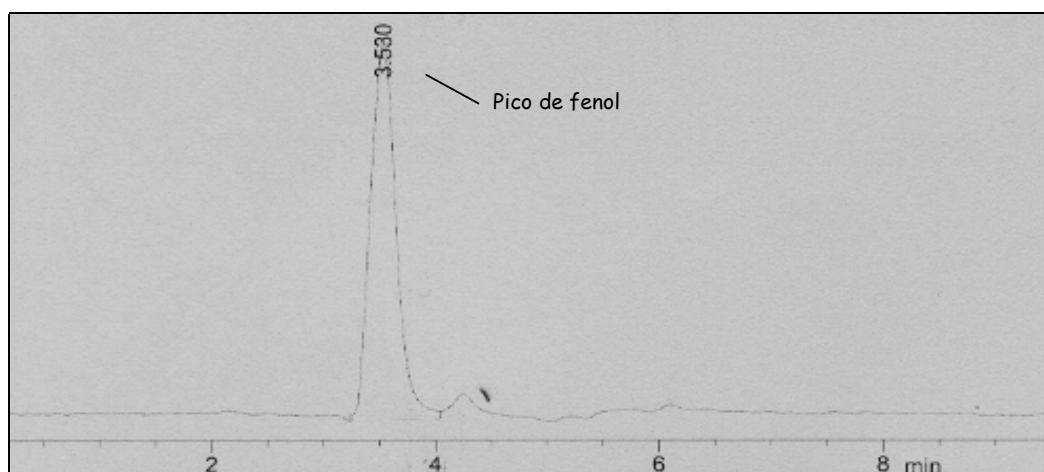




Figura 4-6 Cromatograma para determinación de ácidos orgánicos de una muestra de 36 horas de degradación de 500 ppm de fenol con H_2O_2 -UV- O_3

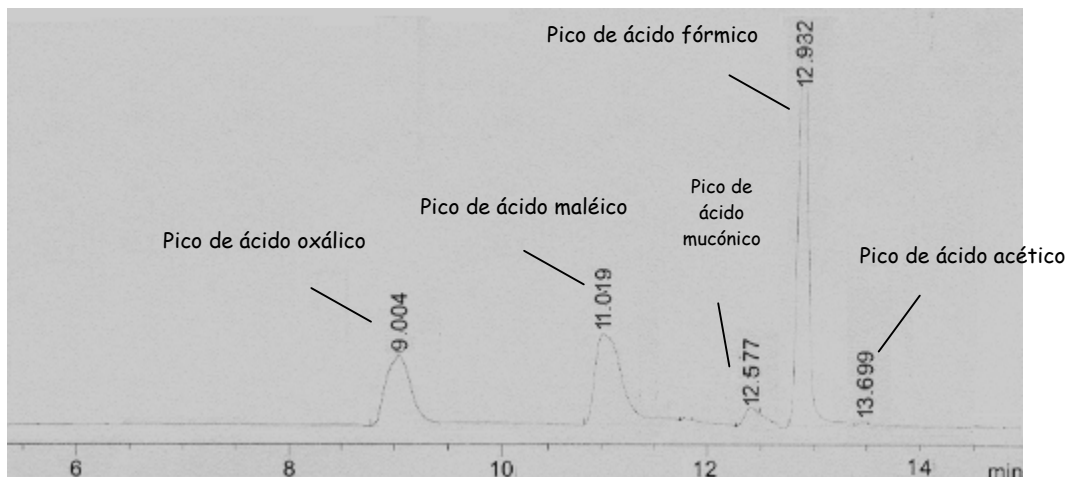
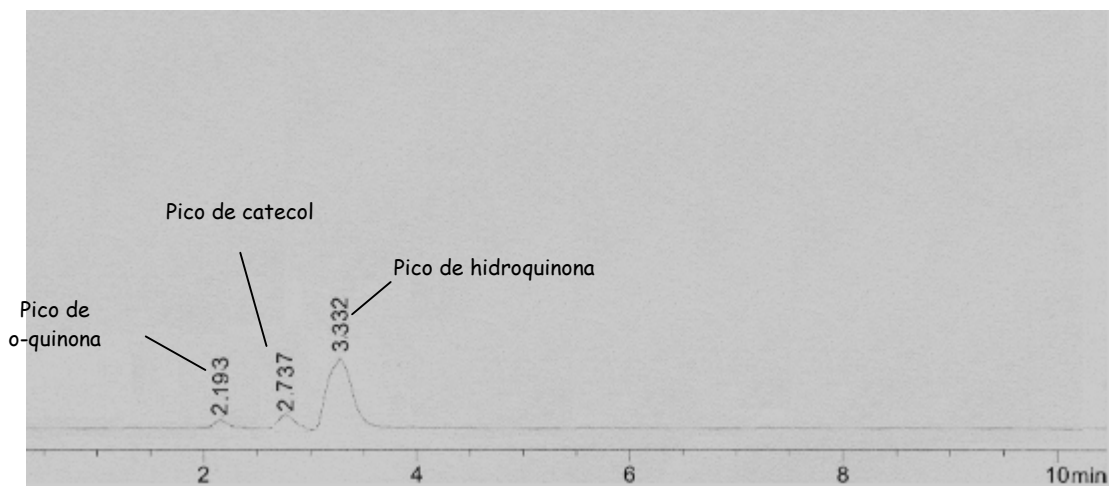


Figura 4-7 Cromatograma para determinación de catecol, hidroquinona, ortoquinona tomado de la muestra de 12 horas de la degradación de 2000 ppm de fenol con H_2O_2 -UV- O_3



**ELIMINACIÓN DE FENOL MEDIANTE PROCESOS DE
OXIDACIÓN AVANZADA**

68/217



Casa abierta al tiempo
UNIVERSIDAD AUTÓNOMA METROPOLITANA

MAESTRÍA EN CIENCIAS E INGENIERÍA
AMBIENTALES





5. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En este capítulo se presentan los resultados de la parte experimental, su análisis y discusión. La información se divide en cuatro subcapítulos, el primero corresponde a las pruebas de oxidación de fenol mediante un oxidante (H_2O_2 , UV y O_3) aplicado en forma individual. En el segundo se presentan los resultados de las pruebas de oxidación del fenol por efecto de la combinación de dos oxidantes (H_2O_2 -UV, H_2O_2 - O_3 y UV- O_3). El tercero corresponde a los resultados de la combinación de los tres oxidantes (UV- O_3 - H_2O_2), Y por último en el cuarto, se tiene un análisis global de los resultados de las oxidaciones a las que fue sometido el fenol.

Los resultados del proceso de oxidación global del fenol se midieron como demanda química de oxígeno (DQO) a diferentes intervalos de tiempo durante el proceso de oxidación. Esto fue con el fin de observar el comportamiento de la oxidación del fenol y de los productos intermedios, en forma global. Con estos datos se analiza la velocidad de reacción global y la tendencia hacia una DQO final. Asimismo, se investiga la cinética de las reacciones con los diversos oxidantes para la oxidación del fenol.

También se incluyen resultados de cromatografía de muestras que se colectaron a las 12 horas y al final de la corrida que fue de 36 horas para el O_3 y 48 horas para el UV y H_2O_2 . Se analizan los compuestos intermediarios del proceso de oxidación del fenol con el objeto de investigar un esquema de reacción, que de información sobre los compuestos que predominan durante el proceso y al final de la reacción.

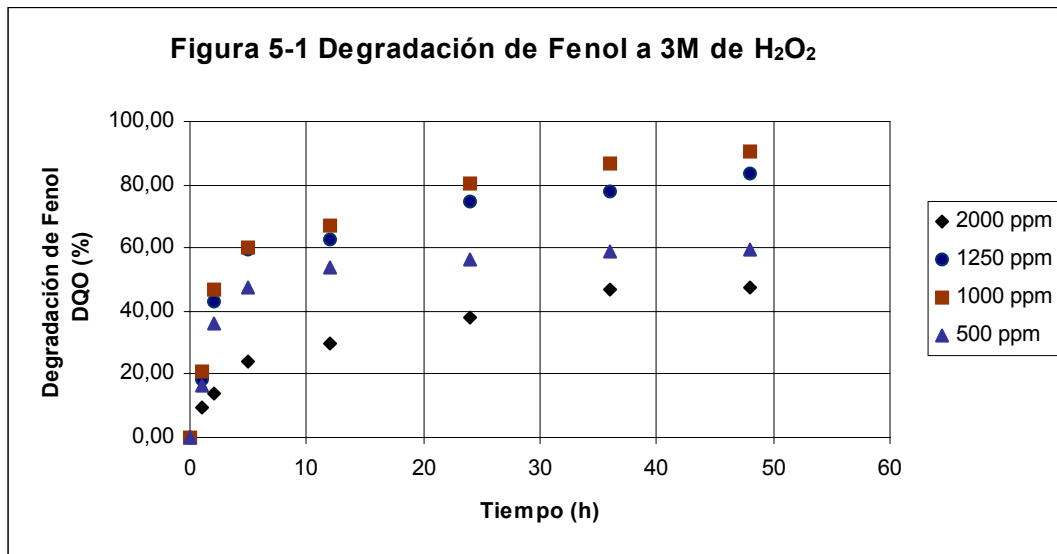
5.1 PRUEBAS DE OXIDACIÓN DE FENOL POR EFECTO DE UN OXIDANTE

En esta sección se presentan y discuten los resultados de la oxidación con H_2O_2 , UV y O_3 , como oxidantes usados individualmente a diferentes condiciones de experimentación. Estas pruebas se hicieron con tres condiciones diferentes para cada oxidante.

5.1.1 OXIDACIÓN DE FENOL CON H_2O_2

En la oxidación del fenol con peróxido de hidrógeno se hicieron pruebas con cuatro concentraciones de fenol: 500, 1000, 1250 y 2000 mg/L y tres de peróxido de hidrógeno: 1, 2 y 3 M. Los resultados de la oxidación se reportan como DQO de las muestras tomadas a diferentes tiempos durante un período de 48 horas de oxidación. En las figuras 5-1, 5-2 y 5-3 se muestran los resultados de la oxidación del fenol como DQO en %, en función del tiempo, se presenta una gráfica para cada concentración de H_2O_2 . En cada figura las curvas corresponden a una concentración inicial del fenol.

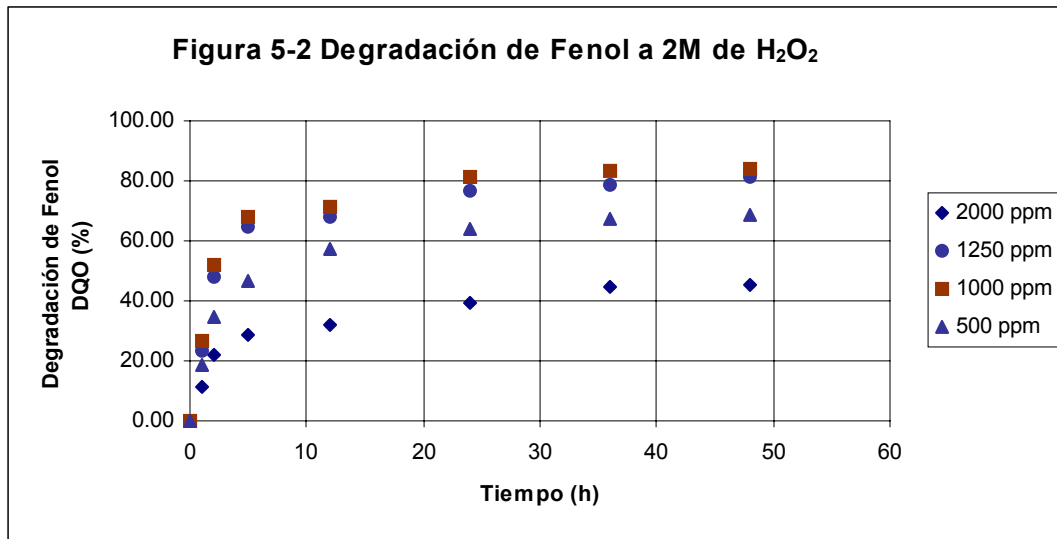
En la figura 5-1 se tiene el comportamiento de la oxidación del fenol con 3M de peróxido de hidrógeno para cada concentración de fenol. En esta gráfica se observa que la oxidación del fenol va aumentando con respecto al tiempo, alcanzándose un máximo de degradación cuando se tiene una concentración inicial de 1000 mg/L de fenol, mientras que para la concentración de 2000 mg/L se presenta la más baja degradación. Los resultados tienen un comportamiento exponencial, con una tendencia hacia un valor constante entre las 36 y 48 horas. Al inicio de la reacción, en el intervalo de 0 a 5 horas se tiene una mayor velocidad de reacción.



Las mejores eficiencias de oxidación se obtienen con las concentraciones intermedias de fenol de 1000 y 1250, con un comportamiento paralelo. Sin embargo las más bajas eficiencias correspondieron a las concentraciones de 500 y 2000 mg/L.

En forma general, se puede decir que no existe una relación lineal entre el porcentaje de degradación y la concentración del fenol, lo cual hace suponer que debe haber una relación molar óptima entre la concentración de fenol y la del peróxido de hidrógeno.

En la figura 5-2 se tiene el comportamiento de la oxidación del fenol con 2M de peróxido de hidrógeno. Como se puede observar en esta figura, al igual que en el caso anterior (H₂O₂ 3M) se obtienen los mejores porcentajes de oxidación con una diferencia mínima entre la concentración de 1000 y 1250 mg/L de fenol; con bajos resultados de oxidación para las concentraciones de 2000 y 500 mg/L de fenol a lo largo de un tiempo de oxidación de 48 horas.



La figura 5-3 corresponde a una concentración 1M de H₂O₂, en este caso se puede observar que se obtiene un valor de oxidación alto para la concentración de 500 mg/L seguido del de 1000 mg/L y finalmente se tienen bajos resultados de degradación para la concentración de 2000 mg/L.

Como podemos observar en las figuras 5-1 a 5-3 los resultados de la oxidación reportados a lo largo de las 48 horas de exposición, muestran que se tienen los porcentajes de oxidación más bajos (47.8 %) para una concentración inicial de fenol de 2000 mg/L, mientras que los mejores porcentajes de oxidación se tienen a las concentraciones de fenol de 1000 y 1250 mg/L cuando se somete a una oxidación con H₂O₂ a 2 y 3 M de concentración inicial.

Los valores máximos de oxidación que se obtienen a las 48 horas, como % de DQO, se muestran en la tabla 5-1, en donde se observa que se obtienen porcentajes de degradación en promedio del 70%, llegando a alcanzar valores cercanos al 90%, esto nos indica que para nuestro sistema en estudio el peróxido de hidrógeno es un buen oxidante del fenol.



Figura 5-3 Degradación de Fenol a 1M de H₂O₂

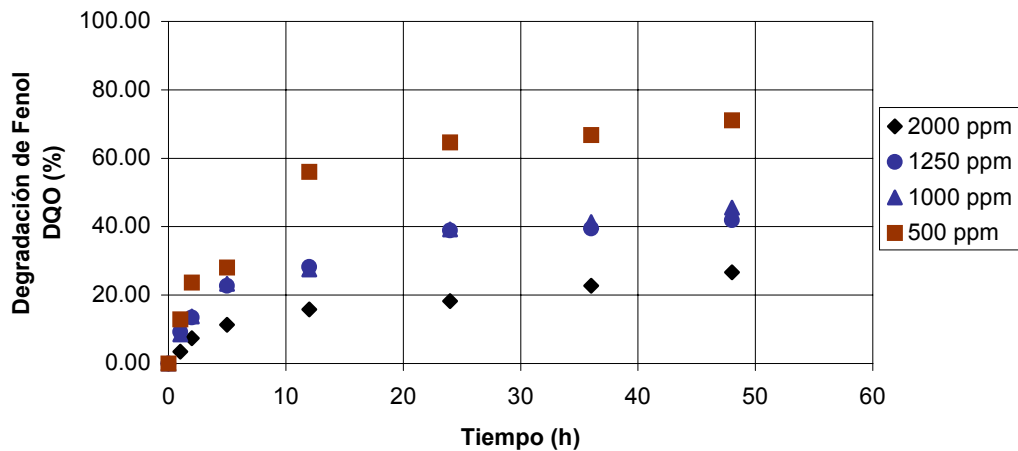


Tabla 5-1 Resultados de las pruebas de oxidación de fenol como DQO (%) por acción del H₂O₂ a las 48 horas

Fenol (mg/L)	H ₂ O ₂ (Mol.)	Degradación de fenol DQO (%)
500	1	71,1
	2	68,9
	3	59,7
1000	1	45,6
	2	84,2
	3	90,2
1250	1	41,9
	2	81,3
	3	83,7
2000	1	26,7
	2	45,5
	3	47,8



A. VELOCIDAD DE REACCIÓN GLOBAL

El análisis de los datos de la DQO oxidada con respecto al tiempo, nos permite calcular la velocidad de reacción y establecer la concentración final a la cual tiende la reacción, para esto se aplicó el método de Thomas (Ramalho, 1991^[61]).

En nuestro caso la velocidad de reacción (k) corresponde a la reacción global (el fenol residual y los compuestos intermediarios), y la concentración máxima de DQO a oxidarse (Lo) es la máxima oxidación teórica que tiende a alcanzarse en un tiempo infinito, de acuerdo a la tendencia de la curva.

La tabla 5-2 muestra los resultados de k y Lo para la degradación de fenol por acción del peróxido de hidrógeno 3M, así también los porcentajes de oxidación alcanzados en la experimentación y los teóricos.

Tabla 5-2 Resultados de k y Lo para la degradación de fenol con H₂O₂ 3M

Fenol		Velocidad de Degradación, k (h ⁻¹)	DQO max. Teórica, Lo (mg/L)	Eficiencia de oxidación	
(mg/L)	Como DQO (mg/L)			% DQO teórica	% DQO experimental
2000	4760	0.0541	2935	61.7	47.8
1250	2975	0.0735	2738	92.0	83.7
1000	2380	0.0852	2395	100	90.2
500	1190	0.0688	1269	100	59.7

En la tabla 5.2 se tienen la eficiencia teórica y la experimental para la oxidación de fenol medida como DQO, cuando el valor teórico es mayor al valor experimental, es posible suponer que cambiando ciertas condiciones experimentales, como



pueden ser el tiempo de reacción, una mayor concentración de reactivo, o una variación en la relación de oxidante y fenol, se puede lograr el 100 % de la oxidación.

Por otra parte, si el valor teórico es menor a la concentración inicial, podemos suponer que bajo las condiciones de operación experimentales de este trabajo , no se llegará a la oxidación total. En ambos casos, se debe investigar cual es el factor ó factores limitantes de la reacción.

De acuerdo a la los valores que siguen las curvas de oxidación, en cada caso particular se tiene una velocidad de reacción, k , y un valor máximo teórico (L_0) que depende de la forma que sigue la curva de reacción. En todos los casos el valor de k está relacionado directamente con la eficiencia de oxidación, este dato se podrá utilizar para comparar el efecto de la combinación de oxidantes. En la tabla 5-3 se presentan los valores de la velocidad de reacción, k , para las pruebas de oxidación con H_2O_2 .

Tabla 5-3 Valores de velocidad de oxidación, K (h^{-1})			
Fenol (mg/L)	H_2O_2 (Mol.)		
	1	2	3
2000	0.0542	0.0686	0.0541
1250	0.0548	0.0836	0.0735
1000	0.0549	0.1053	0.0852
500	0.0545	0.0751	0.0688



B. RELACIÓN MOLAR

El análisis de los resultados de la oxidación de fenol a diferentes concentraciones iniciales de peróxido de hidrógeno indica que no existe una relación lineal entre la eficiencia de oxidación y la concentración de los reactivos, lo cual hace suponer que puede haber una relación molar a la cual se logren los mejores resultados de oxidación del fenol.

En esta parte, se presenta el análisis de la relación molar H_2O_2 /fenol con la eficiencia de oxidación medida como DQO (%), con la finalidad de encontrar las condiciones óptimas.

Para tal efecto se realizaron pruebas adicionales, variando la concentración de fenol y de peróxido de hidrógeno, con el fin de comprobar el comportamiento de la relación molar del H_2O_2 y el fenol, estas pruebas consistieron en variar las concentraciones de alimentación del fenol en un rango comprendido entre las 470 a los 2000 mg/L, manteniendo constantes las concentraciones de peróxido de hidrógeno (1, 2 y 3 M).

En la tabla 5-4 se muestran los resultados finales, a las 48 horas, de las pruebas de oxidación realizadas durante la primera parte experimental incluyendo las pruebas adicionales. Las dos últimas columnas representan la relación molar $[H_2O_2] / [Fenol]$ y la oxidación total medido como DQO (%).

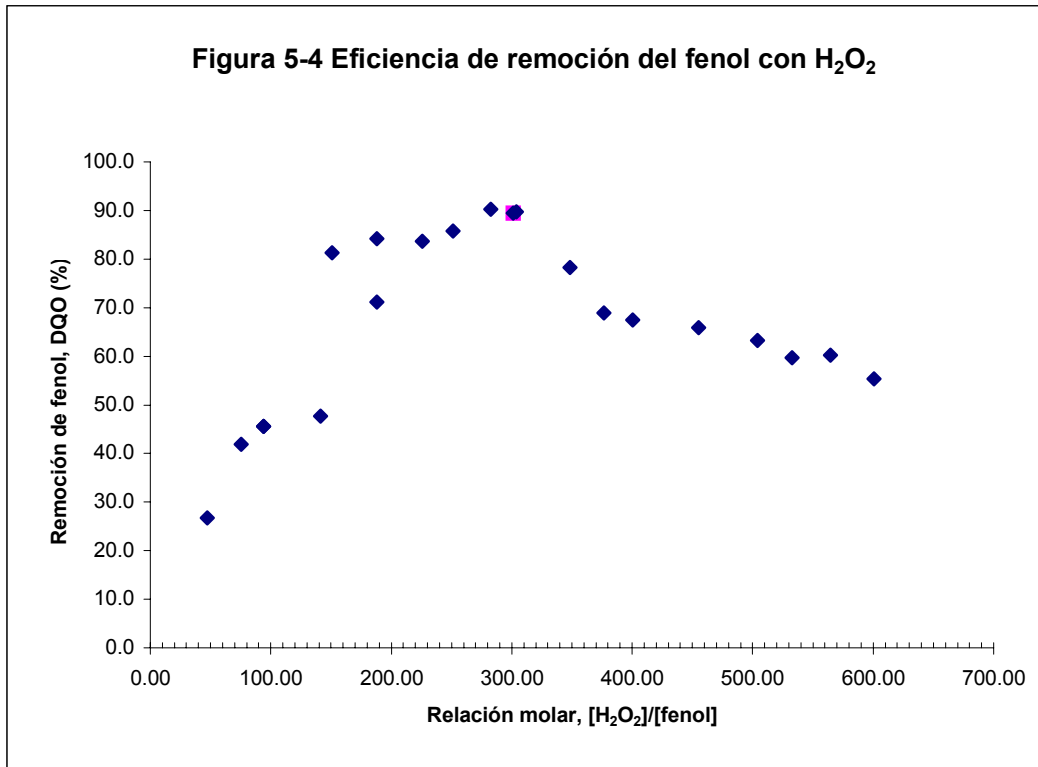


Tabla 5-4 Resultados de la oxidación de fenol medidos como DQO (%)

H ₂ O ₂ Inicial (Mol.)	Fenol inicial (mg/L)	Fenol inicial (Mol.)	Relación Molar [H ₂ O ₂]/[Fenol] inicial	Remoción (%)
1	2000,0	0,02125	47,06	26,7
2	2000,0	0,02125	94,11	45,5
3	2000,0	0,02125	141,17	47,8
1	1250,0	0,01328	75,29	41,9
2	1250,0	0,01328	150,58	81,3
3	1250,0	0,01328	225,86	83,7
1	1000,0	0,01063	94,11	45,6
2	1000,0	0,01063	188,22	84,2
3	1000,0	0,01063	282,33	90,2
4,8	1500,0	0,01594	301,15	89,4
2	750,0	0,00797	250,96	85,8
2	620,0	0,00659	303,58	89,7
3	620,0	0,00659	455,37	65,8
3	560,0	0,00595	504,16	63,3
2	540,0	0,00574	348,56	78,2
3	530,1	0,00563	532,55	59,7
1	500,0	0,00531	188,22	71,1
2	500,0	0,00531	376,44	68,9
3	500,0	0,00531	564,66	60,2
2	470,0	0,00499	400,47	67,5
3	470,0	0,00499	600,70	55,3

De acuerdo a la tabla 5-4 se obtiene la figura 5-4, en la cual se observa el comportamiento de la eficiencia de oxidación de fenol con respecto a la relación molar $[H_2O_2] / [Fenol]$, encontrándose que efectivamente existe un intervalo óptimo en la relación molar, en el cual se tiene una máxima eficiencia de oxidación.

Figura 5-4 Eficiencia de remoción del fenol con H_2O_2

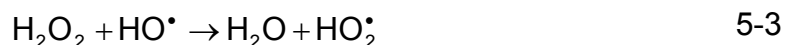
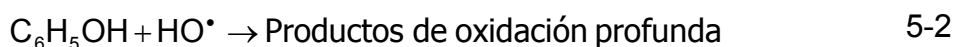


De acuerdo a la figura 5.4, se observa que se tiene una relación molar óptima, entre 280 y 300 de $[H_2O_2] / [Fenol]$ con un 90% de remoción de fenol medido como DQO.

El comportamiento de la curva muestra que conforme se aumenta la cantidad de peróxido de hidrógeno va aumentando el porcentaje de oxidación de fenol, hasta llegar al intervalo óptimo a partir del cual, el aumento del peróxido de hidrógeno ocasiona una disminución en la oxidación del fenol. Este proceso se explica mediante un retraso en la reacción de degradación debida a un mecanismo competitivo de dos reacciones paralelas, en donde la reacción es promovida vía radicales libres del HO^{\bullet} hacia la degradación de los compuestos aromáticos



(reacción principal 5-2) y hacia la formación de oxígeno molecular (reacción secundaria 5-3) Schmid R & Spunov V, 1982^[63].



La reacción 5-1 es la reacción inicial esperada. Cuando se tiene una relación molar mayor a los 300 la reacción 5-3 se favorece ya que entra en competencia con la reacción 5-2, mientras que esta última se favorece en el máximo de 300.

C. MODELO CINÉTICO

Para la determinación del modelo cinético empírico, se transformaron los resultados experimentales de DQO a concentraciones molar de fenol, a partir de las cuales se realizaron curvas cinéticas de concentración de fenol en función del tiempo. Como se presentan en las figuras 5-5 a 5-7, que corresponden respectivamente a cada una de las concentraciones iniciales de peróxido (1, 2 y 3 M). Las curvas se trataron mediante el método de las concentraciones iniciales para reacciones homogéneas simples de Laidler^[18].

ELIMINACIÓN DE FENOL MEDIANTE PROCESOS DE OXIDACIÓN AVANZADA

80/217

Figura 5-5 Oxidación del Fenol a 3M de H₂O₂ en función del tiempo

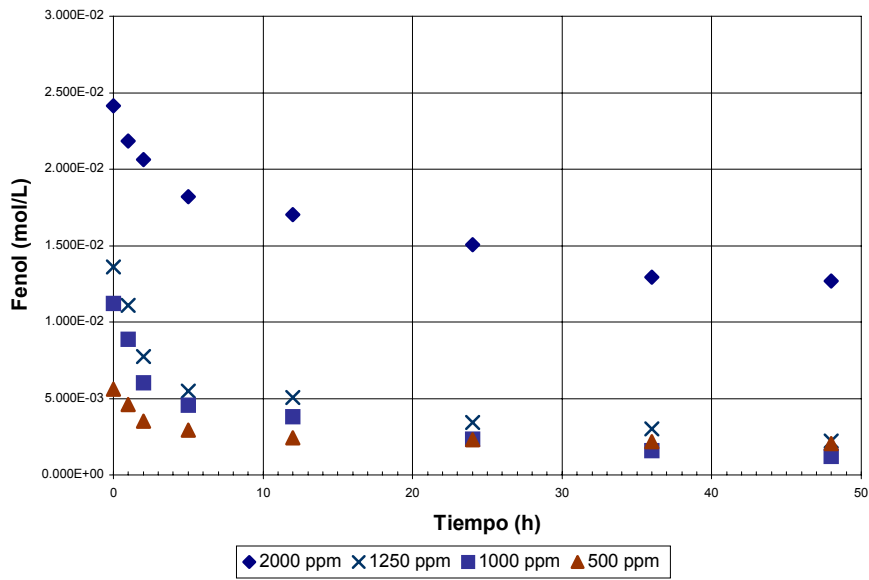
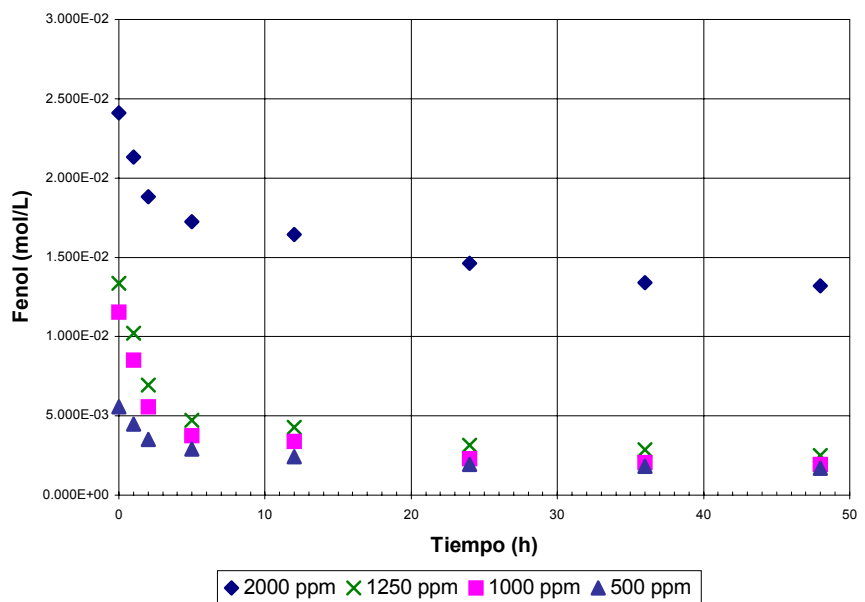
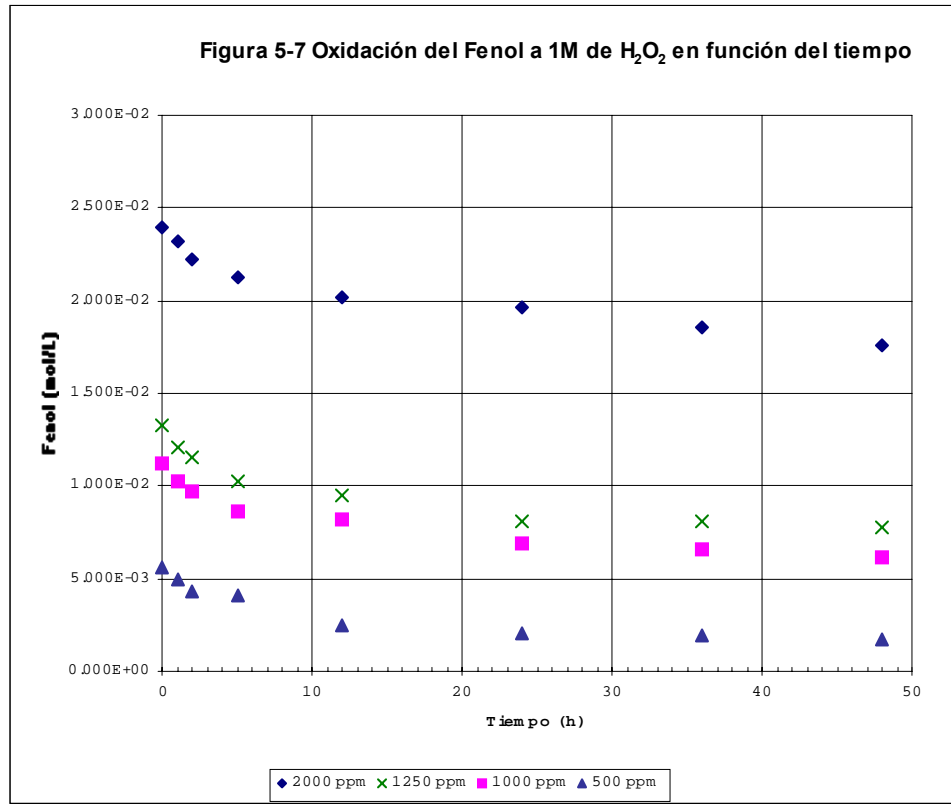


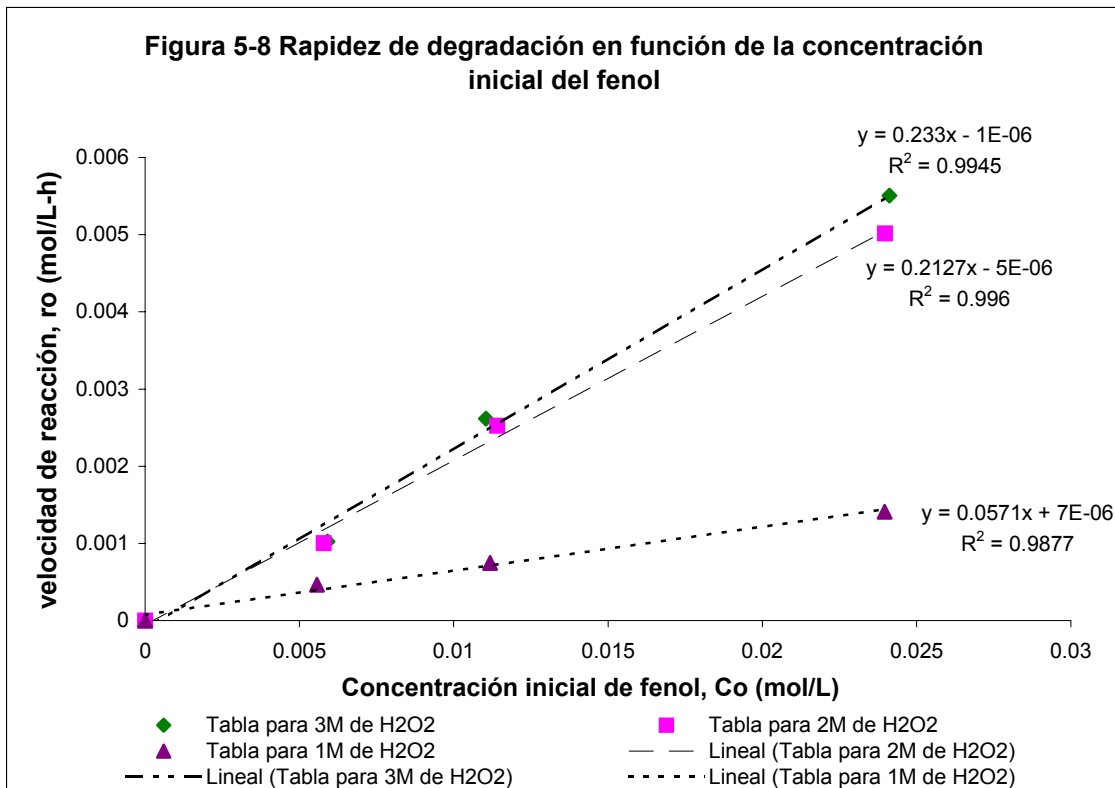
Figura 5-6 Oxidación del Fenol a 2M de H₂O₂ en función del tiempo





Como se puede observar en las figuras 5-5 a 5-7 se muestran curvas típicas de oxidación de fenol en función del tiempo para diferentes concentraciones de fenol, en todos los casos se observa que a mayor concentración de fenol la conversión es más baja para un mismo tiempo de reacción, pero la velocidad de oxidación es mas alta. (figura 5-8)

El tratamiento matemático por el método de la rapidez inicial, aplicado a las curvas de las figuras 5-5 a 5-7, permite determinar la dependencia de la rapidez de degradación en función de la concentración del fenol, tal como se representa en la figura 5-8.



De acuerdo a la figura 5-8 se observa una dependencia lineal de la rapidez de reacción en función de la concentración inicial del fenol, con ordenada al origen igual a cero, por lo que se tendrá un orden al inicio de la oxidación con respecto al fenol de 1 ($n=1$) y el valor de la k_{esp} es igual al de la pendiente de dicha línea recta.

De lo anterior se desprende en forma genérica el siguiente modelo cinético empírico en la ecuación 5-5:

$$r = k[\text{Fenol}]$$



donde el valor de k es igual a k_{esp} (constante de velocidad específica) por la concentración del peróxido elevada a un orden específico (α_2), el valor de este orden específico se obtiene a partir de la consideración de una reacción entre el fenol y el peróxido de hidrógeno (dos reactivos) a volumen constante, irreversible y no catalítica (Octave Levenspiel, 1990^[52]).

Los resultados globales para el peróxido de hidrógeno se muestran a continuación en la tabla 5-5, donde se tienen los valores de k_{esp} y el orden de reacción. Como se puede observar, cuando el fenol se somete a una oxidación con peróxido de hidrógeno 3M inicial se tiene el valor mas alto de k_{esp} .

Tabla 5-5 Valores de k_{esp} y orden de reacción con respecto al H_2O_2 .

Valores de k_{esp}	3M de H_2O_2	2M de H_2O_2	1M de H_2O_2
		0.2392	0.2152
Orden con respecto al H_2O_2	1.8	1.88	2.42

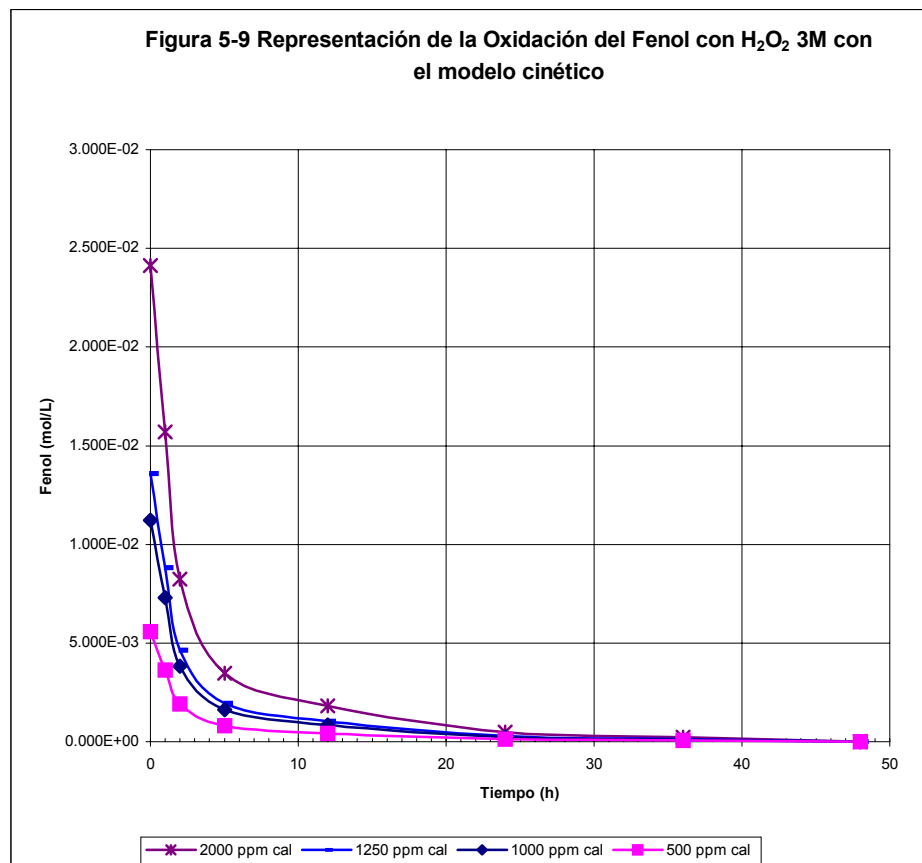
A partir de estos cálculos cinéticos se obtiene que el valor promedio del orden específico, α_2 , con respecto al peróxido de hidrógeno es de 2. Con base a los valores de los ordenes calculados, tanto para el fenol como para el peróxido de hidrógeno, se obtiene un modelo cinético empírico general, que representa al sistema en cuestión:

$$r = k_{\text{esp}} [\text{Fenol}] [\text{H}_2\text{O}_2]^2 \quad 5-6$$

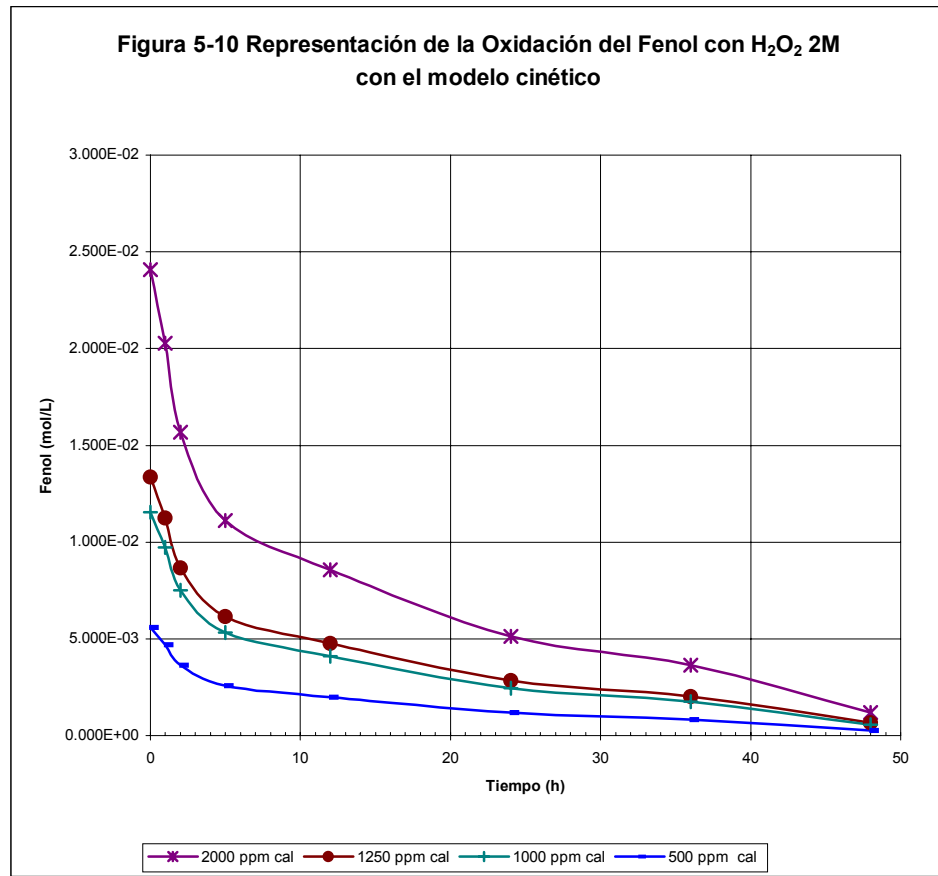
ELIMINACIÓN DE FENOL MEDIANTE PROCESOS DE OXIDACIÓN AVANZADA

84/217

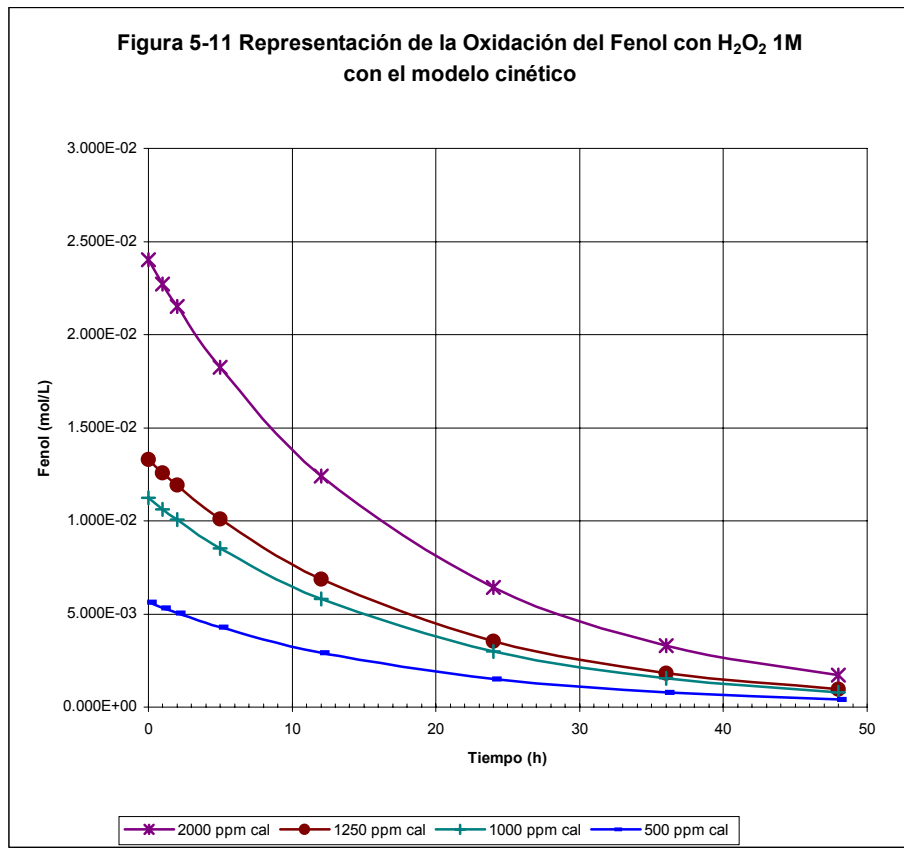
Con base a la ecuación 5-6 se determinaron nuevamente las concentraciones del fenol para observar el ajuste de nuestro modelo a los valores obtenidos durante el desarrollo experimental, obteniéndose las figuras 5-9 a 5-11.



En la figura 5-9 se representa el comportamiento del modelo cinético de la concentración de fenol. El modelo cinético nos indica que el fenol desaparece a una velocidad mucho mayor que el resto de los productos intermedios, de tal forma que al final de la prueba de oxidación el fenol prácticamente desaparece.



La figura 5-10 corresponde a las curvas que representan la respuesta del modelo de la oxidación del fenol con una concentración de H_2O_2 2M.



En la figura 5-11, al igual que en las anteriores, las curvas representan el comportamiento del modelo cinético para la concentración de fenol, en este caso con una concentración de H₂O₂ 1M.

Como se puede observar en las figuras 5-9 a 5-11 el modelo cinético predice que al final de las pruebas de oxidación (48 horas), el fenol habrá desaparecido en mas del 96 %. De acuerdo al modelo cinético, la concentración del peróxido de hidrógeno influye positivamente en la velocidad de reacción, es decir a una concentración inicial de 3M desaparece mas rapidamente el fenol inicial que a una concentración inicial de 1M.



D. RESULTADOS DE CROMATOGRAFÍA

En este punto, se presentan los resultados de los análisis cromatográficos, con el fin de investigar los compuestos intermediarios en la oxidación del fenol.

Los compuestos analizados fueron el ácido mucónico, ácido maléico, ácido oxálico, ortoquinona, catecol, hidroquinona, ácido acético y ácido fórmico. Estos compuestos han sido reportados en la literatura como intermediarios en la oxidación del fenol. Asimismo, se analizó el fenol residual.

Estas determinaciones se realizaron con la finalidad de investigar la ruta que sigue la oxidación del fenol, y proponer un esquema de reacción.

En las tablas 5-6 a 5-8 se reportan los resultados de cromatografía de las muestras colectadas durante las pruebas de degradación del fenol a las 12 horas y al final de la experimentación (48 horas).

Tabla 5-6 Resultados de cromatografía para la degradación de fenol con H₂O₂ 3M

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Fenol (mg/L)	Fenol residual (mg/L)	Ac. Mucónico (mg/L)	Ac. Maléico (mg/L)	Ac. Oxálico (mg/L)	o-quinona (mg/L)	Catecol (mg/L)	Hidroquinona (mg/L)	Ac. Acético (mg/L)	Ac. Fórmico (mg/L)
	48 h	12h/48h	12h/48h	12h/48h	12h/48h	12h/48h	12h/48h	12h/48h	12h/48h
2000	77,2	192.4/39.5	22.8/29.4	1.8/318.9	0/0.8	166.8/52.8	47.8/9.7	22.4/29.7	3.7/630.8
1250	58,4	298.5/62.3	33.3/40.6	2.8/208.5	0/0.3	258.0/177.2	22.5/14.4	28.4/45.4	4.8/412.7
1000	51,3	295.3/59.1	31.2/37.5	2.5/210.5	0/0	255.4/76.7	22.3/4.8	35.4/45.3	6.3/389.4
500	77,6	148.9/29.8	12.4/26.5	3.6/112.5	1.2/1.1	153.4/24.5	10.4/3.1	16.3/31.7	6.9/193.4

ELIMINACIÓN DE FENOL MEDIANTE PROCESOS DE OXIDACIÓN AVANZADA

88/217



Casa abierta al tiempo
UNIVERSIDAD AUTÓNOMA METROPOLITANA
MAESTRÍA EN CIENCIAS E INGENIERÍA
AMBIENTALES

Tabla 5-7 Resultados de cromatografía para la degradación de fenol con H₂O₂ 2M

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Fenol (mg/L)	Fenol residual (mg/L)	Ac. Mucónico (mg/L)	Ac. Maléico (mg/L)	Ac. Oxálico (mg/L)	o-quinona (mg/L)	Catecol (mg/L)	Hidroquinona (mg/L)	Ac. Acético (mg/L)	Ac. Fórmico (mg/L)
	48 h	12h/48h	12h/48h	12h/48h	12h/48h	12h/48h	12h/48h	12h/48h	12h/48h
2000	81,3	186.7/38.2	18.5/28.6	1.7/328.7	0/0	155.8/51.3	47.8/10.7	19.3/28.6	3.8/649.3
1250	72,3	287.8/57.3	24.3/31.6	3.3/214.5	0/0	255.1/172.3	30.2/8.5	20.3/42.3	5.2/430.5
1000	64,2	283.4/56.7	25.4/30.5	2.8/209.3	1.4/0	254.1/76.3	25.1/5.1	28.9/42.5	5.4/352.3
500	74,5	132.4/28.1	10.1/23.1	4.1/120.1	0/0.3	150.0/23.1	9.1/2.1	14.3/30.4	8.2/203.4

Tabla 5-8 Resultados de cromatografía para la degradación de fenol con H₂O₂ 1M

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Fenol (mg/L)	Fenol residual (mg/L)	Ac. Mucónico (mg/L)	Ac. Maléico (mg/L)	Ac. Oxálico (mg/L)	o-quinona (mg/L)	Catecol (mg/L)	Hidroquinona (mg/L)	Ac. Acético (mg/L)	Ac. Fórmico (mg/L)
	48 h	12h/48h	12h/48h	12h/48h	12h/48h	12h/48h	12h/48h	12h/48h	12h/48h
2000	177.5	394.6/77.8	34.3/44.8	1.3/304.5	0/0	358.2/110.8	44.7/9.2	29.7/43.2	3.9/614.8
1250	138.4	232.1/80.3	19.4/50.3	1.8/195.4	0/0	198.4/138.5	18.3/5.1	22.4/60.4	3.2/432.3
1000	131.1	231.3/82.3	20.3/49.7	2.1/199.5	0/0	201.2/35.2	20.5/4.3	23.4/54.4	4.3/408.3
500	72.2	135.1/28.3	8.9/18.3	3.7/133.2	0/0	141.8/20.1	8.8/0	7.8/28.3	5.3/252.3

En forma general, de acuerdo a la observación de las tablas 5-6 a la 5-8 podemos decir lo siguiente:

- ❖ Los valores de oxidación final del fenol (columna 2) con respecto a los iniciales (columna 1), son muy bajos presentándose porcentajes de degradación reales al final de la oxidación a las 48 horas por arriba del 90% en la mayoría de los casos.



Casa abierta al tiempo
UNIVERSIDAD AUTÓNOMA METROPOLITANA

MAESTRÍA EN CIENCIAS E INGENIERÍA
AMBIENTALES

ELIMINACIÓN DE FENOL MEDIANTE PROCESOS DE OXIDACIÓN AVANZADA

89/217

- ❖ El ácido mucónico muestra una mayor concentración a las 12 horas que a las 48 horas, lo que nos indica que este es un compuesto que se forma al inicio de la reacción y que tiende a oxidarse al final de la prueba.
- ❖ El ácido a las 12 y 48 horas en todos los casos se observa que las concentraciones son relativamente bajas lo cual indica que este compuesto es intermediario y conforme se va formando se va transformando en otros compuestos.
- ❖ El ácido oxálico muestra que la concentración a las 12 horas es mucho más baja que a las 48 horas lo cual indica que se trata de uno de los compuestos finales de la prueba de oxidación.
- ❖ La ortoquinona se observa que prácticamente no se detecta por lo tanto este compuesto no está presente en la degradación del fenol.
- ❖ El catecol se presenta al inicio de la reacción considerándose un compuesto inicial en la degradación del fenol.
- ❖ La hidroquinona presenta valores de concentración relativamente bajos, con una mayor concentración a las 12 horas que a las 48 horas, por lo que también forma parte de los compuestos intermediarios. Podemos decir que la reacción tiene lugar principalmente por la vía del catecol que por la hidroquinona.
- ❖ El ácido acético se presenta en concentraciones relativamente bajas a las 12 y 48 horas. También indica que si es un paso final de la reacción sobre todo de la cantidad de fenol que se degrada al 100%.



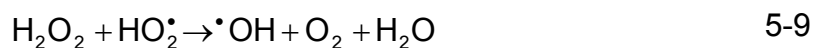
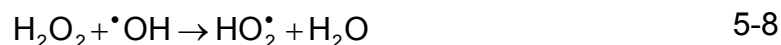
- ❖ El ácido fórmico es uno de los productos finales de las reacciones y de acuerdo a las concentraciones obtenidas a las 48 horas se acumula.

Chiang-Hai y col. 1996^[19] proponen que la reacción de oxidación, se lleva a cabo en tres etapas:

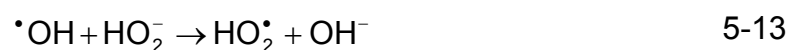
a) Inicio de reacción:



b) Propagación de la reacción:



c) Terminación de la reacción:



Klepikuv A.D. y col. 2000^[40] sugieren un esquema de reacción como el que se presenta en la figura 5-12.



Casa abierta al tiempo
UNIVERSIDAD AUTÓNOMA METROPOLITANA

MAESTRÍA EN CIENCIAS E INGENIERÍA
AMBIENTALES

ELIMINACIÓN DE FENOL MEDIANTE PROCESOS DE OXIDACIÓN AVANZADA

91/217

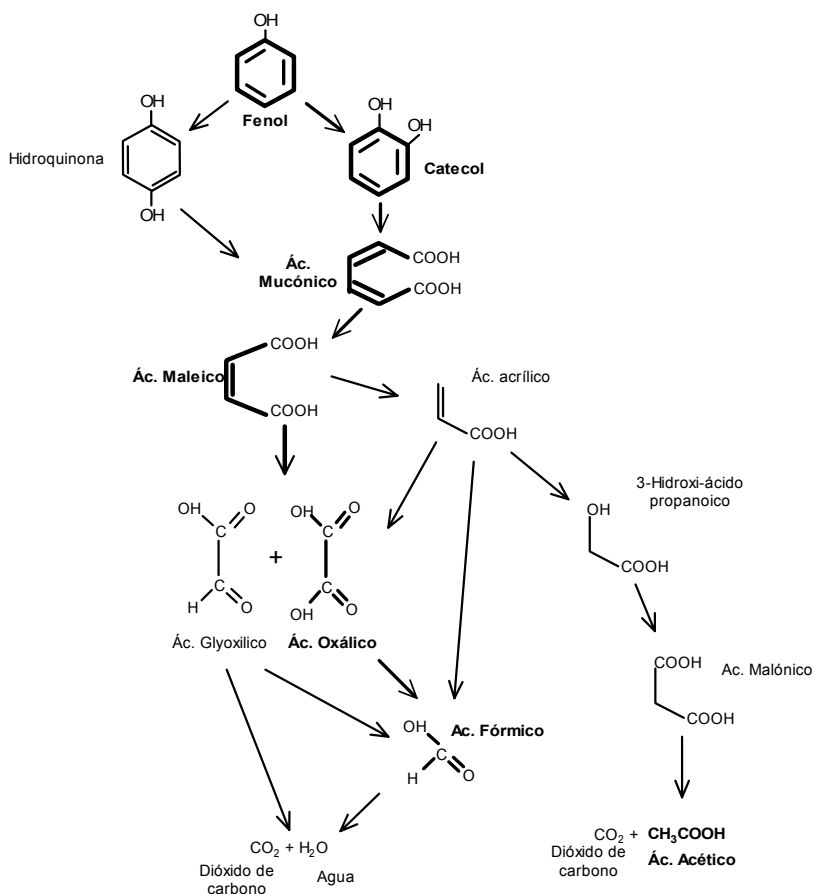


Figura 5-12 Esquema de reacción propuesto para la oxidación del fenol

De acuerdo a los resultados de cromatografía se puede decir que el fenol se va a degradar en un 78% por la vía del catecol y en un 22% por la vía de la hidroquinona, independientemente de la concentración de peróxido a la que sea sometido el fenol. Siguiendo el esquema propuesto por Klepikuv A.D. y col. 2000^[40] se remarcan los compuestos que identificamos como intermediarios de la reacción (figura 5-12).

Cabe hacer mención que se realizó el análisis para la detección de o-quinona como otro subcomponente, pero este no se encontró mas que en forma aislada en

ELIMINACIÓN DE FENOL MEDIANTE PROCESOS DE OXIDACIÓN AVANZADA

92/217



Casa abierta al tiempo
UNIVERSIDAD AUTÓNOMA METROPOLITANA
MAESTRÍA EN CIENCIAS E INGENIERÍA
AMBIENTALES

ciertas muestras y a bajas concentraciones por lo que este compuesto no forma parte importante de la reacción.

Como se observa en el esquema de la figura 5.12, el ácido oxálico es un intermediario de la reacción, que en nuestro caso, la concentración a las 12 horas de oxidación fue más baja que a las 48 horas, lo cual nos indica que este ácido es uno de los compuestos finales de la prueba de oxidación.

Por otra parte, también se observa la formación de ácido acético, el cual se forma más rápido que el ácido fórmico, puesto que de acuerdo a los resultados obtenidos a las 12 h se tuvieron concentraciones promedio de 25 mg/L de ácido acético y 7 mg/L de ácido fórmico.

En el caso del fenol y otros compuestos aromáticos, en la bibliografía se encuentran pocos estudios relacionados con la oxidación avanzada aplicada a altas concentraciones de estos contaminantes, La mayoría de las referencias están enfocadas a la oxidación de microcontaminantes del agua. Por tales motivos no se pueden llevar a cabo comparaciones de los resultados obtenidos.



5.1.1. DEGRADACIÓN DE FENOL CON LUZ UV

En esta parte se presentan las pruebas de oxidación por efecto de la radiación ultravioleta a tres longitudes de onda, con tres concentraciones de fenol.

En la tabla 5-9 se presentan las diferentes condiciones a las que fue oxidado el fenol por acción de la radiación UV. Cabe mencionar que los resultados de la tabla 5-9 corresponden a las 48 horas de tratamiento (tiempo final de la experimentación)

Tabla 5-9 Resultados de las pruebas de oxidación de fenol como DQO (%) por acción de la luz UV a las 48 horas

Fenol (mg/L)	UV (nm)	Degradación de fenol DQO (%)	Fenol degradado (mg/L)
500	254	3,2	16
	305	3,2	16
	365	0,7	3.5
1000	254	3,2	32
	305	2,7	27
	365	2,5	25
2000	254	3,2	64
	305	2,5	50
	365	2,2	44

ELIMINACIÓN DE FENOL MEDIANTE PROCESOS DE OXIDACIÓN AVANZADA

94/217



Casa abierta al tiempo
UNIVERSIDAD AUTÓNOMA METROPOLITANA
MAESTRÍA EN CIENCIAS E INGENIERÍA
AMBIENTALES

Como se puede ver en la tabla 5-9 se presenta en forma general muy bajos porcentajes de degradación de fenol cuando este es sometido a la degradación por acción de la luz ultravioleta, aunque se puede constatar que dentro de estos valores bajos, los mas altos en forma general son aquellos a los que el fenol fue expuesto a una luz UV de 254 nm.

Finalmente se puede decir que para las tres longitudes de onda, el comportamiento de la oxidación de fenol, tiene una relación directa entre la eficiencia de remoción y la concentración del fenol en la prueba. Como ejemplo, tenemos que, a la longitud de onda de 254 nm, se oxidan 16 mg/L de fenol cuando su concentración inicial es de 500 mg/L, 32 mg/L cuando es de 1000 mg/L al inicio y 64 mg/L cuando se tienen 2000 mg/L de concentración inicial.

Con el propósito de visualizar el grado de oxidación del fenol (DQO %) en función del tiempo, se presentan las figuras 5-13 a 5-15, las cuales fueron obtenidas de los resultados de los análisis de las muestras tomadas durante el seguimiento de la oxidación de fenol en la parte experimental.

En la figura 5-13, se puede observar que la oxidación del fenol va aumentando con respecto al tiempo, pero a una velocidad muy lenta, puesto que, a las 48 horas se tiene una degradación de alrededor del 3% para las concentraciones de fenol estudiadas. Cabe señalar que los porcentajes de degradación obtenidos en la parte experimental, para las concentraciones estudiadas, son muy cercanas entre sí.



Figura 5-13 Degradación de Fenol con UV a 254 nm

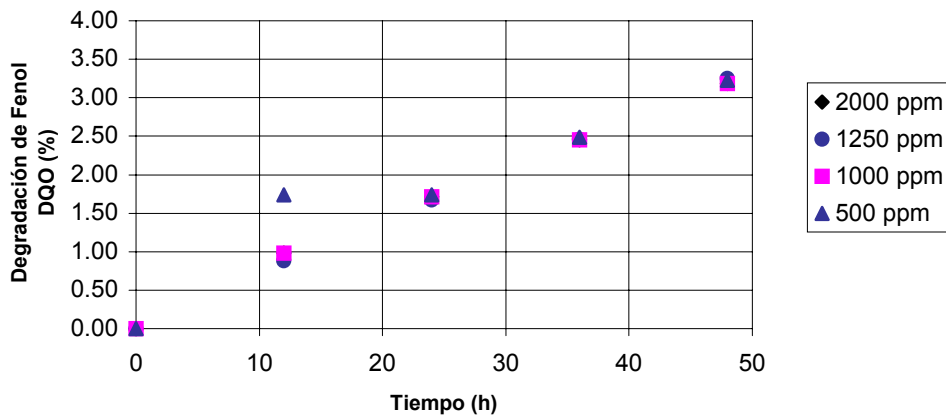
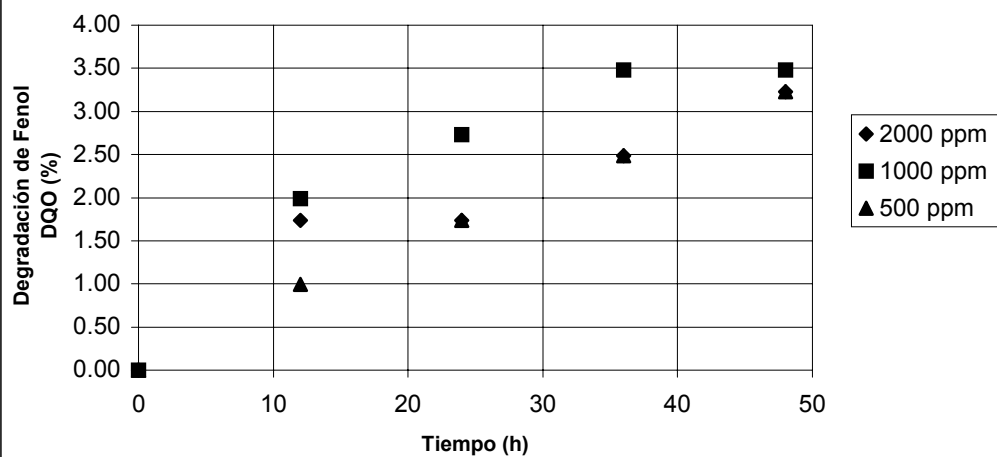


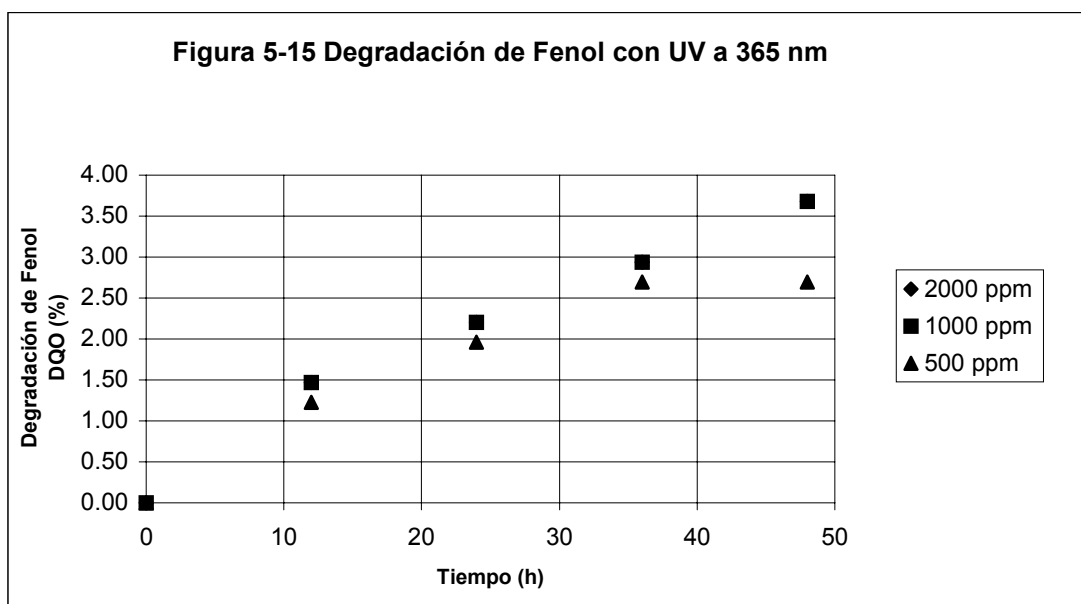
Figura 5-14 Degradación de Fenol con UV a 305 nm



ELIMINACIÓN DE FENOL MEDIANTE PROCESOS DE OXIDACIÓN AVANZADA

96/217

Como se puede observar en la figura 5-14 se obtienen bajos porcentajes de degradación para las tres concentraciones de fenol estudiadas, siendo estos del rango del 3.5 %, lo que nos indica, que la degradación es muy lenta y que se requieren mas de 48 horas para lograr mejores porcentajes de degradación.



En la figura 5-15 se puede ver, que los valores de oxidación obtenidos son bajos, del orden de 4% de degradación para las concentraciones de 1000 y 2000 mg/L de fenol, y mas bajos para (cerca del 3%) para la concentración de 500 mg/L, esto nos indica que, la velocidad de degradación es sumamente baja, por lo que se requiere de mayor tiempo de exposición, para lograr mejores porcentajes.

Como podemos observar en las figuras 5-13 a 5-15 los resultados de la oxidación reportados a lo largo de las 48 horas de exposición, muestran que en general, se tienen porcentajes de oxidación muy bajos, para las concentraciones de fenol



estudiadas, observándose que estos valores son muy cercanos entre si, independientemente de la longitud de onda a la que fue expuesto el fenol.

En estos casos, de acuerdo a la tendencia que siguen las curvas de oxidación, es posible que la reacción pueda continuar por mayor tiempo y que se lleguen a alcanzar valores mas altos de oxidación. En este estudio se definieron tiempos de oxidación de 48 horas.

Finalmente, se observa que en promedio se obtienen porcentajes de degradación del 2.5%, llegándose a alcanzar valores cercanos al 4%, esto nos indica que para nuestra investigación, la radiación ultravioleta como tal no es un buen oxidante del fenol, en comparación con los otros oxidantes estudiados, ya que la reacción requiere de un tiempo de exposición mayor a las 48 horas de la experimentación. Sin embargo, podemos concluir, que de los experimentos realizados con UV, la mejor longitud de onda a la cual se obtuvieron los mejores resultados de degradación, fue de 254 nm.

A. VELOCIDAD DE REACCIÓN GLOBAL

El análisis de las curvas de oxidación, para las diferentes longitudes de onda, aplicando el método de Thomas (Ramalho, 1991^[61]), nos proporciona los valores de la velocidad de reacción global, K, para cada una de las pruebas. En la tabla 5-10 se presentan dichos valores, en los cuales se observa que son variables entre 0.0175 a 0.0505.



Tabla 5-10 Valores de velocidad de oxidación, K (h⁻¹)

Fenol (mg/L)	UV (nm)		
	254	305	365
2000	0.0485	0.0296	0.0175
1000	0.0437	0.0501	0.0446
500	0.0430	0.0469	0.0505

En general los valores de la velocidad de degradación (K), son muy bajos comparados con los obtenidos mediante la oxidación del fenol por acción del peróxido de hidrógeno, por lo que podemos concluir que la luz UV como oxidante único, no proporciona buenos resultados de oxidación a las concentraciones estudiadas en este trabajo.

B. MODELO CINÉTICO

Las figuras 5-16 a 5-18 muestran los valores experimentales de la degradación del fenol con luz UV a tres longitudes de onda (254, 305 y 365 nm). Las curvas se trataron mediante el método de las concentraciones iniciales para reacciones homogéneas simples de Laidler (Blanco J. 1976^[18]), para la determinación de un modelo cinético empírico.



Figura 5-16 Oxidación del Fenol con UV a 254 nm

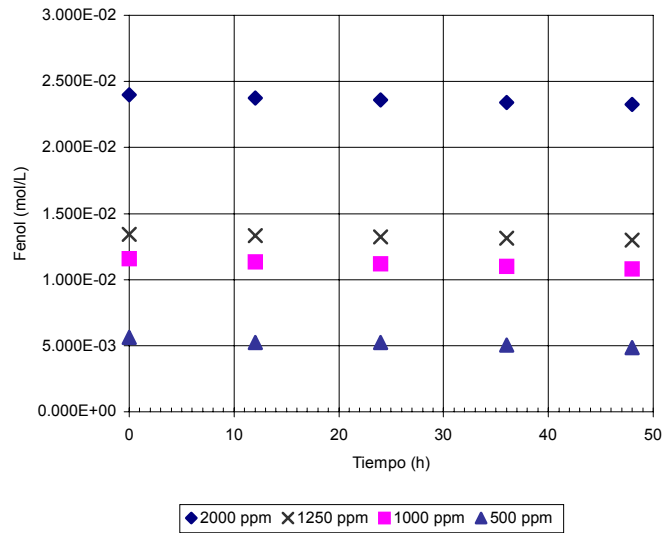
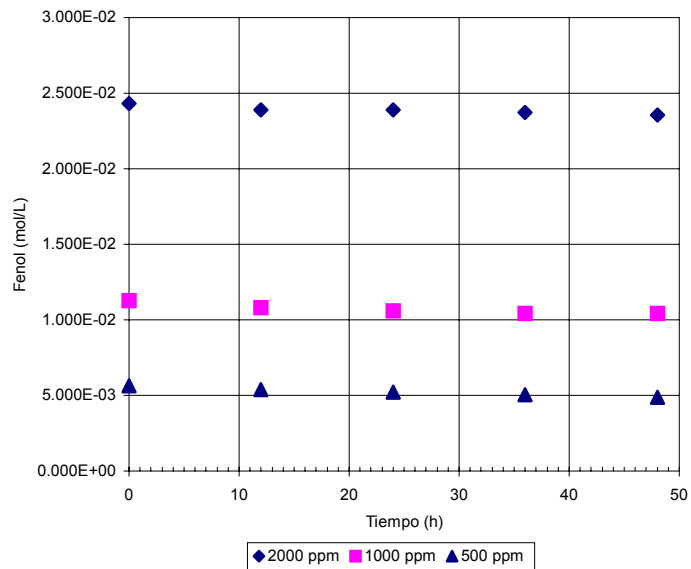
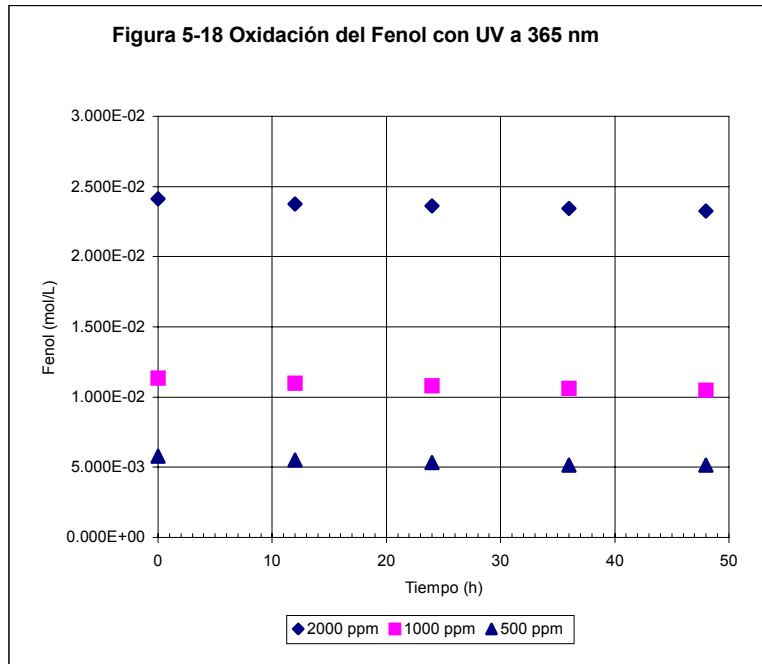


Figura 5-17 Oxidación del Fenol con UV a 305 nm



ELIMINACIÓN DE FENOL MEDIANTE PROCESOS DE OXIDACIÓN AVANZADA

100/217

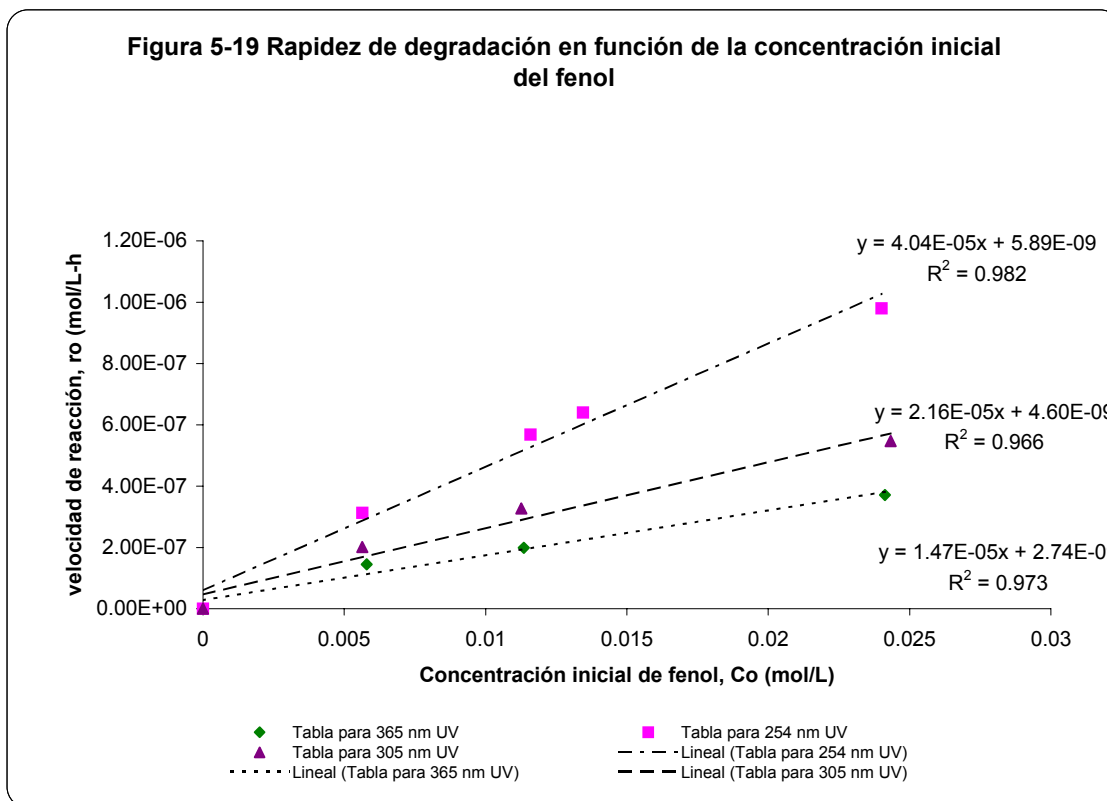


En las figuras 5-16 a 5-18, se muestran las curvas de las pruebas experimentales de la oxidación de fenol en función del tiempo, para diferentes concentraciones iniciales de fenol. En todos los casos se observa que la velocidad de reacción es muy lenta en comparación con la del peróxido de hidrógeno. Lo cual es una característica del proceso de oxidación del fenol por acción de la radiación ultravioleta.

El tratamiento matemático por el método de la rapidez inicial de las curvas obtenidas en las figuras 5-16 a 5-18, permite construir la dependencia de la rapidez de degradación en función de la concentración del fenol, obteniéndose la figura 5-19.



Figura 5-19 Rapidez de degradación en función de la concentración inicial del fenol



De acuerdo a la figura 5-19 se observa una dependencia lineal de la rapidez de reacción en función de la concentración inicial del fenol y con ordenada al origen casi de cero (para este caso se considerará de cero), por lo que se tendrá un orden al inicio de la oxidación con respecto al fenol de 1 ($n=1$) y el valor de la k_{esp} es igual al de la pendiente de dicha línea recta.

De lo anterior se tiene en forma genérica el siguiente modelo cinético empírico:

$$r = k[\text{Fenol}]$$

ELIMINACIÓN DE FENOL MEDIANTE PROCESOS DE OXIDACIÓN AVANZADA

102/217



Casa abierta al tiempo
UNIVERSIDAD AUTÓNOMA METROPOLITANA
MAESTRÍA EN CIENCIAS E INGENIERÍA
AMBIENTALES

donde el valor de k , es igual a k_{esp} por la intensidad de la luz emitida para cada longitud de onda. En la tabla 5-11 se presenta la intensidad de luz para cada longitud de onda.

Longitud de onda nm	Intensidad de luz ,I J/s-cm
254	2.1738×10^{-15}
305	1.8103×10^{-15}
365	1.5127×10^{-15}

A partir de lo anterior se obtiene un modelo cinético general que representa al sistema en cuestión:

$$r = k_{esp} I [Fenol] \quad 5-15$$

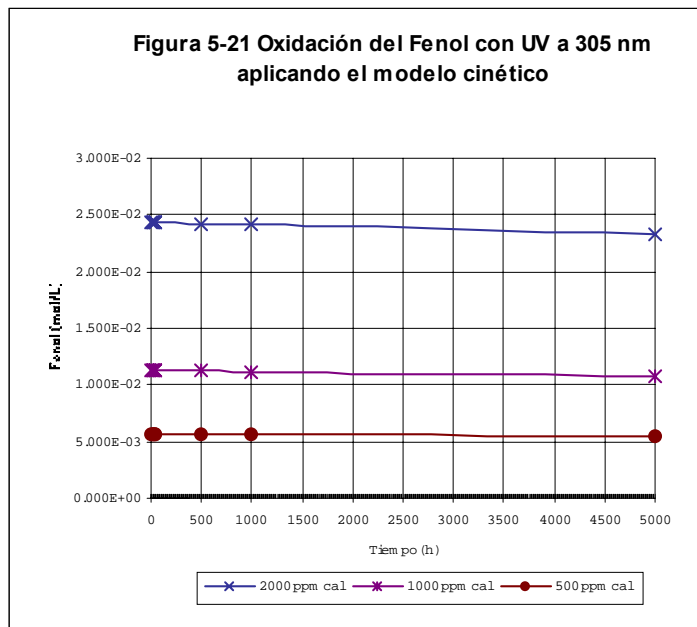
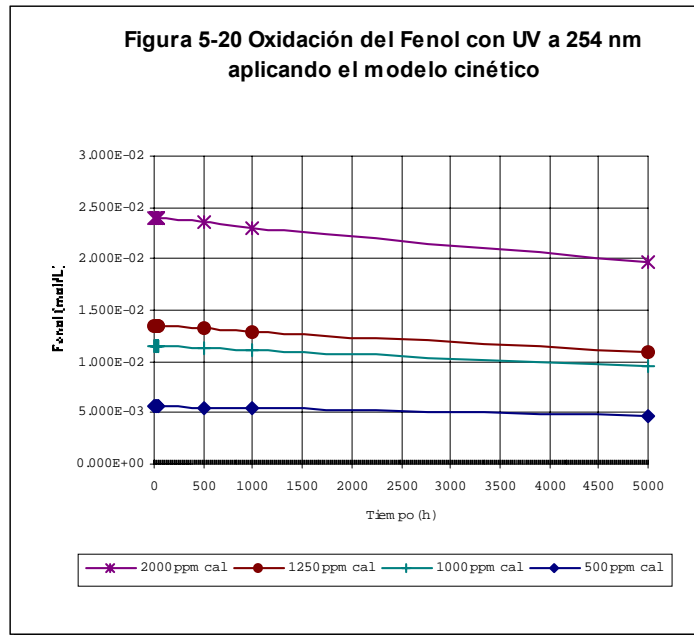
Donde los valores de la k_{esp} se muestran en la tabla 5-12.

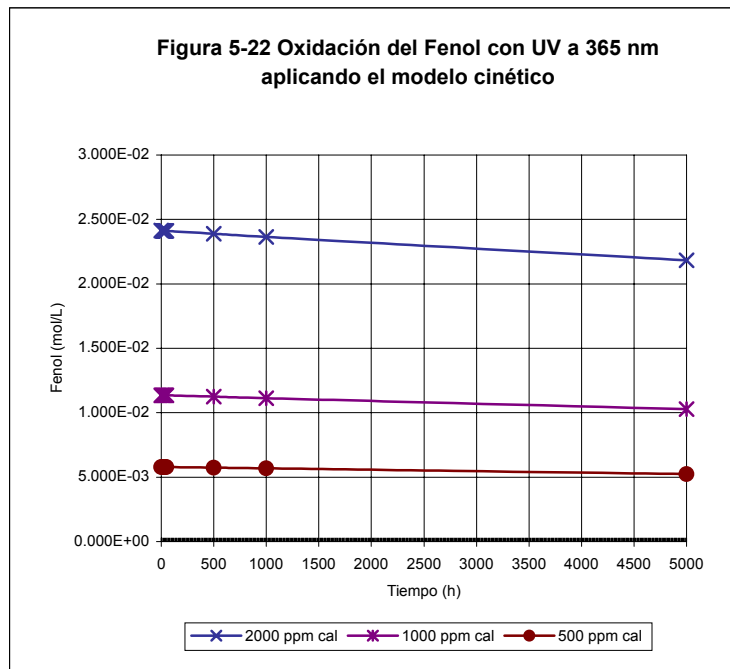
Longitud de Onda	254 nm	305 nm	365 nm
Valores de k_{esp}	4.04×10^{-5}	2.16×10^{-5}	1.47×10^{-5}

Como se puede observar en la tabla 5-12, con 254nm de radiación ultravioleta se tiene el valor mas alto de k_{esp} .



Con base a la ecuación 5-15, se determinaron las concentraciones de fenol aplicando al modelo cinético para un tiempo de 5000 horas, que permita estimar el comportamiento de la reacción, obteniéndose las figuras 5-20 a 5-22.





En forma general las pruebas de oxidación del fenol con luz UV muestran que la velocidad de reacción es sumamente lenta, por lo cual las gráficas están hechas para 5000 horas de reacción.

De las tres longitudes de onda que se probaron, los mejores resultados de oxidación fueron para la luz UV de 254 nm, a la cual corresponde a la máxima intensidad. En segundo lugar la luz UV de 305 nm presentó buenos resultados.

Este método de oxidación por sí mismo no es recomendable para altas concentraciones de fenol, pero es posible combinarlo con otros oxidantes para utilizarlo como catalizador, tal como lo confirman diversos investigadores (Hashem^[43], Benitez^[16] y Ming-Sheng^[48]).



C. RESULTADOS DE CROMATOGRAFÍA

En esta parte se presentan los resultados cromatográficos de los compuestos que tienen probabilidades de formarse por la oxidación del fenol, entre los cuales tenemos, ácido mucónico, ácido maléico, ácido oxálico, ortoquinona, catecol, hidroquinona, ácido acético y ácido fórmico. También se analizó el fenol residual.

En las tablas 5-13 a 5-15 se reportan los resultados de cromatografía de las muestras tomadas a las 12 h y 48 horas del proceso de oxidación del fenol.

Tabla 5-13 Resultados de cromatografía para la degradación de fenol a 254 nm de UV

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Fenol (mg/L)	Fenol residual (mg/L)	Ac. Mucónico (mg/L)	Ac. Maléico (mg/L)	Ac. Oxálico (mg/L)	o-quinona (mg/L)	Catecol (mg/L)	Hidroquinona (mg/L)	Ac. Acético (mg/L)	Ac. Fórmico (mg/L)
	48 h	12h/48h	12h/48h	12h/48h	12h/48h	12h/48h	12h/48h	12h/48h	12h/48h
2000	1995,3	0/0	0/0	0/0	0/0	0/19.5	0/8.1	0/0	0/0
1250	903,4	0/1.2	0/0.8	0/0	0/0	0/20.7	0/3.2	0.7/2.3	0/0
1000	888,3	0/0.8	0/0.5	0/0	0/0	0/21.4	0/3.5	0/0.7	0/0
500	482,3	0/1.6	0/1.2	0/0	0/0	0/13.2	0/2.1	0/1.5	0/0.9

Tabla 5-14 Resultados de cromatografía para la degradación de fenol a 305 nm de UV

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Fenol (mg/L)	Fenol residual (mg/L)	Ac. Mucónico (mg/L)	Ac. Maléico (mg/L)	Ac. Oxálico (mg/L)	o-quinona (mg/L)	Catecol (mg/L)	Hidroquinona (mg/L)	Ac. Acético (mg/L)	Ac. Fórmico (mg/L)
	48 h	12h/48h	12h/48h	12h/48h	12h/48h	12h/48h	12h/48h	12h/48h	12h/48h
2000	2000	0/0	0/0	0/0	0/0	0/15.1	0/7.2	0/0	0/0.3
1000	915,3	0/0.2	0/0	0/0	0/0	0/16.5	0/5.3	0/0.3	0/0
500	490,1	0/0.7	0/0.2	0/0	0/0	0/10	0/4.5	0/0.3	0/1.2

ELIMINACIÓN DE FENOL MEDIANTE PROCESOS DE OXIDACIÓN AVANZADA

106/217



Casa abierta al tiempo
UNIVERSIDAD AUTÓNOMA METROPOLITANA
MAESTRÍA EN CIENCIAS E INGENIERÍA AMBIENTALES

Tabla 5-15 Resultados de cromatografía para la degradación de fenol a 365 nm de UV

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Fenol (mg/L)	Fenol residual (mg/L)	Ac. Mucónico (mg/L)	Ac. Maléico (mg/L)	Ac. Oxálico (mg/L)	o-quinona (mg/L)	Catecol (mg/L)	Hidroquinona (mg/L)	Ac. Acético (mg/L)	Ac. Fórmico (mg/L)
	48 h	12h/48h	12h/48h	12h/48h	12h/48h	12h/48h	12h/48h	12h/48h	12h/48h
2000	1999,8	0/0	0/0	0/0	0/0	0/8.3	0/4.5	0/0	0/0.4
1000	934,5	0/0	0/0	0/0	0/0	0/15.1	0/2.1	0/0	0/0
500	493,2	0/0.3	0/0	0/0	0/0	0/7.1	0/4.8	0/0.4	0/0

En forma general se puede decir:

- ❖ Los valores de la concentración del fenol residual en la columna 2, son muy cercanos respecto a la concentración de fenol inicial de la columna 1, lo cual concuerda con los bajos porcentajes de degradación que se tuvieron en las pruebas experimentales.
- ❖ El ácido mucónico prácticamente en todas las muestras a las 12 horas no se detecta y las 48 horas se presenta en valores bajos, lo que indica que forma parte del inicio de la reacción y que apenas a las 48 horas tiende a formarse.
- ❖ El ácido maléico al igual que el anterior, no se encuentra a las 12h, mientras que a las 48 horas se presenta en concentraciones relativamente bajas, lo cual indica que este compuesto es intermediario y apenas a las 48 horas se inicia su formación.



- ❖ El ácido oxálico y la ortoquinona, prácticamente no se detectan, por lo cual se supone que estos compuestos no están presentes en la degradación del fenol, durante el tiempo que duró la reacción.
- ❖ El catecol se presenta a las 48 horas de reacción, considerándose un compuesto intermediario, que escasamente se esta formando a las 48 horas.
- ❖ La hidroquinona presenta valores de concentración relativamente bajos, a las 48 horas, por lo que también forma parte de los compuestos intermediarios.
- ❖ El ácido acético se presenta en concentraciones muy bajas a las 48 horas y no en todos los casos de experimentación estudiados. Lo que se piensa que puede ser uno de los productos finales de la degradación del fenol.
- ❖ El ácido fórmico es uno de los productos que prácticamente casi no se detecta solamente por algunos casos a las 48 horas por lo que también se puede pensar que sea unos de los productos finales de la degradación del fenol.

De acuerdo a los antecedentes reportados por Klepikov A.D. y col. 2000^[41], Hernández P.I. y col. 2000^[44] y a las observaciones de los resultados de cromatografía obtenidos en esta investigación, se presenta en la figura 5-23 el esquema de oxidación propuesto para la oxidación de fenol por acción de la radiación ultravioleta

ELIMINACIÓN DE FENOL MEDIANTE PROCESOS DE OXIDACIÓN AVANZADA

108/217

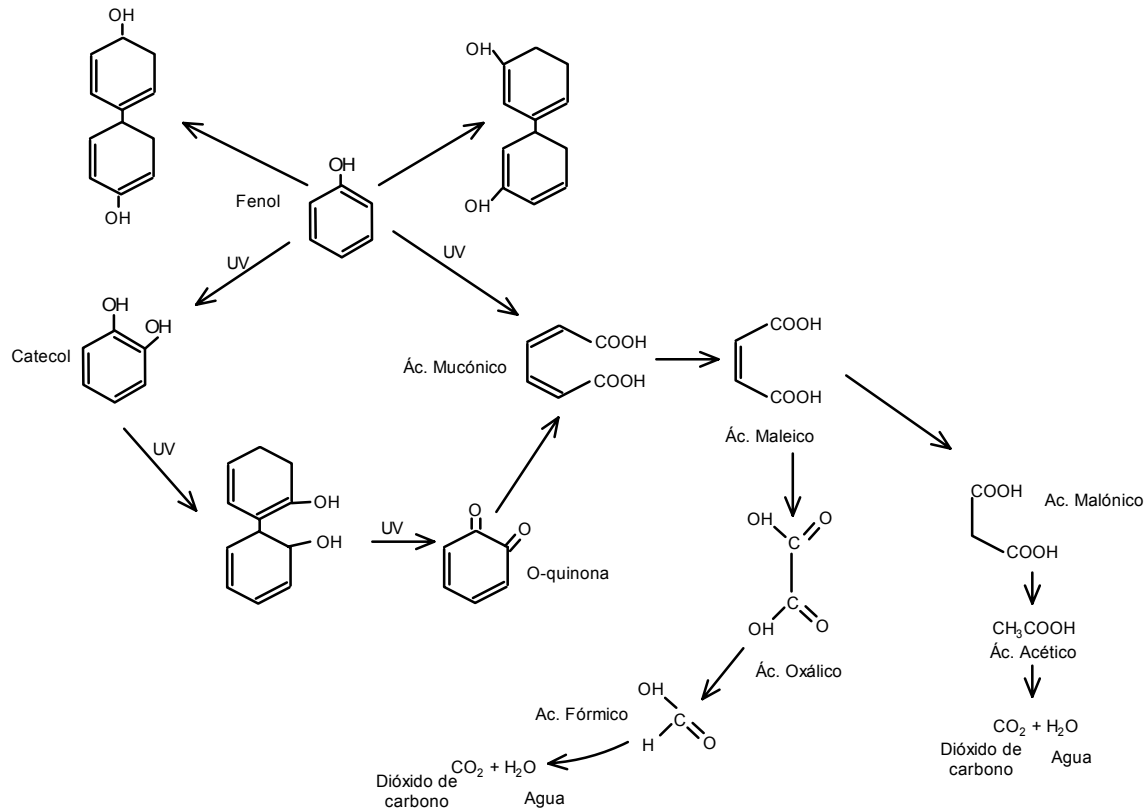


Figura 5-23 Esquema de reacción para la oxidación del fenol con la luz UV

En el esquema 5-23 se presentan productos de condensación del tipo difenoles, los cuales se detectan durante las 3 primeras horas por la presencia de una capa superficial de color café-amarillo tal como lo reporta Hernández P.I. y col. 2000^[44] y posteriormente son degradados.

De acuerdo a los resultados de cromatografía, el fenol se degrada en forma muy lenta, puesto que a las 48 horas comienza a haber indicios de productos como catecol, o-quinona y de otros ácidos como el oxálico, maléico y mucónico, que se detectan a muy bajas concentraciones.



5.1.2. OXIDACIÓN DE FENOL CON OZONO

En esta parte se presentan las pruebas de oxidación con ozono a tres condiciones de pH y con tres concentraciones de fenol. La oxidación del fenol se midió como DQO.

En la tabla 5-16 se presentan las diferentes condiciones a las que se oxidó el fenol con ozono. Cabe mencionar que los resultados mostrados son los obtenidos a las 36 horas de oxidación.

Tabla 5-16 Resultados de las pruebas de oxidación de fenol como DQO (%) por acción del O₃ a las 36 horas			
(1) pH inicial	(2) Fenol (mg/L)	(3) Degradación de fenol (DQO en %)	(4) Cantidad de Fenol Oxidado (mg/L)
5	500	15,2	76
	1000	10.9	109
	2000	5.9	110
7	500	23.9	120
	1000	13.2	132
	2000	6.8	136
9	500	31.1	156
	1000	18.0	180
	2000	9.0	180

De acuerdo a los valores reportados en la tabla 5-16 tenemos que la cantidad de fenol que se oxida, columna (4), con relación al pH inicial de la reacción, columna (1), es mayor para el pH alcalino. Esto confirma lo reportado por Hoigné y col. 1983-II^[37], en el sentido de que los iones OH^- favorecen las reacciones de oxidación con ozono.

ELIMINACIÓN DE FENOL MEDIANTE PROCESOS DE OXIDACIÓN AVANZADA

110/217



Casa abierta al tiempo
UNIVERSIDAD AUTÓNOMA METROPOLITANA
MAESTRÍA EN CIENCIAS E INGENIERÍA
AMBIENTALES

Por otra parte en la misma tabla (5-16) se observa que la cantidad de fenol oxidada es la misma para 1000 y 2000 mg/L de fenol inicial, lo cual indica que la reacción depende de la cantidad de ozono que se aplica y que es independiente de la concentración de fenol que se tenga en la muestra.

Únicamente las pruebas con concentraciones iniciales de 500 mg/L de fenol dan valores ligeramente más bajos de la cantidad de fenol oxidado. En este caso conviene continuar con pruebas a más bajas concentraciones de fenol para investigar si el comportamiento de la oxidación está relacionado con la concentración de fenol o bien con reacciones secundarias del ozono.

Con el propósito de visualizar el grado de oxidación del fenol (DQO %), con respecto al tiempo de reacción y de la concentración de ozono suministrada, se presentan las figuras 5-24 a 5-26, cada figura corresponde a la concentración de fenol inicial (500, 1000 y 2000 mg/L) las gráficas se obtienen a partir de los resultados de las muestras tomadas a diversos intervalos de tiempo, durante la oxidación del fenol en la parte experimental. La degradación del fenol se grafica en función de la dosis de ozono aplicada ($0.1104 \text{ mg O}_3 / \text{min}$). Cada curva corresponde al valor del pH inicial. Cabe recordar que el volumen de operación en el reactor fue de 500 mL.



Figura 5-24 Degradación de Fenol 500 mg/L con O₃

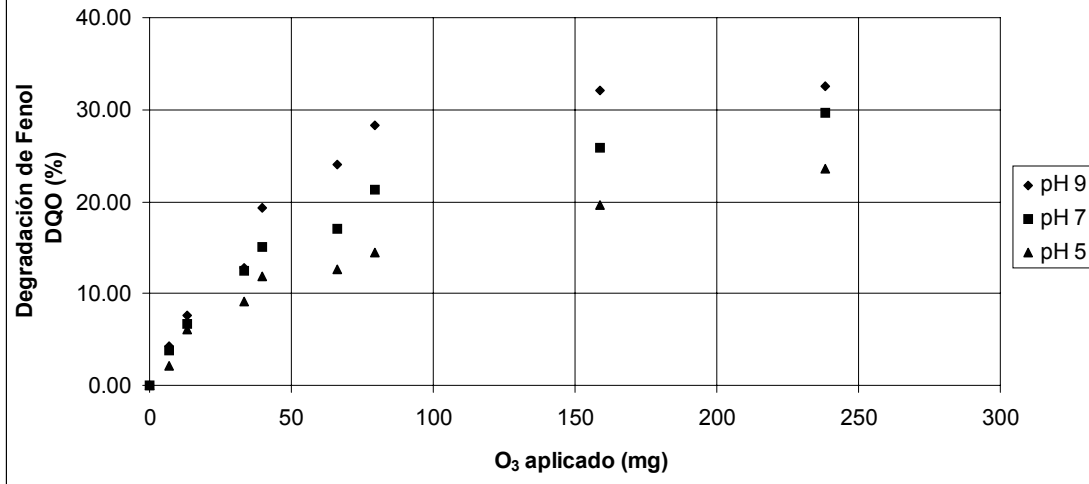
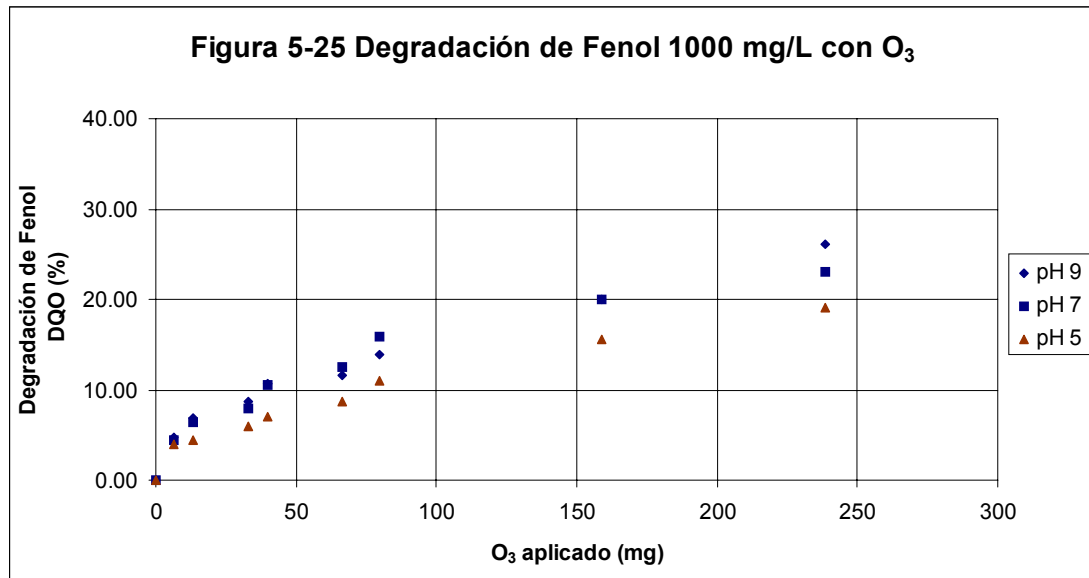
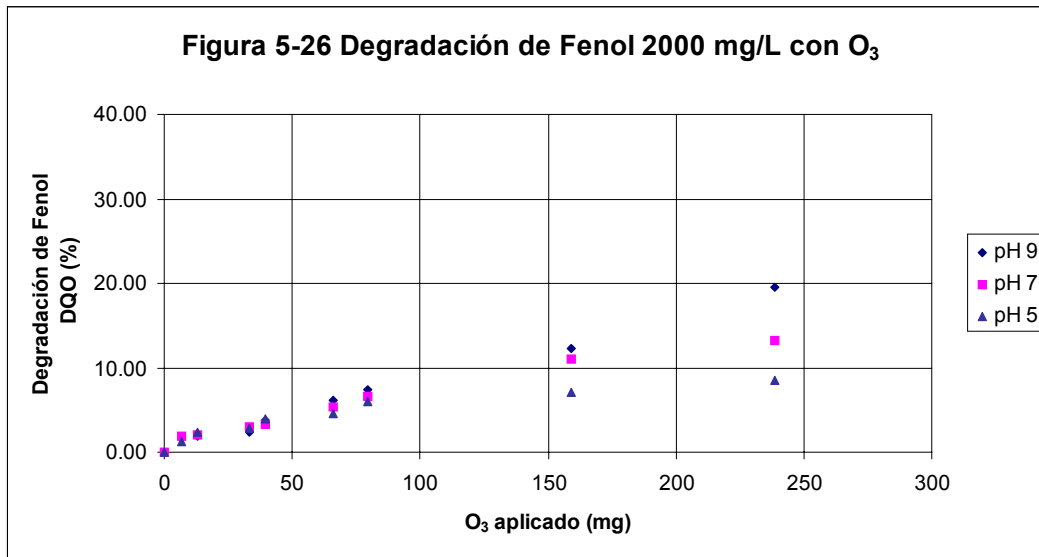


Figura 5-25 Degradación de Fenol 1000 mg/L con O₃





Como se puede observar en las tres figuras, se tiene el mismo comportamiento de la oxidación para cada concentración de fenol, confirmando que las mayores eficiencias se logran con pH alcalinos.

Por otra parte, las mejores eficiencias corresponden a las pruebas de pH alcalino. Estos resultados confirman a la relación que existe entre un pH alcalino y la constante de reacción del fenol, lo que facilita la oxidación con el ozono, Hoigné y col. 1983-II^[37].

Finalmente, se observa que se obtienen porcentajes de degradación en promedio del 30%, llegando a alcanzar valores cercanos al 35%, esto nos indica que para nuestro sistema de estudio, comparando estos resultados con las pruebas de oxidación con peróxido de hidrógeno, el ozono, en forma individual, no resultó ser un buen oxidante del fenol a la concentración que se utilizó (0.1104 mg O₃ / min).



A. VELOCIDAD DE REACCIÓN GLOBAL

Aplicando el método de Thomas (Ramalho, 1991^[61]) para el análisis de los datos experimentales se calcularon los valores de la velocidad de reacción global (k), los cuales se presentan en la tabla 5-17.

Tabla 5-17 Valores de velocidad de oxidación, K (h^{-1})			
Fenol (mg/L)	Ozono		
	pH = 5	pH = 7	pH = 9
2000	0.0485	0.0496	0.0452
1000	0.0437	0.0501	0.0446
500	0.0430	0.0469	0.0505

Los resultados de las velocidades de oxidación, K , resultan ser valores muy cercanos entre sí, lo cual indica que la velocidad de reacción es independiente de las condiciones de pH y de la concentración inicial del fenol.

B. RESULTADOS DE CROMATOGRAFÍA

Los análisis de cromatografía de las muestras colectadas a las 12 horas y a las 36 horas del proceso de oxidación con ozono, se presentan en las tablas 5-18 a 5-20. En esas muestras, se determinaron los compuestos con posibilidades de formarse en la oxidación del fenol de acuerdo a la literatura. Estos compuestos son: ácido mucónico, ácido maléico, ácido oxálico, ortoquinona, catecol, hidroquinona, ácido acético y ácido fórmico (Mokrini y col. 1997^[50]). También se determinó el fenol residual.

**ELIMINACIÓN DE FENOL MEDIANTE PROCESOS DE
OXIDACIÓN AVANZADA**

114/217



Casa abierta al tiempo
UNIVERSIDAD AUTÓNOMA METROPOLITANA
MAESTRÍA EN CIENCIAS E INGENIERÍA
AMBIENTALES

Tabla 5-18 Resultados de cromatografía para la degradación de fenol con O₃ a pH 5

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Fenol (mg/L)	Fenol residual (mg/L)	Ac. Mucónico (mg/L)	Ac. Maléico (mg/L)	Ac. Oxálico (mg/L)	o-quinona (mg/L)	Catecol (mg/L)	Hidroquinona (mg/L)	Ac. Acético (mg/L)	Ac. Fórmico (mg/L)
		36 h	12h / 36h	12h / 36h	12h / 36h	12h / 36h	12h / 36h	12h / 36h	12h / 36h
2000	1900,4	70.3/77.5	4.9/7.1	0/0.2	0.1/0.6	0/0.5	0.4/1.2	6.5/12.3	0/0.2
1000	885,1	42.4/39.7	4.5/4.9	0/0	0/0	0/0	0.8/1.4	5.4/6.7	0/0
500	403,2	30.4/38.5	2.1/3.4	0/0.1	0/0.2	1.1/1.8	0.8/1.1	2.4/5.4	0.8/0.5

Tabla 5-19 Resultados de cromatografía para la degradación de fenol con O₃ a pH 7

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Fenol (mg/L)	Fenol residual (mg/L)	Ac. Mucónico (mg/L)	Ac. Maléico (mg/L)	Ac. Oxálico (mg/L)	o-quinona (mg/L)	Catecol (mg/L)	Hidroquinona (mg/L)	Ac. Acético (mg/L)	Ac. Fórmico (mg/L)
		36 h	12h / 36h	12h / 36h	12h / 36h	12h / 36h	12h / 36h	12h / 36h	12h / 36h
2000	1859,4	82.7/88.5	6.5/9.2	1.8/0.8	0/0.2	0.4/1.1	0.8/1.9	7.2/13.4	3.2/0.9
1000	859,3	63.2/68.5	5.1/5.9	0/0	0/0.4	0/0	0/0	6.3/6.8	0/0
500	387,4	51.3/55.4	3.5/5.4	1.1/0.5	0/0.3	0.7/0.9	0.2/0.8	3.9/7.4	2.3/2.3

Tabla 5-20 Resultados de cromatografía para la degradación de fenol con O₃ a pH 9

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Fenol (mg/L)	Fenol residual (mg/L)	Ac. Mucónico (mg/L)	Ac. Maléico (mg/L)	Ac. Oxálico (mg/L)	o-quinona (mg/L)	Catecol (mg/L)	Hidroquinona (mg/L)	Ac. Acético (mg/L)	Ac. Fórmico (mg/L)
		36 h	12h / 36h	12h / 36h	12h / 36h	12h / 36h	12h / 36h	12h / 36h	12h / 36h
2000	1833,7	98.5/88.8	6.9/9.3	3.1/1.8	0.5/0.9	0.2/1.2	1.1/2.2	7.3/10.4	6.7/2.9
1250	873,5	79.5/83.4	5.8/8.8	1.4/1.1	0.4/0.9	0/0.4	0.4/1.8	6.9/19.3	2.3/2.5
1000	832,4	77.4/79.7	5.1/8.9	1.2/1.2	0/0.3	0/0	0/0	6.4/10.4	3.2/2.2
500	350,8	66.3/69.7	2.9/3.6	1.9/0.9	0/0	1.1/1.4	0.2/0.7	4.5/6.3	3.1/2.0



En forma general de acuerdo a los resultados de las tablas 5-18 a 5-20, se pueden hacer las siguientes observaciones:

- ❖ En forma general, el ácido mucónico muestra una relativa concentración mayor a las 36 horas que a las 12 horas, lo que nos indica que este es un compuesto que conforme se va formando se va transformando en otros compuestos.
- ❖ El ácido maléico, a las 12 y 36 horas, en todos los casos se observa, que las concentraciones son relativamente bajas, lo cual puede indicar, que este compuesto es intermediario y conforme se va formando se va transformando en otros compuestos.
- ❖ El ácido oxálico y la ortoquinona, no se detectan para pH iniciales de 5 y 7. Sin embargo, para pH inicial de 9 se tienen bajas concentraciones de estos compuestos, por lo que posiblemente sean compuestos intermediarios que requieren de mayor tiempo para su formación.
- ❖ El catecol, se presenta al final de la reacción (36 horas), considerándose un compuesto intermediario que requiere de mayor tiempo para su formación.
- ❖ La hidroquinona, se presenta al final de la reacción (36 horas) considerándose un compuesto intermediario que requiere de mayor tiempo para su formación, pero menor al que requiere el catecol.
- ❖ El ácido acético se presenta en concentraciones relativamente bajas a las 12 y 36 horas.

ELIMINACIÓN DE FENOL MEDIANTE PROCESOS DE OXIDACIÓN AVANZADA

116/217



Casa abierta al tiempo
UNIVERSIDAD AUTÓNOMA METROPOLITANA
MAESTRÍA EN CIENCIAS E INGENIERÍA
AMBIENTALES

- ❖ El ácido fórmico es uno de los productos finales de las reacciones y de acuerdo a las concentraciones obtenidas a las 12 y 36 horas permanece constante, lo que hace suponer que conforme se forma se va transformando en otros productos.

La reacción del ozono se puede estudiar desde dos puntos de vista: mediante reacciones directas entre el oxidante y el sustrato, lo más probable debido a que el ozono es un fuerte oxidante, y a través de la acción de radicales libres (la menos probable).

- Vía Directa.

A partir de los resultados de cromatografía y tomando como base el esquema de reacción propuesto por Mokrini y col. en 1997^[50], para la oxidación del fenol por acción directa del ozono, se propone el esquema de la fig. 5-27 en el cual en cada ruptura de un doble enlace o ruptura del anillo por el ozono se genera peróxido.



Casa abierta al tiempo
UNIVERSIDAD AUTÓNOMA METROPOLITANA

MAESTRÍA EN CIENCIAS E INGENIERÍA
AMBIENTALES

ELIMINACIÓN DE FENOL MEDIANTE PROCESOS DE OXIDACIÓN AVANZADA

117/217

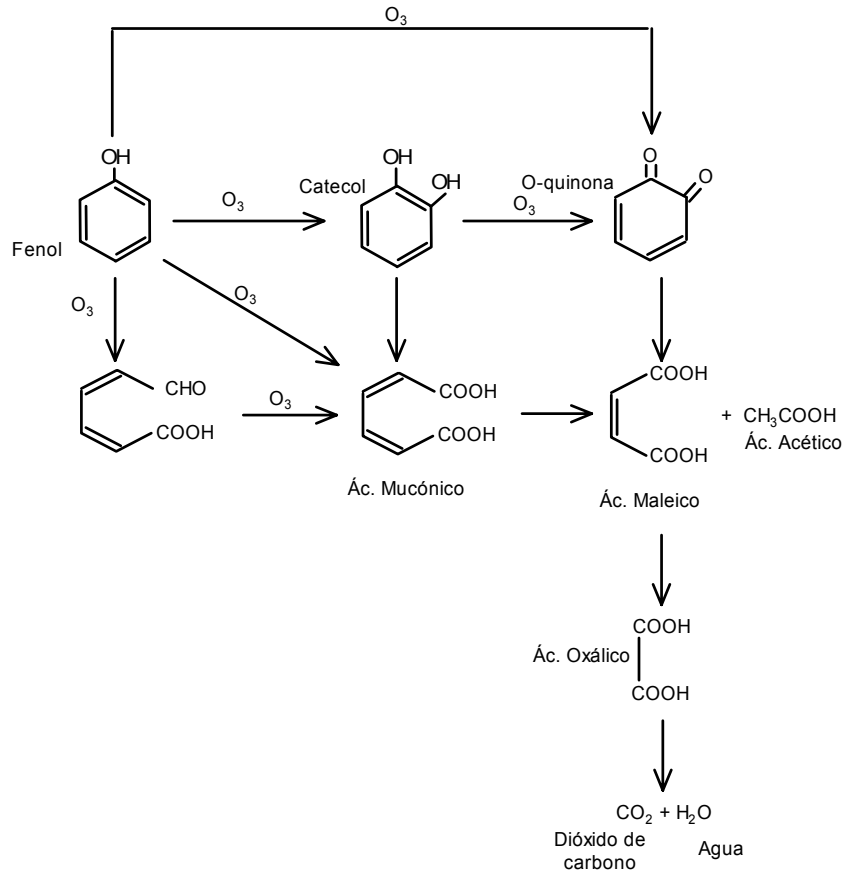


Figura 5-27 Productos de la Reacción Directa del fenol por acción del ozono

- Vía Indirecta (poco probable para las condiciones de estudio)

En este proceso la oxidación de compuestos disueltos en agua por acción del ozono se lleva a cabo mediante la acción de radicales libres. La oxidación se inicia a partir de la disociación del agua, generándose iones hidroxilo, los cuales reaccionan con el ozono disuelto y se obtienen los iones HO_2^- , estos son muy inestables e inician la propagación de la reacción o inicio del proceso de oxidación del fenol (Chiang-Hai y col. 1996^[19]).

ELIMINACIÓN DE FENOL MEDIANTE PROCESOS DE OXIDACIÓN AVANZADA

118/217

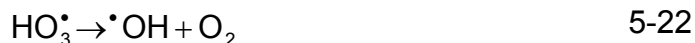


Casa abierta al tiempo
UNIVERSIDAD AUTÓNOMA METROPOLITANA
MAESTRÍA EN CIENCIAS E INGENIERÍA
AMBIENTALES

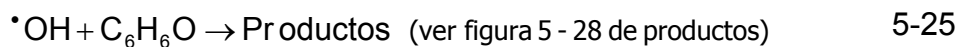
a) Inicio de reacción:



b) Propagación de la reacción:



c) Terminación de la reacción:



Al comparar los esquemas de las figuras 5-27 y 5-28, se observa que en el esquema de la figura 5-27 existe la apertura del anillo aromático desde el principio de la reacción, lo cual no ocurre en el esquema de la figura 5-28 ni en los casos de oxidación anteriormente estudiados, esto es debido a que el ozono es un oxidante potente.



Casa abierta al tiempo
UNIVERSIDAD AUTÓNOMA METROPOLITANA

MAESTRÍA EN CIENCIAS E INGENIERÍA
AMBIENTALES

ELIMINACIÓN DE FENOL MEDIANTE PROCESOS DE OXIDACIÓN AVANZADA

119/217

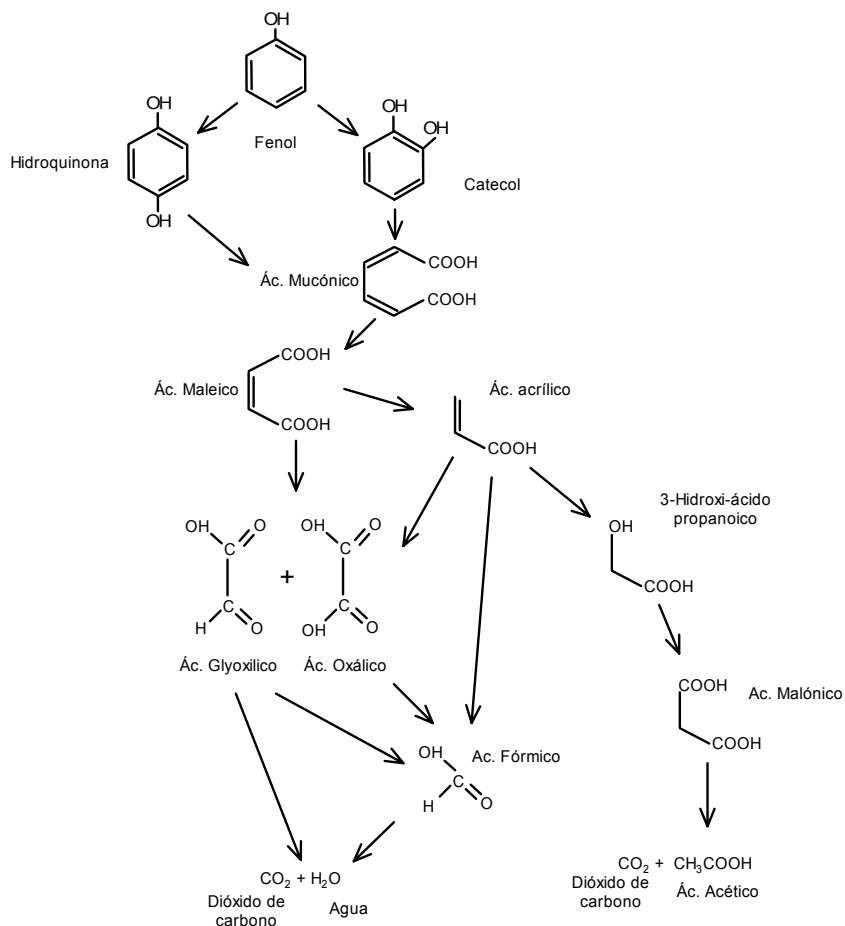


Figura 5-28 Productos de la Reacción del fenol por acción del $\cdot\text{OH}$ (Klepikuv 2000^[40]).

Para este estudio es más factible que el esquema de la figura 5-27 haya predominado en el proceso de oxidación. Ya que de acuerdo a los resultados de cromatografía se presentan compuestos del tipo ácido mucónico a concentraciones mas altas a las 12 h, con respecto a los reportados para el catecol, hidroquinona y la o-quinona, los cuales son subproductos más abundantes para una oxidación del fenol por vía indirecta (de los radicales).

Finalmente en este estudio la cantidad de ozono suministrada fue muy baja por lo que los porcentajes de degradación reportados son bajos.

5.2. OXIDACIÓN DE FENOL CON DOS OXIDANTES

En este punto se presentan los resultados obtenidos de la oxidación del fenol por acción de la combinación de dos oxidantes: H_2O_2 -UV, H_2O_2 - O_3 y O_3 -UV. En cada caso se probaron tres situaciones variando la concentración de peróxido, la longitud de onda de la luz UV, con el propósito de observar el efecto en el proceso de oxidación.

5.2.1. OXIDACIÓN DE FENOL MEDIANTE EL SISTEMA H_2O_2 -UV

En este punto se hicieron pruebas para evaluar el efecto de la luz UV en la oxidación del fenol con peróxido de hidrógeno.

Se presentan las pruebas de oxidación por efecto del peróxido de hidrógeno a tres concentraciones iniciales y la radiación ultravioleta a tres longitudes de onda, con tres concentraciones de fenol. Tales pruebas fueron medidas en función de la DQO.

Para facilitar el análisis de los resultados se separan en tres partes: los resultados de la degradación por acción del sistema H_2O_2 1M con UV a 3 longitudes de onda, los resultados del sistema H_2O_2 2M con UV a 3 longitudes de onda y H_2O_2 3M con UV a 3 longitudes de onda.



5.2.1.1. OXIDACIÓN DE FENOL MEDIANTE H₂O₂ 1M - UV

Las pruebas de oxidación por efecto del peróxido de hidrógeno 1M con UV a 3 longitudes de onda, dieron los resultados que se presentan en las figuras 5-24 a 5-26 tales pruebas fueron medidas en función de la DQO.

En la tabla 5-21 se presentan las diferentes situaciones a las que fue sometido el fenol a la oxidación por acción del sistema 1M H₂O₂-UV, cabe mencionar que los resultados mostrados son aquellos obtenidos la final de una exposición de 48 horas.

Tabla 5-21 Oxidación de fenol como DQO (%) por acción del sistema UV-H ₂ O ₂ 1M a las 48 horas		
Fenol (mg/L)	UV (nm)	Degradación de fenol DQO (%)
500	254	73,0
	305	71,4
	365	70,0
1000	254	81,4
	305	74,3
	365	64,3
2000	254	56,1
	305	50,0
	365	39,9

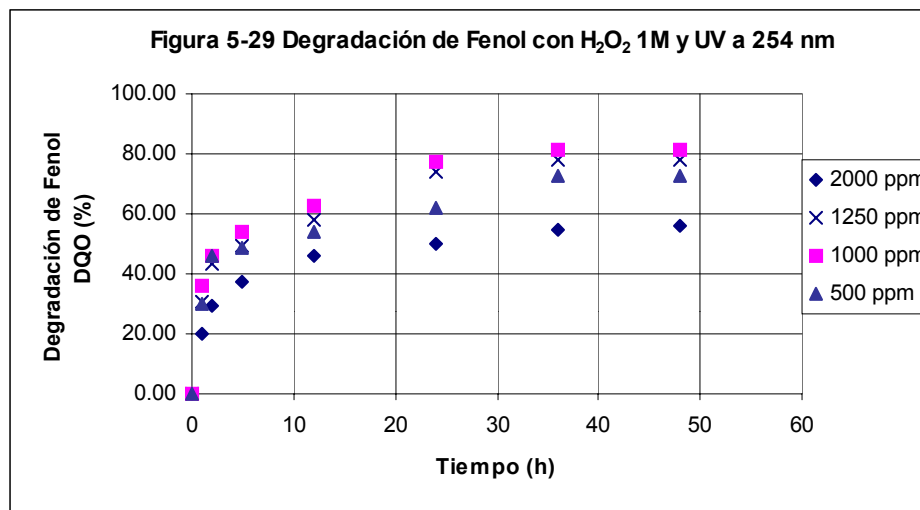
Como se puede observar en la tabla 5-21 se presenta en forma general mayores porcentajes de degradación de fenol cuando este, es expuesto a una longitud de

ELIMINACIÓN DE FENOL MEDIANTE PROCESOS DE OXIDACIÓN AVANZADA

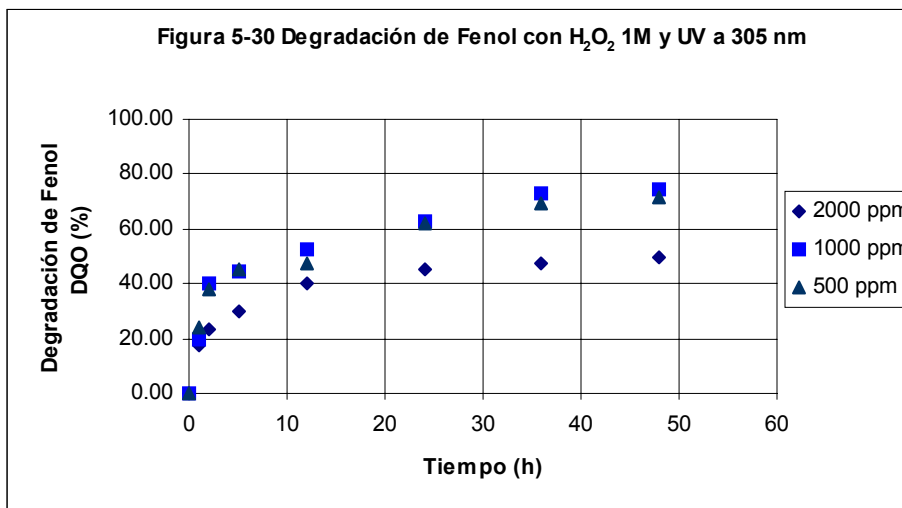
122/217

onda de 254 nm, aunque no hay que quitar crédito que a 305 y 365 nm también se obtienen buenos resultados de oxidación del fenol. También se puede observar que a la concentración de 1000 mg/L se tiene el mas alto porcentaje de degradación (81.4%) para este sistema de oxidación.

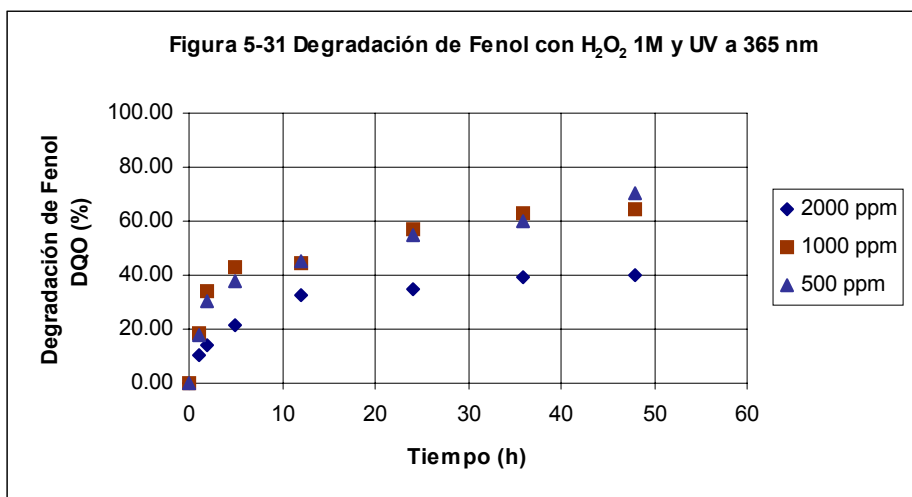
Con el propósito de visualizar el grado de oxidación del fenol medido como DQO en función del tiempo, se presentan las figuras 5-29 a 5-31 las cuales fueron hechas a partir de los resultados tomados de la oxidación de fenol en la parte experimental.



En la fig. 5-29, se puede observar que la oxidación del fenol va aumentando con respecto al tiempo y ésta es mayor para una concentración de 1000 mg/L de fenol, mientras que para la concentración de 2000 mg/L se presenta la más baja degradación.



Como se puede observar en la figura 5-30 se obtienen altos porcentajes de oxidación para una concentración de 1000 mg/L de fenol seguido muy de cerca por la concentración de 500 mg/L y tenemos bajos resultados de oxidación para la concentración de 2000 mg/L de fenol a lo largo de una exposición de 48 horas con 1M inicial de peróxido de hidrógeno y 305 nm.



En la figura 5-31 se puede observar que se obtienen un valor de oxidación alto para la concentración de 500 mg/L seguido de 1000 mg/L y finalmente se tienen bajos resultados de degradación para la concentración de 2000 mg/L.

Como podemos observar en las figuras 5-29 a 5-31 los resultados de la oxidación reportados a lo largo de las 48 horas de exposición, muestran que los porcentajes de oxidación con el sistema H_2O_2 -UV, no siguen una relación directamente proporcional con la cantidad de reactivo que se aplica, este comportamiento es similar a la oxidación con peróxido de hidrógeno como único reactivo. En cuanto a las eficiencias máximas logradas son mejores para el sistema H_2O_2 -UV, lo cual demuestra el efecto catalizador de la luz UV en la reacción del H_2O_2 .

Los mejores porcentajes de oxidación se lograron con las concentraciones de fenol de 1000 y 500 mg/L cuando se somete a una oxidación con H_2O_2 1M y 254 nm. Finalmente, se observa que se obtienen porcentajes de degradación en promedio del 75%, llegándose a alcanzar valores cercanos al 80%, esto nos indica que para nuestro sistema de estudio el sistema formado por peróxido de hidrógeno 1M y luz UV a 254 nm es un buen sistema oxidante del fenol, al menos para las condiciones experimentalmente manejadas en este estudio.

5.2.1.2. OXIDACIÓN DE FENOL MEDIANTE H_2O_2 2M - UV

En este punto se presentan las pruebas de oxidación por efecto de una concentración inicial de peróxido de hidrógeno 2M con tres longitudes de onda diferentes de UV, tales pruebas fueron medidas en función de la DQO.

En la tabla 5-22 se presentan las diferentes situaciones a las que fue sometido el fenol a la oxidación por acción del sistema H_2O_2 2M - UV, cabe mencionar que los



resultados mostrados son aquellos obtenidos la final de una exposición de 48 horas.

Tabla 5-22 Oxidación de fenol como DQO (%) por acción del sistema UV-H₂O₂ 2M a las 48 horas

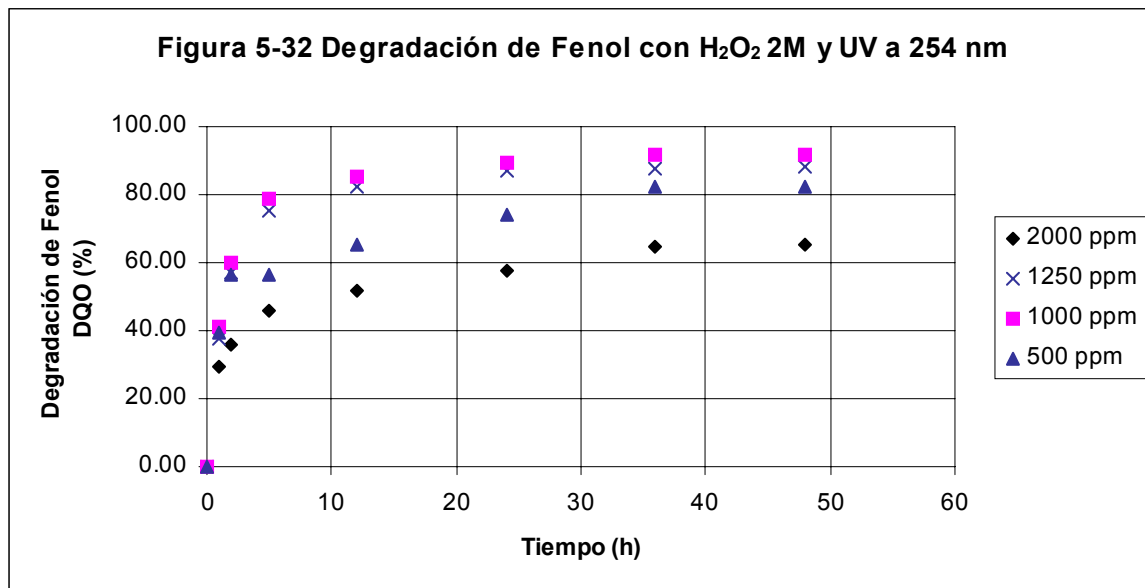
Fenol (mg/L)	UV (nm)	Degradación de fenol DQO (%)
500	254	82,6
	305	83,3
	365	80,4
1000	254	91,6
	305	80,0
	365	83,2
2000	254	65,5
	305	32,0
	365	49,0

Como se puede observar en la tabla 5-22, se lograron en forma general mayores porcentajes de degradación de fenol, cuando este es sometido a una longitud de onda de 254 nm. En esta prueba se obtuvo la más alta degradación (91.6%) para una concentración inicial de fenol de 1000 mg/L.

También se tienen buenos resultados con una longitud de onda de 305 nm excepto para la más alta concentración de fenol de 2000 mg/L.

Con el propósito de visualizar el grado de oxidación del fenol medido como DQO con respecto al tiempo, se presentan las figuras 5-32 a 5-34 las cuales fueron

obtenidas a partir de los resultados tomados del seguimiento de la oxidación de fenol en la parte experimental.



En la figura 5-32, se puede observar que la oxidación del fenol va aumentando con respecto al tiempo y ésta es mayor para una concentración de 1000 mg/L de fenol. En esta figura se incluyen los resultados de las pruebas adicionales para una concentración de fenol de 1250 mg/L, los cuales se encuentran muy cerca de la concentración de 1000 mg/L, mientras que para la concentración de 2000 mg/L se presenta la más baja degradación.



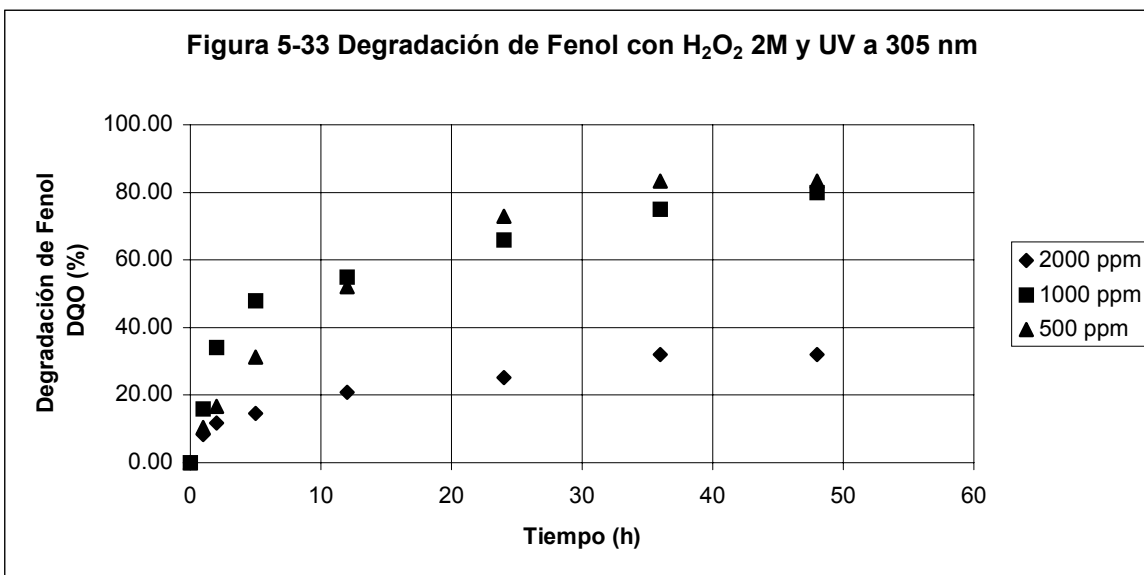
Casa abierta al tiempo
UNIVERSIDAD AUTÓNOMA METROPOLITANA

MAESTRÍA EN CIENCIAS E INGENIERÍA
AMBIENTALES

ELIMINACIÓN DE FENOL MEDIANTE PROCESOS DE OXIDACIÓN AVANZADA

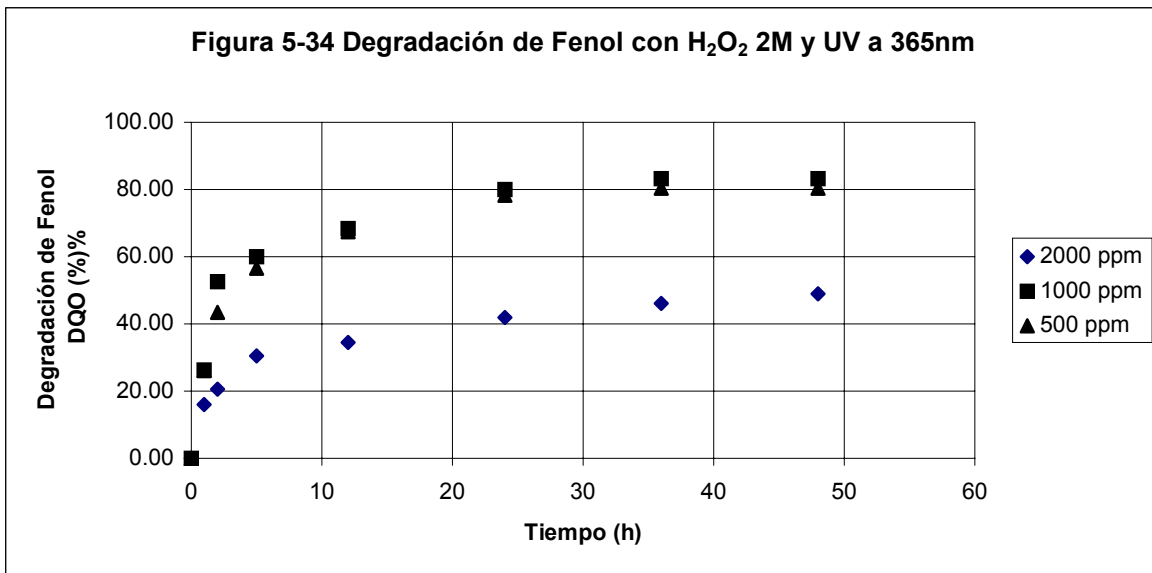
127/217

Figura 5-33 Degradación de Fenol con H_2O_2 2M y UV a 305 nm



Como se puede observar en la figura 5-33 se obtienen altos porcentajes de oxidación para una concentración de 1000 mg/L de fenol al inicio, pero conforme va pasando el tiempo se tienen mejores valores de degradación para la concentración de 500 mg/L llegando a valores por arriba del 80%, mientras que a 1000 mg/L se tienen valores de 80% a lo largo de una exposición de 48 horas con el peróxido de hidrógeno. Es importante considerar la cantidad de fenol que se degrada en cada caso ya que los porcentajes son una estimación relativa.

Figura 5-34 Degradación de Fenol con H₂O₂ 2M y UV a 365nm



En la figura 5-34 se puede observar que se obtienen valores de oxidación altos para la concentración de 1000 mg/L y de 500 mg/L y finalmente se tienen bajos porcentajes de degradación para la concentración de 2000 mg/L.

Como podemos observar en las figuras 5-32 a 5-34 los resultados de la oxidación reportados a lo largo de las 48 horas de exposición, muestran que se tienen porcentajes de oxidación bajos para una concentración de 2000 mg/L mientras que se tienen los mejores porcentajes de oxidación a las concentraciones de fenol de 1000 y 1250 mg/L cuando se somete a una oxidación con H₂O₂ 2M y luz UV a 254 nm, se presentan valores por arriba del 90%.

Finalmente, se observa que se obtienen porcentajes de degradación en promedio del 80%, llegando a alcanzar valores por arriba del 90%, esto nos indica que para nuestro estudio el sistema H₂O₂ 2M-UV es un buen oxidante del fenol.



5.2.1.3. OXIDACIÓN DE FENOL MEDIANTE H₂O₂ 3M - UV

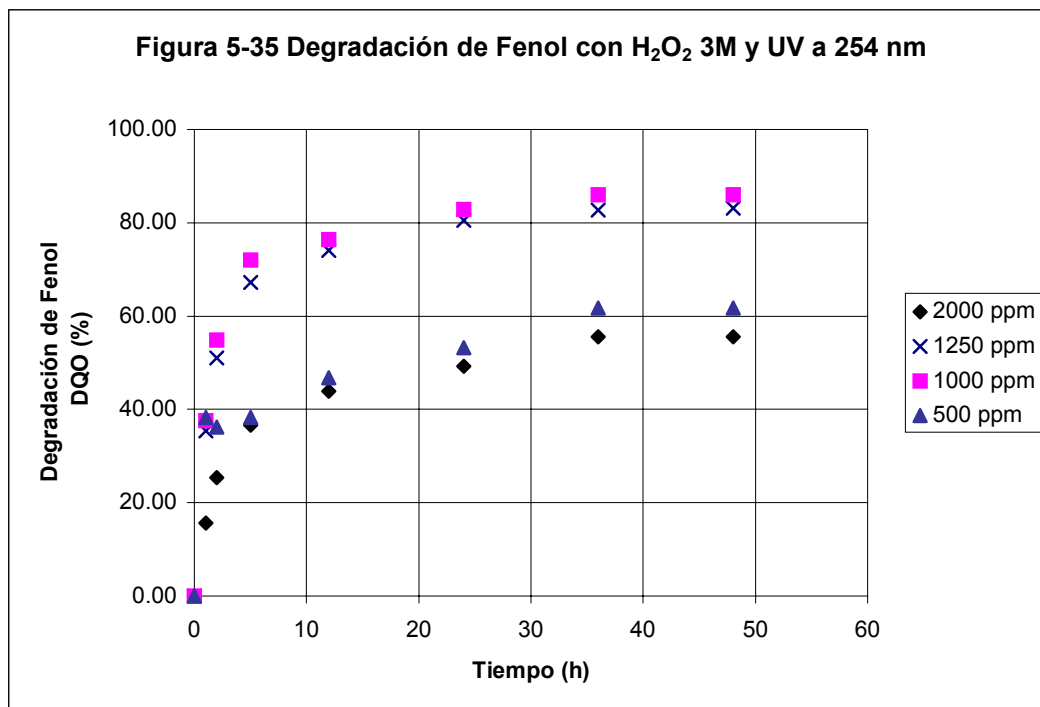
En este punto se presentan las pruebas de oxidación por efecto de una concentración inicial de peróxido de hidrógeno 3M con luz UV a tres longitudes de onda, tales pruebas fueron medidas como DQO.

En la tabla 5-23 se presentan las diferentes situaciones a las que fue sometido el fenol a la oxidación por acción del sistema H₂O₂ 3M-UV, cabe mencionar que los resultados mostrados son aquellos obtenidos la final de una exposición de 48 horas.

Tabla 5-23 Oxidación de fenol como DQO (%) por acción del sistema UV-H ₂ O ₂ 3M a las 48 horas		
Fenol (mg/L)	UV (nm)	Degradación de fenol DQO (%)
500	254	61,7
	305	66,0
	365	71,7
1000	254	86,0
	305	88,7
	365	85,1
2000	254	55,6
	305	53,9
	365	46,8

Como se puede observar en la tabla 5-23 se presenta una alta degradación de fenol para concentraciones de 2000 mg/L y 254 nm, mientras que para 500 mg/L la combinación que mejores porcentajes de degradación se tienen corresponden a una luz UV de 365 nm. El máximo porcentaje de remoción (88.7%) corresponde a la concentración de 1000 mg/L con luz UV de 305nm.

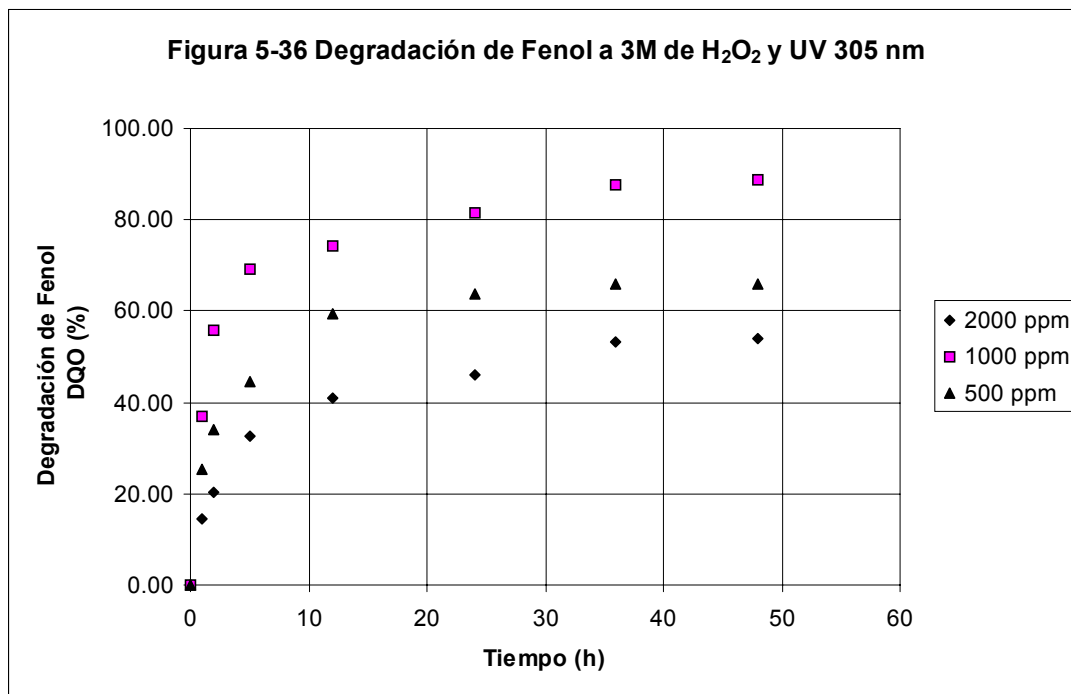
Con el propósito de visualizar el grado de oxidación del fenol medido como DQO en función del tiempo, se presentan las figuras 5-35 a 5-37 las cuales fueron obtenidas a partir de los resultados tomados del seguimiento de la oxidación de fenol en la parte experimental.



En la figura 5-35, se puede observar que la oxidación del fenol va aumentando con respecto al tiempo y esta es mayor para una concentración de 1000 mg/L de fenol.

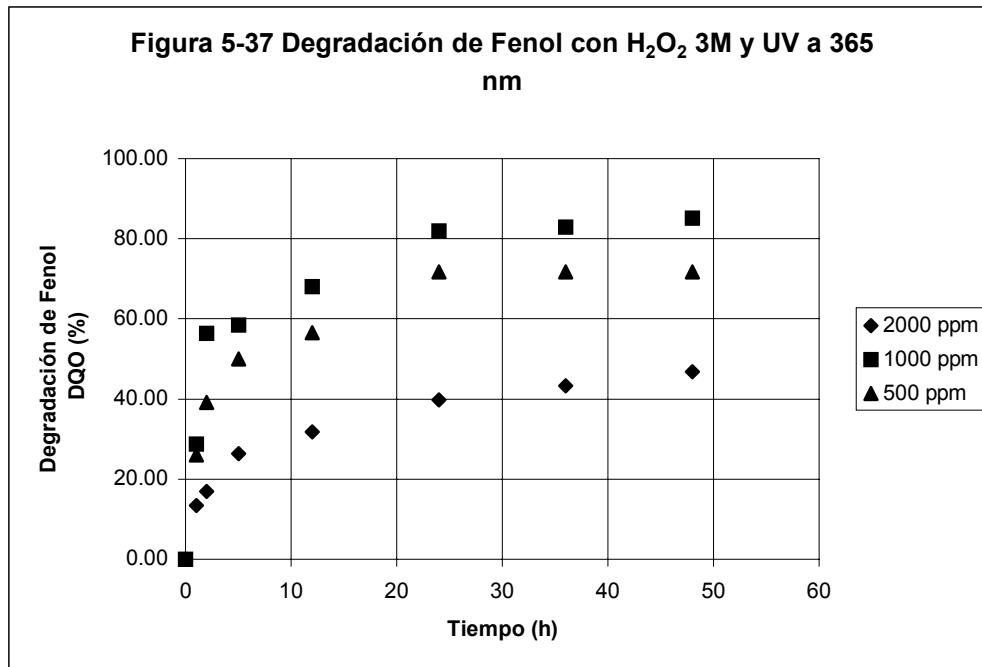


Asimismo, los valores de degradación de 1250 de fenol son muy próximos a los de 1000, mientras que para la concentración de 2000 mg/L se presenta la más baja degradación en porcentaje.



Como se puede observar en la figura 5-36 se obtienen altos porcentajes de oxidación para una concentración de 1000 mg/L de fenol alcanzando valores cercanos al 90% de degradación y en último término se tiene que para la concentración de fenol de 2000 mg/L se tiene la mas baja degradación (53.9%).

En la figura 5-37 al igual que en las anteriores se tiene un comportamiento similar en el cual a la concentración de 1000 mg/L de fenol se presentan los mejores valores de degradación y en último término tenemos que a 2000 mg/L se tienen los valores más bajos en porcentaje de degradación.



En general para el sistema H₂O₂ 3M-UV, en las figuras 5-35 a 5-37, podemos observar que los resultados de la oxidación reportados a lo largo de las 48 horas de exposición, muestran que se tienen porcentajes de oxidación bajos para una concentración de 2000 mg/L, mientras que los mejores porcentajes de oxidación se tienen a las concentraciones de 1000 y 1250 mg/L de fenol, cuando se somete a una oxidación con una concentración inicial de H₂O₂ 3M y luz UV a 305 nm, presentándose valores cercanos al 90%.

A. VELOCIDAD DE REACCIÓN GLOBAL

En esta parte se estudian los resultados experimentales de la degradación del fenol medidos como DQO a diferentes intervalos de tiempo durante la prueba de



48 horas. Se calcula la velocidad de reacción (K) para cada uno de las pruebas con el sistema H_2O_2 -UV aplicando el método de Thomas (Ramalho, 1991^[61]). En este caso la velocidad de reacción (k), que corresponde a la reacción global, incluye el fenol residual y los compuestos intermediarios. En la tabla 5-24 se muestran los resultados de k obtenidos en cada prueba.

Tabla 5-24 Velocidad de reacción global (k) de la oxidación de fenol con H_2O_2 y luz UV

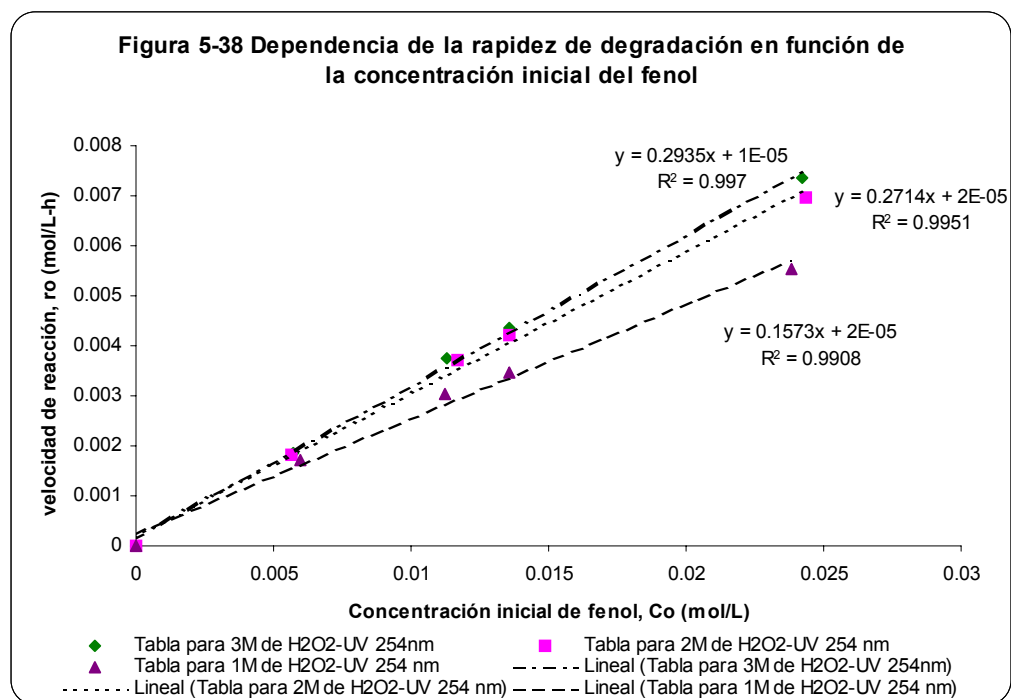
Fenol (mg/L)	UV (nm)	Velocidad de reacción global, K (h^{-1})		
		H_2O_2 1M	H_2O_2 2M	H_2O_2 3M
500	254	0,0772	0,0682	0,0798
	305	0,0699	0,0595	0,0750
	365	0,0638	0,0730	0,0750
1000	254	0,0789	0,1156	0,0825
	305	0,0674	0,0609	0,0816
	365	0,0723	0,0821	0,0932
1250	254	0,0812	0,1156	0,0812
2000	254	0,0737	0,0672	0,0689
	305	0,0713	0,0714	0,0635
	365	0,0620	0,0672	0,0636

Los valores máximos de K son resaltados en la tabla 5-24, como se puede observar, estos valores corresponden a las concentraciones de 1000 y 1250 mg/L de fenol, lo cual concuerda con las curvas de máximas eficiencias. En este caso la mejor longitud de onda para este estudio resulta ser la de 254 nm.

B. MODELO CINÉTICO

Para la determinación del modelo cinético empírico, se realizaron curvas cinéticas de concentración de fenol vs tiempo para las concentraciones iniciales de fenol de cada prueba, con las tres concentraciones de peróxido y las tres longitudes de onda. Las curvas se trataron mediante el método de las concentraciones iniciales para reacciones homogéneas simples de Laidler (Blanco J. 1976^[18]).

El tratamiento matemático por el método de la rapidez inicial de las curvas de concentración en cada prueba permite construir la dependencia de la rapidez de degradación en función de la concentración del fenol, obteniéndose las figuras 5-38 a 5-40.





Casa abierta al tiempo
UNIVERSIDAD AUTÓNOMA METROPOLITANA

MAESTRÍA EN CIENCIAS E INGENIERÍA
AMBIENTALES

ELIMINACIÓN DE FENOL MEDIANTE PROCESOS DE OXIDACIÓN AVANZADA

135/217

Figura 5-39 Dependencia de la rapidez de degradación en función de la concentración inicial del fenol

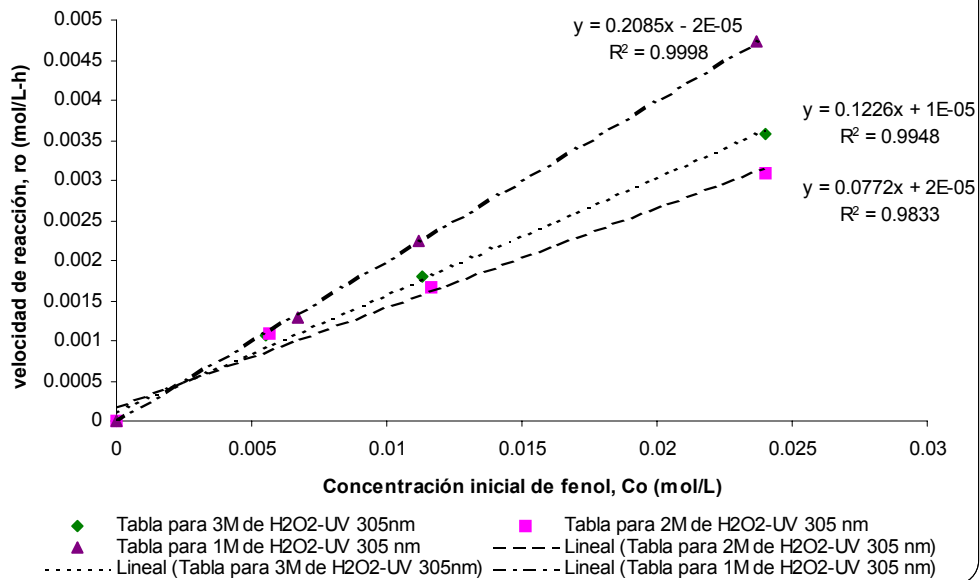
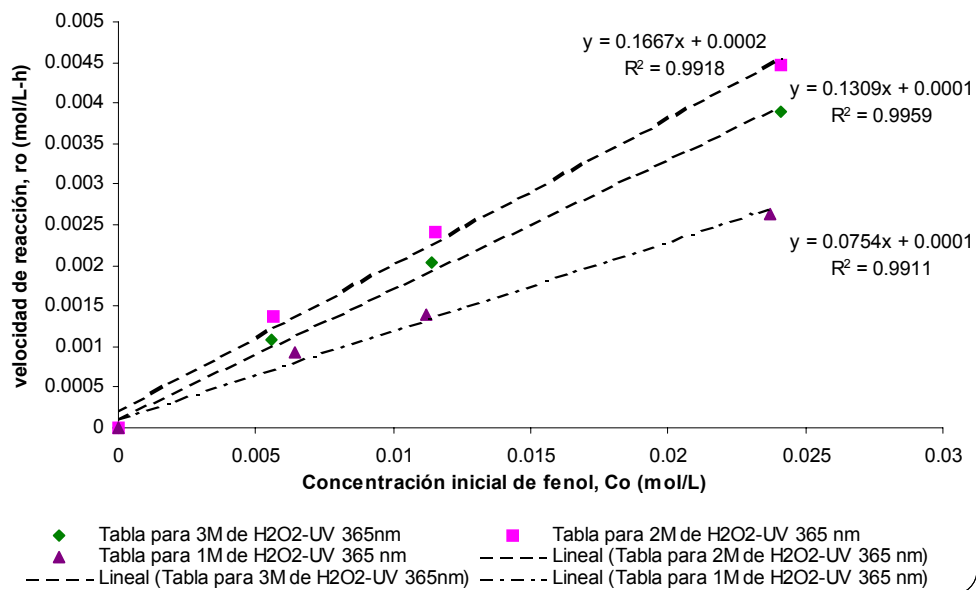


Figura 5-40 Dependencia de la rapidez de degradación en función de la concentración inicial del fenol





De acuerdo a las figuras 5-38 a 5-40 se observa una dependencia lineal de la rapidez de reacción en función de la concentración inicial del fenol, con ordenada al origen casi igual a cero (se considerará de cero), por lo que se tendrá un orden al inicio de la oxidación con respecto al fenol de 1 ($n=1$) y el valor de la constante específica de reacción, k_{esp} , es igual al de la pendiente de dicha línea recta.

De lo anterior se desprende en forma genérica el siguiente modelo cinético, ecuación 5-26:

$$r = k[\text{Fenol}] \quad 5-26$$

Donde el valor de k es igual a k_{esp} por la concentración del peróxido elevada a un orden específico y por la intensidad de la luz emitida para cada longitud de onda, el valor del orden con respecto al peróxido de hidrógeno para efectos de este estudio fue obtenido a partir de la consideración de una reacción entre el fenol y el peróxido de hidrógeno (dos reactivos) a volumen constante, irreversible y no catalítica (Levenspiel 1990^[52]). Aunque en realidad el proceso es más complejo en el cual los radicales $\text{HO}\bullet$, UV y el H_2O_2 reaccionan con el fenol generando productos que a su vez reaccionan con la UV y los radicales $\text{HO}\bullet$ generando otros productos.

En la tabla 5-25 se presenta la intensidad de luz para cada longitud de onda.



Tabla 5-25 Intensidad de luz para cada longitud de onda

Longitud de onda	Intensidad de luz, I J/s-cm
254 nm	2.1738×10^{-15}
305 nm	1.8103×10^{-15}
365 nm	1.5127×10^{-15}

Tabla 5-26 Valores de k_{esp} y orden de reacción con respecto al H_2O_2 -UV

UV nm	3M de H_2O_2		2M de H_2O_2		1M de H_2O_2	
	Orden	k_{esp}	Orden	k_{esp}	Orden	k_{esp}
254	1.65	0.2935	1.45	0.2714	1.4	0.1573
305	1.55	0.1226	2.1	0.0772	1.9	0.2085
365	1.7	0.1309	2	0.1667	2	0.0754

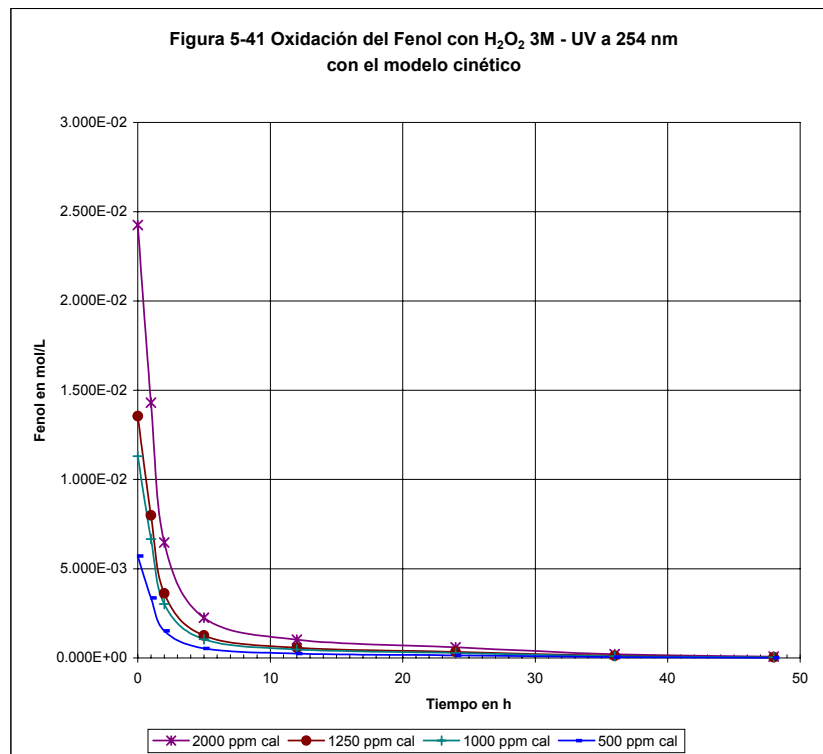
Como se puede observar en la tabla 5-26 para cuando se somete a una oxidación el fenol con 3M inicial de peróxido de hidrógeno y 254 nm se tiene el valor mas alto de k_{esp} . Mientras que los ordenes oscilan entre 1.4 a 1.9 por lo que se tomará como promedio un orden de 2.

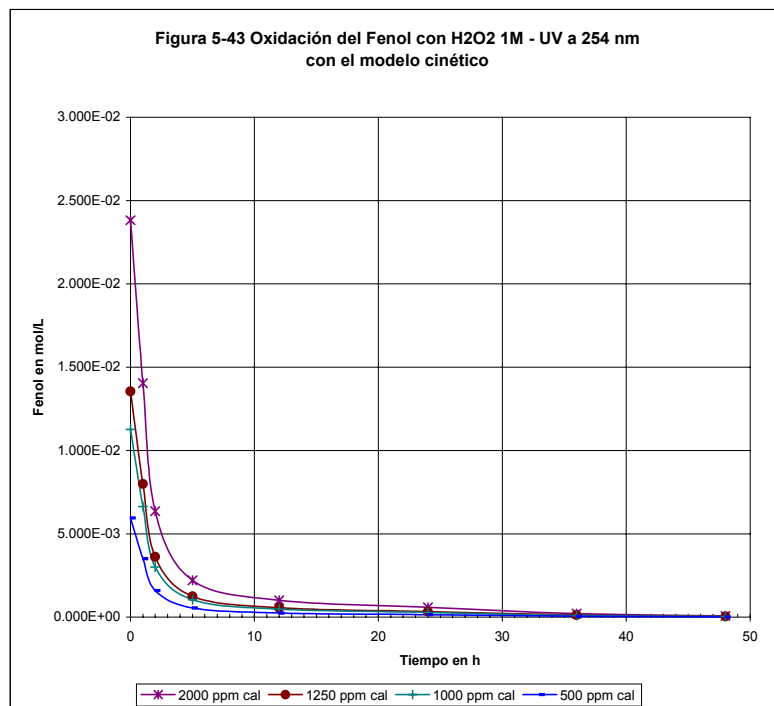
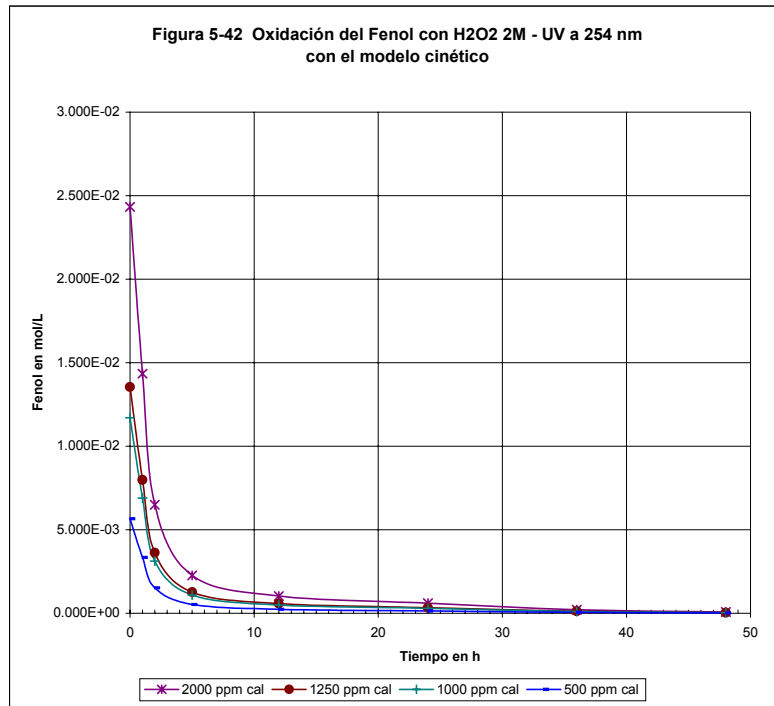
Con base a los valores de los ordenes de reacción calculados tanto para el fenol como para el peróxido de hidrógeno se obtiene un modelo cinético general que representa al sistema en cuestión, ecuación 5-27.

$$r = k_{\text{esp}} I [\text{Fenol}] [\text{H}_2\text{O}_2]^2$$

5-27

Con base a la ecuación 5-27 se determinaron nuevamente las concentraciones del fenol para observar el comportamiento del modelo cinético. Como ejemplo se presentan las figuras 5-41 a 5-43 que corresponden al sistema H_2O_2 -UV con una longitud de onda de 254 nm.





Los resultados del modelo cinético para la oxidación de fenol con el sistema H_2O_2 -UV que se representan en las figuras 5-41 a 5-43 indican el comportamiento de la concentración del fenol durante el proceso de oxidación, como se observa las tres curvas tienen un comportamiento similar que muestra una oxidación del fenol muy alta en el transcurso de las 10 primeras horas de cada prueba.

Estas gráficas nos muestran la velocidad de transformación del fenol en compuestos intermedios que podemos esperar en las pruebas de oxidación.

C. RESULTADOS DE CROMATOGRAFÍA

Durante las pruebas de oxidación se colectaron muestras a las 12 y 48 horas para proceder al análisis de compuestos intermedios que pueden estar presentes en la reacción de oxidación de fenol.

De acuerdo a los antecedentes se investigó la presencia de compuestos que tienen probabilidades de formarse, los cuales fueron: el ácido mucónico, ácido maléico, ácido oxálico, ortoquinona, catecol, hidroquinona, ácido acético y ácido fórmico. También se determinó el fenol residual con la finalidad de confirmar nuestros resultados del modelo cinético.

Los resultados de cromatografía se presentan en las tablas 5-27 a 5-29.



Casa abierta al tiempo
UNIVERSIDAD AUTÓNOMA METROPOLITANA

MAESTRÍA EN CIENCIAS E INGENIERÍA
AMBIENTALES

ELIMINACIÓN DE FENOL MEDIANTE PROCESOS DE OXIDACIÓN AVANZADA

141/217

Tabla 5-27 Resultados de cromatografía para la degradación de fenol con 3M de H₂O₂ y UV

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
Fenol (mg/L)	UV (nm)	Fenol residual (mg/L)	Ac. Mucónico (mg/L)	Ac. Maléico (mg/L)	Ac. Oxálico (mg/L)	o-quinona (mg/L)	Catecol (mg/L)	Hidroquinona (mg/L)	Ac. Acético (mg/L)	Ac. Fórmico (mg/L)
		48 h	12h/48h	12h/48h	12h/48h	12h/48h	12h/48h	12h/48h	12h/48h	12h/48h
500	254	78,2	138.2/35.2	19.6/29.6	8.2/50.9	0/0	180.3/20.2	18.7/1.8	19.9/30.0	18.3/103.4
	305	74,8	143.2/37.3	17.4/31.7	5.3/90.5	0/0	173.2/24.3	16.5/3.2	18.5/32.5	12.3/160.7
	365	73,2	145.3/40.1	15.3/34.5	3.9/108.5	0/0.2	155.3/28.3	14.3/4.5	16.5/34.3	8.1/209.3
1000	254	56,2	273.1/60.3	37.4/42.0	5.3/170.3	0/0	285.4/68.3	28.5/3.5	40.1/40.2	11.3/338.4
	305	60,3	260.1/58.2	35.5/43.2	4.0/200.8	0/0	266.3/70.3	25.7/4.2	36.6/42.3	9.3/403.5
	365	60,9	257.3/57.3	32.8/45.4	2.8/210.3	0/0	258.4/75.4	23.4/5.1	30.5/46.2	5.3/418.3
1250	254	60,3	273.8/61.4	38.1/43.2	5.8/171.0	0/0.2	283.4/67.4	29.7/3.8	39.4/50.4	11.3/273.2
2000	254	73,3	447.3/96.3	29.3/26.8	4.3/270.9	1.3/0.8	183.4/42.7	56.8/7.5	30.4/28.5	8.7/503.2
	305	74,2	461.3/105.4	28.1/29.7	2.8/289.5	0/0	174.7/47.3	50.4/9.0	29.3/30.4	4.3/532.3
	365	77,4	468.4/113.2	25.7/32.7	1.9/309.4	0/0	165.4/51.3	48.5/10.8	26.5/30.5	2.1/600.7

Tabla 5-28 Resultados de cromatografía para la degradación de fenol con 2M de H₂O₂ y UV

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
Fenol (mg/L)	UV (nm)	Fenol residual (mg/L)	Ac. Mucónico (mg/L)	Ac. Maléico (mg/L)	Ac. Oxálico (mg/L)	o-quinona (mg/L)	Catecol (mg/L)	Hidroquinona (mg/L)	Ac. Acético (mg/L)	Ac. Fórmico (mg/L)
		48 h	12h/48h	12h/48h	12h/48h	12h/48h	12h/48h	12h/48h	12h/48h	12h/48h
500	254	28,5	149.8/27.1	19.7/30.1	9.2/87.3	0/0	183.4/17.8	10.4/1.3	20.9/33.5	16.3/143.2
	305	30,4	150.1/32.2	16.4/34.2	8.3/103.2	0/0	173.5/20.3	9.5/2.5	18.7/35.6	15.0/130.3
	365	31,7	148.2/33.1	12.5/36.5	5.2/125.2	0/0	160.3/25.2	7.4/3.8	13.5/39.6	12.3/130.7
1000	254	26,5	258.2/57.1	31.7/35.1	4.9/182.3	0/0	278.3/67.4	29.7/2.3	32.5/40.2	10.3/389.3
	305	31,4	263.1/55.2	30.0/38.2	3.7/200.2	0/0	266.7/70.3	28.3/3.2	30.2/37.3	8.9/403.2
	365	31,7	266.3/50.3	27.2/40.7	2.9/212.3	0/0.3	257.3/75.4	25.8/4.5	29.3/38.5	7.2/422.3
1250	254	28,2	260.3/58.3	33.2/33.8	5.5/185.3	0/0	280.1/70.3	32.5/3.1	38.4/35.4	10.3/293.2
2000	254	66,3	431.2/98.3	30.7/28.6	4.9/275.4	0/0	168.4/38.4	50.9/8.5	30.8/28.9	8.8/532.3
	305	69,5	453.2/108.2	27.4/31.7	3.2/300.3	1.1/0.2	160.3/40.3	49.3/9.1	28.3/35.4	6.3/603.4
	365	73,4	472.1/118.3	25.3/34.8	1.7/309.2	0/0	157.5/50.3	48.5/10.5	28.5/38.5	2.3/618.3

ELIMINACIÓN DE FENOL MEDIANTE PROCESOS DE OXIDACIÓN AVANZADA

142/217



Casa abierta al tiempo
UNIVERSIDAD AUTÓNOMA METROPOLITANA
MAESTRÍA EN CIENCIAS E INGENIERÍA
AMBIENTALES

Tabla 5-29 Resultados de cromatografía para la degradación de fenol con 1M de H₂O₂ y UV

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
Fenol (mg/L)	UV (nm)	Fenol residual (mg/L)	Ac. Mucónico (mg/L)	Ac. Maléico (mg/L)	Ac. Oxálico (mg/L)	o-quinona (mg/L)	Catecol (mg/L)	Hidroquinona (mg/L)	Ac. Acético (mg/L)	Ac. Fórmico (mg/L)
		48 h	12h/48h	12h/48h	12h/48h	12h/48h	12h/48h	12h/48h	12h/48h	12h/48h
500	254	68,2	138/30.1	13.8/24.1	7.1/128.1	0/0	173.2/15.1	8.7/1.2	14.8/25.4	12.3/342.3
	305	70,1	137/30.3	12.1/25.4	6.6/135.3	0/0	168.2/17.4	8.5/0	13.8/26.5	10.4/302.3
	365	73,4	135.8/34.2	10.2/27.2	5.8/140.2	0/0	150.3/22.3	8.8/0	13.4/32.5	10.2/292.3
1000	254	32,5	253.1/77.2	17.7/28.7	6.3/109.3	0/0	223.4/24.2	18.5/1.5	18.2/29.5	12.4/203.4
	305	69,7	246.8/82.3	15.3/30.1	5.5/122.4	0/0	214.5/26.3	18.0/3.2	15.9/32.1	10.3/193.4
	365	78,2	240.1/84.7	13.3/33.2	4.2/130.2	0/0.2	200.3/32.3	17.5/4.7	14.5/36.5	9.4/172.3
1250	254	39,5	280.2/82.3	19.3/28.9	7.2/105.4	0/0	214.5/30.2	18.2/1.4	22.3/32.4	14.3/210.5
2000	254	76,3	462.2/112.3	40.7/44.2	5.9/287.3	0.4/0	380.3/78.3	42.5/5.8	41.5/45.6	13.4/503.2
	305	80,1	488.1/123.1	38.3/48.7	4.7/300.2	0/0	373.4/97.4	40.3/8.3	39.2/49.5	12.2/488.7
	365	172,4	497.3/137.2	35.2/50.5	3.0/327.2	0/0	367.5/100.9	37.3/9.0	38.2/51.5	11.4/432.3

Se observa en forma general en las tablas 5-27 a 5-29 lo siguiente:

- ❖ Los valores de oxidación final del fenol con respecto a los iniciales, son muy bajos presentándose porcentajes de degradación reales al final de la oxidación a las 48 horas por arriba del 92% en la mayoría de los casos.
- ❖ El ácido mucónico, muestra una mayor concentración a las 12 horas que a las 48 horas, lo que nos indica que este es un compuesto que se forma al inicio de la reacción y que tiende a oxidarse al final de la prueba.
- ❖ El ácido maléico a las 12 y 48 horas, en todos los casos se observa que las concentraciones son relativamente bajas lo cual indica que este compuesto es



intermediario y conforme se va formando se va transformando en otros compuestos.

- ❖ El ácido oxálico, muestra que la concentración a las 12 horas es mucho más baja que a las 48 horas lo cual indica que se trata de uno de los compuestos finales de la prueba de oxidación.
- ❖ La ortoquinona, se observa que prácticamente no se detecta por lo tanto este compuesto no está presente en la degradación del fenol.
- ❖ El catecol, se presenta al inicio de la reacción considerándose un compuesto inicial en la degradación del fenol.
- ❖ La hidroquinona, presenta valores de concentración relativamente bajos, con una mayor concentración a las 12 horas que a las 48 horas, por lo que también forma parte de los compuestos intermediarios. Podemos decir que la reacción tiene lugar principalmente por la vía del catecol que por la hidroquinona.
- ❖ El ácido acético, se presenta en concentraciones relativamente bajas a las 12 y 48 horas. También indica que si es un paso final de la reacción.
- ❖ El ácido fórmico es uno de los productos finales de las reacciones y de acuerdo a las concentraciones obtenidas a las 48 horas se acumula.

Beltrán y col. (1996^[10] y 1997^[12]) propone que la reacción de oxidación se lleva a cabo como sigue:

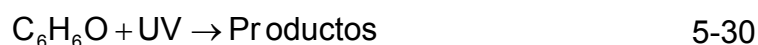
ELIMINACIÓN DE FENOL MEDIANTE PROCESOS DE OXIDACIÓN AVANZADA

144/217

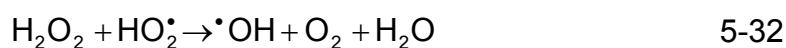


Casa abierta al tiempo
UNIVERSIDAD AUTÓNOMA METROPOLITANA
MAESTRÍA EN CIENCIAS E INGENIERÍA
AMBIENTALES

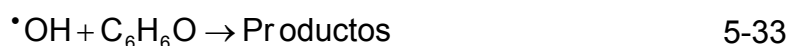
a) Inicio de reacción:



b) Propagación de la reacción:



c) Terminación de la reacción:



Klepikuv A.D. y col. 2000^[40] sugieren un esquema de reacción como el que se presenta en la figura 5-44. Sobre este esquema se resaltan los compuestos que se detectaron en los análisis de cromatografía y que nos permiten proponer el esquema de reacción del fenol mediante el sistema H_2O_2 -UV.



Casa abierta al tiempo
UNIVERSIDAD AUTÓNOMA METROPOLITANA

MAESTRÍA EN CIENCIAS E INGENIERÍA
AMBIENTALES

ELIMINACIÓN DE FENOL MEDIANTE PROCESOS DE OXIDACIÓN AVANZADA

145/217

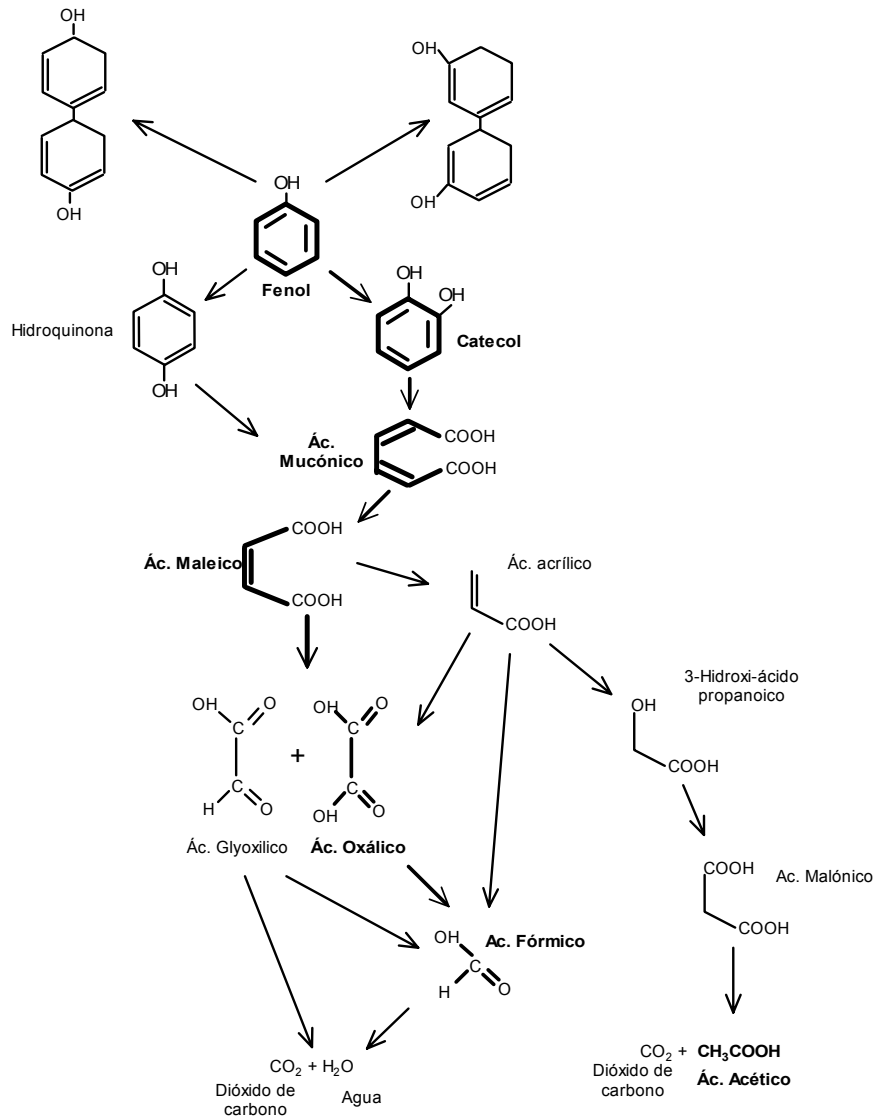


Figura 5-44 Productos de la Reacción del fenol por acción del $\bullet\text{OH}$

Como se observa en la figura se presentan productos de condensación del tipo difenoles, los cuales se detectaron durante la 1 primera hora de oxidación por la presencia de una capa superficial de color café-amarillo tal como lo reporta Hernández P.I. y col. 2000^[44] y posteriormente son degradados.



De acuerdo a los resultados de cromatografía realizados, se puede decir que se obtienen altos valores de subproductos finales, tales como el ácido fórmico (el cual se acumula) y el ácido acético, comprobándose que son productos finales a las 48 horas, demostrando que la combinación de este sistema es efectivo para degradación del fenol.

5.2.2. OXIDACIÓN DE FENOL MEDIANTE $H_2O_2-O_3$

En esta parte se presentan las pruebas de oxidación por efecto del $H_2O_2-O_3$, aplicando el peróxido de hidrógeno a tres concentraciones iniciales (1, 2 y 3 M) y una dosis de ozono de 0.1104 mg O_3 /min, todas las pruebas se realizaron a un pH de 9 para cuatro concentraciones de fenol (500, 1000, 1250 y 2000 mg/L).

La selección del pH 9 se hizo con base en los resultados que se lograron en las pruebas de oxidación con ozono. Al igual que en los casos anteriores de este estudio la oxidación del fenol se midió como DQO.

En la tabla 5-30 se presentan las diferentes situaciones a las que fue sometido el fenol a la oxidación por acción del sistema $H_2O_2-O_3$, cabe mencionar que los resultados que se muestran son aquellos obtenidos al final de una exposición de 36 horas.



Tabla 5-30 Oxidación de fenol por acción del sistema $H_2O_2-O_3$ a las 36 horas

Fenol (mg/L)	H_2O_2 (Mol.)	Oxidación de fenol DQO (%)
500	1	69,4
	2	80,0
	3	78,9
1000	1	72,2
	2	80,3
	3	77,8
1250	1	70,2
	2	77,8
	3	75,2
2000	1	53,3
	2	55,9
	3	54,2

Como se puede observar en la tabla 5-30 los máximos valores que se logran con el sistema $H_2O_2-O_3$, corresponden a una concentración de H_2O_2 2M, independientemente de la concentración inicial de fenol.

Con el propósito de visualizar el grado de oxidación del fenol medido como DQO en función del tiempo, se presentan las figuras 5-45 a 5-48 las cuales fueron obtenidas a partir de los resultados experimentales durante la prueba de 36 horas.

En la figura 5-45, se puede observar que la oxidación del fenol va aumentando con respecto al tiempo, llegando a un máximo de 80%, para una concentración de 2M

ELIMINACIÓN DE FENOL MEDIANTE PROCESOS DE OXIDACIÓN AVANZADA

148/217



Casa abierta al tiempo
UNIVERSIDAD AUTÓNOMA METROPOLITANA
MAESTRÍA EN CIENCIAS E INGENIERÍA AMBIENTALES

de peróxido de hidrógeno, con valores muy cercanos (78.95%) para 3M, mientras que para una concentración de 1M se obtienen los valores mas bajos de degradación (70%).

En la figura 5-46, también se obtienen altos porcentajes de degradación en promedio 80%, para una concentración de H_2O_2 2M y 3M, y en último término se tienen valores de degradación del alrededor del 70% para la concentración de 1M

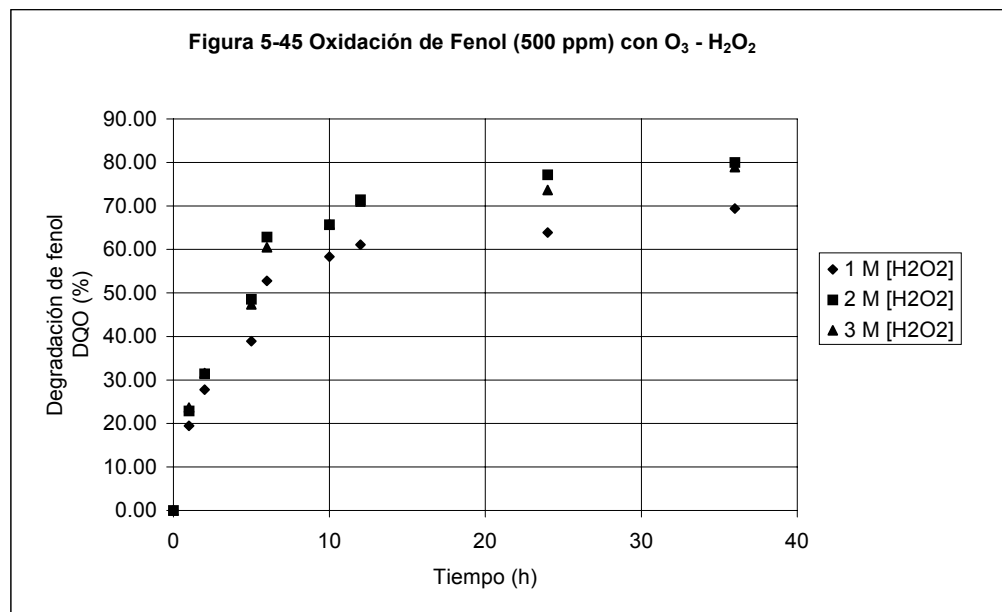




Figura 5-46 Oxidación de Fenol (1000 ppm) con $O_3 - H_2O_2$

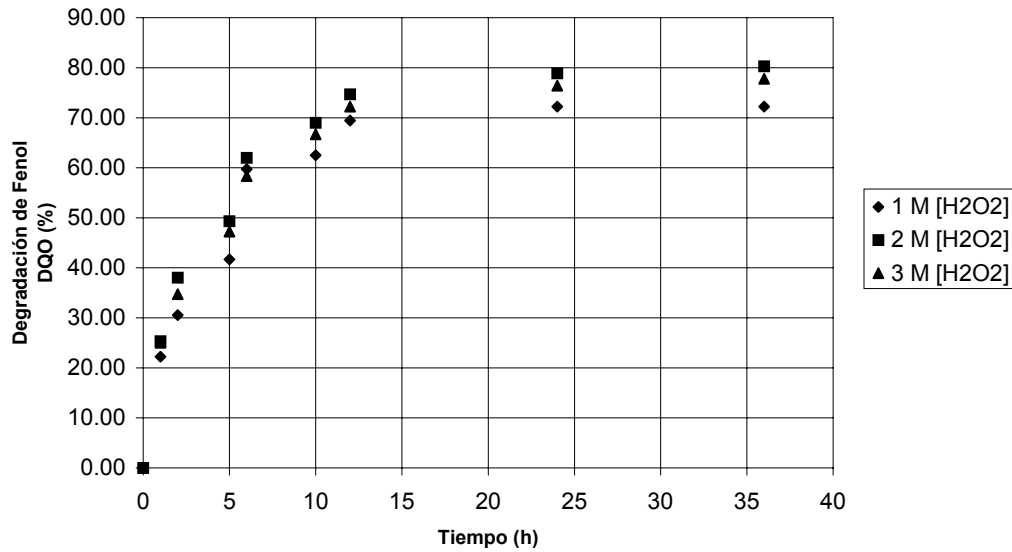
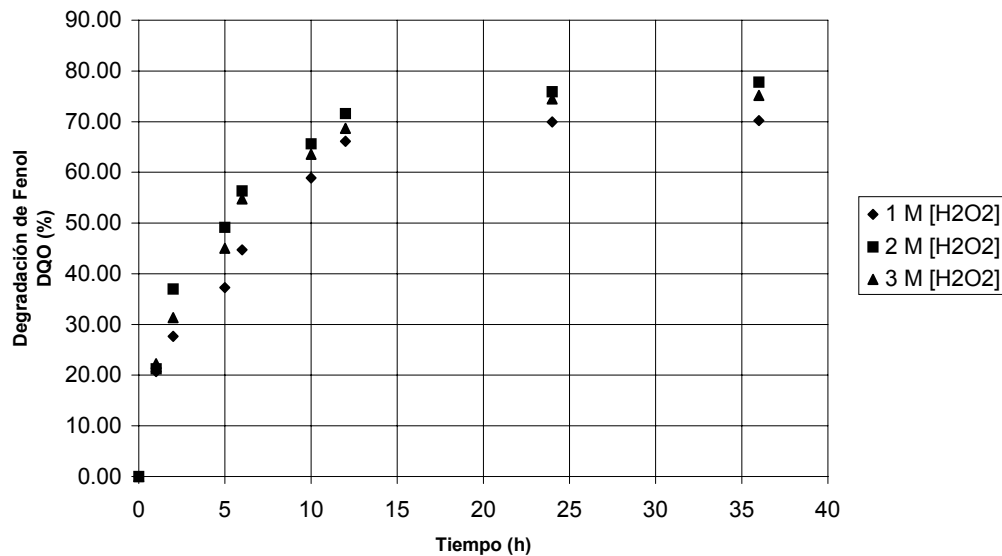
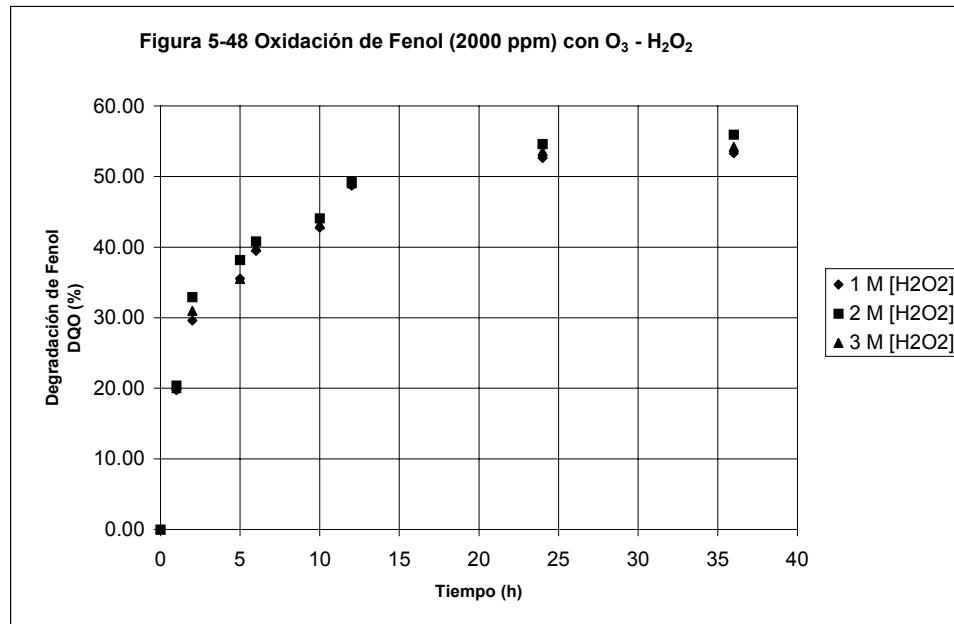


Figura 5-47 Oxidación de Fenol (1250 ppm) con $O_3 - H_2O_2$



ELIMINACIÓN DE FENOL MEDIANTE PROCESOS DE OXIDACIÓN AVANZADA

150/217



En la figura 5-47, la oxidación del fenol es similar a 1000 mg/L con una eficiencia máxima de 78 % y la más baja de 70.2% para una concentración de H_2O_2 1M.

En la figura 5-48 al igual que en las anteriores se presenta que a una concentración de 3M de peróxido de hidrógeno se tienen los valores más altos de degradación (56%), mientras que para una concentración de 1M se presentan los valores más bajos (53%).

En forma general podemos decir de acuerdo a las figuras 5-45 a 5-48 que los resultados de la oxidación reportados a lo largo de las 36 horas de exposición, muestran porcentajes de oxidación bajos para una concentración de 2000 mg/L mientras que los mejores porcentajes de oxidación se tienen a las concentraciones de fenol de 1000 y 1250 mg/L prácticamente alcanzando valores del 80%. Es importante hacer notar que la cantidad de fenol oxidada no es despreciable cuando se tienen concentraciones altas de fenol del orden de 2000 mg/L.



Finalmente de acuerdo a las observaciones de los resultados de la degradación del fenol en función del porcentaje de DQO, el sistema de oxidación $O_3-H_2O_2$ produce mayores porcentajes de oxidación que la oxidación por acción del ozono únicamente.

A. VELOCIDAD DE REACCIÓN GLOBAL

El cálculo de los datos experimentales para determinar la velocidad de reacción global, K, aportan los resultados que presentan en la tabla 5-31, esta información se puede comparar con los valores de la velocidad de reacción para los casos de oxidación con H_2O_2 y O_3 en forma individual.

Fenol (mg/L)	H_2O_2 (Mol.)	velocidad de oxidación K (h^{-1})
500	1	0,0739
	2	0,0744
	3	0,0765
1000	1	0,0785
	2	0,0788
	3	0,0778
1250	1	0,0718
	2	0,0770
	3	0,0687
2000	1	0,0836
	2	0,0850
	3	0,0846

ELIMINACIÓN DE FENOL MEDIANTE PROCESOS DE OXIDACIÓN AVANZADA

152/217



Casa abierta al tiempo
UNIVERSIDAD AUTÓNOMA METROPOLITANA
MAESTRÍA EN CIENCIAS E INGENIERÍA
AMBIENTALES

Como se puede observar en la tabla 5-31, el valor de la velocidad de oxidación del fenol para 2000 mg/L es el mas alto para una combinación de ozono y las tres concentraciones de peróxido de hidrógeno. En el caso de las otras concentraciones de fenol, los valores de las velocidades de reacción son muy cercanos entre sí. Prácticamente la velocidad de reacción de la oxidación del fenol es independiente de la concentración inicial de fenol.

B. RESULTADOS DE CROMATOGRAFÍA

En este punto se presentan los resultados cromatográficos realizados de acuerdo a la información de los antecedentes, donde se investigaron compuestos que tienen probabilidades de formarse, con la finalidad de proponer un esquema de degradación del fenol, en la tabla 5-32 se reportan los resultados de cromatografía de muestras colectadas durante la degradación del fenol a las 12 horas y al final de la experimentación a las 36 horas.

Tabla 5-32 Resultados de cromatografía para la degradación de fenol con H₂O₂ y O₃

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
Fenol (mg/L)	H ₂ O ₂ (Mol.)	Fenol residual (mg/L)	Ac. Mucónico (mg/L)	Ac. Maléico (mg/L)	Ac. Oxálico (mg/L)	o-quinona (mg/L)	Catecol (mg/L)	Hidroquinona (mg/L)	Ac. Acético (mg/L)	Ac. Fórmico (mg/L)
		36 h	12 h / 36 h	12 h / 36 h	12 h / 36 h	12 h / 36 h	12 h / 36 h	12 h / 36 h	12 h / 36 h	12 h / 36 h
500	1	75,3	150.3/32.5	80.5/39.5	10.5/143.2	1.2/0	137.8/18.5	8.7/1.2	89.5/43.2	18.4/293.2
	2	33,4	155.4/30.1	97.5/32.5	12.3/129.3	1.2/0	148.3/18.9	8.5/0.5	95.3/35.2	24.6/252.6
	3	37,5	157.3/31.5	108.8/34.7	15.4/107.4	1.4/0	150.4/20.4	8.9/2.1	110.3/33.4	30.3/230.8
1000	1	44,3	295.4/45.3	113.7/38.1	13.4/185.4	3.4/0.3	198.5/30.5	17.7/3.9	112.5/40.4	28.3/303.2
	2	32,5	305.3/35.4	127.8/30.2	15.8/153.2	3.8/0.1	237.4/32.7	16.4/4.5	140.3/35.3	30.4/309.5
	3	35,7	312.1/38.9	139.9/30.7	19.3/143.2	4.5/0	250.5/33.8	19.7/2.4	145.3/40.4	38.7/293.6
1250	1	48,3	285.4/48.3	115.4/40.3	14.4/188.4	5.2/0.6	192.3/28.4	18.3/5.2	122.3/42.3	29.3/360.3
	2	37,4	299.7/40.1	128.3/29.4	16.1/160.5	3.9/0.1	240.5/32.5	15.4/5.0	130.4/30.5	32.3/303.7
	3	40,3	308.9/45.0	133.5/30.8	20.4/150.4	5.3/0.5	258.1/36.5	20.4/3.4	140.6/30.7	43.2/303.7
2000	1	75,7	289.3/97.5	85.2/70.5	10.3/127.3	8.8/0	303.2/78.5	22.4/5.4	93.2/80.5	20.4/243.5
	2	70,1	299.98.5	89.3/68.7	13.4/220.4	9.7/0	202.1/50.5	30.5/2.1	95.3/70.4	26.8/420.4
	3	71,3	385.3/85.7	97.5/62.2	16.8/203.7	12.5/0.2	153.8/39.7	32.7/3.3	100.8/70.5	34.3/406.4



Casa abierta al tiempo
UNIVERSIDAD AUTÓNOMA METROPOLITANA

MAESTRÍA EN CIENCIAS E INGENIERÍA
AMBIENTALES

ELIMINACIÓN DE FENOL MEDIANTE PROCESOS DE OXIDACIÓN AVANZADA

153/217

Se observa en forma general en la tabla 5-32 lo siguiente:

- ❖ Los valores de oxidación final del fenol con respecto a los iniciales (columna 1), son muy bajos presentándose porcentajes de degradación reales al final de la oxidación a las 36 horas por arriba del 95% en la mayoría de los casos.
- ❖ El ácido mucónico, muestra una mayor concentración a las 12 horas que a las 36 horas, lo que nos indica que este es un compuesto que se forma al inicio de la reacción y que tiende a oxidarse al final de la prueba.
- ❖ El ácido maléico a las 12 y 36 horas en todos los casos se observa que las concentraciones son relativamente bajas lo cual indica que este compuesto es intermediario y conforme se va formando se va transformando en otros compuestos, y al final de la prueba tiende a oxidarse, ya que las concentraciones a las 36 horas son mas bajas que a las 12 horas.
- ❖ El ácido oxálico muestra que la concentración a las 12 horas es mucho más baja que a las 36 horas lo cual indica que se trata de uno de los compuestos finales de la prueba de oxidación, así también que se acumula al final de la prueba.
- ❖ La ortoquinona se observa que al inició de la reacción se forma en concentraciones muy bajas, pero que con forme va pasando el tiempo tiende a oxidarse, por lo que este compuesto nos indica que se forma por la reacción molecular directa del ozono con el fenol y que por acción vía radicales generados por el peróxido de hidrógeno tiende a oxidarse al final de la prueba.



- ❖ El catecol se presenta al inicio de la reacción considerándose un compuesto inicial en la degradación del fenol, tendiendo a oxidarse al final de la prueba.
- ❖ La hidroquinona presenta valores de concentración relativamente bajos, con una mayor concentración a las 12 horas que a las 36 horas, por lo que también forma parte de los compuestos intermediarios. Podemos decir que la reacción tiene lugar principalmente por la vía del catecol que por la hidroquinona, para el caso de que el fenol sufriera una oxidación por la vía de los radicales.
- ❖ El ácido acético se presenta en concentraciones relativamente bajas a las 12 y 36 horas y al final de esta prueba tiende a oxidarse. También indica que si es un paso final de la reacción sobre todo de la cantidad de fenol que se degrada al 100%.
- ❖ El ácido fórmico es uno de los productos finales de las reacciones y de acuerdo a las concentraciones obtenidas a las 36 horas se acumula.

La reacción del fenol con ozono y el peróxido de hidrógeno (peroxonación) se puede estudiar desde dos puntos de vista: mediante reacciones directas entre el oxidante y el sustrato, y a través de la acción de radicales libres.

Cabe aclarar que es mas probable que la degradación del fenol sea por la acción directa, debido a que las constantes cinéticas teóricas para la reacción fenol-ozono ($1 \times 10^9 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$) es mas alta que la ozono-peróxido de hidrógeno ($2 \times 10^6 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$) Beltrán y col. 2000^[14], de todos modos se presentan ambas rutas.



- Vía Directa o reacción molecular:

A partir de los resultados de cromatografía y tomando como base el esquema de reacción propuesto por Mokrini y col. en 1997^[50], para la oxidación del fenol por acción directa del ozono, se propone el esquema de la figura 5-49 en el cual en cada ruptura de un doble enlace o ruptura del anillo por el ozono se genera peróxido.

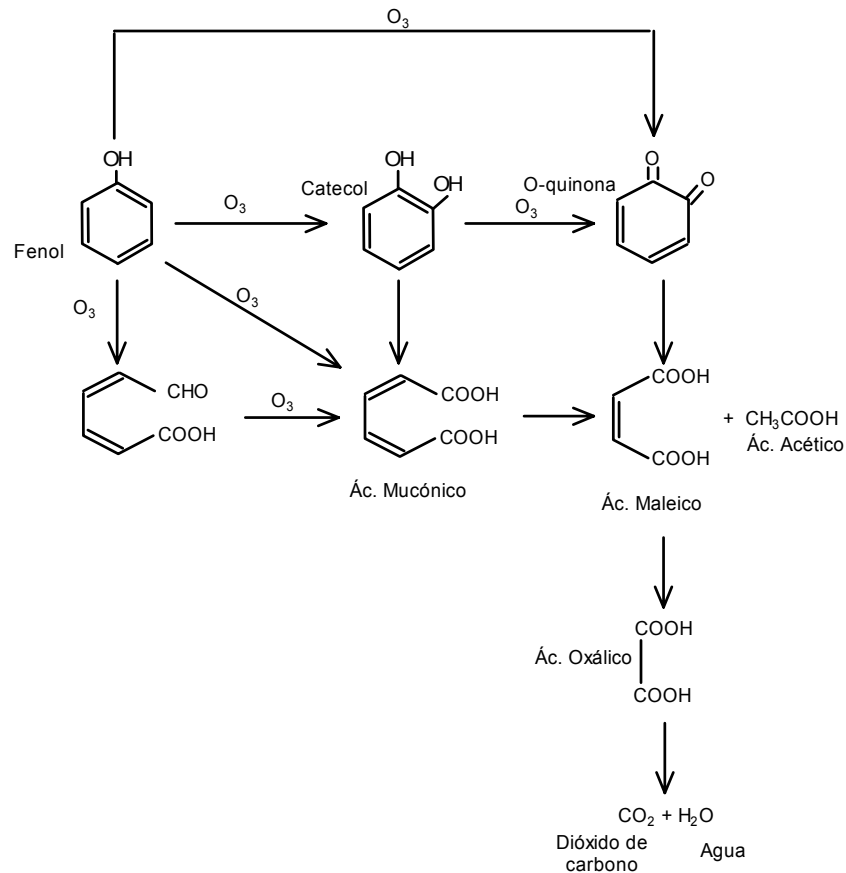


Figura 5-49 Productos de la Reacción Directa del fenol por acción del ozono



- Vía Indirecta

En este proceso la oxidación de compuestos disueltos en agua por acción del ozono se lleva a cabo mediante la acción de radicales libres. La oxidación se inicia a partir de la parcial disociación del peróxido de hidrógeno en la especie hidroperóxido (HO_2^-), la cual reacciona con el ozono provocando la descomposición del mismo y dando lugar a una serie de reacciones en cadena (reacciones de propagación) con la participación del radical hidroxilo. De este modo el fenol disuelto en agua es susceptible a la oxidación (reacciones de terminación) o inicio del proceso de oxidación del fenol (Stahelin y col. 1985^[66], Glaze y col. 1989^[27] y Beltrán y col. 1996^[10]).

- Vía Radicales o reacción con el radical hidroxilo

a) Inicio de reacción:

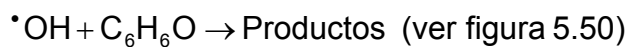


b) Reacciones de propagación:





c) Reacciones de terminación



5-45

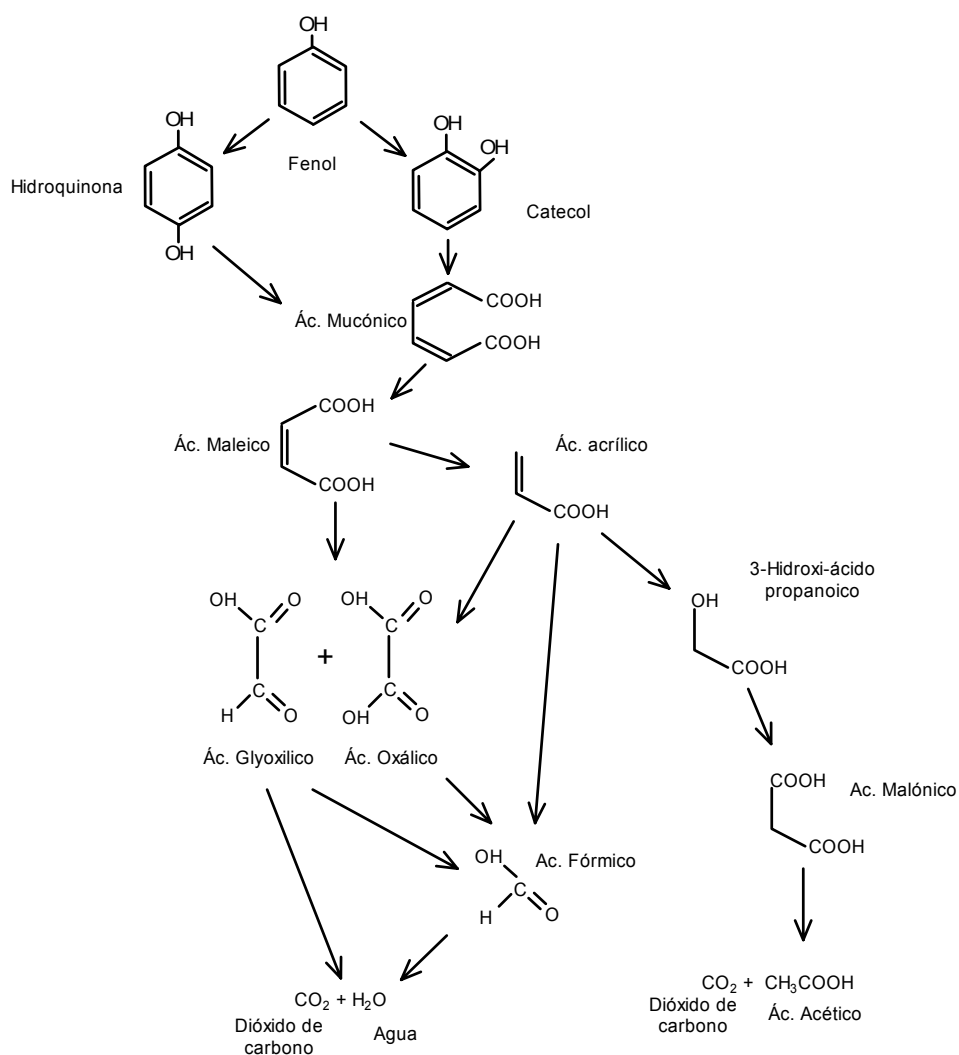


Figura 5-50 Productos de la Reacción del fenol por acción del $\cdot\text{OH}$ (Klepikuv y col. 2000^[40]).



Como se puede observar en los esquemas de las figuras 5-49 y 5-50 se presentan dos probables rutas de oxidación del fenol cada una difiere de la manera en que se inicia el ataque del fenol, pero de acuerdo a los resultados cromatográficos se presentan ambas, ya que se tienen subproductos de ambos esquemas.

Por ejemplo tenemos que a las 12 horas ya se tiene formado ortoquinona a concentraciones bajas lo cual nos indica que se tiene una degradación por la vía directa del ozono. Pero también se presenta catecol e hidroquinona como primeros productos obtenidos por la vía de los radicales y finalmente se obtienen concentraciones relativamente altas de subproductos finales como el ácido fórmico en el rango de las 300 mg/L en promedio y del ácido acético de las 50 mg/L.

Cabe hacer mención que se realizó el análisis para la detección de ortoquinona como otro subcomponente para el esquema de reacción directa y se encontró en bajas proporciones (en promedio alrededor de las 8 mg/L) lo cual implica que el catecol formado es por vía radicales y no por vía directa, ya que éste es precursor de la ortoquinona.

5.2.3. OXIDACIÓN DE FENOL MEDIANTE EL SISTEMA UV-O₃

En esta parte se presentan las pruebas de oxidación del fenol por efecto de la radiación ultravioleta a tres longitudes de onda y ozono a una dosis de 0.1104 mg O₃/min a un pH inicial de 9, cada prueba se realizó con tres diferentes concentraciones de fenol. La selección del pH inicial de 9 se debe a que en este valor de pH se alcanzaron los mejores resultados de degradación en la oxidación con O₃. Al igual que en los casos anteriores de este estudio se midió la oxidación del fenol como DQO.



En la tabla 5-33 se presentan las diferentes situaciones a las que fue sometido el fenol a la oxidación por acción del sistema UV-O₃, cabe mencionar que los resultados que se muestran son aquellos obtenidos al final de una exposición de 36 horas.

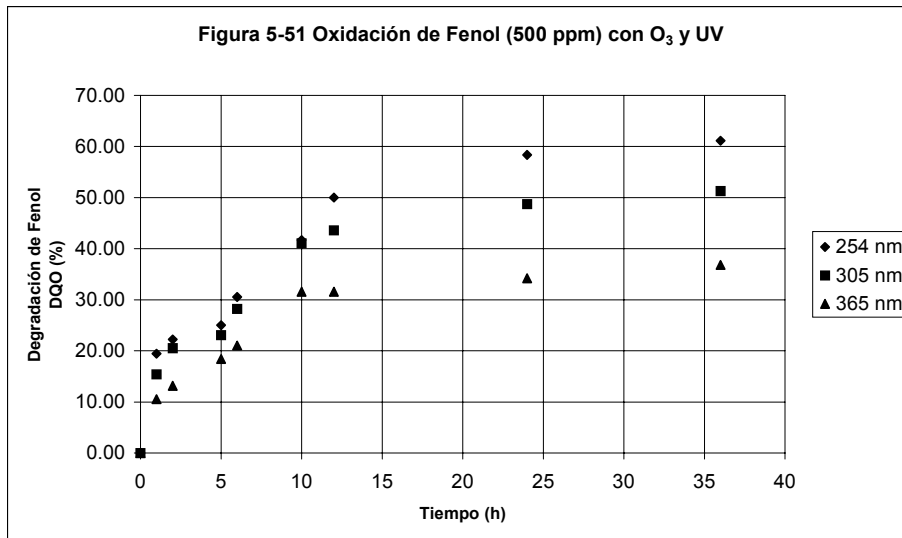
Tabla 5-33 Oxidación de fenol por acción del sistema UV-O ₃ a las 36 horas		
Fenol (mg/L)	UV (nm)	Oxidación de fenol DQO (%)
500	254	61,1
	305	51,3
	365	36,8
1000	254	29,6
	305	23,6
	365	20,0
2000	254	23,8
	305	22,7
	365	19,0

Como se puede observar en la tabla 5-33 se presenta la mas alta degradación de fenol (61%) para concentraciones de 500 mg/L sometido a una ozonación y 254 nm de UV, mientras que para concentraciones de 2000 mg/L de fenol, se presentan los más bajos porcentajes de degradación (en promedio del 20%). Sin embargo estos valores son mayores a los obtenidos con los oxidantes aplicados en forma individual.

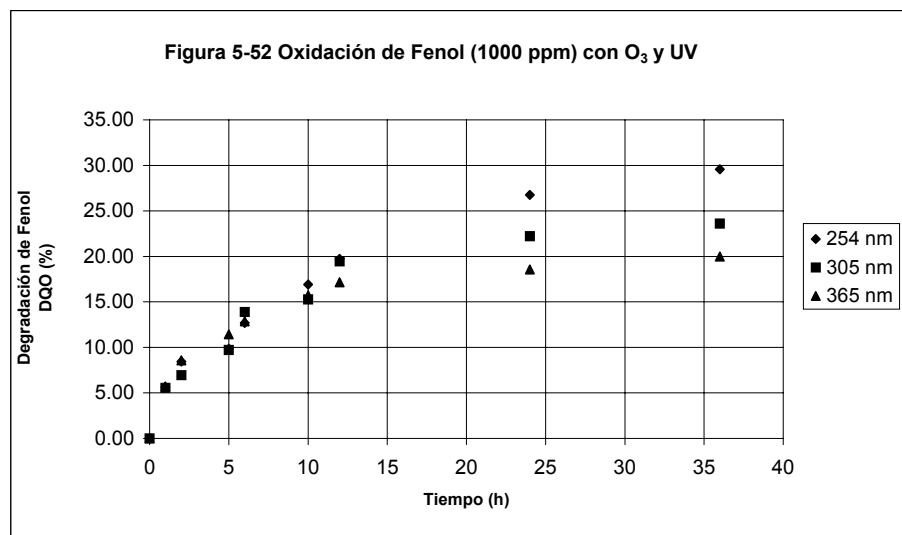
Con el propósito de visualizar el comportamiento de la oxidación del fenol como DQO con respecto al tiempo, se presentan las figuras 5-51 a 5-53.

ELIMINACIÓN DE FENOL MEDIANTE PROCESOS DE OXIDACIÓN AVANZADA

160/217

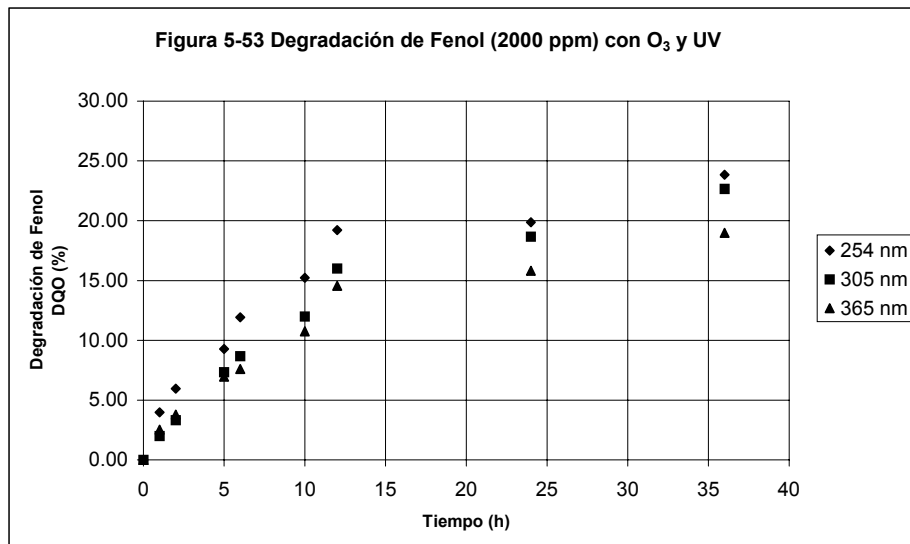


Aquí se puede observar que la oxidación del fenol va aumentando con respecto al tiempo y esta es mayor para cuando se somete a una oxidación por acción del ozono y 254 nm de UV, mientras que a una longitud de onda de 365 nm se obtienen los valores relativamente mas bajos de degradación (cerca del 38%), comparados con las otras dos longitudes de onda.





También en este caso la mayor eficiencia (30%) se logra con una longitud de onda de 254 nm y los valores mas bajos corresponden a una longitud de onda de 365 nm (cerca del 20%).



En la figura 5-53 al igual que en las anteriores se puede observar que conforme va pasando el tiempo va aumentando la degradación siendo la mejor (24%) cuando el fenol es sometido a una degradación por el ozono y 254 nm de UV, mientras que a una longitud de onda de 365 nm se obtienen los valores mas bajos (cerca del 18%).

Como podemos observar en las figuras 5-51 a 5-53 los resultados de la oxidación reportados a lo largo de las 36 horas de exposición, muestran que se tienen porcentajes de oxidación altos para cuando se utiliza una longitud de onda de 254 nm, también se puede observar que para cuando se tienen una concentración de 2000 mg/L se presentan los más bajos porcentajes de degradación.



Finalmente hay que mencionar que a pesar de las bajas degradaciones obtenidas en este sistema, los valores de eficiencia están por arriba de los obtenidos por los oxidantes de forma individual, por lo que la combinación del ozono y la radiación ultravioleta (O_3 -UV) es un buen método para generar una elevada concentración de radicales hidroxilo, de modo que este sistema constituye un proceso de oxidación avanzada muy útil para la degradación del fenol.

A. VELOCIDAD DE REACCIÓN GLOBAL

El estudio de los datos experimentales en las pruebas de oxidación del fenol nos permiten calcular las velocidades de reacción global, K, que se muestran en la tabla 5-34.

Tabla 5-34 Velocidad de reacción en la oxidación del fenol con UV - O_3 a pH 9		
Fenol (mg/L)	UV (nm)	velocidad de oxidación K (h^{-1})
500	254	0,0630
	305	0,0670
	365	0,0679
1000	254	0,0501
	305	0,0587
	365	0,0737
2000	254	0,0526
	305	0,0326
	365	0,0425

De acuerdo a la tabla 5-34, se puede ver que los valores de la velocidad global de la degradación de fenol se encuentran en el intervalo de 0.0326 a 0.737 h^{-1} .



B. RESULTADOS DE CROMATOGRAFÍA

En este punto se presentan los resultados cromatográficos realizados donde se investigaron compuestos que tienen probabilidades de formarse. En la tabla 5-35 se reportan los resultados de cromatografía de las muestras colectadas durante la degradación del fenol a las 12 horas y al final de la experimentación a las 36 horas.

Tabla 5-35 Resultados de cromatografía para la degradación de fenol con UV y O₃

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
Fenol (mg/L)	UV (nm)	Fenol residual (mg/L)	Ac. Mucónico (mg/L)	Ac. Maléico (mg/L)	Ac. Oxálico (mg/L)	o-quinona (mg/L)	Catecol (mg/L)	Hidroquinona (mg/L)	Ac. Acético (mg/L)	Ac. Fórmico (mg/L)
		36 h	12 h / 36 h	12 h / 36 h	12 h / 36 h	12 h / 36 h	12 h / 36 h	12 h / 36 h	12 h / 36 h	12 h / 36 h
500	254	75,3	150.3/32.5	80.5/39.5	10.5/143.2	1.2/0	137.8/18.5	8.7/1.2	89.5/43.2	18.4/293.2
	305	33,4	155.4/30.1	97.5/32.5	12.3/129.3	1.2/0	148.3/18.9	8.5/0.5	95.3/35.2	24.6/252.6
	365	37,5	157.3/31.5	108.8/34.7	15.4/107.4	1.4/0	150.4/20.4	8.9/2.1	110.3/33.4	30.3/230.8
1000	254	44,3	295.4/45.3	113.7/38.1	13.4/185.4	3.4/0.3	198.5/30.5	17.7/3.9	112.5/40.4	28.3/303.2
	305	32,5	305.3/35.4	127.8/30.2	15.8/153.2	3.8/0.1	237.4/32.7	16.4/4.5	140.3/35.3	30.4/309.5
	365	35,7	312.1/38.9	139.9/30.7	19.3/143.2	4.5/0	250.5/33.8	19.7/2.4	145.3/40.4	38.7/293.6
2000	254	75,7	289.3/97.5	85.2/70.5	10.3/127.3	8.8/0	303.2/78.5	22.4/5.4	93.2/80.5	20.4/243.5
	305	70,1	299.98.5	89.3/68.7	13.4/220.4	9.7/0	202.1/50.5	30.5/2.1	95.3/70.4	26.8/420.4
	365	71,3	385.3/85.7	97.5/62.2	16.8/203.7	12.5/0.2	153.8/39.7	32.7/3.3	100.8/70.5	34.3/406.4

Se observa en forma general en la tabla 5-35 lo siguiente:

- ❖ Los valores de oxidación final del fenol (columna 3) con respecto a los iniciales son muy bajos presentándose porcentajes de degradación reales al final de la oxidación a las 36 horas por arriba del 90% en la mayoría de los casos.

ELIMINACIÓN DE FENOL MEDIANTE PROCESOS DE OXIDACIÓN AVANZADA

164/217



- ❖ El ácido mucónico muestra una mayor concentración a las 12 horas que a las 36 horas, lo que nos indica que este es un compuesto que se forma al inicio de la reacción y que tiende a oxidarse al final de la prueba.
- ❖ El ácido maléico a las 12 y 36 horas en todos los casos se observa que las concentraciones son relativamente bajas lo cual indica que este compuesto es intermediario y conforme se va formando se va transformando en otros compuestos, y al final de la prueba tiende a oxidarse, ya que las concentraciones a las 36 horas son mas bajas que a las 12 horas.
- ❖ El ácido oxálico muestra que la concentración a las 12 horas es mucho más baja que a las 36 horas lo cual indica que se trata de uno de los compuestos finales de la prueba de oxidación, así también que se acumula al final de la prueba.
- ❖ La ortoquinona se observa que al inició de la reacción se forma en concentraciones muy bajas, pero que con forme va pasando el tiempo tiende a oxidarse, por lo que este compuesto nos indica que se forma por la reacción molecular directa del ozono con el fenol y que por acción vía radicales generados por el peróxido de hidrógeno tiende a oxidarse al final de la prueba.
- ❖ El catecol se presenta al inicio de la reacción considerándose un compuesto inicial en la degradación del fenol, tendiendo a oxidarse al final de la prueba.
- ❖ La hidroquinona presenta valores de concentración relativamente bajos, con una mayor concentración a las 12 horas que a las 36 horas, por lo que también forma parte de los compuestos intermediarios y que tiende a oxidarse al final



de la prueba. Podemos decir que la reacción por la vía de los radicales tiene lugar principalmente por la vía del catecol que por la hidroquinona.

- ❖ El ácido acético (columna 10) se presenta en concentraciones relativamente bajas a las 12 y 36 horas y al final de esta prueba tiende a oxidarse. También indica que si es un paso final de la reacción sobre todo de la cantidad de fenol que se degrada al 100%.
- ❖ El ácido fórmico es uno de los productos finales de las reacciones y de acuerdo a las concentraciones obtenidas a las 36 horas se acumula.

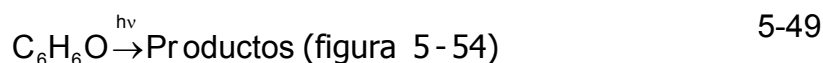
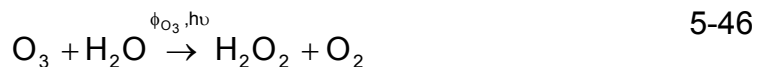
A partir de los resultados cromatográficos y los antecedentes, los esquemas propuestos para este sistema de oxidación involucran dos posibles vías de inicio de la oxidación del fenol. La importancia de una u otra vía dependerá de la intensidad de la radiación incidente, de la naturaleza del medio para competir en la absorción de fotones y reaccionar directamente con el ozono y del pH. Aunque es baja concentración del ozono utilizada, es más probable que el fenol absorba toda la radiación incidente, por lo que es poco probable la formación de radicales en este proceso, de todos modos a continuación se muestran las dos posibles vías de oxidación del fenol.

- Vía Indirecta (poco probable para las condiciones de estudio)

De acuerdo a estudios realizados por Staehelin 1985^[66], Glaze 1987^[28] y Beltrán 1996^[10] el inicio de los radicales es a partir de una serie de reacciones que a continuación se presentan:



a) Inicio de reacción:



b) Propagación de la reacción:



c) Terminación de la reacción:



De acuerdo a los antecedentes reportados por Klepikov (2000)^[40], Hernández (2000)^[44] y a las observaciones de los resultados de cromatografía se presenta la figura 5-69 con el esquema de oxidación propuesto para la oxidación de fenol por acción de la radiación ultravioleta



Casa abierta al tiempo
UNIVERSIDAD AUTÓNOMA METROPOLITANA

MAESTRÍA EN CIENCIAS E INGENIERÍA
AMBIENTALES

ELIMINACIÓN DE FENOL MEDIANTE PROCESOS DE OXIDACIÓN AVANZADA

167/217

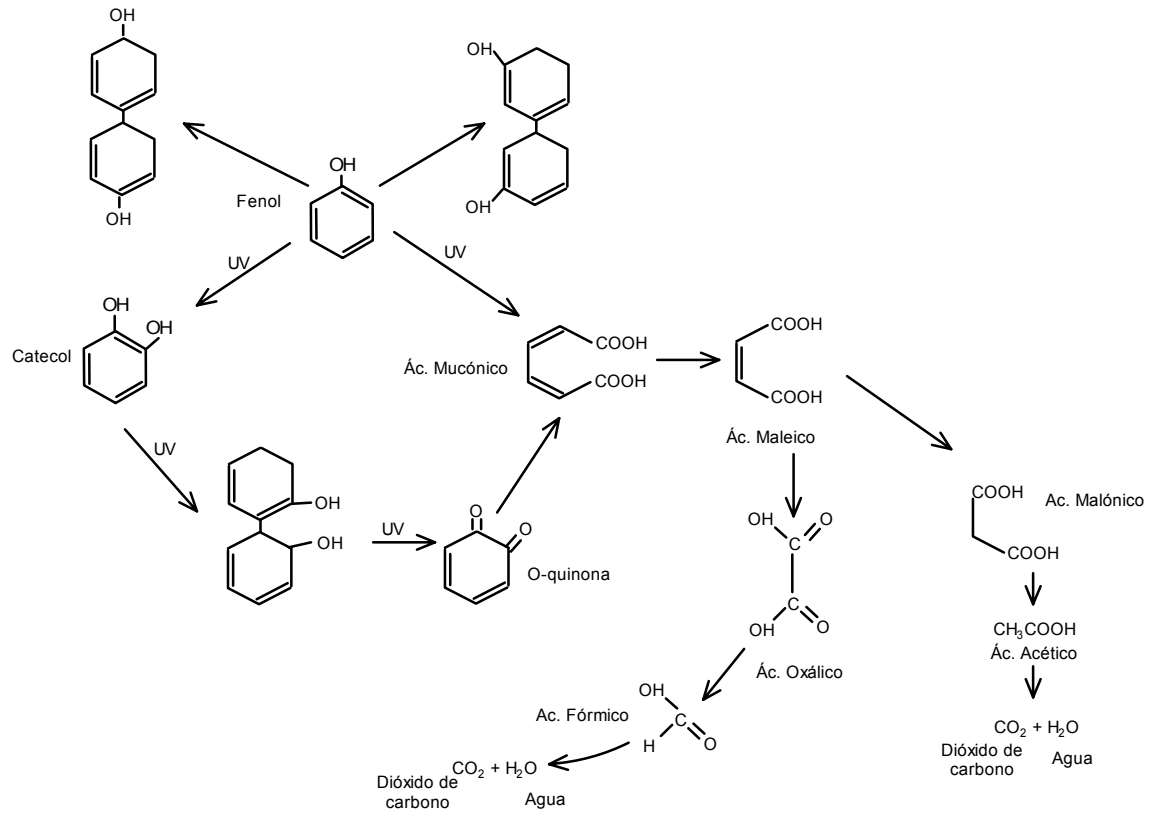


Figura 5.54 Productos de la Reacción del fenol por acción de la UV (Hernández 2000^[44])

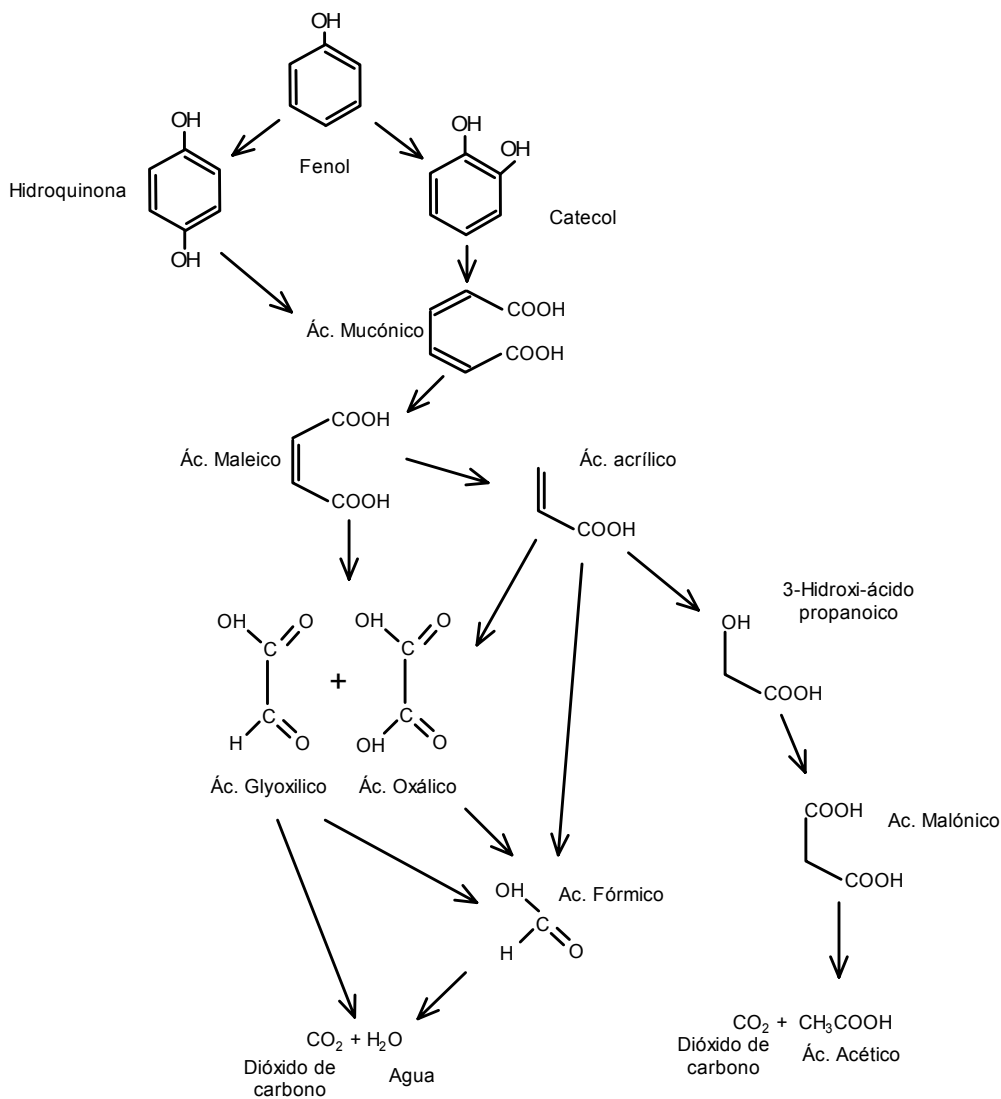
ELIMINACIÓN DE FENOL MEDIANTE PROCESOS DE OXIDACIÓN AVANZADA

168/217



Casa abierta al tiempo
UNIVERSIDAD AUTÓNOMA METROPOLITANA

MAESTRÍA EN CIENCIAS E INGENIERÍA AMBIENTALES



Esquema 5-54A Productos de la Reacción del fenol por acción del $\cdot\text{OH}$ (Klepikuv 2000^[40]).



- Vía Directa o reacción molecular:

Para reacción molecular directa del ozono con el fenol se presenta el esquema de reacción propuesto por Mokrini en 1997^[50] en el cual en cada ruptura de un doble enlace o ruptura del anillo por el ozono se genera peróxido.:

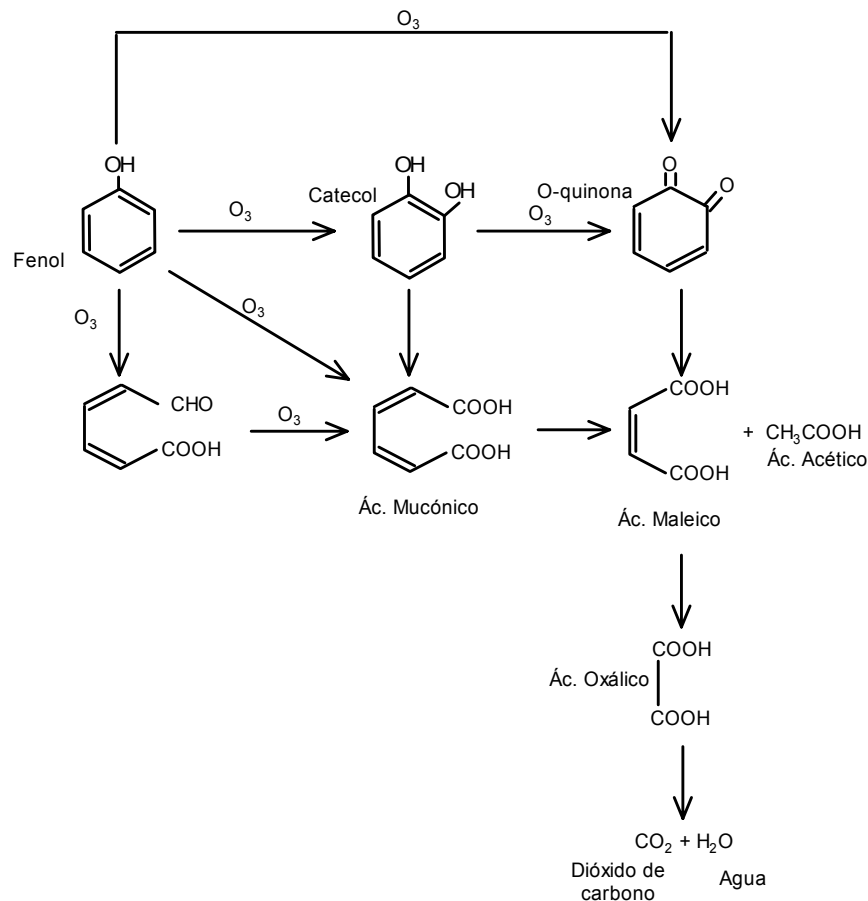


Figura 5-55 Productos de la Reacción Directa del fenol por acción del ozono

Como se puede observar en los esquemas 5-54 y 5-55 se presentan nuevamente dos probables rutas de oxidación del fenol, cada una difiere de la manera en que

ELIMINACIÓN DE FENOL MEDIANTE PROCESOS DE OXIDACIÓN AVANZADA

170/217



Casa abierta al tiempo
UNIVERSIDAD AUTÓNOMA METROPOLITANA
MAESTRÍA EN CIENCIAS E INGENIERÍA
AMBIENTALES

se inicia el ataque del fenol, pero de acuerdo a los resultados cromatográficos se presentan ambas, ya que se tienen subproductos de ambos esquemas.

Por ejemplo, tenemos que a las 12 horas ya se tiene formado ortoquinona a concentraciones bajas lo cual nos indica que se tiene una degradación por la vía directa del ozono, pero también se presenta catecol e hidroquinona como primeros productos obtenidos por la vía de los radicales y finalmente se obtienen concentraciones relativamente altas de productos finales como el ácido fórmico en el rango de las 350 mg/L en promedio y del ácido acético de las 60 mg/L.

Cabe mencionar que se realizó el análisis para la detección de ortoquinona como otro subcomponente para el esquema de reacción directa y se encontró en bajas proporciones (en promedio alrededor de 7 mg/L) lo cual implica que el catecol formado es por la vía de los radicales y no por vía directa, ya que éste es precursor de la ortoquinona, por lo que la degradación del fenol por la vía directa es mas probable que siga el camino de la formación del ácido mucónico al de la formación del catecol.



5.3. PRUEBAS DE OXIDACIÓN POR EFECTO DE TRES OXIDANTES

En este punto se presentan los resultados obtenidos de la oxidación del fenol y su análisis por acción de la combinación de los H_2O_2 , UV, y O_3 en tales oxidaciones se toma la decisión de realizar la oxidación acotando los parámetros a los que se someterá el fenol a la oxidación, los cuales son para la radiación UV 254nm, para el ozono un pH inicial de 9 y 2M de H_2O_2 , estos parámetros se fijaron en función de las observaciones y resultados obtenidos de las anteriores oxidaciones a las que fue sometido el fenol.

En la tabla 5-36 se presentan las diferentes situaciones a las que fue sometido el fenol a la oxidación por acción del sistema H_2O_2 - O_3 -UV, cabe mencionar que los resultados que se muestran son aquellos obtenidos al final de una exposición de 36 horas.

Tabla 5-36 Oxidación de fenol por acción del sistema H_2O_2-UV-O_3 a las 36 horas	
Fenol (mg/L)	Degradación de fenol DQO (%)
500	89
1000	93
1250	88
2000	67

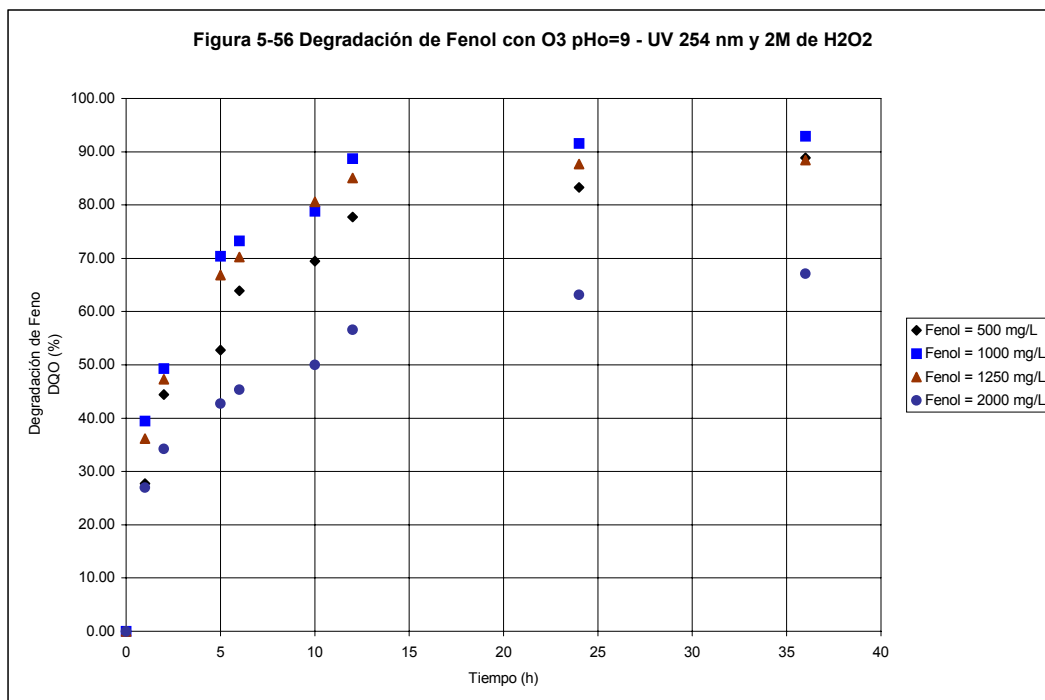
Como se puede observar en la tabla 5-36 se presenta una alta degradación de fenol para concentraciones de 1000 mg/L (93%), mientras que para la

ELIMINACIÓN DE FENOL MEDIANTE PROCESOS DE OXIDACIÓN AVANZADA

172/217

concentración de 2000 mg/L de fenol, se presenta el valor más bajo de la degradación (67%).

Con el propósito de visualizar el grado de oxidación del fenol medido en función de la DQO, con respecto al tiempo, se presenta la figura 5-56 la cual fue obtenida a partir de los resultados tomados del seguimiento de la oxidación de fenol en la parte experimental, para cada concentración de fenol estudiada.



Como se puede observar en la figura se presentan altos porcentajes de degradación cercanos al 93%, más altos a los reportados en los pasados estudios, donde la mejor degradación se presenta a la concentración de las 1000 mg/L de fenol. Mientras que a 2000 mg/L se presentan los valores más bajos de degradación.



Finalmente de acuerdo a los porcentajes de degradación podemos decir que el sistema de los tres oxidantes es otra alternativa posible para la obtención de radicales hidroxilo, responsable de la degradación del fenol y más eficiente que las combinaciones binarias de oxidantes.

A. VELOCIDAD DE REACCIÓN GLOBAL

La tabla 5-37 muestra los resultados de k y Lo para la degradación de fenol por acción del sistema UV- H_2O_2 - O_3 , en ella se pueden observar las velocidades de reacción global (K) para cada prueba, el valor máximo teórico de DQO (Lo) que se puede llegar a alcanzar siguiendo la curva de oxidación. De acuerdo a estos datos se calcula la oxidación teórica y se compara con la oxidación que se tiene en forma experimental.

Tabla 5-37 Resultados de k y Lo para la degradación de fenol con UV- H_2O_2 - O_3

Fenol		Velocidad de Degradación, k (h^{-1})	DQO max. Teórica, Lo (mg/L)	Eficiencia de oxidación	
(mg/L)	Como DQO (mg/L)			% DQO teórica	% DQO experimental
2000	4760	0.0809	4459	94	67
1250	2975	0.1080	2889	97	88
1000	2380	0.1094	2488	100	93
500	1190	0.0853	1264	100	89

En esta tabla podemos observar que los resultados de la remoción de fenol que se tienen experimentalmente son los más altos con respecto a todas las pruebas

ELIMINACIÓN DE FENOL MEDIANTE PROCESOS DE OXIDACIÓN AVANZADA

174/217



Casa abierta al tiempo
UNIVERSIDAD AUTÓNOMA METROPOLITANA
MAESTRÍA EN CIENCIAS E INGENIERÍA
AMBIENTALES

anteriores, ya que el porcentaje de DQO va de 67 a 93% y representa la cantidad de fenol que se oxida incluyendo todos los compuestos intermedios.

B. RESULTADOS DE CROMATOGRAFÍA

En esta parte se presentan los resultados cromatográficos realizados a muestras colectadas durante la degradación del fenol a las 12 horas y al final de la experimentación a las 36 horas.

Tabla 5-38 Resultados de cromatografía para la degradación de fenol con UV-H₂O₂-O₃

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Fenol (mg/L)	Fenol residual (mg/L)	Ac. Mucónico (mg/L)	Ac. Maléico (mg/L)	Ac. Oxálico (mg/L)	o-quinona (mg/L)	Catecol (mg/L)	Hidroquinona (mg/L)	Ac. Acético (mg/L)	Ac. Fórmico (mg/L)
	36 h	12 h / 36 h	12 h / 36 h	12 h / 36 h	12 h / 36 h	12 h / 36 h	12 h / 36 h	12 h / 36 h	12 h / 36 h
500	27,1	153.2/26.3	24.7/28.4	12.4/94.3	3.4/10.4	200.1/15.4	8.4/0.8	25.4/30.5	24.6/203.7
1000	25,3	268.3/48.3	34.7/27.3	5.8/152.3	5.1/13.3	280.1/55.4	25.4/1.5	33.7/30.4	10.4/303.2
1250	27,5	265.4/60.4	30.4/32.5	18.4/158.3	5.4/0.7	278.3/27.4	19.5/2.4	40.7/34.5	36.4/309.4
2000	50,2	428.2/85.3	36.7/26.7	5.9/205.4	7.9/10.4	169.4/33.2	29.4/3.2	34.6/28.6	11.3/407.3

Se observa en forma general en la tabla lo siguiente:

- ❖ Los valores del fenol residual después de la oxidación con respecto a los iniciales, son muy bajos presentándose porcentajes de degradación reales al final de la oxidación a las 36 horas por arriba del 95% en la mayoría de los casos.



Casa abierta al tiempo
UNIVERSIDAD AUTÓNOMA METROPOLITANA

MAESTRÍA EN CIENCIAS E INGENIERÍA
AMBIENTALES

ELIMINACIÓN DE FENOL MEDIANTE PROCESOS DE OXIDACIÓN AVANZADA

175/217

- ❖ El ácido mucónico muestra una mayor concentración a las 12 horas que a las 36 horas, lo que nos indica que este es un compuesto que se forma al inicio de la reacción y que tiende a oxidarse al final de la prueba.
- ❖ El ácido maléico a las 12 y 36 horas en todos los casos presenta concentraciones relativamente bajas lo cual indica que este compuesto es intermediario y conforme se va formando se va transformando en otros compuestos, y al final de la prueba tiende a oxidarse, ya que las concentraciones a las 36 horas son relativamente mas bajas que a las 12 horas.
- ❖ El ácido oxálico muestra que la concentración a las 12 horas es mucho más baja que a las 36 horas lo cual indica que se trata de uno de los compuestos finales de la prueba de oxidación, así también que se acumula al final de la prueba.
- ❖ La ortoquinona se presenta al inició de la reacción con concentraciones muy bajas, y no varía mucho la concentración al final de la reacción.
- ❖ El catecol se presenta al inicio de la reacción considerándose un compuesto inicial en la degradación del fenol, tendiendo a oxidarse al final de la prueba.
- ❖ La hidroquinona presenta valores de concentración relativamente bajos comparados con el catecol, con una mayor concentración a las 12 horas que a las 36 horas, por lo que también forma parte de los compuestos intermediarios y que tiende a oxidarse al final de la prueba. Podemos decir que la reacción

por la vía de los radicales tiene lugar principalmente por la vía del catecol que por la hidroquinona.

- ❖ El ácido acético se presenta en concentraciones relativamente bajas a las 12 y 36 horas y al final de esta prueba tiende a oxidarse. También indica que si es un paso final de la reacción de degradación.
- ❖ El ácido fórmico es uno de los productos finales de las reacciones y de acuerdo a las concentraciones obtenidas a las 36 horas se acumula.

La reacción del fenol se puede estudiar desde dos puntos de vista: mediante reacciones directas entre el oxidante y el sustrato, y a través de la acción de radicales libres.

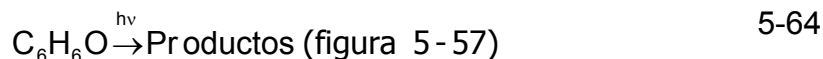
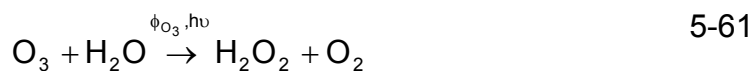
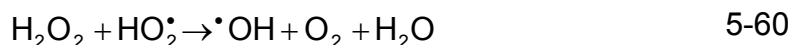
Cabe aclarar que es mas probable que la degradación del fenol sea por la acción directa, debido a que las constantes cinéticas teóricas para la reacción fenol-ozono ($1 \times 10^9 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$) es mas alta que la ozono-peróxido de hidrógeno ($2 \times 10^6 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$) Beltrán y col. 2000^[14], de todos modos se presentan ambas rutas.

- Vía Radicales

A continuación se presentan las reacciones y el esquema de reacción propuesto para la oxidación de fenol de acuerdo a los estudios realizados con los productos obtenidos mediante los análisis cromatográficos (Staehelein 1985^[66], Glaze 1987^[28], Klepikuv 2000^[40] y Hernandez 2000^[44])



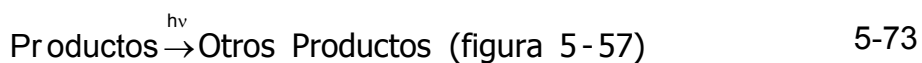
a) Inicio de reacción:



b) Propagación de la reacción:



c) Terminación de la reacción:



ELIMINACIÓN DE FENOL MEDIANTE PROCESOS DE OXIDACIÓN AVANZADA

178/217

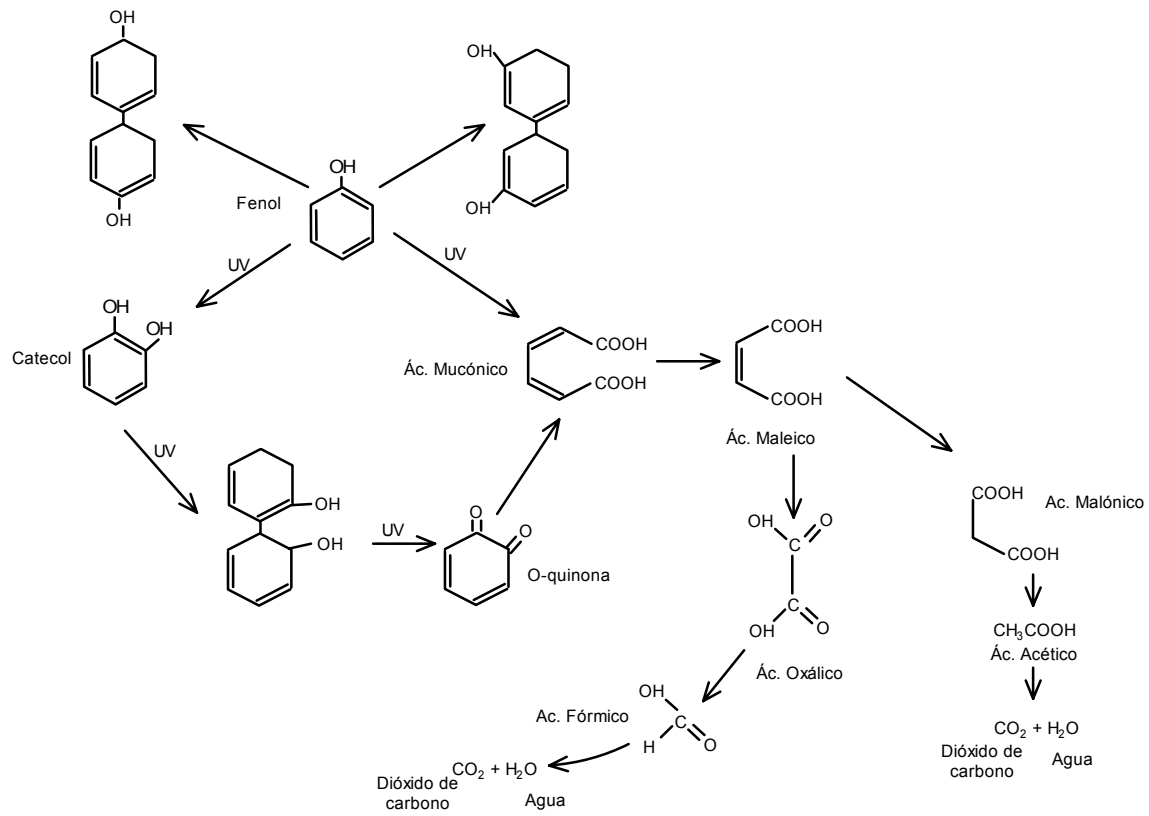


Figura 5.57 Productos de la Reacción del fenol por acción de la UV (Hernández 2000^[44])

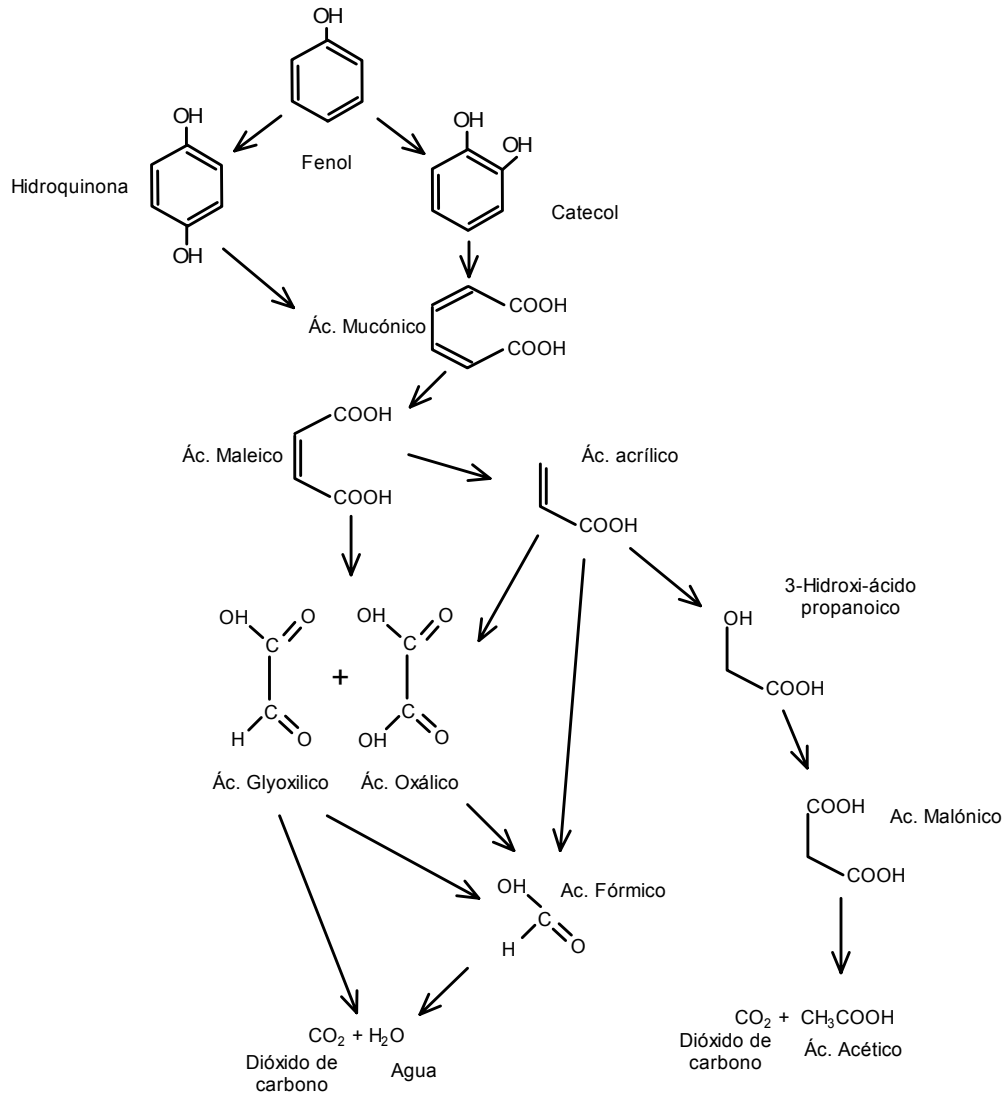


Casa abierta al tiempo
UNIVERSIDAD AUTÓNOMA METROPOLITANA

MAESTRÍA EN CIENCIAS E INGENIERÍA
AMBIENTALES

ELIMINACIÓN DE FENOL MEDIANTE PROCESOS DE OXIDACIÓN AVANZADA

179/217



Esquema 5-57A Productos de la Reacción del fenol por acción del $\cdot\text{OH}$ (Klepikuv 2000^[40]).

- Vía Directa

Para reacción molecular directa del ozono con el fenol se presenta el esquema de reacción propuesto por Mokriani en 1997^[50] en el cual en cada ruptura de un doble enlace o ruptura del anillo por el ozono se genera peróxido.

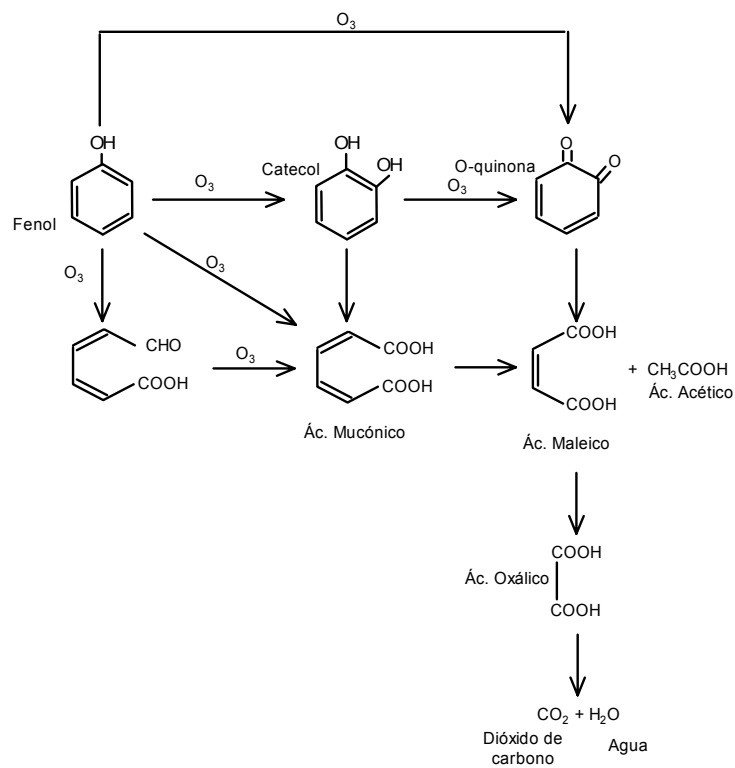


Figura 5-58 Productos de la Reacción Directa del fenol por acción del ozono (Mokriani 1997^[50])

Como se puede observar en los esquemas 5-57, 5-57A y 5-58 se presentan nuevamente dos probables rutas de oxidación del fenol cada una difiere de la manera en que se inicia el ataque del fenol, pero de acuerdo a los resultados cromatográficos se presentan ambas, ya que se tienen subproductos de ambos esquemas.



Por ejemplo, tenemos que a las 12 horas ya se tiene formado ortoquinona a concentraciones bajas lo cual nos indica que se tiene una degradación por la vía directa del ozono, pero también se presenta catecol e hidroquinona como primeros productos obtenidos por la vía de los radicales y finalmente se obtienen concentraciones relativamente altas de productos finales como el ácido fórmico con 300 mg/L en promedio y del ácido acético con 30 mg/L.

Cabe mencionar que se realizó el análisis para la detección de ortoquinona como otro subcomponente para el esquema de reacción directa y se encontró en bajas proporciones (de 5 a 10 mg/L) lo cual implica que el catecol formado es por la vía de los radicales y no por vía directa, ya que éste es precursor de la ortoquinona, por lo que la degradación del fenol por la vía directa es más probable que siga el camino de la formación del ácido mucónico al de la formación del catecol.



5.4. ANÁLISIS GLOBAL

En este punto se presentan los resultados de degradación de fenol en % de DQO por acción de los oxidantes H_2O_2 , UV, y O_3 y sus combinaciones, en tales oxidaciones se probaron por lo general tres situaciones diferentes. Para el caso del peróxido de hidrógeno se usaron tres concentraciones (1, 2 y 3M), para el caso de la luz UV se probaron tres longitudes de onda (254, 305 y 365 nm) y para el ozono se hicieron pruebas con tres diferentes valores de pH (5, 7 y 9).

Para las pruebas de oxidación del fenol por acción de dos oxidantes se probaron las combinaciones de H_2O_2 -UV, con tres concentraciones de peróxido de hidrógeno combinadas con las tres longitudes de onda de luz UV. La combinación H_2O_2 - O_3 se hizo con tres concentraciones de peróxido de hidrógeno, a una sola dosis continua de ozono y en condiciones alcalinas. La combinación UV- O_3 se realizó con las longitudes de onda de la luz UV, a una sola dosis continua de ozono y en condiciones alcalinas.

Por último se probaron los tres oxidantes variando en cada caso la concentración del peróxido de hidrógeno con una longitud de onda de luz UV y la dosis de ozono a pH alcalino.

La oxidación del fenol se monitoreó con determinaciones de DQO a diferentes intervalos durante el tiempo de oxidación en cada prueba.

Para facilitar el análisis de los resultados en forma global únicamente se contemplan aquellas pruebas en las cuales se obtuvieron los mejores resultados de degradación, siendo las siguientes:



- Oxidación de fenol mediante el peróxido de hidrógeno a una concentración inicial de 1M y 2M
- Oxidación de fenol mediante la radiación ultravioleta a una longitud de onda de 254 nm
- Oxidación de fenol mediante la ozonación a un pH inicial de 9
- Oxidación del fenol mediante el sistema H_2O_2 -UV con la combinación de una concentración inicial de 1, 2 y 3 M para el peróxido y de 254 nm de UV.
- Oxidación de fenol mediante el sistema O_3 -UV con un pH inicial de 9 para la ozonación y 254 nm de UV.
- Oxidación de fenol mediante el sistema H_2O_2 - O_3 con la combinación de una concentración inicial de 2 y 3M de peróxido a un pH inicial de 9 para la ozonación
- Oxidación de fenol mediante el sistema H_2O_2 - O_3 -UV para la combinación de 2M de concentración inicial de peróxido de hidrógeno, pH inicial de 9 para la ozonación y 254 nm de UV.

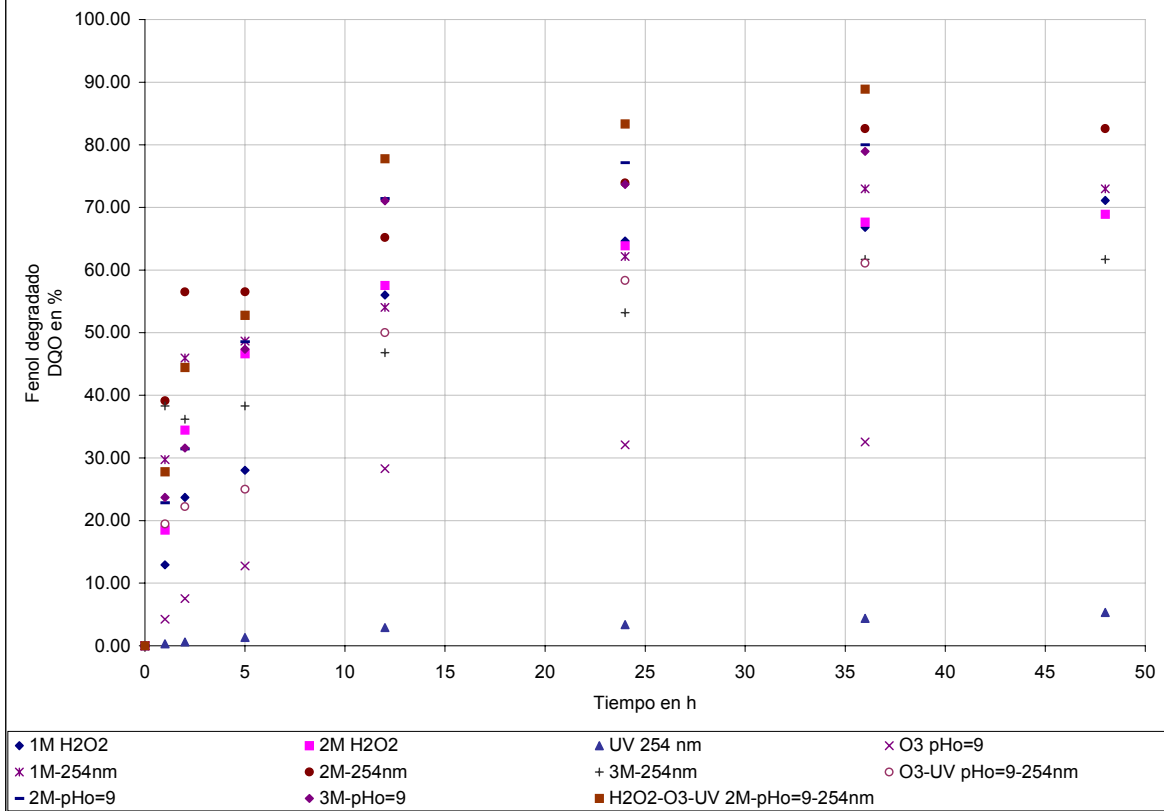
A partir de lo anterior se presentan las figuras 5-59 a 5-62 las cuales fueron obtenidas a partir de los resultados tomados del seguimiento de la oxidación de fenol en la parte experimental, cada figura representa los resultados para una sola concentración de fenol.

Las pruebas de oxidación con 500 mg/L de fenol se presentan en la siguiente figura.

ELIMINACIÓN DE FENOL MEDIANTE PROCESOS DE OXIDACIÓN AVANZADA

184/217

Figura 5-59 Oxidación de 500 mg/L de Fenol con diferentes oxidantes



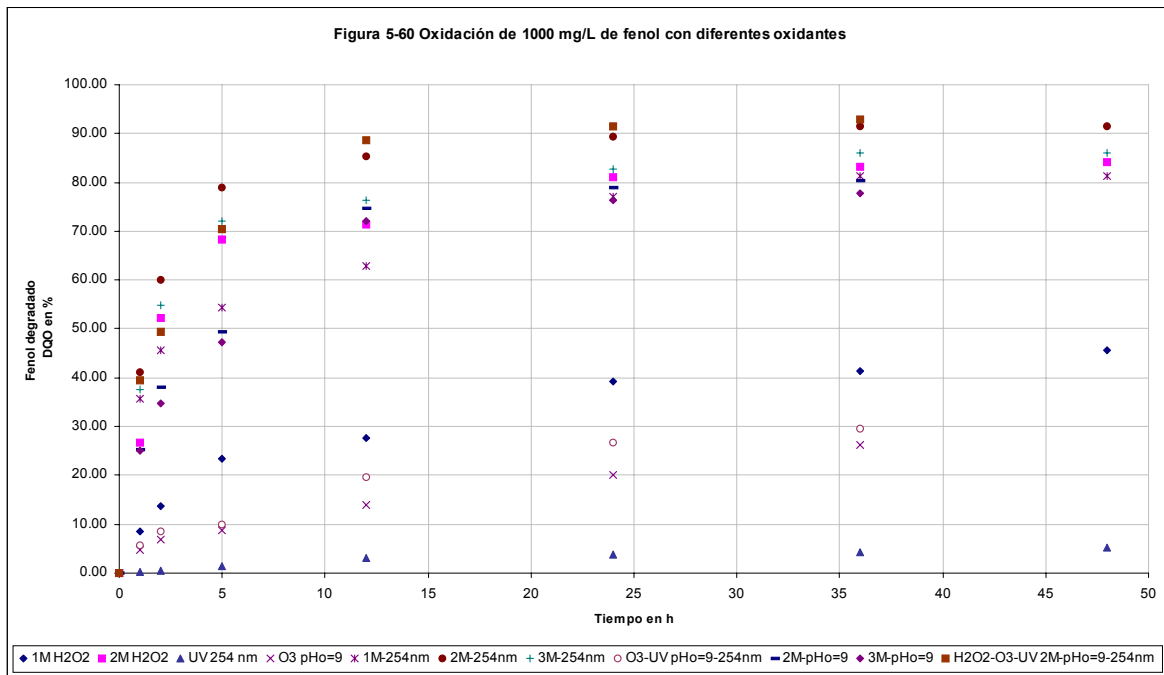
En la figura 5-59 se puede observar que cuando 500 mg/L de fenol son sometidas a una oxidación por acción del sistema oxidante $H_2O_2-O_3-UV$ se presentan los más altos valores de DQO cercanos al 90% de degradación, así también la combinación de 2M inicial de H_2O_2 y 254 nm de UV nos arrojan resultados altos cercanos al 85% de degradación.

Por otra parte, tenemos el sistema de O_3 a pH inicial de 9 en el cual no se obtienen altos porcentajes de degradación (35%), considerando que el ozono es un oxidante potente, estos bajos valores de degradación del fenol se deben a la dosis suministrada de ozono la cual fue muy baja (0.1104 mg O_3 / min).



Asimismo, se puede observar que la radiación UV por si sola no es un buen oxidante para la degradación de fenol ya que en 48 horas de exposición solamente se obtuvieron valores de alrededor del 15%.

En figura 5-60 se presenta los resultados correspondientes a 1000 mg/L de fenol.



Para el caso de la oxidación del fenol con una concentración de 1000 mg/L tenemos en la figura 5-X los resultados del comportamiento de la degradación del fenol medido como DQO (%) para los diversos sistemas oxidantes.

En esta figura podemos observar que se presentan altos porcentajes de degradación del fenol para la concentración de 1000 mg/L (93%), incluso más

ELIMINACIÓN DE FENOL MEDIANTE PROCESOS DE OXIDACIÓN AVANZADA

186/217



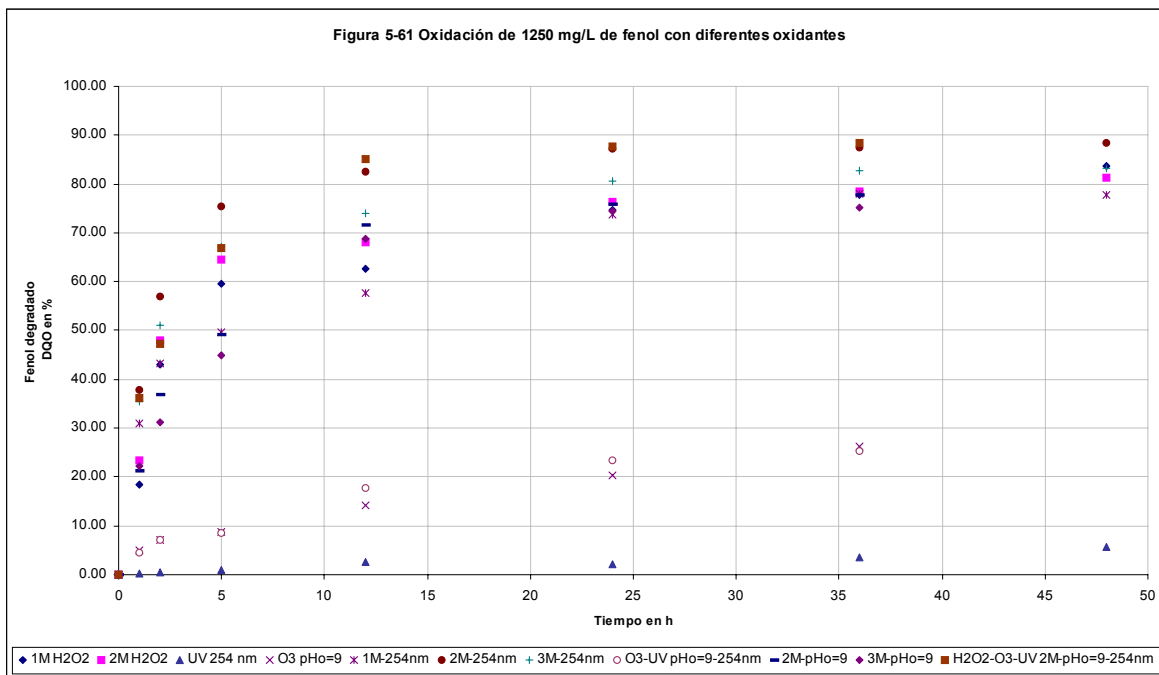
Casa abierta al tiempo
UNIVERSIDAD AUTÓNOMA METROPOLITANA
MAESTRÍA EN CIENCIAS E INGENIERÍA
AMBIENTALES

altos que los obtenidos para 500 mg/L, presentándose un caso similar al anterior en el que el mejor sistema de oxidación que arroja mejores resultados en la degradación es el $H_2O_2-O_3-UV$.

Asimismo, las combinaciones de H_2O_2-UV , en sus tres concentraciones de peróxido (1, 2 y 3M) con UV a 254 nm, arrojan resultados de alto porcentaje de degradación, de 91% para 2M, 87 % para 1M y 82 % para 3M.

Al igual que en el caso anterior, también tenemos el sistema de O_3 a pH 9 en el cual los porcentajes de degradación son relativamente bajos, cercanos al 27%. También en este caso se observa que la radiación UV por si sola no es un buen oxidante para la degradación de fenol ya que en 48 horas de exposición solamente se obtienen valores del 10%.

En la figura 5-61 se presentan los resultados para 1250 mg/L de fenol.

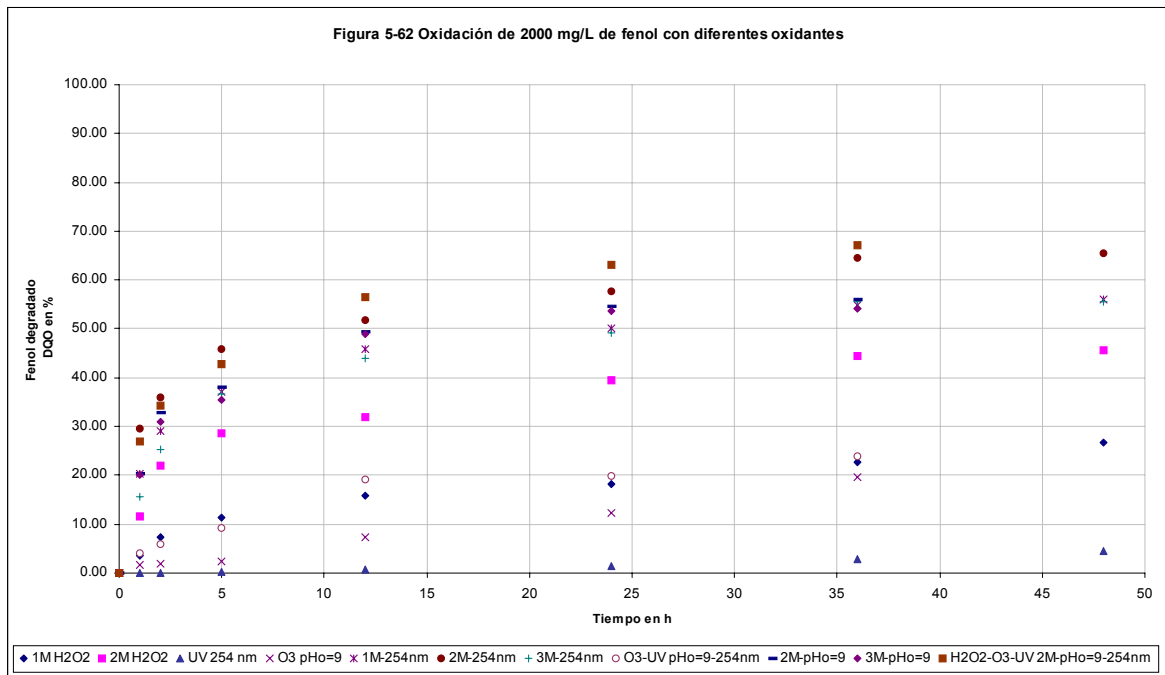


En la figura 5-61 se muestra el comportamiento de la oxidación del fenol a una concentración de 1250 mg/L, para los diferentes sistemas de oxidación. Aquí se puede observar que se presentan altos porcentajes de degradación del fenol de 88% para los sistemas oxidantes H_2O_2 - O_3 -UV y H_2O_2 -UV (combinación de H_2O_2 2M y UV a 254 nm).

Adicionalmente podemos observar que los sistemas oxidantes H_2O_2 3M-UV a 254nm y H_2O_2 2M-UV a 254 nm permiten degradar el fenol a altos porcentajes con valores muy cercanos entre sí del 82 al 84%. Al igual que en los otros casos los porcentajes de degradación más bajos corresponden a la oxidación del fenol con ozono y luz UV aplicados en forma individual. En este caso el O_3 a pH 9 da valores del 27%, mientras que con la luz UV se tiene una degradación del 7 % a las 48 horas. En la figura 5-62, se representan los resultados para 2000 mg/L de fenol.

ELIMINACIÓN DE FENOL MEDIANTE PROCESOS DE OXIDACIÓN AVANZADA

188/217



Las pruebas de oxidación del fenol con concentraciones de 2000 mg/L se presentan en la figura 5-62 en la cual podemos ver que los valores más altos de oxidación son del 67 % y se logran con el sistema $H_2O_2-O_3-UV$, y muy de cerca se tiene el sistema H_2O_2 2M-UV a 254 nm con un 66 %.

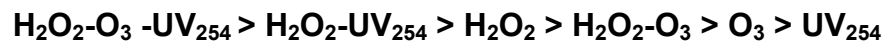
Para este caso también se tiene que para los sistemas oxidantes H_2O_2 1M-UV a 254 nm, H_2O_2 3M-UV a 254 nm y H_2O_2 3M- O_3 a pH 9 se presentan valores de degradación muy cercanos entre si del intervalo del 52 al 55%.

Al igual que en los otros casos para el sistema de O_3 a pH 9 no se obtienen altos porcentajes de degradación (20%). Y el sistema $O_3 - UV$ a 254 nm da valores muy cercanos al del ozono en forma individual, lo mismo se tiene para el sistema H_2O_2 1M. Para la oxidación con luz UV se lograron los porcentajes de oxidación más bajos (5%) por lo que la radiación UV por si sola no es un buen oxidante para la degradación de fenol, bajo las condiciones de este estudio.



Como podemos ver los resultados experimentales muestran que la menor degradación (5%) se obtiene cuando se emplea únicamente luz UV de 254 nm, mientras que la mayor degradación (93%) ocurre cuando se emplean en forma combinada UV-H₂O₂-O₃.

De forma muy general, se puede establecer el siguiente orden de degradación:

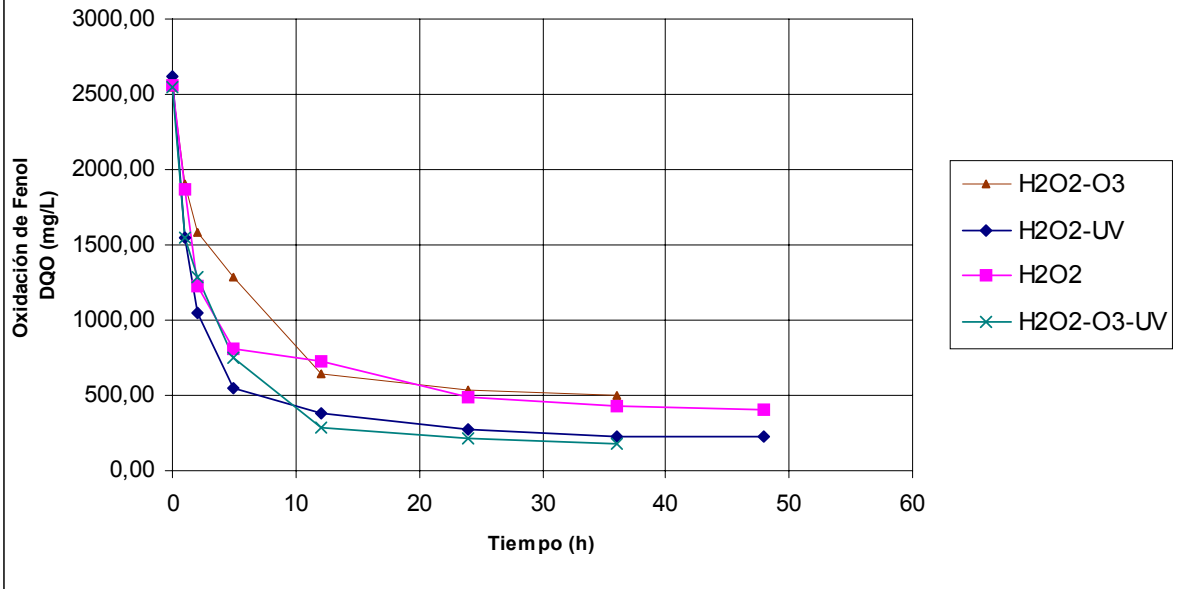


Como ejemplo podemos ver la figura 5-63 en la cual se muestra la oxidación del fenol con diversos sistemas de oxidación, para una concentración de 1000 mg/L de fenol. En forma general podemos decir que la luz UV y el O₃ aumentan la eficiencia de oxidación del H₂O₂.

ELIMINACIÓN DE FENOL MEDIANTE PROCESOS DE OXIDACIÓN AVANZADA

190/217

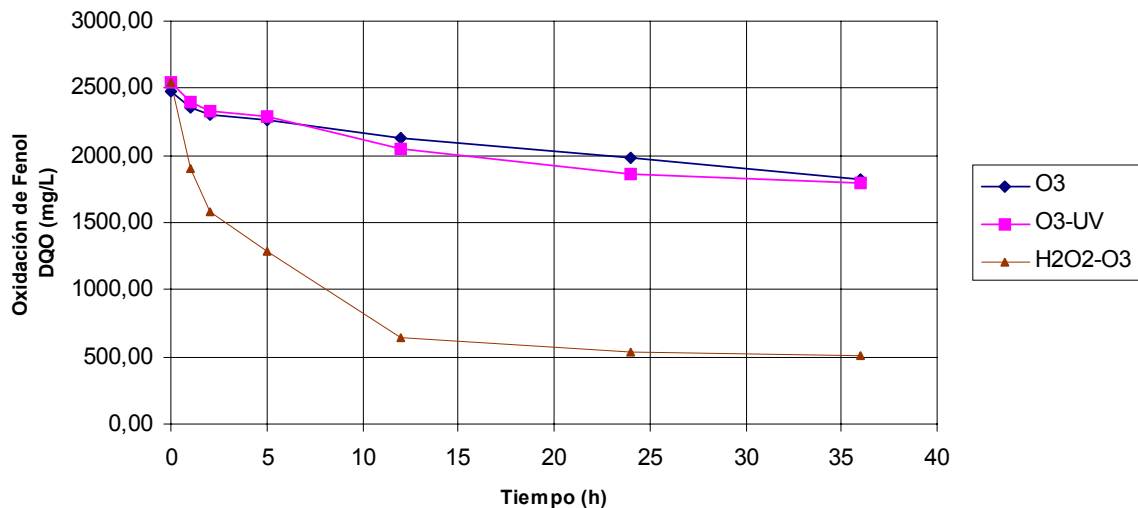
Figura 5-63 Efecto de la luz UV y del O₃ en la oxidación con H₂O₂ para 1000 mg/L de Fenol



Para el caso de la oxidación con ozono se presenta un ejemplo en la figura 5-64 en la cual se observa el comportamiento de la oxidación con el O₃, y con O₃-UV notándose una mínima influencia de la luz UV. En la combinación del O₃ con el H₂O₂ se tienen los mejores resultados, sin embargo en este caso se debe a la alta eficiencia del H₂O₂ que se logra cuando se utiliza como oxidante único.

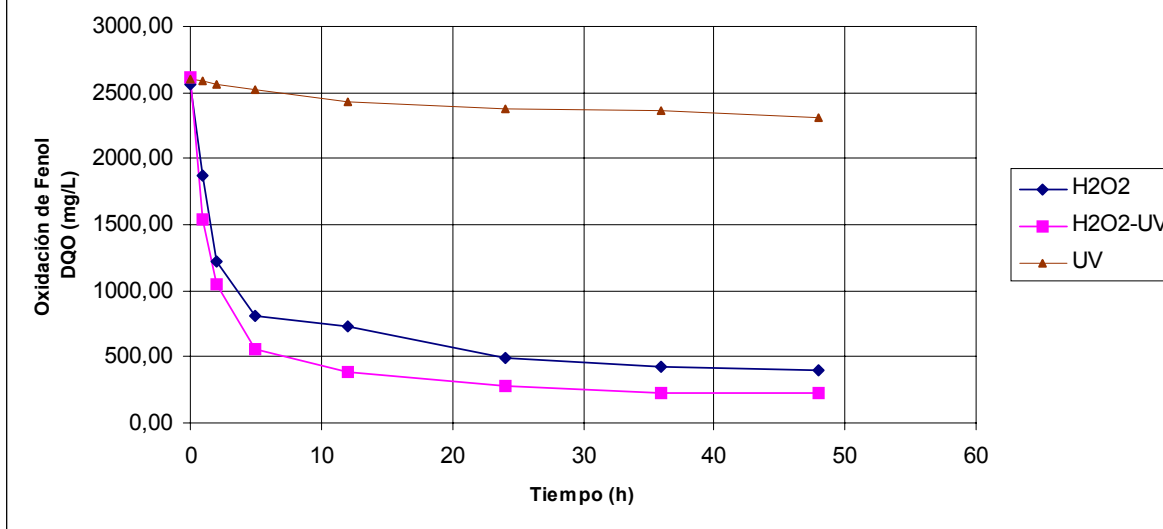


Figura 5-64 Efecto de la luz UV y del H_2O_2 en la oxidación con O_3 para 1000 mg/L de Fenol



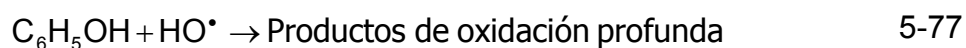
Por otra parte, en la figura 5-65 se presenta la influencia de la luz UV en la oxidación con H_2O_2 . En este caso la combinación de los dos oxidantes logra una mayor velocidad de oxidación con mejores resultados.

Figura 5-65 Oxidación con H₂O₂ y luz UV
de 1000 mg/L de Fenol



COMENTARIOS GENERALES

En la oxidación con H₂O₂ se encontró que para concentraciones bajas (1M) y altas (2M) de H₂O₂ disminuía la eficiencia de degradación, a partir de esto se estudió la influencia de la relación molar entre el peróxido de hidrógeno y el fenol, y se encontró que la degradación pasa por un máximo cuando se tiene una relación molar de 280 a 300. Esto se explica porque al aumentar esta relación se tendrá una gran cantidad de radicales libres, pero no todos ellos están disponibles para reaccionar con el sustrato (fenol) existiendo un predominio de la reacción secundaria sobre la reacción principal (Schmid R & Spunov V, 1982^[63]).





Para la degradación con O_3 se observó que la rapidez de degradación aumenta con el pH, esto es para condiciones alcalinas, siendo las mejores eficiencias de degradación del fenol a pH 9. La mayor degradación con O_3 a pH alcalino se puede explicar en función de su inestabilidad, lo que implica un ataque directo al anillo del fenol lo que inician la degradación del fenol. También influyen su solubilidad y difusión, ya que bajo condiciones ácidas el ozono se descompone lentamente generando una disminución en el ataque del fenol; durante esta etapa es importante mantener la temperatura lo más baja posible para evitar la separación de fases, es decir aumentar la solubilidad del ozono. Así también a pH de 9 es más probable que el fenol reacciones por vía directa con el ozono.

Por otra parte, cuando se emplea únicamente luz UV se encontró que la mejor longitud de onda para degradar el fenol es a 254nm, lo anterior, se puede explicar, en función de la energía disponible para la fotólisis, ya que como es sabido a menor longitud de onda es mayor la energía. Sin embargo el proceso de degradación es lento debido a que es necesaria la fotogeneración de radicales libres a partir del agua y el O_2 disuelto.

Finalmente, se obtuvieron los modelos cinéticos empíricos a partir de las concentraciones iniciales de fenol para los sistemas H_2O_2 , UV y UV- H_2O_2 en los cuales se presenta el ajuste de los datos experimentales al inicio de la reacción. A partir de los modelos cinéticos se puede deducir el decaimiento de la concentración del fenol en las pruebas de oxidación. La determinación del fenol residual por cromatografía confirmó el comportamiento de la ecuación cinética.

**ELIMINACIÓN DE FENOL MEDIANTE PROCESOS DE
OXIDACIÓN AVANZADA**

194/217



Casa abierta al tiempo
UNIVERSIDAD AUTÓNOMA METROPOLITANA

MAESTRÍA EN CIENCIAS E INGENIERÍA
AMBIENTALES

Esta información se complementa con la degradación global del fenol para determinar la cantidad de compuestos intermedios que predominan en la reacción.



Casa abierta al tiempo
UNIVERSIDAD AUTÓNOMA METROPOLITANA

MAESTRÍA EN CIENCIAS E INGENIERÍA
AMBIENTALES

ELIMINACIÓN DE FENOL MEDIANTE PROCESOS DE OXIDACIÓN AVANZADA

195/217





CONCLUSIONES

Este estudio se enfocó a la oxidación del fenol mediante procesos de oxidación avanzada, probando tres diferentes tipos de oxidación, peroxidación, ozonólisis y fotólisis, en forma simple y combinada. Los resultados de este estudio nos permiten llegar a las siguientes conclusiones:

Oxidación con UV.

Las pruebas con tres longitudes de onda demostraron que la longitud de 254 nm es la que proporciona los mejores resultados de oxidación del fenol.

De acuerdo a los resultados relativamente bajos en el porcentaje de oxidación, del 5 a 10 %, podemos concluir que la luz UV por si por si sola no es un buen oxidante para la degradación de fenol, bajo las condiciones de este estudio.

La influencia de la luz UV en combinación con los otros oxidantes demuestra que puede usarse como un catalizador de la reacción de oxidación con peróxido de hidrógeno y con ozono.



Oxidación con H_2O_2 .

La oxidación del fenol con peróxido de hidrógeno proporcionó las mejores eficiencias, hasta un 90%, en función de la concentración de H_2O_2 que se aplicó.

Se encontró que las mejores eficiencias de degradación de fenol se logran cuando se tiene una relación molar $[H_2O_2]/[fenol]$ entre 280-300. Las relaciones molares diferentes a estos valores dan por resultado eficiencias de degradación mas bajas.

El empleo del peróxido de hidrógeno como agente oxidante resultó ser la mejor opción para la degradación del fenol con un solo oxidante, para este estudio.

Oxidación con ozono.

Las pruebas de oxidación de fenol con ozono a diferentes condiciones de pH mostraron que la mejor eficiencia de degradación se tiene con pH de 9.

Las eficiencias de degradación del fenol mediante la ozonólisis fueron relativamente bajas, del orden de 15 a 30 %, debido a que se usaron concentraciones de ozono muy bajas. Esto se puede mejorar utilizando mayores dosis de ozono.

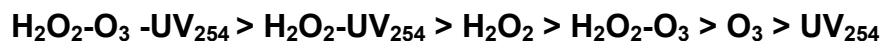


Oxidación con la combinación de oxidantes.

En las pruebas de oxidación con H_2O_2 -UV se confirmó el efecto catalítico de la luz UV, elevando hasta en 10 puntos porcentuales la degradación del fenol en presencia del peróxido de hidrógeno. Por lo que la oxidación con el sistema H_2O_2 -UV resulta ser un medio eficaz para la eliminación de fenol.

Con el sistema de oxidación con H_2O_2 - O_3 -UV fue posible degradar hasta un 93% de fenol y sus subproductos de degradación. Este sistema resultó ser el mejor para este estudio.

De forma muy general, se puede establecer el siguiente orden por eficiencia de degradación:



Para los sistemas de oxidación con H_2O_2 , UV y H_2O_2 -UV se calculó un modelo cinético de reacción, que permitió establecer el cambio de la concentración del fenol con respecto al tiempo.

Con los resultados de los análisis cromatográficos se confirmaron los posibles esquemas de reacción en los diversos procesos de oxidación de fenol.



Casa abierta al tiempo
UNIVERSIDAD AUTÓNOMA METROPOLITANA

MAESTRÍA EN CIENCIAS E INGENIERÍA
AMBIENTALES

ELIMINACIÓN DE FENOL MEDIANTE PROCESOS DE OXIDACIÓN AVANZADA

199/217





RECOMENDACIONES Y PERSPECTIVAS

Con el fin de estimular la investigación sobre el tema de la oxidación avanzada para la degradación de fenoles, se hacen las siguientes recomendaciones para futuros estudios.

- ❖ Monitorear la concentración del H_2O_2 y del pH, durante el tiempo de reacción.
- ❖ Hacer un estudio más completo de los compuestos intermedios de la oxidación del fenol.
- ❖ Realizar pruebas a temperaturas diferentes a las condiciones ambientales para determinar la influencia de ésta en la degradación del fenol.
- ❖ Efectuar pruebas de degradación de fenol a mayores concentraciones de ozono que la utilizada en esta investigación.
- ❖ Hacer un estudio mas profundo sobre la degradación del fenol mediante la oxidación avanzada aplicando catalizadores en medio acuoso.
- ❖ Estudiar la cinética en función de las velocidades de fotólisis directa y oxidación por radicales libres. En el que se incluya un riguroso análisis cinético para la determinación de rendimientos cuánticos, constantes cinéticas de reacción de los subproductos y los radicales $HO\bullet$ y ozono.



Casa abierta al tiempo
UNIVERSIDAD AUTÓNOMA METROPOLITANA

MAESTRÍA EN CIENCIAS E INGENIERÍA
AMBIENTALES

ELIMINACIÓN DE FENOL MEDIANTE PROCESOS DE OXIDACIÓN AVANZADA

201/217





BIBLIOGRAFÍA

1. Anselmo, J.M. Novais, Degradation of pefol By Immobilized Mycelium of Fusarium Flocciferum In Continuous Culture, Wat. Set. Tech., 25, 1, pp.161-168, 1992
2. Asim K. De, Sekhar Bhattacharjee and Binay K. Dutta Kinetics of phenol photooxidation by hidrogen peroxide and ultraviolet radiation, Ind. Eng. Chem. Res. 36, 3607-3612, 1997
3. Bauman L.C. y Stenstrom M.K. Wat. Res. 24 pp.957-964, 1990
4. Beltrán, F.J.; Ovejero, G.; Acede, B. Oxidation of atrazine in water by ultraviolet radiation combined with hydrogen peroxide. Water Res. 27, 1013-1021, 1993
5. Beltrán, F.J. Rivas, J. y Acedo, B. Environmental Science and Health. Part A28 pp. 1947-1976, 1993
6. Beltrán, F.J.; González, M.; Rivas, F.J.; Marín, M. Oxidation of Mecoprop in water with ozone and ozone combined with hydrogen peroxide. Ind. Eng. Chem. Res., 33, 125-136,1994.
7. Beltrán, F.J.; Ovejero, G. , García J.F. Rivas J. Oxidation of polynuclera aromatic hydrocarbons in water 1 Ozonation. Ind. Eng. Chem. Res., 34, 1596-1606, 1995.
8. Beltrán, F.J.; Ovejero, G. , Encimar J.M. Rivas J. Oxidation of polynuclera aromatic hydrocarbons in water 2 UV radiation and ozonation with hydrocarbons of UV radiation. Ind. Eng. Chem. Res., 34, 1607-1615, 1995.
9. Beltrán, F.J.; Ovejero, G. Rivas J. Oxidation of polynuclera aromatic hydrocarbons in water 3 UV radiation combined with hydrogen peroxide. Ind. Eng. Chem. Res., 35, 883-890, 1995.



10. Beltrán, F.J.; Ovejero, G. y Rivas J.. Oxidation of polynuclear aromatic hydrocarbons in water. 4. Ozone combined with hydrogen peroxide. Ind. Eng. Chem. Res., 35, 891-898, 1996.
11. Beltrán J. F., Gonzalez M., Alvarez P., Tratamiento de aguas mediante oxidación avanzada, Rev. Ingeniería Química, 161-164, 1997.
12. Beltrán J. F., Gonzalez M., Alvarez P., Tratamiento de aguas mediante oxidación avanzada II, Rev. Ingeniería Química, 165-169, 1997.
13. Beltrán J.F., Encinar J.M., Alonso M.A. Nitroaromatic Hydrocarbon Ozonation in water. " Combined Ozonation with hydrogen Peroxide or UV Radiation, 37, 32-40, 1998.
14. Beltrán J.F., González M., Rivas J. Acedo B. Determination of Kinetic Parameters of Ozone During Oxidations of Alachlor in Water, 72, 689-697, 2000.
15. Beniot-Guyod, J.L.; Crosby, D.G. y Bowers, J.B., Oxidative purification of waters containing phenolic compounds from oil shale treatment Water Research, 20, pp. 67-72, 1986
16. Benitez, J.F., Beltrán H.J, et al Chemical Descomposition of 2,4,6-Trichlorophenol by ozone, Fenton's reagent, and UV radiation, Ind. Eng. Chem. Res., 38, 1341 – 1349, 1999
17. Berne F, Cadron E., A way to treat phenolic caustic, Hidroc. process., pp. 52, oct. 1987
18. Blanco J. Linares R. Cinética y Catálisis Fundamentos y Aplicaciones Industriales Ed. Trillas México, 1976
19. Chiang-Hai Kuo and Shyh-Ming Chen, Ozonation and Peroxone Oxidation of Toluene in aqueous solutions, Ind. Eng. Chem. Res., 35, 3973-3983, 1996.



20. Chang H. Yun, Ravi Prasad, Kamalesh K. Sirkar, Membrane Solvent Extraction Removal of Priority Organic Pollutants from Aqueous Waste Streams, In. Eng. Chem. Res., 31, pp.1709-1717, 1992
21. Clarke, N. and Knowles. G. , Catalytic oxidation, Water Treatment Journal. 22, pp. 335-340, 1982
22. Draper, W.M.; Chemosphere, 4, pp. 1195-1203, 1985.
23. Dulin, D.; Drossman, H. y Mill, T. Rates of Reaction of Ozone Environmental, Science Technology, 20, pp. 72-77, 1986
24. García-Portilla J.A., Díez F. V., Coca J., Métodos alternativos para el tratamiento de efluentes fenólicos industriales, Ingeniería Química, pp. 151-158, Enero 1989.
25. Glaze, W.H., New Advances in Ultraviolet Lamp Technology on Oxidation Processes, American Water Works Association, 4, pp. 229-238, 1992
26. Glaze, W.H., Kang J.W. Advanced oxidation processes. Description of a kinetic model for the oxidation of hazardous materials in aqueous media with ozone and hydrogen peroxide in a semibatch reactor. Ind. Eng. Chem. Res., 28, 1573-1580, 1989.
27. Glaze, W.H., Kang J.W. Advanced oxidation processes. Test of a kinetic model for the oxidation of organix compounds with ozone and hydrogen peroxide in a semibatch reactor. Ind. Eng. Chem. Res., 28, 1580-1587, 1989.
28. Glaze, W.H., Kang J.W. The chemistry of water treatment processes involving ozone, hydrogen peroxide and ultraviolet radiation. Ozone Sci. Eng., 9, 335-342, 1987.
29. Glaze, W.H., Beltrán, F.J. Tuhkanen, T. Chemical Models of Advanced Oxidation Processes Water Pollut. Res. J. Can., 27, 23-42, 1992



30. Grover R., Gomaa H. M., Proven technologies manage olefin 's spent caustic, *Hydroc. process.*, V. 49, N. 24a, pp. 4391-4407, 1994
31. Guittonneau, S; De Laat, J; y Bonnel, C. *Rev. Sci. Eau.* 1, pp. 35-54, 1988
32. Gal E., Aires P y Esplugas S, *Water Res.*, 26, pp. 911-915, 1992
33. Gjessing E.T. y Källqvist T, *Water Res.*, 25, pp.491-494, 1991.
34. Hager, D.G. *Innovat. Hazard. Waste Treatment Technology.* 2, pp. 143-153, 1990
35. Hoigné J. and Bader H. *ACS Symposium Series*, 82, pp. 292-313, 1978.
36. Hoigné J. and Bader H. Rate constants of reactions of ozone with organic and inorganic compounds in water-I Non-Dissociating organic compounds *Water Res. Vol.17*, pp.173-183, 1983
37. Hoigné J. and Bader H. Rate constants of reactions of ozone with organic and inorganic compounds in water-II Dissociating organic compounds *Water Res. Vol.17*, pp.185-194, 1983
38. Hwang, Y.; Matsuo, T.; Keisuke, H. Y Suzuki, N., *water Research* 11, pp. 2309-2319, 1994
39. Kusakabe, K.; Aso, S; Wada, T.; Hayashi, J; Morooka, S. y Isomura, K. *Water Research*, 25, pp. 1199-1203, 1991
40. Klepikuv A.D., Litvintsev I.Yu, Hernández-Pérez I. Algunos aspectos de la oxidación de compuestos orgánicos en agua por efecto del peróxido de hidrógeno y la ozonación (en ruso) *Soviet J. Water Chemical Technology.* 24, 235-240, 2000
41. Klepikov A.D. Hernández-Pérez I Ozonólisis del fenol (en ruso) *Soviet J. Water Chemical Technology.* 24, pp. 241-245, 2000
42. Kronholm, J. Pentti J. and Riekkola M.L. Oxidation efficiencies of Potassium Persulfate and hydrogen peroxide in pressurized hot water with and without preheating, *Ind. Eng. Chem. Res.* 39, 2207-2213, 2000



43. Hashem T.M., Zirlwagen M. and Braun A.M. Simultaneous photochemical generation of ozone in the gas phase and photolysis of aqueous reaction systems using one VUV light source. *Wat. Sci. Tech.* Vol.35, No.4, pp. 44-48, 1997
44. Hernández-Pérez I, Litvintsev I.Yu Oxidación de compuestos aromáticos en agua con peróxido de hidrógeno y UV (en ruso) *Soviet J. Water Chemical Technology.* 25, pp. 71-75, 2000
45. Legube, B.; Guyon, S. Y Doré, M. Chemical oxidation: A tool toxicity reduction, *Ozone Science Engineering* 2, pp. 233-246, 1987
46. Leitao A., Rodrigues A., Studies on the mercox process: kinetics of n-butyl mercaptan oxidation, *Chem. Eng. Sci.* V. 44, N 5, pp. 1245-1253, 1989
47. Lemaire, J; Campbell, I; Hulpke, H; C. *Chemosphere*, 11, pp. 119-164, 1982.
48. Ming-Shen Lai, Jense J.N., Weber A.S., Oxidation of simazine: ozone, ultraviolet, and combined ozone/ultraviolet oxidation
49. Mohey A. El-Dein, Libra J.A. and Wiesmann U. Kinetics of decolorization and mineralization of the azo dye reactive black 5 by hydrogen peroxide and UV light.
50. Mokriani A., Ousse D. and Esplugas S., Oxidation of aromatic compounds with UV radiation/ozone/hydrogen peroxide *Wat. Sci. Tech.* Vol.35, No.4, pp. 95-102, 1997.
51. Norma Ecológica NOM 001 ECOL 1997 y Hojas MSD de seguridad
52. Octave Levenspiel, *Chemical Reaction Engineering* 2nd edition 1990, John Wiley and Sons Inc Editorial, N.Y. USA
53. Otha H., Goto S. Teshima H., Liquid phase oxidation of phenol in a rotating catalytic basket reactor, *Ind. Eng. Chem. Fundamen.*, V.19, pp. 180-185, 1980.



54. Páez, D. E., Catálisis homogénea en agua: Perspectiva industrial, *Visión Tecnológica*, V. 4, N. 2, pp. 147-164, 1997.
55. Paillard, H.; Brunet, R.; Dore, M. Optimal Conditions for Applying and Ozone-Hydrogen Peroxide Oxidizing System. *Water. Res.*, 22, 91-103, 1988.
56. Peyton, G.R. Oxidative Treatment Methods for Removal of Organic Compounds from Drinking water supplies. In *significance and Treatment of Volatile Organic Compounds in Water Supplies*; Publ. Chelsea, 1990.
57. Peyton, G.R. Glaze, W.H. *Photochemistry of Environmental Aquatic Systems* American Chemical Society: Symposium Series 327. Washington, pp.76-88, 1986.
58. Peyton, G.R. Glaze, W.H. Destruction of pollutants in water with ozone in combination with ultraviolet radiation. 3. *Photolysis of aqueous ozone*. *Environm. Sci. Technol.* 22, 761-764, 1988.
59. Preis S., Kamenev S, Kallas J., Oxidative purification of wastewaters containing phenolic compounds from oil shale treatment, *Environ. Technol.*, V.3, pp. L101-L107, 1994
60. Rak, L.V.; Taran, P.N. y Shevchenko, M.A. Soviet . Catalytic oxidation of organics in aqueous solutions, *Water Chemical Technology*. 5 pp. 83-86, 1983
61. Ramalho, R.S. *Tratamiento de Aguas Residuales*. Ed. Reverté S.A. España, 1991
62. Ross R.D. y Crosby, D.G. *Chemosphere*, 5, pp. 227-282, 1975.
63. Schmid R, Spunov V. *Non-Formal Kinetics in search for chemical reaction pathways*. Verlag-Chemie 1982
64. Shevchenko, M.A.; Taran, P.N. y Marchenko, P.V. *Soviet J. Water Chemical Technology*. 4, pp. 53-71, 1982



65. Staehelin J. and Hoigné Descomposition of ozone in water: rate of initiation by Hydroxide Ions and Hydrogen Peroxide. Environ. Sci. Technol., 16, 676-681, 1982.
66. Staehelin J. and Hoigné Descomposition of ozone in water in the presence or organic solutes acting as promoters and inhibitors of radical chain reaction. Environ. Sci. Technol., 19, 1206-1213, 1985.
67. Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater 20th Edition 1999
68. Sundstrom, D. W.; Weir, B.A.; Klei, H.E. Destruction of aromatic pollutants by UV light catalyzed oxidation with hydrogen peroxide. Environ. Prog. 8, 6-11, 1989.
69. Sundstrom, D.W.; Weir, B.A.; Barber, T.A. y Klei, H.E. Water Poll. Res. J. Canada, 27, 57-68, 1992
70. Thor, Manual de toxicología, Organización Mundial de la Salud, Editor 1989
71. Wallace, J.L.; Vahadi, B.; Fernandos, J.B. y Boyden, B.H. Ozone Science Engineering, 10, pp- 103-112, 1988
72. Weavers L.K, Hoffmann M.R., Sonolytic Descomposition of Ozone in Aqueous Solution, Environ, Sci. Technol., 32, 3941-3947, 1998



Casa abierta al tiempo
UNIVERSIDAD AUTÓNOMA METROPOLITANA

MAESTRÍA EN CIENCIAS E INGENIERÍA
AMBIENTALES

ELIMINACIÓN DE FENOL MEDIANTE PROCESOS DE OXIDACIÓN AVANZADA

209/217





ÍNDICE DE TABLAS

3-1	Concentración permisible, solubilidad y toxicidad de algunos compuestos orgánicos aromáticos	13
3-1A	Ventajas y Desventajas de los Métodos de Tratamiento no Destructivos	19
3-1B	Ventajas y Desventajas de los Métodos de Tratamiento Destructivos	20
3-2	Potencial de oxidación de algunos agentes oxidantes	21
3-3	Contribuciones de la vía directa en la ozonólisis de algunos compuestos orgánicos	23
3-4	Ozonólisis de diferentes pesticidas	25
3-5	Rendimientos cuánticos de algunos compuestos orgánicos	26
3-6	Degradación de compuestos orgánicos mediante radiación ultravioleta	28
3-7	Comparación de las constantes d cinética de las reacciones de ozono y el radical hidroxilo con varios compuestos orgánicos	32
3-8	Cantidades teóricas de moles de ozono y fotones (254 nm) requeridos y moles de peróxido de hidrógeno generados en la formación de 1 mol de radicales hidroxilo	34
3-9	Degradación de compuestos orgánicos mediante el sistema O ₃ -UV	36
3-10	Degradación de compuestos orgánicos mediante el sistema UV/H ₂ O ₂	40
3-11	Comparación de la degradación de benceno mediante radiación ultravioleta oxidación con peróxido de hidrógeno y el sistema combinado de ambos	45
4-1	Matriz experimental de pruebas para oxidantes aplicados en forma	53



individual	
4-2 Matriz Experimental de Pruebas para degradación de Fenol mediante la combinación de dos y tres oxidantes	58
4-3 Intensidad de luz para cada longitud de onda	62
5-1 Resultados de las pruebas de oxidación de fenol como DQO (%) por acción del H ₂ O ₂ a las 48 horas	73
5-2 Resultados de k y Lo para la degradación de fenol con H ₂ O ₂ 3M	74
5-3 Valores de velocidad de oxidación, K (h ⁻¹)	75
5-4 Resultados de la oxidación de fenol medidos como DQO (%)	77
5-5 Valores de k _{esp} y orden de reacción con respecto al H ₂ O ₂	83
5-6 Resultados de cromatografía para la degradación de fenol con H ₂ O ₂ 3M	87
5-7 Resultados de cromatografía para la degradación de fenol con H ₂ O ₂ 2M	88
5-8 Resultados de cromatografía para la degradación de fenol con H ₂ O ₂ 1M	88
5-9 Resultados de las pruebas de oxidación de fenol como DQO (%) por acción de la luz UV a las 48 horas	93
5-10 Valores de velocidad de oxidación, K (h ⁻¹)	98
5-11 Intensidad de luz para cada longitud de onda	102
5-12 Valores de k _{esp} para la oxidación con UV	102
5-13 Resultados de cromatografía para la degradación de fenol a 254 nm de UV	105
5-14 Resultados de cromatografía para la degradación de fenol a 305 nm de UV	105
5-15 Resultados de cromatografía para la degradación de fenol a 365 nm de UV	106

ELIMINACIÓN DE FENOL MEDIANTE PROCESOS DE OXIDACIÓN AVANZADA

212/217



Casa abierta al tiempo
UNIVERSIDAD AUTÓNOMA METROPOLITANA
MAESTRÍA EN CIENCIAS E INGENIERÍA
AMBIENTALES

5-16	Resultados de las pruebas de oxidación de fenol como DQO (5) por acción del O ₃ a las 36 horas	109
5-17	Valores de velocidad de oxidación, K (h ⁻¹)	113
5-18	Resultados de cromatografía para la degradación de fenol con O ₃ a pH 5	114
5-19	Resultados de cromatografía para la degradación de fenol con O ₃ a pH 7	114
5-20	Resultados de cromatografía para la degradación de fenol con O ₃ a pH 9	114
5-21	Oxidación de fenol como DQO (%) por acción del sistema UV-H ₂ O ₂ 1M a las 48 horas	121
5-22	Oxidación de fenol como DQO (%) por acción del sistema UV-H ₂ O ₂ 2M a las 48 horas	125
5-23	Oxidación de fenol como DQO (%) por acción del sistema UV-H ₂ O ₂ 3M a las 48 horas	129
5-24	Velocidad de reacción global (k) de la oxidación d fenol con H ₂ O ₂ y luz UV	133
5-25	Intensidad de luz para cada longitud de onda	137
5-26	Valores de k _{esp} y orden de reacción con respecto al H ₂ O ₂ -UV	137
5-27	Resultados de cromatografía para la degradación de fenol con 3M de H ₂ O ₂ y UV	141
5-28	Resultados de cromatografía para la degradación de fenol con 2M de H ₂ O ₂ y UV	141
5-29	Resultados de cromatografía para la degradación de fenol con 1M de H ₂ O ₂ y UV	142
5-30	Oxidación de fenol por acción del sistema H ₂ O ₂ -O ₃ a las 36 horas	147
5-31	Velocidad de reacción en la oxidación de fenol con H ₂ O ₂ -O ₃ a pH	151



Casa abierta al tiempo
UNIVERSIDAD AUTÓNOMA METROPOLITANA

MAESTRÍA EN CIENCIAS E INGENIERÍA
AMBIENTALES

ELIMINACIÓN DE FENOL MEDIANTE PROCESOS DE OXIDACIÓN AVANZADA

213/217

de 9

5-32	Resultados de cromatografía para la degradación de fenol con H_2O_2 y O_3	152
5-33	Oxidación de fenol por acción del sistema UV- O_3 a las 36 horas	159
5-34	Velocidad de reacción en la oxidación del fenol con UV- O_3 a pH 9	162
5-35	Resultados de cromatografía para la degradación de fenol con UV y O_3	163
5-36	Oxidación de fenol por acción del sistema H_2O_2 -UV- O_3 a las 36 horas	171
5-37	Resultados de k y Lo para la degradación de fenol con UV- H_2O_2 - O_3	173
5-38	Resultados de cromatografía para la degradación de fenol con UV- H_2O_2 - O_3	174



ÍNDICE DE FIGURAS

3-1	Contribuciones del mecanismo de oxidación en agua de un compuesto B mediante ozonólisis	24
3-2	Esquema de la oxidación de un contaminante orgánico RH_2 , mediante el sistema O_3 -UV	34
3-3	Mecanismo de oxidación en agua de un compuesto orgánico mediante el sistema UV- H_2O_2	38
3-4	Esquema del mecanismo de oxidación de agua de un producto mediante el sistema O_3 - H_2O_2	42
4-1	Esquema del equipo utilizado en las pruebas de oxidación del fenol	48
4-2	Tiempos de retención para ácidos orgánicos de un cromatograma típico	63
4-3	Tiempos de retención para catecol, hidroquinona y o-quinona de un cromatograma típico	64
4-4	Tiempos de retención de un cromatograma típico para fenol y compuestos fenólicos	65
4-5	Cromatograma para la determinación de fenol de una muestra de 48 horas de degradación de 1250 ppm de fenol con H_2O_2 2M	66
4-6	Cromatograma para la determinación de ácidos orgánicos de una muestra de 36 horas de degradación de 500 ppm de fenol con H_2O_2 -UV- O_3	67
4-7	Cromatograma para la determinación de catecol, hidroquinona, ortoquinona tomado de la muestra de 12 horas de la degradación de 2000 ppm de fenol con H_2O_2 -UV- O_3	67
5-1	Degradación de fenol a 3M de H_2O_2	71
5-2	Degradación de fenol a 2M de H_2O_2	72



5-3	Degradación de fenol a 1M de H ₂ O ₂	73
5-4	Eficiencia de remoción del fenol con H ₂ O ₂	78
5-5	Oxidación del Fenol a 3M de H ₂ O ₂ en función del tiempo	80
5-6	Oxidación del Fenol a 2M de H ₂ O ₂ en función del tiempo	80
5-7	Oxidación del Fenol a 1M de H ₂ O ₂ en función del tiempo	81
5-8	Rapidez de degradación en función de la concentración inicial del fenol	82
5-9	Representación de la Oxidación del Fenol con H ₂ O ₂ 3M con el modelo cinético	84
5-10	Representación de la Oxidación del Fenol con H ₂ O ₂ 2M con el modelo cinético	85
5-11	Representación de la Oxidación del Fenol con H ₂ O ₂ 1M con el modelo cinético	86
5-12	Esquema de reacción propuesto para la oxidación del fenol	91
5-13	Degradación de Fenol con UV a 254 nm	95
5-14	Degradación de Fenol con UV a 305 nm	95
5-15	Degradación de Fenol con UV a 365 nm	96
5-16	Oxidación del Fenol con UV a 254 nm	99
5-17	Oxidación del Fenol con UV a 305 nm	99
5-18	Oxidación del Fenol con UV a 365 nm	100
5-19	Rapidez de degradación en función de la concentración inicial del fenol	101
5-20	Oxidación del fenol con UV a 254 nm aplicando el modelo cinético	103
5-21	Oxidación del fenol con UV a 305 nm aplicando el modelo cinético	103
5-22	Oxidación del fenol con UV a 365 nm aplicando el modelo cinético	104
5-23	Esquema de reacción para la oxidación del fenol con la luz UV	108
5-24	Oxidación de Fenol con O ₃ a pH 5	111

ELIMINACIÓN DE FENOL MEDIANTE PROCESOS DE OXIDACIÓN AVANZADA

216/217



Casa abierta al tiempo
UNIVERSIDAD AUTÓNOMA METROPOLITANA
MAESTRÍA EN CIENCIAS E INGENIERÍA
AMBIENTALES

5-25	Oxidación de Fenol con O ₃ a pH 7	111
5-26	Oxidación de Fenol con O ₃ a pH 9	112
5-27	Productos de la Reacción Directa del fenol por acción del ozono	117
5-28	Productos de la Reacción del fenol por acción del •OH	119
5-29	Degradación de Fenol con H ₂ O ₂ 1M y UV a 254 nm	122
5-30	Degradación de Fenol con H ₂ O ₂ 1M y UV a 305 nm	123
5-31	Degradación de Fenol con H ₂ O ₂ 1M y UV a 365 nm	123
5-32	Degradación de Fenol con H ₂ O ₂ 2M y UV a 254 nm	126
5-33	Degradación de Fenol con H ₂ O ₂ 2M y UV a 305 nm	127
5-34	Degradación de Fenol con H ₂ O ₂ 2M y UV a 365 nm	128
5-35	Degradación de Fenol con H ₂ O ₂ 3M y UV a 254 nm	130
5-36	Degradación de Fenol con H ₂ O ₂ 3M y UV a 305 nm	131
5-37	Degradación de Fenol con H ₂ O ₂ 3M y UV a 365 nm	132
5-38	Dependencia de la rapidez de degradación en función de la concentración inicial del fenol (254 nm)	134
5-39	Dependencia de la rapidez de degradación en función de la concentración inicial del fenol (305 nm)	135
5-40	Dependencia de la rapidez de degradación en función de la concentración inicial del fenol (365 nm)	135
5-41	Oxidación del Fenol con H ₂ O ₂ 3M -UV a 254 nm con el modelo cinético	138
5-42	Oxidación del Fenol con H ₂ O ₂ 2M -UV a 254 nm con el modelo cinético	139
5-43	Oxidación del Fenol con H ₂ O ₂ 1M -UV a 254 nm con el modelo cinético	139
5-44	Productos de la Reacción del fenol por acción del •OH	145
5-45	Oxidación de Fenol (500 ppm) con O ₃ -H ₂ O ₂	148



5-46	Oxidación de Fenol (1000 ppm) con $O_3-H_2O_2$	149
5-47	Oxidación de Fenol (1250 ppm) con $O_3-H_2O_2$	149
5-48	Oxidación de Fenol (2000 ppm) con $O_3-H_2O_2$	150
5-49	Productos de la reacción directa del fenol por acción del ozono	155
5-50	Productos de la Reacción del fenol por acción del $\bullet OH$	157
5-51	Oxidación de Fenol (500 ppm) con O_3 y UV	160
5-52	Oxidación de Fenol (1000 ppm) con O_3 y UV	160
5-53	Oxidación de Fenol (2000 ppm) con O_3 y UV	161
5-54	Productos de la reacción del fenol por acción de la UV	167
5-54A	Productos de la Reacción del fenol por acción del $\bullet OH$	168
5-55	Productos de la reacción directa del fenol por acción del ozono	169
5-56	Degradación de Fenol con O_3 pH=9 – UV 254 nm y 2M de H_2O_2	172
5-57	Productos de la reacción del fenol por acción de la UV	178
5-57A	Productos de la Reacción del fenol por acción del $\bullet OH$	179
5-58	Productos de la reacción directa del fenol por acción del ozono	180
5-59	Oxidación de 500 mg/L de fenol con diferentes oxidantes	184
5-60	Oxidación de 1000 mg/L de fenol con diferentes oxidantes	185
5-61	Oxidación de 1250 mg/L de fenol con diferentes oxidantes	186
5-62	Oxidación de 2000 mg/L de fenol con diferentes oxidantes	187
5-63	Efecto de la luz UV y del O_3 en la oxidación con H_2O_2 para 1000 mg/L de Fenol	189
5-64	Efecto de la luz UV y del H_2O_2 en la oxidación con O_3 para 1000 mg/L de Fenol	190
5-65	Oxidación con H_2O_2 y luz UV de 1000 mg/L de Fenol	191