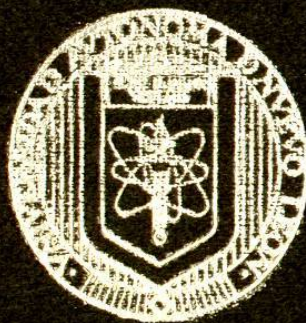


UNIVERSIDAD AUTONOMA DE NUEVO LEON

FACULTAD DE INGENIERIA CIVIL



**LOS ASPECTOS CINETICOS DE LA MINERALIZACION
DEL ACIDO P-TOLUENSULFONICO COMO
MODELO DE DETERGENTES**

PRESENTA

I.Q. ANGELICA MARIA GARCIA RANGEL

**COMO REQUISITO PARA OBTENER EL GRADO DE
MAESTRIA EN CIENCIAS CON ESPECIALIDAD
EN INGENIERIA AMBIENTAL**

CD. UNIVERSITARIA

MAYO DE 1996

LOS ANGELES COUNTY PUBLIC LIBRARY
MINERALIA
COMPTON
MONTICELLO
MONTICELLO DEPT. OF AGRICULTURE



1080072417

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN

FACULTAD DE INGENIERÍA CIVIL



LOS ASPECTOS CINÉTICOS DE LA MINERALIZACIÓN
DEL ÁCIDO P-TOLUENSULFÓICO COMO
MODELO DE DETERGENTES

PRESENTA

I.Q. ANGÉLICA MARÍA GARCÍA RANGEL

ANGÉLICA MARÍA GARCÍA RANGEL

Como requisito parcial para obtener el Grado de
MAESTRÍA EN CIENCIAS con Especialidad en
COMO REQUISITO PARA OBTENER EL GRADO DE
MAESTRÍA EN CIENCIAS CON ESPECIALIDAD
EN INGENIERÍA AMBIENTAL

C/O UNIVERSITARIA

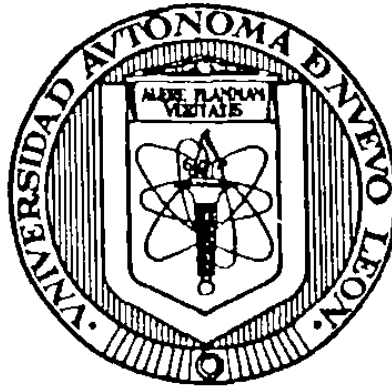
MAYO DE 1996



TM
TD427
D4
L3

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN

FACULTAD DE INGENIERÍA CIVIL



**LOS ASPECTOS CINÉTICOS DE LA MINERALIZACIÓN
DEL ÁCIDO p-TOLUENSULFÓNICO COMO
MODELO DE DETERGENTES**

Por

ANGÉLICA MARÍA GARCÍA RANGEL

**Como requisito parcial para obtener el Grado de
MAESTRÍA EN CIENCIAS con Especialidad en
Ingeniería Ambiental**

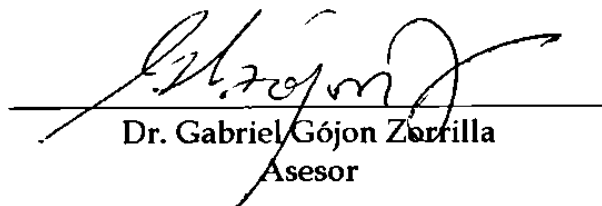
Mayo, 1996




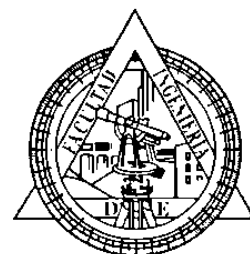
UNIVERSIDAD AUTONOMA DE NUEVO LEON
FACULTAD DE INGENIERIA CIVIL
DIVISION DE ESTUDIOS DE POSTGRADO

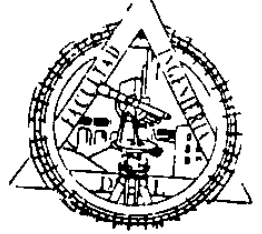
**LOS ASPECTOS CINÉTICOS DE LA MINERALIZACIÓN DEL ÁCIDO
p-TOLUENSULFÓNICO COMO MODELO DE DETERGENTES.**

APROBACIÓN DE TESIS:


Dr. Gabriel Gójon Zorrilla
Asesor


Ing. Oscar Manuel Robles Sánchez
Secretario de Estudios de Postgrado
SECRETARIA DE ESTUDIOS
DE POSTGRADO





COMPROBANTE DE CORRECCION.

Tesista : Angélica María García Rangel

Tema de la tesis : Los aspectos cinéticos de la mineralización del ácido p-Toluensulfónico como modelo de detergentes

Este documento certifica la corrección Final

del trabajo de tesis arriba indentificado, en los aspectos : ortográfico, metodológico y estilístico.

Recomendaciones adicionales:

ninguna

Nombre y firma de quien corrigió :

Ramón Kongoria
Ing. Ramón Kongoria Ramírez

El Secretario de Postgrado :

Oscar M. Robles
Ing. Oscar M. Robles Sánchez.

Ciudad Universitaria, a 31 de Julio de 1996.

CC
31/Jul/96

Monterrey, N.L. a 29 de julio de 1996

ING. OSCAR MANUEL ROBLES SÁNCHEZ
SECRETARIO DE ESTUDIOS DE POSTGRADO
FACULTAD DE INGENIERÍA CIVIL
U.A.N.L.

Estimado Ing. Robles:

Por medio de la presente solicito la tramitación correspondiente, para sustentar mi examen de grado, ya que he concluido con la elaboración de mi tesis, la cual lleva por título "Los Aspectos Cinéticos de la Mineralización del Ácido p-Toluensulfónico como Modelo de Detergentes".

La aprobación de mi tesis en cuanto a la parte teórica fue de mi asesor el Dr. Gabriel Gójon Zorrilla, y en cuanto a la parte de redacción el Arq. Ramón Longoria.

Agradeciendo de antemano su atención, quedo de usted.

Atentamente



I.Q. Angélica María García Rangel



15 de Julio de 1996

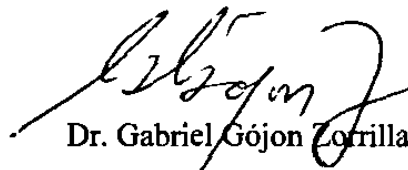
ING. OSCAR MANUEL ROBLES SÁNCHEZ
SECRETARIO DE ESTUDIOS DE POSTGRADO
FACULTAD DE INGENIERÍA CIVIL
U.A.N.L.

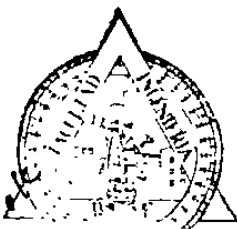
Estimado Ing. Robles:

Por medio de la presente me permito comunicar a usted, que la Srita I.Q. Angélica María García Rangel, pasante de la Maestría en Ciencias con Especialidad en Ingeniería Ambiental, ha concluido con su tesis titulada "Los Aspectos Cinéticos de la Mineralización del Ácido p-Toluensulfónico como Modelo de Detergentes" por lo que no hay ningún inconveniente para atender a su solicitud de Examen de Grado. Le agradeceré indicar las instrucciones para continuar con el trámite correspondiente en su departamento.

Sin más por el momento quedo de usted agradeciendo de antemano su atención.

Atentamente


Dr. Gabriel Gójon Zorrilla
Investigador Nacional



SECRETARÍA DE ESTUDIOS
DE POSTGRADO
31/7/96

**“ El éxito no está en empezar,
sino en perseverar. ”**

Leonardo Da Vinci

DEDICATORIA

A mis padres:

Oscar García Hinojosa

Angélica E. Rangel Quintanilla

A mi hermano:

Oscar Jorge García Rangel

AGRADECIMIENTOS

A Dios, que me ha permitido llegar al punto en que me encuentro.

Al Dr. Gabriel Gójon Zorrilla, Asesor de mi tesis, por su valiosa colaboración en la realización de este trabajo.

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología, por el apoyo económico en la realización de mis estudios de maestría.

A José Luis López, por su tiempo, comprensión y aportaciones a este trabajo.

A mi tía Rosy Rangel, por su apoyo a lo largo de todos mis estudios.

A la M.C. Teresa Castillo, por su continua ayuda a lo largo de la realización de esta tesis.

A todos mis compañeros del Laboratorio, así como a los de la maestría, por sus consejos y sugerencias.

A mi familia, por el apoyo moral que siempre me ha brindado y a todas las personas que contribuyeron de una forma u otra en la realización de esta tesis.

ÍNDICE

	PAG.
ÍNDICE DE TABLAS	I
ÍNDICE DE FIGURAS	II
EXPLICACIÓN DE ABREVIATURAS	V
RESUMEN	1
JUSTIFICACIÓN	2
OBJETIVO	3
HIPÓTESIS	3
CAPÍTULO I INTRODUCCIÓN	4
1.1 Procesos de oxidación avanzada.	12
1.1.1 El sistema de reactivo de Fenton.	13
1.1.2 El proceso de luz ultravioleta-H ₂ O ₂	15
1.1.3 El ozono-peróxido.	17
1.2 Ventajas del proceso propuesto	19
1.3 Desventajas	19
CAPÍTULO II ANTECEDENTES	20
II.1 Variables que afectan el proceso de mineralización.	25

CAPÍTULO III REACTIVOS, MATERIAL Y EQUIPO	26
III.1 Reactivos	26
III.2 Material y equipo	27
III.3 Descripción del reactor fotoquímico	28
CAPÍTULO IV METODOLOGÍA	30
IV.1 Reacción fotoquímica	30
IV.2 Determinación cuantitativa del H ₂ O ₂	32
IV.3 Determinación de la DQO	35
IV.4 Determinación cuantitativa de SO ₄ ⁼	39
IV.5 Determinación del Ácido p-Toluensulfónico	42
CAPÍTULO V ESTUDIO EXPERIMENTAL	45
CAPÍTULO VI ESTUDIO CINÉTICO DE LA REACCIÓN.	55
CAPÍTULO VII MODELACIÓN DEL REACTOR.	64
CAPÍTULO VIII RESULTADOS	68
CAPÍTULO XI CONCLUSIONES.	72
BIBLIOGRAFÍA.	74
APÉNDICE	75

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura		pag.
2.1	La ozonización del Apts, pH inicial 3, variación de los productos orgánicos de oxidación en función del tiempo.	21
2.2	La ozonización del Apts, pH inicial 3, descomposición del Apts y formación del ácido sulfúrico.	21
2.3	La ozonización del Apts pH 12. Distribución de los productos orgánicos de oxidación en función del tiempo.	22
2.4	El ataque del ozono al Apts y formación de productos de oxidación.	23
2.5	El reacomodo de los radicales hidroxihidroperóxidos.	24
2.6	Los posibles intermediarios y sus productos de oxidación.	24
3.1	El Reactor Fotoquímico.	29
4.1	La Curva de Calibración de H_2O_2 .	34
4.2	La Curva de Calibración de la DQO.	38
4.3	La Curva de Calibración de Sulfatos.	41
4.4	La Curva de Calibración de l Apts.	44
5.1	Efecto del H_2O_2 solo, la luz UV sola y el H_2O_2 con la luz UV en la descomposición del Apts a 40 °C.	46
5.2	Efecto de la temperatura en la descomposición del H_2O_2 .	47

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla		pag.
6.1	Las expresiones cinéticas.	56
6.2	Los valores del coeficiente cinético para la descomposición del Apts, en ausencia de peróxido.	58
6.3	La energía de activación.	59
6.4	Los valores del coeficiente cinético para la descomposición del peróxido a diferentes temperaturas.	61
6.5	Cómo calcular la energía de activación para la descomposición de peróxido.	62
6.6	Los coeficientes cinéticos para la descomposición del Apts en presencia de peróxido.	63
6.7	Cómo calcular de la energía de activación para la descomposición del Apts en presencia de peróxido.	63

5.3	Efecto de la temperatura en la descomposición del Apts.	47
5.4	Efecto de la temperatura en la determinación de sulfatos.	48
5.5	Efecto de la temperatura en la determinación de la DQO.	48
5.6	Efecto de la relación molar del H_2O_2 a Apts en la descomposición del H_2O_2 a $40^\circ C$.	49
5.7	Efecto de la relación molar del H_2O_2 a Apts en la descomposición del Apts a $40^\circ C$.	49
5.8	Efecto de la relación molar del H_2O_2 a Apts en la determinación de sulfatos a $40^\circ C$.	50
5.9	Efecto de la relación molar del H_2O_2 a Apts en la determinación de la DQO a $40^\circ C$.	50
6.1	La descomposición del Apts a $40^\circ C$ con luz uv en ausencia de H_2O_2 .	57
6.2	La descomposición del Apts a $35^\circ C$ con luz uv en ausencia de H_2O_2 .	57
6.3	La descomposición del Apts a $30^\circ C$ con luz uv en ausencia de H_2O_2 .	58
6.4	El cálculo de la energía de activación, mediante el análisis de variación del coeficiente cinético con la temperatura.	59
6.5	La descomposición del H_2O_2 a $40^\circ C$.	60
6.6	La descomposición del H_2O_2 a $35^\circ C$.	60
6.7	La descomposición del H_2O_2 a $30^\circ C$.	61
6.8	La dependencia del coeficiente cinético con la temperatura, para el cálculo de la energía de activación.	62

7.1	El Reactor con recirculación.	64
8.1	Comparación de las concentraciones de Apts experimental con los valores predichos por el modelo cinético a 40 °C.	69
8.2	Comparación de las concentraciones de Apts experimental con los valores predichos por el modelo cinético a 35 °C.	69
8.3	Comparación de las concentraciones de Apts experimental con los valores predichos por el modelo cinético a 30 °C.	70
8.4	Comparación de las concentraciones de H ₂ O ₂ experimental con los valores predichos por el modelo cinético a 40 °C.	70
8.5	Comparación de las concentraciones de H ₂ O ₂ experimental con los valores predichos por el modelo cinético a 35 °C.	71
8.6	Comparación de las concentraciones de H ₂ O ₂ experimental con los valores predichos por el modelo cinético a 30 °C.	71
9.1	Comparación del H ₂ O ₂ experimental y estequiométrico en la reacción a 40°C.	72

EXPLICACIÓN DE ABREVIATURAS

Abs	Absorbancia
Apts	Ácido p-Toluensulfónico
[Apts] _i	Concentración de Apts inicial
[Apts] _f	Concentración de Apts final
C_i	Vector concentración [C _A , C _B ,...]
Cl ₂	Cloro
Cr(III)	Cromo (+3)
$\frac{\partial C_i}{\partial t}$	Cambio de Concentración del Reactivo i (Derivada parcial con respecto al tiempo)
DQO	Demanda Química de Oxígeno
DQO _i	Demanda Química de Oxígeno inicial
DQO _f	Demanda Química de Oxígeno final
$\frac{dn_A}{dt}$	Acumulación de la especie A, respecto al tiempo
Fe ⁺²	ión fierro (II)
Fe ⁺³	ión fierro (III)
FeSO ₄	Sulfato ferroso
HO•	Radical Hidroxilo
H ₂ O ₂	Peróxido de Hidrógeno
.	Producto escalar
hν	Luz ultravioleta
$\iiint \Psi(V) dV$	Integral de volumen
J_i	Vector de flujo difusivo de material i
KMnO ₄	Permanganato de Potasio

k_1	Coeficiente cinético para la descomposición del Apts en ausencia de peróxido.
k_2	Coeficiente cinético para la descomposición del Apts en presencia de peróxido.
k_3	Coeficiente cinético para la descomposición del peróxido de hidrógeno.
m	Orden de reacción respecto al H_2O_2
\underline{n}_i	Vector normal unitario
n	Orden de reacción respecto al Apts.
NaOH	Hidróxido de Sodio
O_3	Ozono
OH^-	Hidróxido
S	Superficie de control
SO_4^{2-}	Sulfatos
UV	Ultravioleta
\underline{v}_i	Vector velocidad $= \underline{v} = v_x \underline{i} + v_y \underline{j} + v_z \underline{k}$
$\underline{\nabla}$	Vector gradiente $\underline{\nabla} = \frac{\partial}{\partial x} \underline{i} + \frac{\partial}{\partial y} \underline{j} + \frac{\partial}{\partial z} \underline{k}$
V	Volumen de control

Abreviaturas:

ac.	ácido
conc.	concentración
l	litros
g	gramos
mg	miligramos
ml	mililitros
nm	nanómetro.
mM	concentración milimolar.
ppm	partes por millón = mg/l.
RPM	revoluciones por minuto.
esteq.	estequiométrico.
%p	porcentaje en peso.
%p/v	porcentaje peso en volumen.
%v	porcentaje en volumen.

RESUMEN

El propósito de esta investigación es demostrar la utilidad del tratamiento con H_2O_2 y luz uv para la remoción de Apts, dado que este ácido presenta una estructura similar a los detergentes aniónicos, sustancias no deseables en el agua residual, ya que producen una espuma persistente y son difícilmente removidos por los métodos convencionales.

Las variables del proceso tales como la concentración inicial del H_2O_2 y la temperatura fueron estudiadas para evaluar sus efectos en la velocidad de reacción.

A partir de las pruebas realizadas experimentalmente, se puede cuantificar y cualificar la degradación del Apts a diferentes valores de concentración, temperatura y condiciones de reacción, gracias a un modelo cinético, (propuesto en esta tesis), que permite simular las diferentes formas en que se puede dar un tratamiento de aguas en el que se encuentre presente este residuo orgánico (i.e. Apts).

JUSTIFICACIÓN

Se busca tratar el Apts con en sistema de H₂O₂-luz ultravioleta, dado que presenta una estructura similar a los detergentes aniónicos, los cuales causan un retardo muy marcado en su degradación, que persiste aún después de un tratamiento biológico normal. Son muchas las dificultades causadas por un alto contenido de detergentes en las aguas residuales; en primer lugar, es indeseable la formación de espuma en los ríos, aún desde el punto de vista estético y a su vez la toxicidad de los agentes tensoactivos (estos compuestos alteran la tensión superficial del agua) representa un serio problema para la flora y la fauna; sin dejar de pensar que estas aguas, al ser utilizadas para la irrigación, contaminan los suelos, los cultivos y los productos, constituyendo un peligro para los potenciales consumidores.

La formación de espuma en las corrientes altera las propiedades de difusividad y solubilidad del oxígeno en el agua disminuyendo considerablemente la concentración del mismo. Los detergentes contienen un alto porcentaje de fosfatos, los cuales son nutrientes que están presentes en un cuerpo de agua y contribuyen a una sobrepoblación de la flora acuática, que al morir por acción degradativa de microorganismos, ocasionan una mayor demanda de oxígeno, lo cual es perjudicial para los peces y para el propio cuerpo de agua (i.e. eutroficación).

OBJETIVO

Evaluar el proceso de oxidación, luz ultravioleta- H_2O_2 , como un método de mineralización del ácido p-toluensulfónico.

HIPÓTESIS

Demostrar que el ácido p-toluensulfónico puede degradarse en presencia de luz ultravioleta y H_2O_2 , en cortos tiempos de reacción. (De 1 a 2 horas).

CAPÍTULO I

INTRODUCCIÓN

Los procesos de purificación de aguas industriales y aguas negras municipales han adquirido importancia al entenderse mejor los efectos negativos que se ocasionan por arrojar contaminantes a las corrientes de agua. Los drenajes municipales e industriales contienen sustancias disueltas en una amplia gama de concentraciones, que al ser incorporadas a cuerpos de agua (e.g. mar, ríos, presas, lagunas, etc.), éstos no tienen la capacidad de menguar sus efectos indeseables; además de que aceleran considerablemente su desaparición y promueven el fenómeno de la nitrificación artificial.

La contaminación del agua ocasiona que la existencia de los cuerpos de agua útil sea cada vez menor, perdiéndose así un recurso vital para el desarrollo humano y la conservación de un planeta en armonía biótica; al irrigarse cultivos con aguas insalubres, tóxicas o alteradas, se causarán daños a diferentes niveles, en el mejor de los casos, éstas no cumplen las demandas nutricionales de la flora, y en el peor panorama, se puede ocasionar intoxicación humana y de la fauna. Cada día la transportación de agua potable a los centros urbanos será

más difícil y de mayor costo. Estos son tan sólo unos ejemplos de los daños que ocasionan las aguas contaminadas, mismos que han tenido graves efectos en los ecosistemas, por lo que los gobiernos e instituciones internacionales han elaborado legislaciones para afrontar este problema.

El deterioro ambiental causado por el crecimiento industrial y urbano ha creado la necesidad de tratar el agua para disminuir la concentración de contaminantes, desarrollando una tecnología adecuada.

Entre los contaminantes [1] que puede contener una corriente en la que se descargan aguas negras, desperdicios industriales o agrícolas, se cuentan:

- a) **Materia orgánica biodegradable.** La demanda de oxígeno para la descomposición de estos materiales se satisface con el oxígeno disuelto en el agua en que se descargaron, mismo que es necesario para el mantenimiento de la flora y la fauna; además esta disminución de oxígeno disuelto establece condiciones anaeróbicas que en el mejor de los casos, causa molestias y en el peor, promueve condiciones para el crecimiento de microorganismos patógenos.
- b) **Otros nutrientes (e.g. NO_3^- , NO_2^- , NH_4^+ , PO_4^{3-} , etc.).** Por ser el nitrógeno y el fósforo elementos esenciales para la vida, un exceso de ellos causa un proceso de nitrificación que intensifica la producción de formas de vida improductivas (e.g. algas, lirios, etc.) que consumen nutrientes con una rapidez mayor que las especies productivas (e.g. peces, plancton, etc.) y llevan al sistema a una rápida eutroficación.

c) **Elementos tóxicos.** Pequeñas concentraciones de plomo, cadmio y mercurio que pueden ser letales.

d) **Derivados del petróleo:** Solventes y productos tóxicos.

e) **Otros:** Insecticidas, fierro, cloro, detergentes, etc.

Para poder eliminar cada uno de estos contaminantes es necesario emplear un método específico, que depende en gran medida de la calidad del agua que debe tratarse. Es fácil comprender los problemas prácticos que se presentan para desarrollar un tratamiento de aguas. En primer lugar la composición del agua es variable e indeterminada (en la industria este problema es menor); los volúmenes que deben tratarse fluctúan, aunque son generalmente grandes; el grado de descontaminación no está establecido de manera definitiva, por tanto, a medida que se estudian los efectos de los contaminantes resulta necesario disminuir todavía más las concentraciones de los mismos. No existe una conciencia, en nivel industrial y menos empresarial, que justifique los gastos de tratamiento; es decir, se trata de un problema que aunque no se ha definido perfectamente, requiere de urgente solución. Es evidente que el método científico puede encontrar maneras de minimizar la contaminación; pero es necesario tener cuidado de no caer en el error de crear soluciones que solo aparentan conservar el ambiente.

La presencia de numerosos contaminantes orgánicos, potencialmente perjudiciales, en las aguas superficiales y subterráneas ha afectado las fuentes de agua potable. Ha llegado a ser extremadamente importante la necesidad de producir agua libre de orgánicos, para lo cual se han hecho esfuerzos continuos para desarrollar métodos de purificación de agua por remoción de estos compuestos o por la conversión a productos inocuos. (e.g. CO₂ y H₂O).

Dichos compuestos se presentan con frecuencia en muy bajos niveles de concentración, los cuales pueden hacer difícil y cara su remoción. Esto se puede comprobar fácilmente haciendo un análisis termodinámico de la separación. Si evaluamos la energía libre de Gibbs para una mezcla con contaminantes, esta energía representaría los requerimientos mínimos energéticos para la separación, y una separación real demandará más energía. La energía consumida representa directamente el costo de la separación.

$$\Delta \bar{G} = -RT \sum x_i \ln (\gamma_i x_i)^*$$

Simplificando para un sólo contaminante tenemos:

$$\Delta G = -RT(x \ln (\gamma x) + (1-x) \ln ((1-x) \gamma))$$

Si el contaminante se encuentra en bajas proporciones $x \rightarrow 0$, la ecuación resultante será: $\Delta G = -RT(x \ln (\gamma x))$, siendo esta ecuación la de la energía molar, si dividimos entre x , será la energía requerida por mol de contaminante tratado (i.e. $\Delta G = -RT(\ln (\gamma x))$); observando esta ecuación, si $x \rightarrow 0$ entonces

$\Delta G \rightarrow \infty$, concluyendo que la energía requerida para la separación será de magnitudes impresionantes, y por lo tanto los costos serán muy elevados.

* $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$, $\Delta \Psi = \Delta H - T_0\Delta S$, G es la energía libre de Gibbs, misma que representa el trabajo isotérmico mínimo para una separación, H es la energía intrínseca de la materia en flujo, o energía total de flujo, S representa la calidad de la energía, T S es el producto de la temperatura por entropía, representando la energía no disponible, Ψ representa la exergía o energía disponible. [2]

Actualmente se emplea una gran variedad de métodos de tratamiento de agua [3] los cuales incluyen:

Transferencia de Fase

Tratamiento Biológico

Oxidación Térmica o Catalítica (Incineración)

Tratamiento Químico (usando Cl_2 , KMnO_4 , O_3 y H_2O_2).

Los **Procesos de Transferencia de Fase** ayudan a la separación física de los contaminantes orgánicos de una corriente acuosa. Los métodos incluyen un arrastre con aire o vapor y la adsorción con carbón activado. En este método se remueven los compuestos orgánicos no deseados de las aguas residuales, pero no se elimina el problema de contaminación, por lo que simplemente, transfieren el orgánico a otro medio, el cual crea una corriente con un residuo concentrado que debe ser tratado o destruido mediante un tratamiento secundario. (e.g. involucran la transferencia de masa de una especie, de una fase a otra).

En el caso de la adsorción con carbón activado, los orgánicos son transferidos de la fase acuosa a un sólido potencialmente peligroso. En este caso, la corriente de desecho secundario requiere un tratamiento por oxidación térmica o catalítica. Similarmente, las operaciones de arrastre reducen la contaminación en las aguas residuales, pero producen una corriente orgánica concentrada que debe ser tratada después.

El Tratamiento Biológico ofrece una opción viable de tratamiento, para varios tipos de corrientes de agua residual; particularmente, grandes volúmenes de residuos acuosos diluídos. Sin embargo, este método tiene sus limitaciones: por ejemplo, en algunas operaciones industriales, los orgánicos son tóxicos o inhiben a los microorganismos, por lo que es necesario tener microorganismos adaptados y resistentes para mejorar las eficiencias de remoción, especialmente si la concentración del influente varía.

La Oxidación Térmica y Catalítica (Incineración) es con frecuencia el mejor método de tratamiento para pequeños volúmenes de agua residual, que contenga concentraciones extremadamente altas de contaminantes orgánicos; sin embargo entre las desventajas que presenta este método se encuentran: el alto costo de capital y los altos costos de energía, durante las operaciones continuas.

La Oxidación Química es frecuentemente usada en aplicaciones en las que el tratamiento biológico no es eficiente. Es un tratamiento químico para agua residual cargada con compuestos orgánicos, auxiliado con agentes oxidantes.

Este tratamiento puede ser utilizado para pretratar corrientes de agua residual muy concentrada, antes del tratamiento a través de un sistema biológico.

Entre los compuestos químicos comercialmente utilizados para el tratamiento de agua están los siguientes:

- **Cloro:** es un oxidante fuerte y barato; sin embargo el tratamiento con Cl_2 no es selectivo y, con frecuencia, requiere de grandes dosis; además, puede reaccionar con los compuestos orgánicos, formando subproductos no deseados.
- **Permanganato de potasio:** es un oxidante fuerte, pero costoso, el cual trabaja bien en un intervalo amplio de pH. Sin embargo, el difícil manejo del polvo morado, así como la adición de manganeso que se da al sistema, lo hacen poco utilizable.
- **Ozono:** es otro agente oxidante fuerte; sin embargo, éste es difícil de manejar por ser un gas tóxico e inestable que se convierte fácilmente en oxígeno.
- **Peróxido de Hidrógeno:** es considerado un oxidante "para todo propósito" para una variedad de sistemas y puede ser aplicado directamente o junto con catalizadores; sin embargo, el H_2O_2 en ausencia de catalizadores NO ATACA a la gran mayoría de los contaminantes orgánicos.

Tratamiento directo con H_2O_2

El H_2O_2 , en ausencia de catalizador, es usado en una amplia variedad de aplicaciones ambientales, incluyendo el tratamiento de aguas residuales. Es utilizado con más frecuencia para oxidar sulfuros, cianuros y cloro; además, es efectivo para oxidar algunos orgánicos, como los aldehídos.

I.1 Procesos de Oxidación Avanzada

Cuando la aplicación del H_2O_2 por sí solo puede ser utilizada, es costosa y fácil de usar, pues requiere un mínimo de inversión de capital; sin embargo, para otros compuestos, un tratamiento efectivo con H_2O_2 requiere de un activador tal como un catalizador de Fierro (reactivo de Fenton), ozono o luz ultravioleta.

La meta de estos procesos de oxidación avanzada es explotar el inmenso potencial de oxidación del radical libre hidroxilo ($HO\bullet$) una de las especies químicas más reactivas que se conocen.

Procesos de
Oxidación
Avanzada

Reactivo de Fenton

Luz Ultravioleta - H_2O_2

Ozono - H_2O_2

I.1.1 El Sistema de Reactivo de Fenton

Algunos compuestos orgánicos como aminas y aldehídos son oxidados por la aplicación directa de H_2O_2 , sin embargo, la oxidación de la mayoría de los compuestos requiere de los radicales hidroxilo. Uno de los caminos más simples para generar los radicales hidroxilo es la reacción de Fenton [3].



Los radicales hidroxilo son especies altamente reactivas que reaccionan con una gran variedad de contaminantes orgánicos.

Las principales variables de control de la reacción de Fenton son: el pH, el tiempo de residencia, la temperatura, la concentración de H_2O_2 y de Fe^{+2} .

El pH óptimo oscila entre 3-4. El pH inicial puede ser de 5; sin embargo, durante la reacción se forman ácidos como productos de la oxidación, reduciendo el pH, conforme avanza la reacción. Cuando el pH es mayor que 5, se corre el riesgo de que precipite el hidróxido férrico.

Típicamente, la reacción de Fenton se efectúa en Lotes (i.e. "Batch"), aunque también es posible una operación continua. Es necesaria una buena

agitación continua para obtener buenos resultados del proceso. La reacción normalmente requiere de tiempos de reacción relativamente cortos.

Para lograr la precipitación de $\text{Fe}(\text{OH})_3$ se incrementa el pH con hidróxido de sodio. El precipitado es removido por filtración o centrifugación, y generalmente puede ser reusado regenerándolo con ácido. El sistema requiere de un equipo de dosificación para H_2O_2 , FeSO_4 , ácido (generalmente H_2SO_4) y NaOH para neutralizar el agua residual tratada.

Este método destruye una amplia variedad de contaminantes, sin que se dé la formación de subproductos tóxicos; además, permite atacar los contaminantes en un gran intervalo de concentraciones. Los costos de operación son bajos y los reactivos son de fácil manejo. Desafortunadamente, los reactivos agregados para regular el pH originan valores demasiado elevados de sólidos disueltos totales.

I.1.2 El Proceso de Luz Ultravioleta - H₂O₂

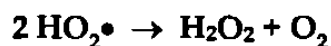
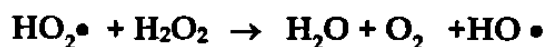
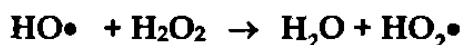
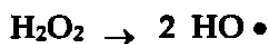
El peróxido de hidrógeno es un agente oxidante efectivo en reacciones catalizadas por luz ultravioleta. La absorción de los fotones uv produce la disociación del H₂O₂ en los radicales hidroxilo, que atacan las moléculas orgánicas principalmente por transferencia de átomos de hidrógeno o por adición a los dobles enlaces.

El peróxido de hidrógeno absorbe radiación electromagnética en la región ultravioleta, dando como resultado la disociación de la molécula:



La velocidad de descomposición del peróxido de hidrógeno depende de su concentración y de la frecuencia e intensidad de la radiación empleada.

Cuando el peróxido es irradiado por la luz ultravioleta en un sistema acuoso, se presenta la siguiente cadena de reacciones [4] :



Cuando los radicales hidroxilo son generados en una solución que contiene otros compuestos, pueden llevarse a cabo muchas reacciones.

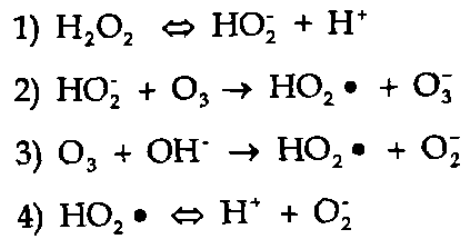
Los radicales hidroxilo pueden participar en reacciones de adición, transferencia de átomos de hidrógeno, transferencia de electrones, reacciones de combinación de radicales, etc.

La combinación de H_2O_2 -luz ultravioleta ha sido aplicada principalmente en acetatos, ácidos orgánicos y explosivos.

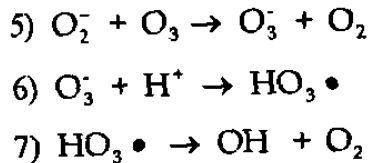
I.1.3 El Ozono- H₂O₂

Similar a los sistema luz UV- H₂O₂, esta combinación también produce radicales hidroxilo como especies activas. Las moléculas de ozono participan directamente en la producción de radicales hidroxilo. Diferentes reacciones se llevan a cabo involucrando varios iones y moléculas intermediarias: H⁺, HO₂•, O₃⁺, O₂⁺, HO₃ y finalmente HO• . Las reacciones son las siguientes [5]:

Iniciación:



Propagación:



Aunque el proceso ozono- H_2O_2 es efectivo en muchos compuestos, tiene sus desventajas ya que el O_3 es un gas inestable y, por lo tanto, se prefiere generar "in situ", ya que debe ser utilizado inmediatamente; además, los costos de generación de ozono son altos, especialmente cuando se tratan pequeños volúmenes de agua residual.

La combinación de O_3 y la luz ultravioleta han sido usados exitosamente para destruir muchos compuestos, incluyendo ácidos orgánicos, pesticidas, cianuros y orgánicos halogenados.

I.2 VENTAJAS DEL PROCESO PROPUESTO

I. Los radicales hidroxilo son altamente reactivos con muy poca selectividad, es decir fácilmente eliminan cualquier tipo de compuesto orgánico que no se pueda remover con facilidad por los métodos ordinarios.

II. Esta tecnología de tratamiento no produce emisiones al aire y no genera residuo, lodo o sedimento que requiera especial procesamiento, manejo o disposición [6].

III. Debido a que el proceso es fisicoquímico, es fácilmente controlable para proveer cualquier nivel de tratamiento.

IV. Los costos de operación pueden ser competitivos con los de otras tecnologías de tratamiento (e.g. arrastre con aire y carbón activado). Sin embargo, la oxidación llega a ser una atractiva opción porque los contaminantes son destruidos en vez de ser transferidos a otro medio. [7]

I.3 DESVENTAJAS

I. El alto consumo de energía.

II. El costo para generar la luz UV.

CAPÍTULO II

ANTECEDENTES

Joy y colaboradores^[8] estudiaron el comportamiento de la reacción del ácido p-toluensulfónico con ozono en un medio acuoso.

Se realizaron experimentos a diferentes pHs iniciales, empleando una concentración inicial de Apts de 1 mmol/l y aplicando dosis de ozono de 11 y 24 mg /l-min y obtuvieron lo siguiente:

A pH 3 se obtuvo una degradación del 99 % del Apts a 180 minutos, mientras que a pH 12 se obtiene el mismo porcentaje, pero en 90 minutos.

En el transcurso de la reacción a pH 3 se identificaron los siguientes productos de reacción: metilglioxal, y los ácidos pirúvico, acético, fórmico y oxálico. (Figura 2.1).

La formación de sulfatos inorgánicos se representa en la Figura 2.2.

Cuando el pH es 12, existe una diferencia considerable en la distribución de los productos, comparado con la observada en el caso del pH 3. (Figura 2.3.)

Los resultados muestran que la oxidación del Apts parece ser directamente proporcional al valor de pH.

En un medio básico, el grupo metilo es oxidado; pero es estable dentro de un medio ácido. La velocidad de eliminación del Apts se incrementa con el valor del pH pero la velocidad de mineralización decrece.

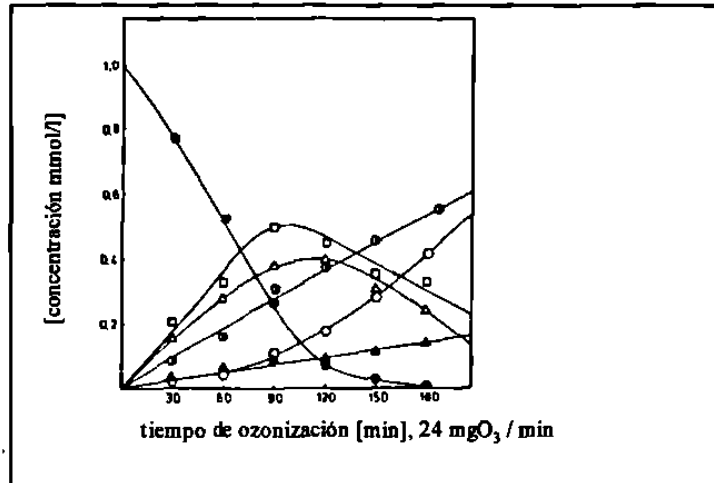


Figura 2.1 Ozonización del Apts, pH inicial 3, variación de los productos orgánicos de oxidación en función del tiempo. ● = Apts; ▲ = ac. pirúvico; □ = ac. fórmico; ○ = ac. acético; Δ = metilglioxal; ○ = ac. oxálico

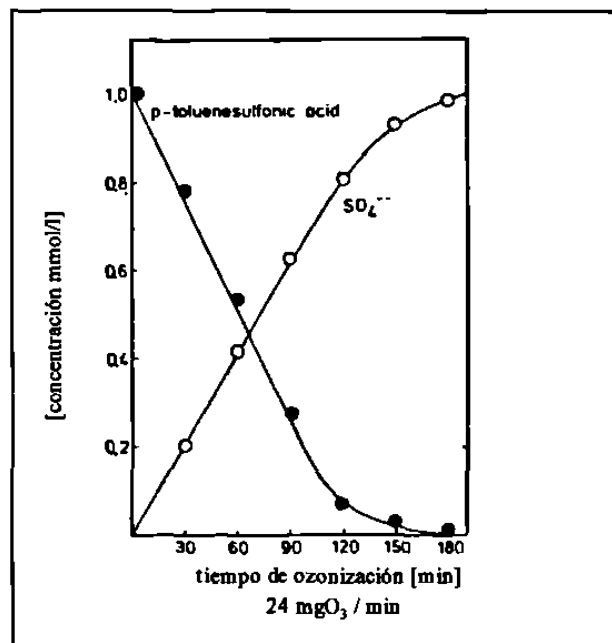


Figura 2.2 Ozonización del Apts, pH inicial 3, descomposición del Apts y formación de ácido sulfúrico.

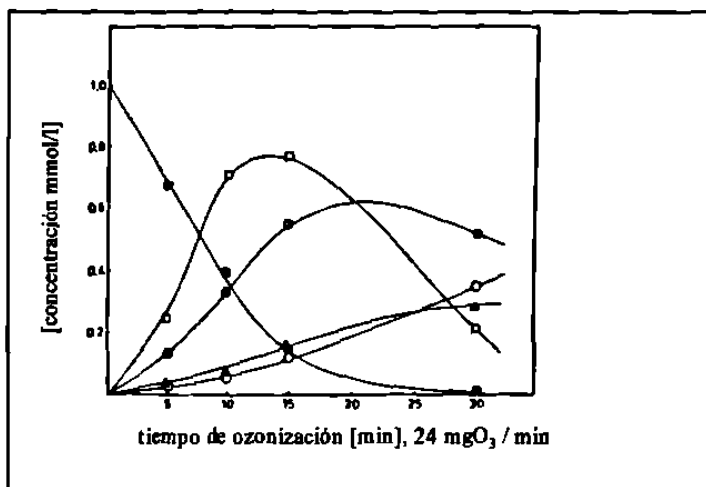


Figura 2.3 Ozonización del Apts pH 12. Distribución de los productos orgánicos de oxidación en función del tiempo. ● = Apts; ▲ = ac. pirúvico; □ = ac. fórmico; ○ = ac. acético; ○ = ac. oxálico.

Tomando en cuenta la formación de compuestos que contienen el grupo metil con dos átomos de carbono al inicio de la reacción de oxidación (metilglioxal y ac. pirúvico) Figura 2.4, los autores postularon que la ruptura del anillo se producía en las dobles ligaduras C₁-C₂ y C₅-C₆.

Los iones dipolares reaccionan con el agua para dar hidroxihidroperóxidos los cuales son inestables y se descomponen en H₂O₂, aldehídos o cetonas y en agua y ácidos carboxílicos.

Otra posibilidad es un rearrreglo del hidroperóxido formando ac. acético y ac. fórmico. Figura 2.5, lo cual puede producirse gracias a la formación del ac. acético, sólo al principio del ataque del ozono.

Los fragmentos de 4 átomos de carbono son los posibles intermediarios que contienen el grupo ac. sulfónico, (Figura. 2.6). Por su doble ligadura la concentración en el estado estacionario puede ser muy baja porque estos compuestos reaccionan rápidamente con el ozono.

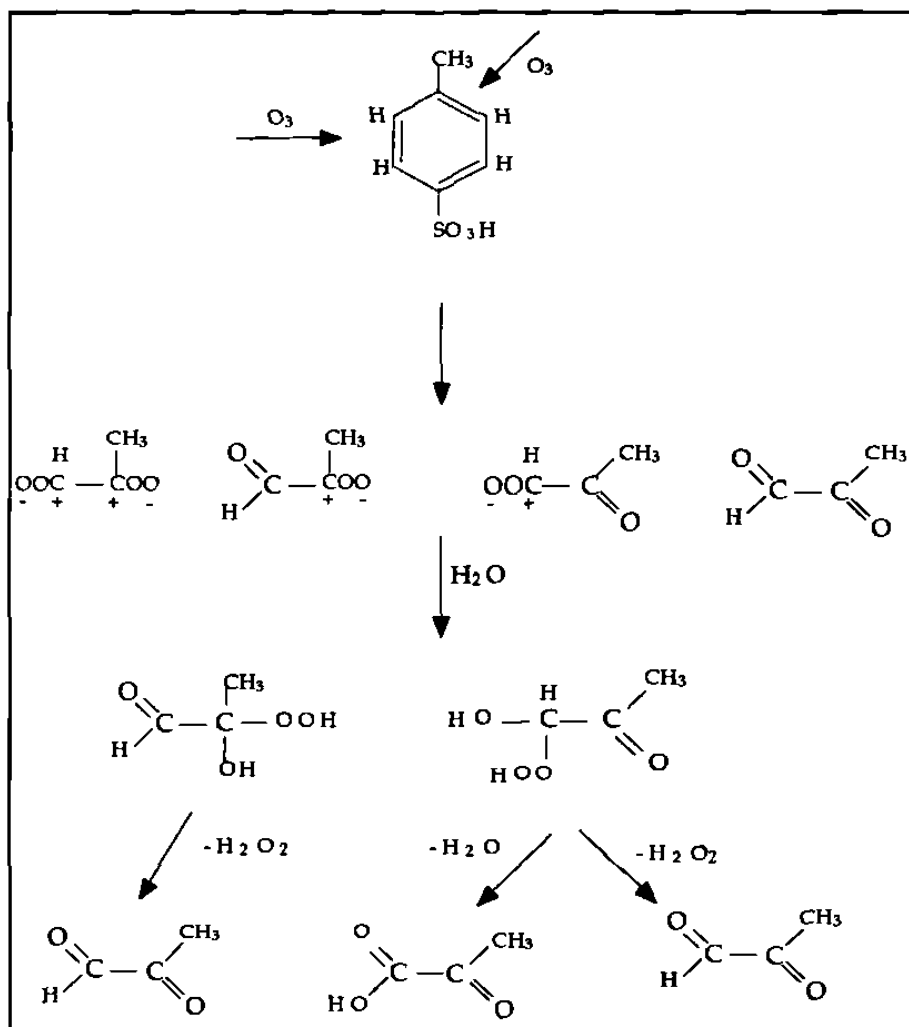


Figura 2.4 Ataque del ozono al Apts y formación de productos de oxidación

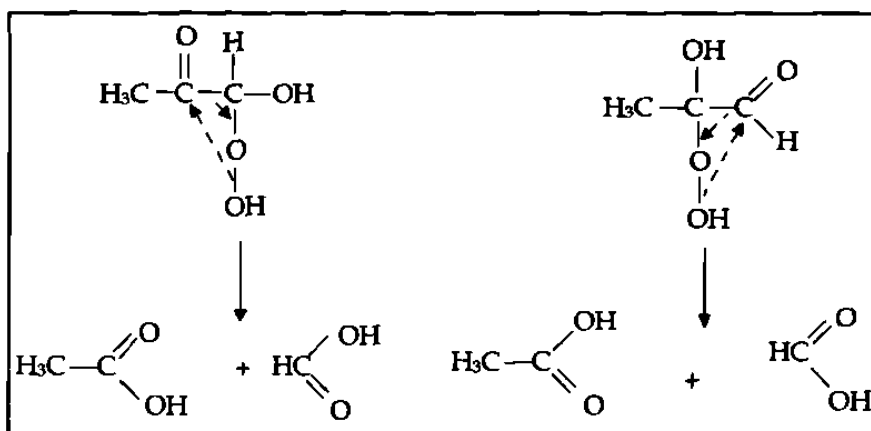


Figura 2.5 Reacomodo de los radicales hidroxihidroperóxidos.

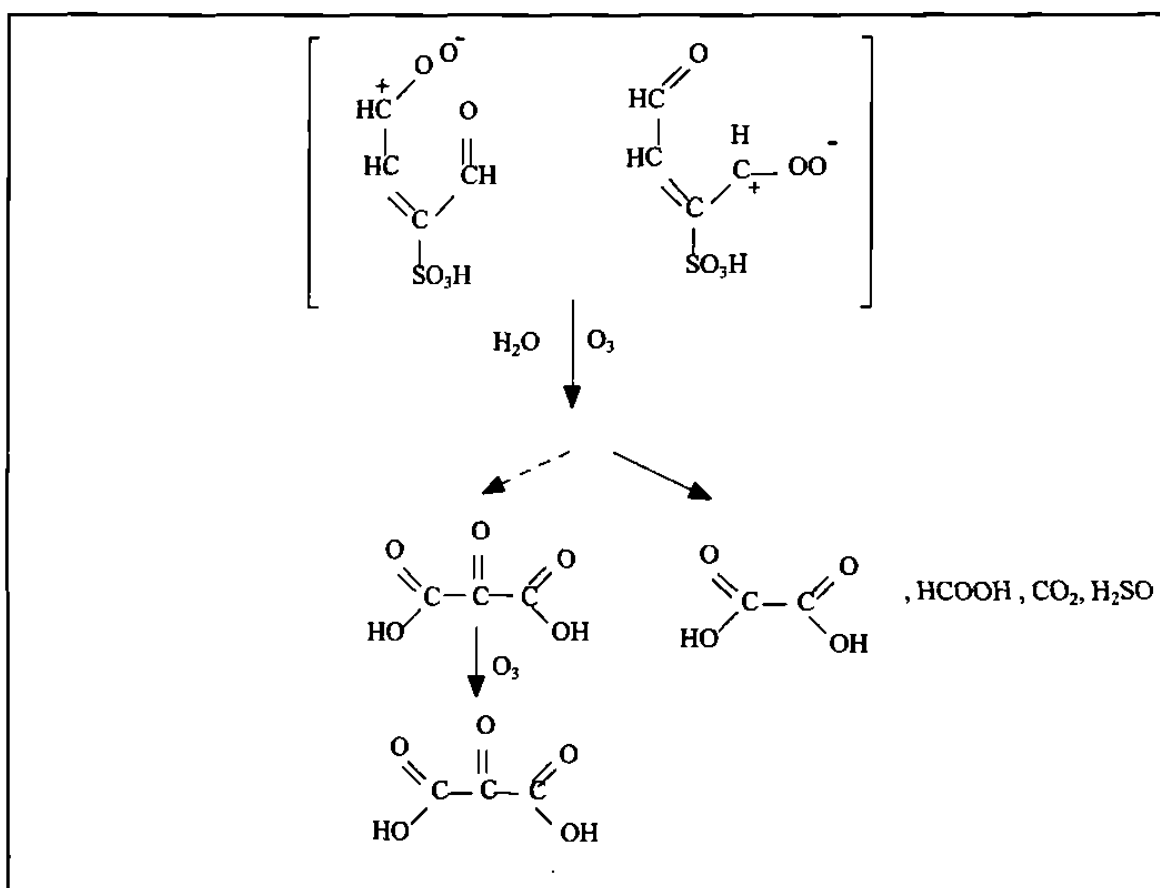


Figura 2.6 Posibles intermediarios y sus productos de oxidación.

II.1 VARIABLES QUE AFECTAN EL PROCESO DE MINERALIZACIÓN

Relación molar H_2O_2 /Apts

El aumento de la concentración de H_2O_2 , manteniendo fija la concentración del Apts afecta en la descomposición de compuestos orgánicos.

Intensidad de luz ultravioleta

Al incrementar la intensidad de la radiación de la luz ultravioleta, se obtiene un mayor porcentaje de degradación de los compuestos orgánicos. [9]

Efecto del pH

Weir y colaboradores [9] han reportado el efecto del pH en la velocidad de reacción, indicando que a un pH alcalino, la velocidad de reacción es más baja, debido a que el peróxido se descompone rápidamente.

El factor temperatura

Sundstrom [10] reporta que al aumentar 10 °C la temperatura, la velocidad de reacción se incrementa en un 60 %.

Tiempo de reacción

Este debe ser el necesario para eliminar completamente los contaminantes y dependiendo del compuesto este puede ser de 1 a 4 horas.

CAPITULO III

REACTIVOS, MATERIAL Y EQUIPO

III.1 REACTIVOS

Los reactivos utilizados fueron los siguientes:

100 g de ácido p-toluensulfónico $C_7H_8O_3S$ (Aldrich) 98%

500 g de dicromato de potasio $K_2Cr_2O_7$ (Alfa Products)

2 litros de ácido sulfúrico H_2SO_4 (CTR) 98%

100 g de sulfato de plata Ag_2SO_4 (PQM) 98.9 %

500 g de biftalato de potasio $KC_8H_5O_4$ (JT Baker) 100%

500 g de sulfato de titanilo $TiOSO_4 \cdot H_2O$ (CFS Chemicals)

2 litros de peróxido de hidrógeno H_2O_2 al 50 % p (Electroquímica Mexicana)

500 ml de glicerina (CTR) 99.5 %

500 g de cloruro de sodio $NaCl$ (JT Baker) 99 %

500 ml de alcohol etílico C_2H_5OH (JT Baker) 99.8 %

300 ml de ácido clorhídrico HCl (PQM) 37.4 %

100 g de cloruro de bario $BaCl_2$ (PQM) 99 %

300 g de sulfato de sodio anhidro Na_2SO_4 (PQM) 99 %

300 g de sulfito de sodio Na_2SO_3 (JT Baker) 99.1 %

100g de dióxido de manganeso MnO_2 (Fisher Scientific) 85 %

400 litros de agua destilada

III.2 MATERIAL Y EQUIPO

5 vasos de precipitado de c/u de las siguientes medidas 25, 50, 100 y 250 ml

Un termómetro

Una probeta de 10 y una 100 ml

Un soporte y 5 pinzas para soporte

Una bureta de 10 y una 25 ml

5 Pipetas volumétricas de c/u de las siguientes medidas 1, 2, 5, 10, 25 y 50 ml

5 embudos de filtración rápida

2 espátulas acanaladas de acero inoxidable

5 Matraces de aforación de c/u de las siguientes medidas 10, 50, 100, 250, 500, 1000 y 2000 ml

2 frascos de papel indicador (con 50 unidades) para H_2O_2 QUANTOFIX (MACHERY-NAGEL)

Un espectrofotómetro UV-VIS Beckman modelo DU-50

3 celdas de vidrio Beckman

Un aparato pH-metro Corning modelo 10

Un reactor digestor HACH

Una balanza analítica Sartorius B 1205

Una parrilla de agitación y calentamiento Thermolyne Cimarec 2

Un reactor fotoquímico ACE-GLASS

Un baño de temperatura constante NESLAB CFT-75

Una bomba de recirculación BRINKMANN RC6 LAUDA

Un depósito de reactantes (2000 ml) ACE GLASS.

Una lámpara de mercurio de baja presión (Hanovia, modelo 7898-20)

Un agitador mecánico CAFRAMO

III.3 DESCRIPCIÓN DEL REACTOR FOTOQUÍMICO

El reactor fotoquímico de película delgada (ACE GLASS) está hecho de vidrio borosilicato. Tiene 0.4 m de longitud y .28 m de diámetro externo. La luz ultravioleta es proporcionada por una lámpara de inmersión de baja presión (Hanovia, modelo 7898-20), con una longitud de 0.30 m. La lámpara tiene una salida de 1200 watts y 285 volts.

El reactor opera con recirculación, es decir la solución es bombeada del depósito reactantes hacia el reactor y regresa de nuevo al depósito. El depósito está provisto de un termómetro y una flecha de agitación. Figura 3.1

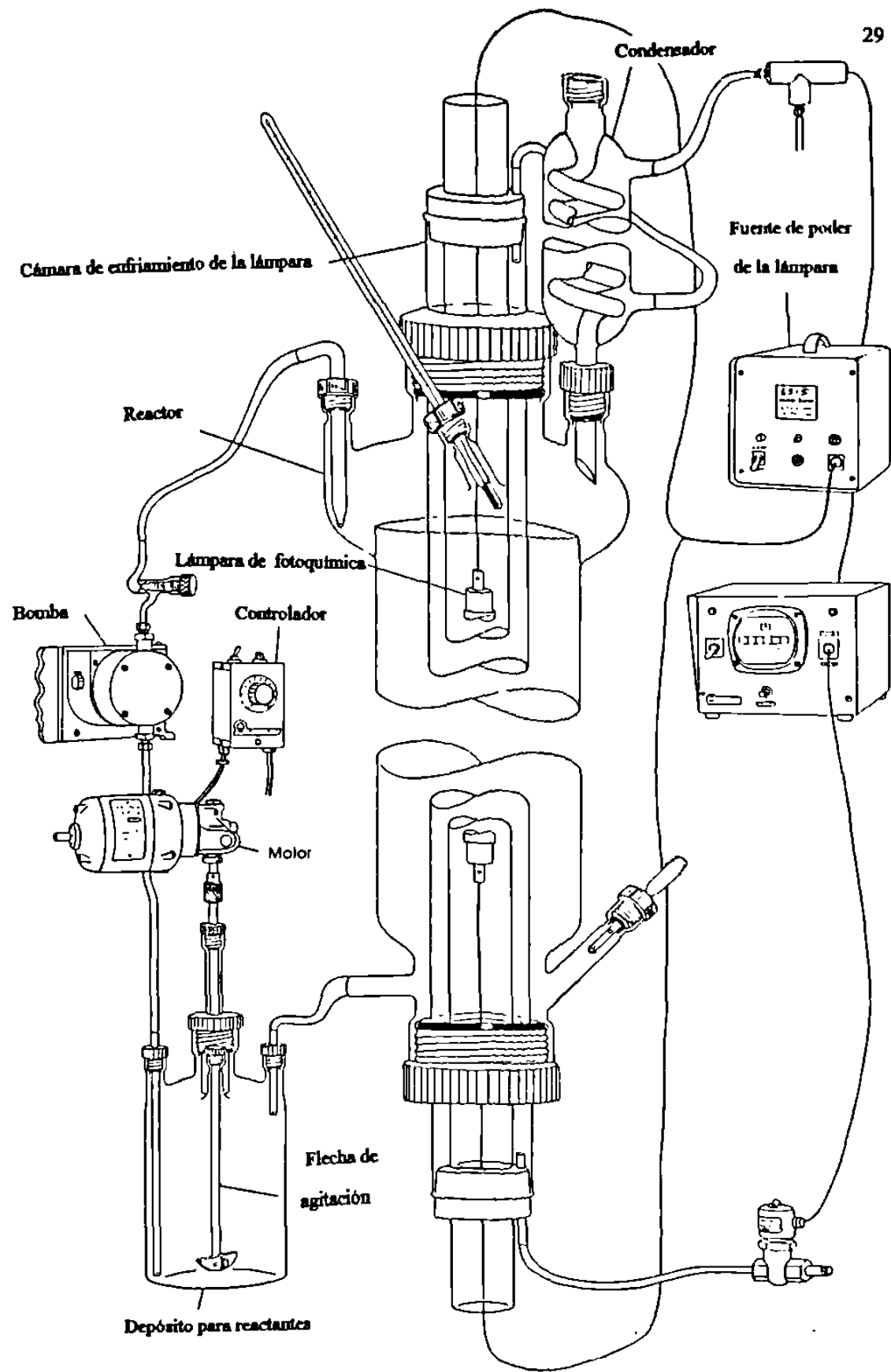


Figura 3.1 Reactor Fotoquímico

CAPÍTULO IV

METODOLOGÍA

IV.1. REACCIÓN FOTOQUÍMICA

Todas las pruebas experimentales se efectuaron con una concentración inicial de Apts de 0.58 mM (100 ppm).

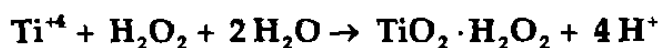
Se preparó una solución de Apts, con la cantidad establecida de H₂O₂ al 50 % p (e.g. la estequiométrica, 100 o 200 % de exceso) para llevar a cabo la reacción y se aforó a dos litros. Se armó el sistema del reactor fotoquímico (ver figura 3.1), y se inició la recirculación del agua de enfriamiento. La solución se calentó a 40 °C y se tomó una muestra. Se continuó calentando la solución hasta llegar a los 60 °C. Se colocó la solución en el depósito homogenizador, se activó el sistema de agitación y la bomba de recirculación, se indujo la formación de la película, cuidando que fuera uniforme se esperó hasta tener una temperatura de 40 °C y en ese momento se encendió la lámpara, y se comenzó a monitorear la reacción.

Se tomaron muestras del depósito de homogenización a diferentes tiempos de reacción y se cuantificó el Peróxido, la DQO, el Apts y los Sulfatos para todas las muestras, por medio de las siguientes técnicas analíticas.

IV.2 DETERMINACIÓN CUANTITATIVA DEL PERÓXIDO DE HIDRÓGENO. (MÉTODO COLORIMÉTRICO).

Descripción del método:

El método se basa en la medición colorimétrica de la intensidad del color de las soluciones de H_2O_2 tratadas con sulfato de titanilo. El color amarillo originado en la reacción es debido a la formación del ácido pertitánico [11]. La reacción puede describirse por la siguiente ecuación:



La máxima concentración detectable por este método es de 250 ppm H_2O_2 .

Aparato:

Un espectrofotómetro UV-VIS

Reactivos:

- Solución estándar de H_2O_2 de 1000 ppm
- Pesar 2 g de H_2O_2 al 50 % p y aforar a un litro con agua destilada.
- Solución de sulfato de titanilo al 3 % p/v

Pesar 15 g de $\text{TiOSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ disolver en 50 ml de H_2SO_4 concentrado, aforar a 500 ml con agua destilada. Filtrar la solución.

- Solución de H_2SO_4 al 10 %v

Medir 100 ml de H_2SO_4 y aforar a un litro con agua destilada.

Procedimiento:

Cada muestra proveniente del sistema de reacción, se diluye para que la concentración de H_2O_2 se encuentre en el intervalo de 0 a 250 ppm. Se toman 2 alícuotas de 5 ml, a una se le añade 10 ml de H_2SO_4 al 10 % (blanco) y a la otra 10 ml de TiOSO_4 al 3 %. Agitar perfectamente, con el "blanco" se calibra el espectrofotómetro a 405 nm y se lee la absorbancia de la muestra a la misma longitud de onda.

La concentración de H_2O_2 de la muestra se obtiene comparando la lectura con una curva de calibración.

Preparación de la Curva de Calibración:

A partir de la solución estándar de H_2O_2 , se prepararon 4 diluciones entre 25 y 150 ppm y se midió la absorbancia a 405 nm, para obtener los siguientes resultados:

<i>ppm H₂O₂</i>	<i>Absorbancia</i>
25	0.164
50	0.335
100	0.672
150	1.018

A partir de un análisis de regresión sobre los datos experimentales se obtuvo:

$$[Abs] = - 0.007067 + 0.006822 [ppm H_2O_2]$$

$$r^2 = 0.99996$$

La curva se obtiene graficando la absorbancia vs la concentración de H_2O_2 .

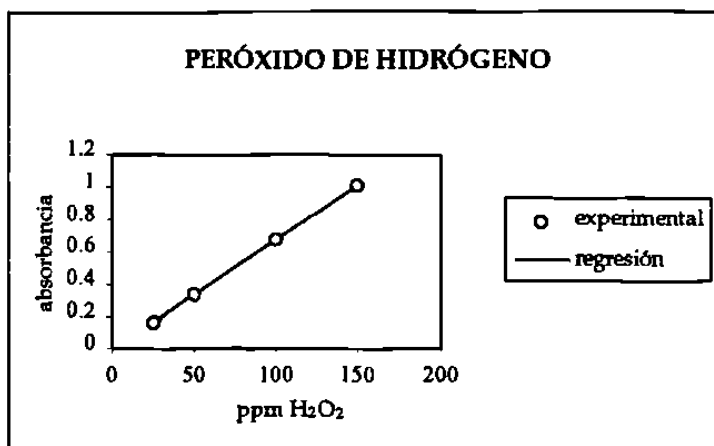


Figura 4.1 Curva de Calibración de H_2O_2

IV.3 DETERMINACIÓN DE LA DEMANDA QUÍMICA DE OXÍGENO

MÉTODO COLORIMÉTRICO (ESCALA MICRO)

Descripción del método:

La demanda química de oxígeno corresponde a la cantidad de oxígeno requerida para oxidar la fracción orgánica e inorgánica de una muestra que es susceptible de oxidación con dicromato de potasio en una solución ácida.

Generalmente se expresa en los miligramos de O₂ requeridos por litro de solución. Este método es ampliamente utilizado para estimar la concentración de materia orgánica en las aguas residuales y lodos.

Este procedimiento elimina el tedioso procedimiento de detección del método estándar [12]. El procedimiento espectrofotométrico ha sido empleado para el análisis de muestras de agua en el cual la DQO es determinada por la medición del Cr (III). [13]

Aparatos y accesorios :

Un digestor HACH

Un espectrofotómetro UV-VIS

100 tubos de ensaye con rosca

Reactivos:

- Solución estándar de DQO (1000 ppm)

Se disolvieron 8.5 mg de biftalato de potasio en un litro de agua destilada.

- Solución de digestión

Se disolvieron 10.216 g de dicromato de potasio, secado a 105 °C durante 2 horas, en 167 ml de H₂SO₄ concentrado. Se dejó enfriar a temperatura ambiente y se aforó a un litro, con agua destilada.

- Reactivo de Ácido Sulfúrico (catalizador)

Se añadieron 5.5 g de Ag₂SO₄ por kg de H₂SO₄ y se dejó reposar 2 días, para disolver el sulfato de plata.

Procedimiento:

Es necesario eliminar previamente el H₂O₂ de la muestra que proviene del sistema de reacción, debido a que el H₂O₂ aumenta la DQO. La eliminación se hace empleando sulfito de sodio con un pequeño exceso del 2 % con respecto al H₂O₂. El sulfito remanente se elimina disminuyendo el pH con ácido sulfúrico concentrado, hasta un pH de 1 para así formar ácido sulfuroso que será eliminado por medio de burbujeo con nitrógeno, durante 3 minutos. Se ponen 2.5 ml de muestra en un tubo de ensaye, se agregan 3.5 ml de reactivo de ac. sulfúrico (catalizador) y 1.5 ml de dicromato de potasio, se tapa el tubo y se agita.

La muestra es tratada en el digestor por 2 horas a 150 °C. Transcurrido este tiempo, se enfría el tubo y se determina la absorbancia de la muestra, a 600 nm. Previa calibración del espectrofotómetro con un "blanco" de agua destilada.

La DQO de las muestras se obtiene comparando la lectura de la absorbancia con la curva de calibración.

Si la muestra tiene una DQO mayor a 1000 ppm, debe diluirse y considerarse el factor de dilución en los cálculos.

Preparación de la curva de calibración

Se prepararon diluciones de la solución estándar de biftalato con la DQO equivalente entre 50 y 250 ppm, obteniendo los siguientes resultados:

<i>ppm DQO</i>	<i>absorbancia</i>
50	0.015
100	0.030
150	0.047
200	0.063
250	0.080

A partir de un análisis de regresión de los datos experimentales se obtuvo:

$$[\text{Abs}] = -1.9 \times 10^{-3} + 3.26 \times 10^{-4} [\text{ppm DQO}]$$

$$r^2 = 0.99958$$

Se graficó la absorbancia vs la DQO y se obtiene la siguiente gráfica:

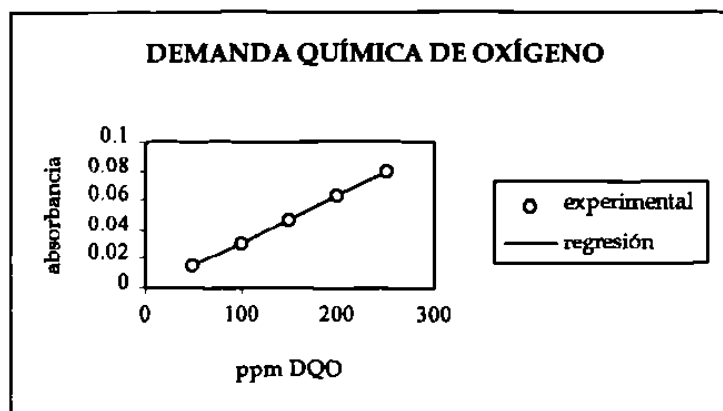


Figura 4.2 Curva de Calibración de la DQO

IV.4. DETERMINACIÓN CUANTITATIVA DE SULFATOS POR * EL MÉTODO TURBIDIMÉTRICO.

Descripción del método:

El ion sulfato es precipitado en medio ácido con cloruro de bario, formando sulfato de bario. La absorbancia de la suspensión de sulfato de bario es medida en un espectrofotómetro y la concentración de sulfatos es determinada por medio de la comparación con una curva de referencia. El color de la muestra y la materia suspendida pueden interferir en la lectura; sin embargo, cuando hay sólidos suspendidos, éstos pueden separarse mediante filtración.^[14] (La concentración mínima detectable es de ≈ 1 mg de sulfato/l.)

Aparatos:

Una parrilla de agitación

Un espectrofotómetro UV-VIS

Reactivos:

- Solución acondicionadora:

Se mezcló 50 ml de glicerina con una solución preparada con 30 ml de HCl concentrado, 300 ml de agua destilada, 100 ml de alcohol etílico y 75 g de NaCl.

- Cloruro de bario

Cristales malla 20-30

- Solución estándar de sulfatos

Se disolvió 0.1479 g de Na_2SO_4 anhidro en agua destilada y aforar a un litro con agua destilada.

Procedimiento:

Se elimina el H_2O_2 remanente en la muestra tomada del sistema de reacción, con una cantidad estequiométrica de MnO_2 , filtrar con papel Whatman 42 la solución para evitar interferencias. Se transfieren 100 ml de muestra o la dilución correspondiente a un matraz erlenmeyer de 250 ml. Se agregan 5 ml de solución acondicionadora y se mezcla con un agitador magnético.

Se agita la solución; se agrega una cucharadita (aprox. 0.2 g) de cristales de cloruro de bario. La turbidez es señal de la presencia de sulfatos. La agitación de la muestra debe durar, por lo menos, un minuto, a velocidad constante. Inmediatamente después de concluir la agitación, se lee la absorbancia en el espectrofotómetro, utilizando celdas de 1 cm a 420 nm. (la lectura durará 4 minutos). La máxima turbidez se obtiene a los 2 minutos.

La concentración de sulfatos en la muestra, se estima comparando la absorbancia con la de la curva de calibración.

Preparación de la Curva de Calibración.

Se prepara una serie de diluciones a partir de la solución estándar de sulfatos para tener desde cero hasta 40 mg/l (en incrementos de 5 mg/l), para obtener los siguientes resultados:

<i>ppm de SO₄</i>	<i>Absorbancia</i>
10	0.123
20	0.235
30	0.367
40	0.504
50	0.637
60	0.750

A partir de un análisis de regresión se obtiene lo siguiente:

$$[\text{Abs}] = -0.0118 + 0.01279 [\text{ppm SO}_4]$$

$$r^2 = 0.9989$$

La curva se obtiene graficando la absorbancia vs la concentración de sulfatos.

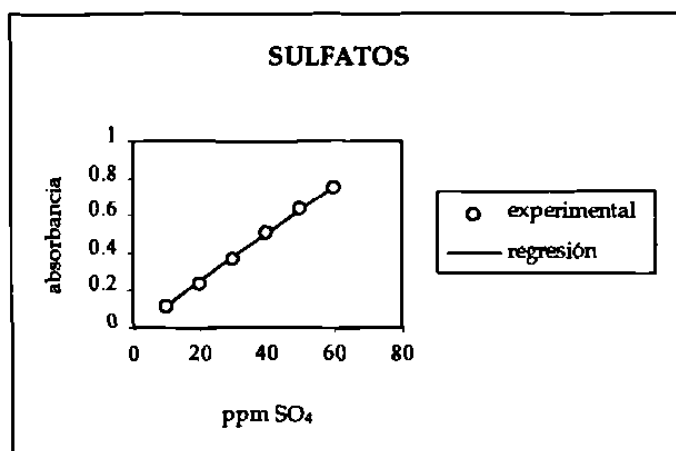


Figura 4.3 Curva de Calibración de Sulfatos

IV.5 DETERMINACIÓN CUANTITATIVA DEL ÁCIDO p-TOLUENSULFÓNICO

Descripción del método:

Para la determinación de los ácidos toluensulfónicos es necesario que éstos se encuentren en medio de ácido sulfúrico diluído, y a una longitud de onda de 220 nm. [15]

La concentración máxima detectable es de 30 ppm de Apts.

Aparato:

Un espectrofotómetro UV-VIS

Reactivos:

- Solución estándar de 100 ppm de ac. p-toluensulfónico

Se pesó 0.1 g y aforarlo a un litro con agua destilada.

- Solución de H₂SO₄ al 10% v

Se midió 100 ml de ácido y aforarlo a un litro con agua destilada.

Procedimiento:

De la muestra que se toma del sistema de reacción, y a la que previamente se le eliminó el H_2O_2 , se preparan diluciones que estén en el intervalo entre 5 y 20 ppm de Apts. Estas diluciones deben aforarse con ácido sulfúrico al 10% y posteriormente leer su absorbancia a 220 nm.

La concentración del Apts se obtiene comparando la lectura con la curva de calibración.

Preparación de la curva de calibración

Se preparan diluciones entre 5 y 20 ppm de la solución estándar de Apts y se obtienen las siguientes mediciones:

<i>ppm de Apts</i>	<i>absorbancia</i>
5	0.288
10	0.578
15	0.861
20	1.156

A partir de un análisis de regresión se obtiene la siguiente correlación:

$$[\text{Abs}] = -1 \times 10^{-3} + 0.05774 [\text{ppm Apts}]$$

$$r^2 = 0.99994$$

La curva se obtiene graficando la concentración del Apts vs la absorbancia.

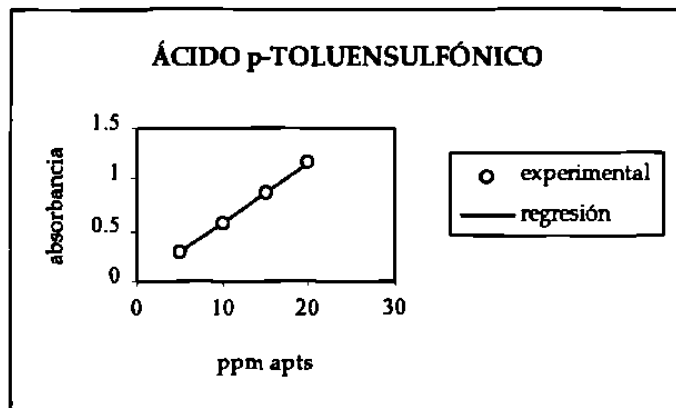


Figura 4.4 Curva de Calibración del Apts

CAPÍTULO V

PARTE EXPERIMENTAL

Se realizaron diferentes pruebas con el objeto de conocer el efecto que ejercen la luz ultravioleta y el H_2O_2 en la degradación del Apts. (Ver figura 5.1). Además se analizaron los efectos de la temperatura y la relación molar (H_2O_2 / Apts).

Se trabajó a temperaturas de 30, 35 y 40 °C. En dichos experimentos pudo corroborarse que el efecto de esta variable es mínimo ya que las gráficas de la determinación de H_2O_2 , Apts y la DQO no muestran variación considerable en el grado de degradación, a las diferentes temperaturas; sin embargo, la determinación de los sulfatos sí muestra diferencias. (Figuras 5.2 a 5.5).

Se hicieron corridas a tres relaciones molares H_2O_2 :Apts de 18:1, 36:1 y 54:1 (i.e. la relación estequiométrica y dos y tres veces la estequiométrica). Se obtuvo que para esta variable sí se presenta diferencia en las gráficas, ya que al aumentar la concentración del H_2O_2 , se incrementó la velocidad de degradación del APTS como se esperaba. (figuras 5.6 -5.9).

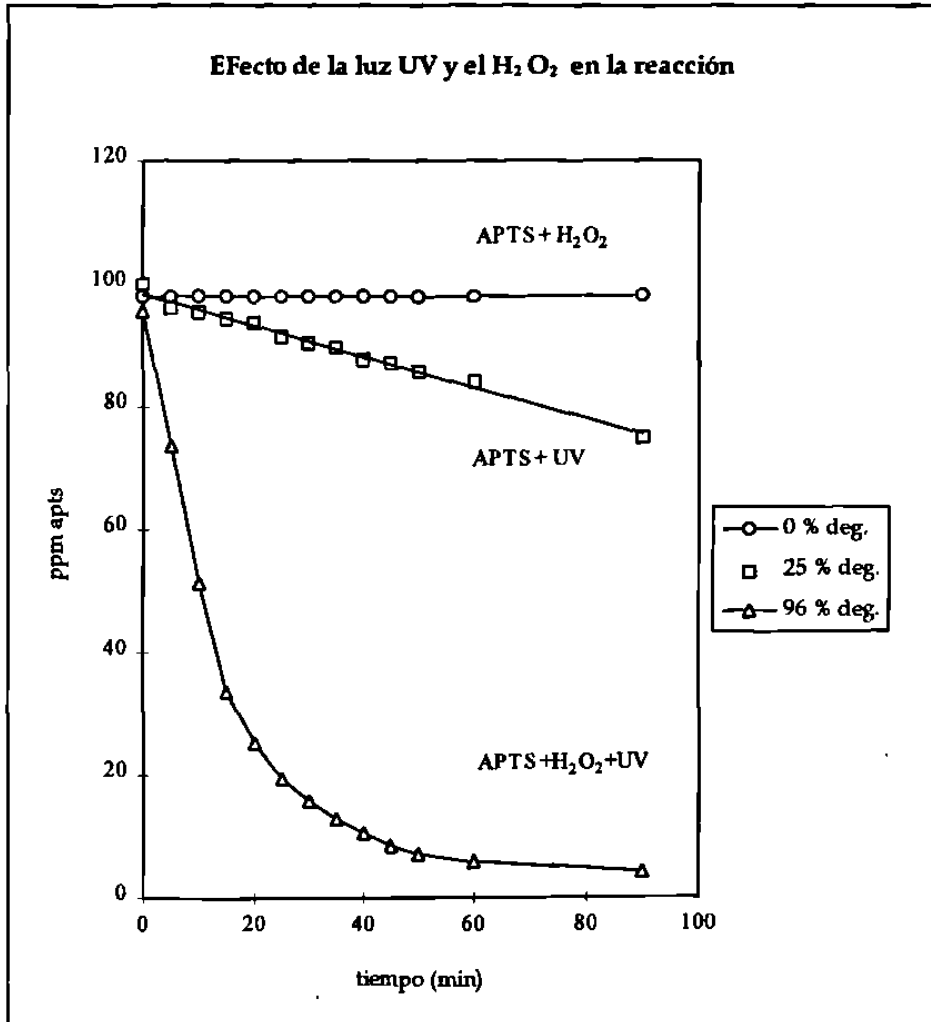


Figura 5.1 Efecto del H₂O₂ solo, la luz UV sola y el H₂O₂ mas la luz UV en la descomposición del Apts a 40 °C.
 Concentración inicial de Apts = 100 ppm
 H₂O₂/ Apts inicial = 54 mol/mol

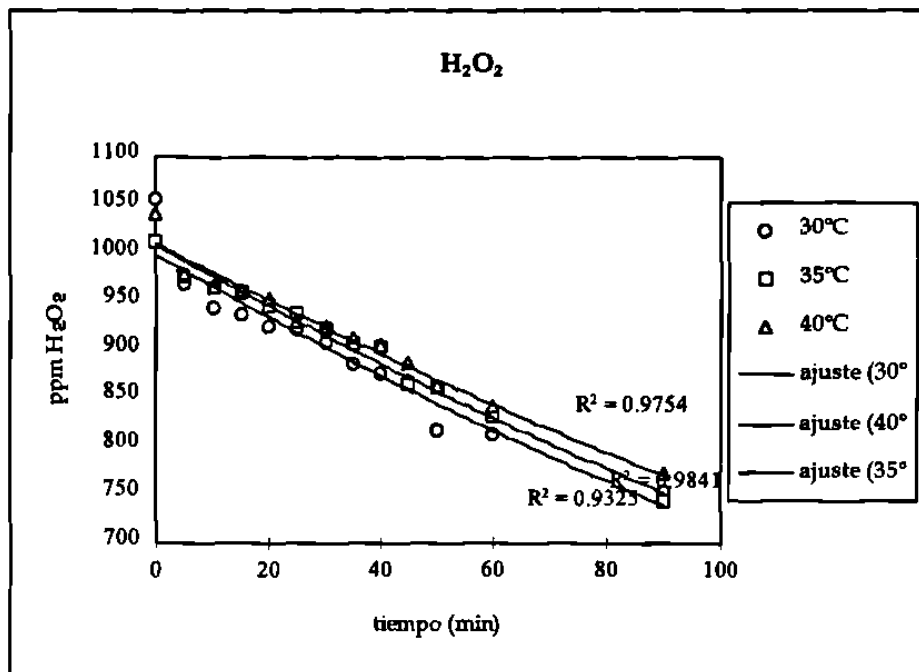


Figura 5.2 Efecto de la temperatura en la descomposición del H₂O₂.

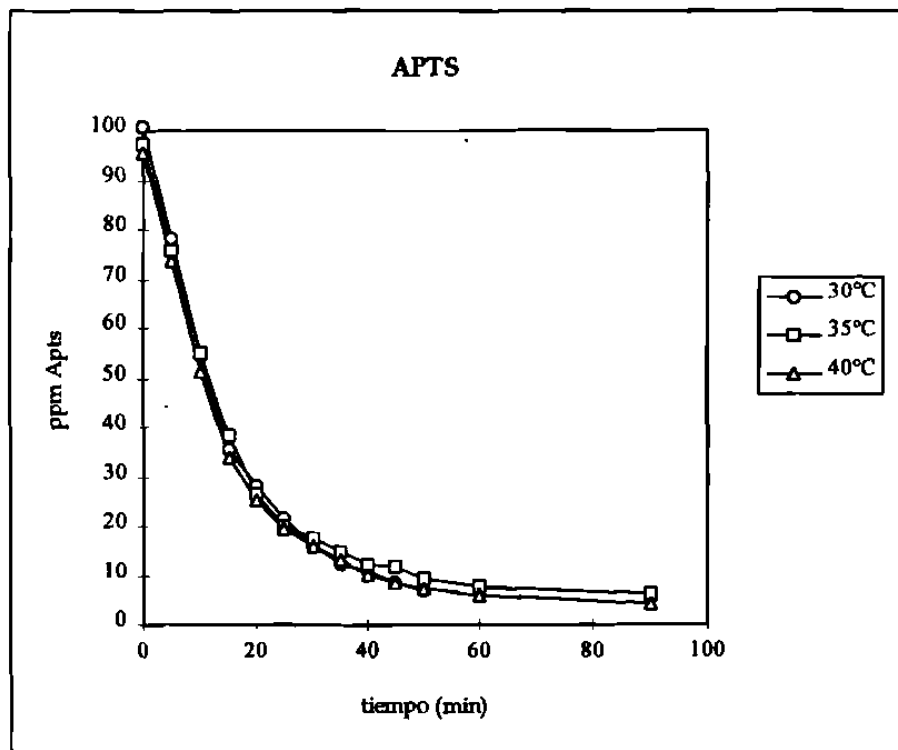


Figura 5.3 Efecto de la temperatura en la descomposición del Apts.

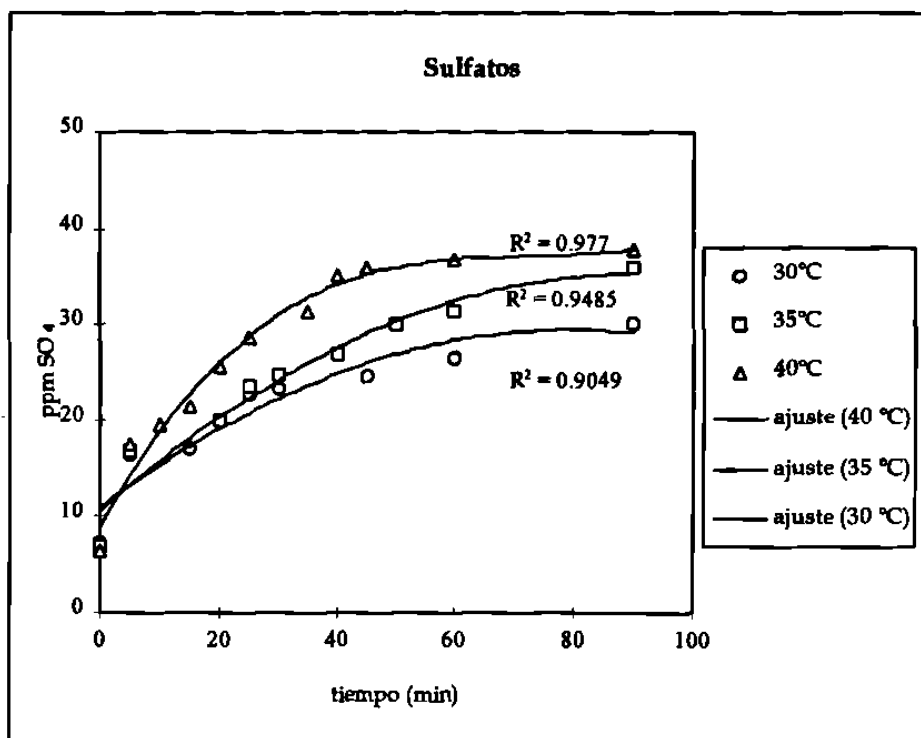


Figura 5.4 Efecto de la temperatura en la determinación de sulfatos.

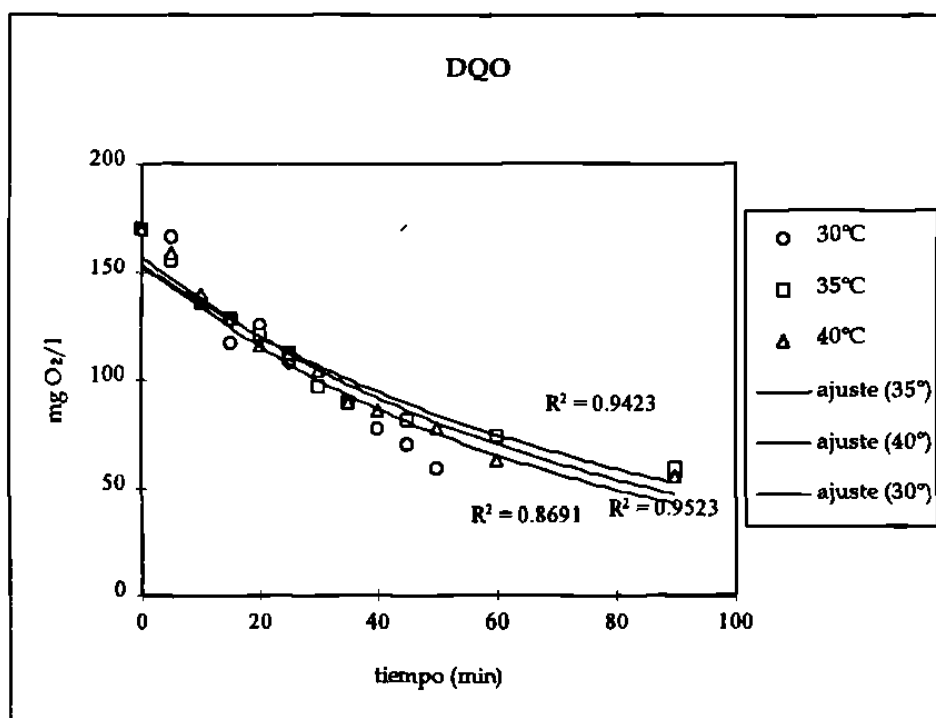


Figura 5.5 Efecto de la temperatura en la determinación de la Demanda Química de Oxígeno.

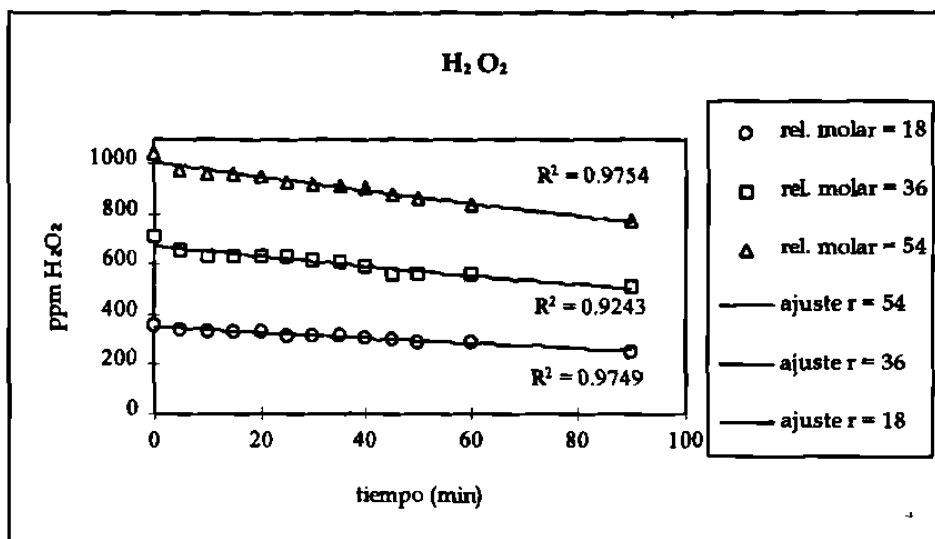


Figura 5.6 Efecto de la relación molar de H₂O₂ a Apts en la descomposición del H₂O₂ a 40 °C. Concentración inicial de Apts = 100 ppm.

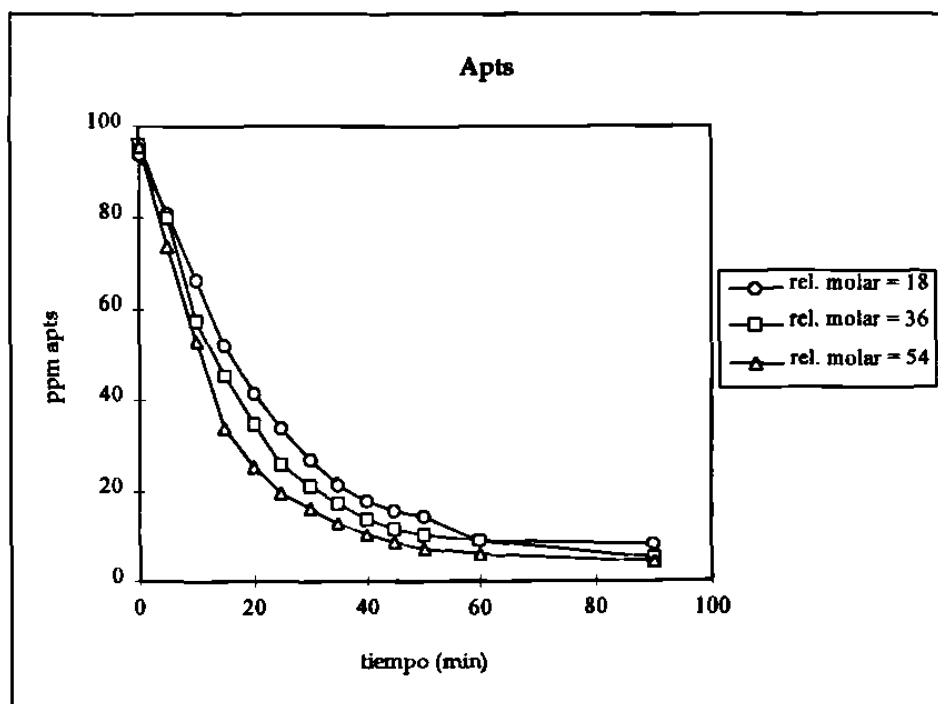


Figura 5.7 Efecto de la relación molar de H₂O₂ a Apts en la descomposición del Apts a 40 °C. Concentración inicial de Apts = 100 ppm.

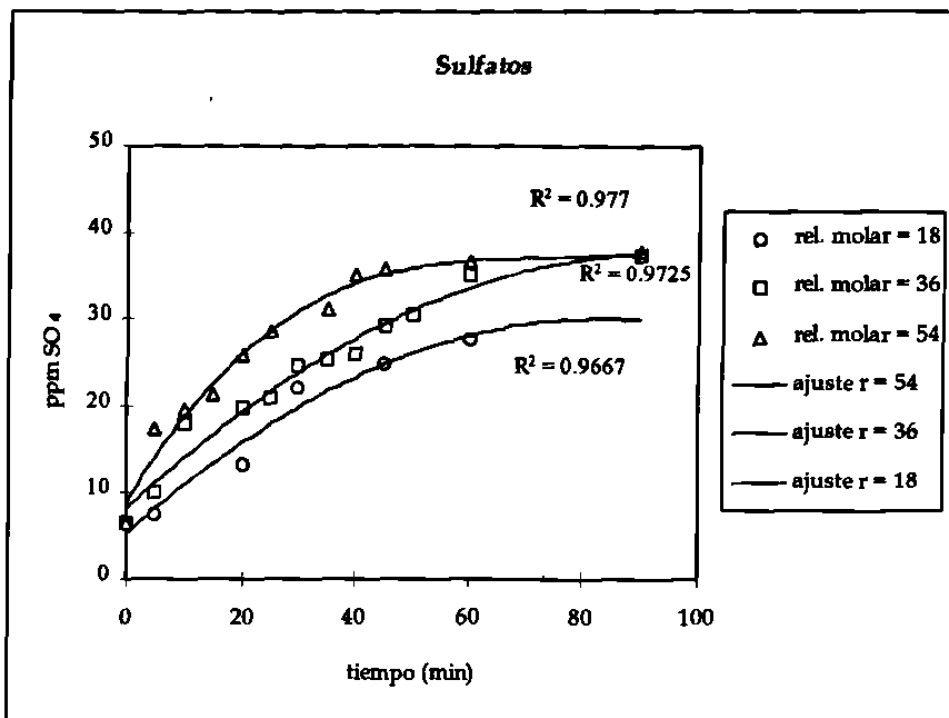


Figura 5.8 Efecto de la relación molar de H_2O_2 a Apts en la determinación de sulfatos a $40\text{ }^\circ\text{C}$.

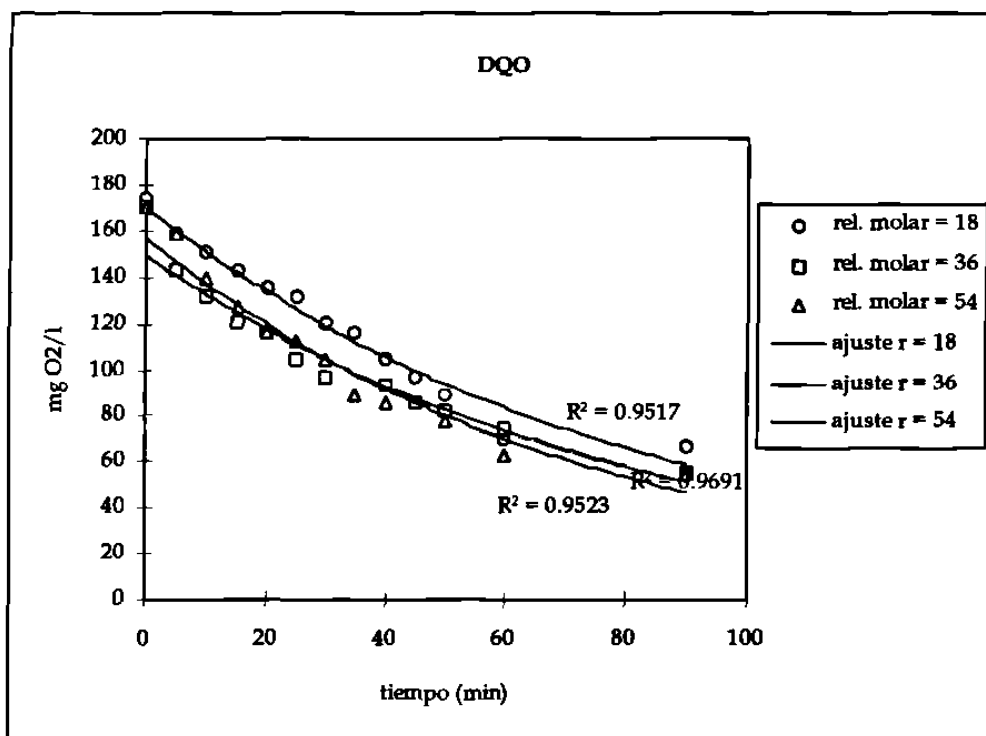


Figura 5.9 Efecto de la relación molar de H_2O_2 a Apts en la determinación de la DQO a $40\text{ }^\circ\text{C}$.

Además, se evaluaron en el sistema los siguientes parámetros:

La Eficiencia del H_2O_2 :

$$\frac{\Delta DQO}{\Delta [H_2O_2]}$$

$$\% \text{ de degradacion} = \frac{DQO_i - DQO_f}{DQO_i} \times 100$$

$$\% \text{ de degradacion del Apts} = \frac{[Apts]_i - [Apts]_f}{[Apts]_i} \times 100$$

Los cuales se calcularon con los datos obtenidos para cada corrida y se muestran en las tablas siguientes.

CORRIDA 1					
Apts = 100 ppm H ₂ O ₂ = 1073 ppm T = 40 °C 560 RPM Flujo = 512.6 ml/min					
tiempo (min)	pH	[H ₂ O ₂] ppm	DQO mg O ₂ /l	[Apts] ppm	[SO ₄] ppm
0	3.30	1041	170.2	95.5	6.6
5	3.30	978	158.7	74	17.5
10	3.20	966	139.4	53.0	19.5
15	3.15	962	127.9	33.7	21.4
20	3.10	954.4	116.3	25.5	25.7
25	3.05	929.5	112.5	19.6	28.5
30	3.00	925	104.8	15.9	
35	2.95	913.3	89.42	13.0	31.2
40	2.90	904.5	85.6	10.4	35.1
45	2.90	885.5		8.6	35.9
50	2.90	863.5	77.9	7.3	
60	2.85	841.5	62.5	6.0	36.7
90	2.85	772.6	54.8	4.2	37.8
$\Delta DQO/\Delta H_2O_2$		% degradación (DQO)		% degradación (Apts)	
0.43		67.8		95.6	

CORRIDA 2					
Apts = 100 ppm H ₂ O ₂ = 1073 ppm T = 35 °C 560 RPM Flujo = 512.6 ml/min					
tiempo (min)	pH	[H ₂ O ₂] ppm	DQO mg O ₂ /l	[Apts] ppm	[SO ₄] ppm
0	3.30	1013	170.2	97.0	7
5	3.25	976.4	154.8	76.0	16.9
10	3.20	963.2	135.6	55.2	
15	3.15	959	127.9	38.2	
20	3.10	946	120.2	26.6	20
25	3.05	938.2	112.5	19.83	23.5
30	3.05	921	97.12	17.5	24.8
35	3.00	907.5	89.4	14.8	
40	2.95	903		12.2	26.9
45	2.95	865	81.73	11.7	
50	2.90	861		9.52	30
60	2.90	831.2	74.03	7.7	31.2
90	2.85	743.3	58.65	6.32	35.88
$\Delta DQO/\Delta H_2O_2$		% degradación (DQO)		% degradación (Apts)	
0.41		65.5		93.5	

CORRIDA 3Apts = 100 ppm H₂O₂ = 1073 ppm T = 30 °C 560 RPM Flujo = 512.6 ml/min

tiempo (min)	pH	[H ₂ O ₂] ppm	DQO mg O ₂ /l	[Apts] ppm	[SO ₄] ppm
0	3.30	1057	170.2	101	7.35
5	3.25	969	166.3	78.5	16.34
10	3.20	943	135.6	54.8	
15	3.15	937	116.4	35.6	17.12
20	3.10	925	125	28.0	
25	3.05	921	108.65	21.7	22.6
30	3.05	907.5	97.12	16.0	23.4
35	3.00	887	89.42	12.4	
40	2.95	875.2	77.9	10.9	
45	2.95	868	70.2	8.75	24.5
50	2.90	817	58.7	6.93	
60	2.90	814			26.5
90	2.90	755	54.8	5.28	30
$\Delta\text{DQO}/\Delta\text{H}_2\text{O}_2$		% degradación (DQO)		% degradación (Apts)	
0.38		67.8		94.8	

CORRIDA 4Apts = 100 ppm H₂O₂ = 355 ppm T = 40 °C 560 RPM Flujo = 512.6 ml/min

tiempo (min)	pH	[H ₂ O ₂] ppm	DQO mg O ₂ /l	[Apts] ppm	[SO ₄] ppm
0	3.30	356	174.03	94.0	6.5
5	3.30	340	158.7	81.0	19.5
10	3.30	330	151	66.3	
15	3.25	330	143.3	52.0	24.24
20	3.25	330	135.6	41.4	
25	3.20	318	131.7	34.0	
30	3.15	318	120.2	27.0	29.3
35	3.10	317	116.3	21.4	33.5
40	3.05	307	104.8	18.0	36.7
45	3.00	300	97.11	15.5	38.7
50	2.90	295	89.42	14.3	42.1
60	2.90	287	70.2	9.09	43.7
90	2.90	251	66.3	4.7	50
$\Delta\text{DQO}/\Delta\text{H}_2\text{O}_2$		% degradación (DQO)		% degradación (Apts)	
1.03		61.9		95.0	

CORRIDA 5					
Apts = 100 ppm H ₂ O ₂ = 710 ppm T = 40 °C 560 RPM Flujo = 512.6 ml/min					
tiempo (min)	pH	[H ₂ O ₂] ppm	DQO mg O ₂ /l	[Apts] ppm	[SO ₄] ppm
0	3.10	708	170.2	96.2	6.95
5	3.10	657	143.3	79.8	10.08
10	3.00	628	132	57.5	
15	3.00	628	120.2	45.5	17.12
20		628	116.3	34.6	19.85
25	2.90	628	104.8	25.7	21
30	2.90	617	97.11	21	24.6
35	2.85	603		17.2	25.3
40	2.85	588	93.3	14	26.1
45	2.85	562	85.6	11.5	29.2
50	2.85	562	81.7	10.4	30.4
60	2.85	554	74.03	8.8	35.1
90	2.85	510	54.8	4.9	37.5
Δ DQO/ Δ H ₂ O ₂		% degradación (DQO)		% degradación (apts)	
0.58		67.8		94.9	

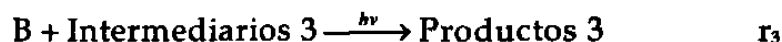
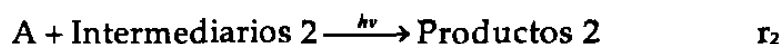
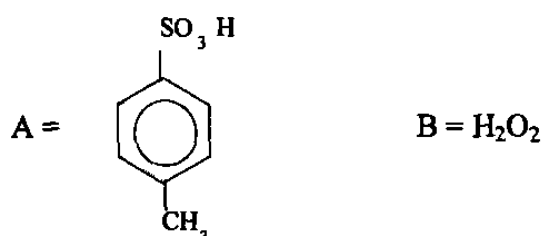
CORRIDA 6			
APTS = 100 ppm luz UV sin H ₂ O ₂			
560 RPM Flujo = 512.6 ml/min			
tiempo	[Apts] ppm		
min	30 °C	35 °C	40 °C
0	102	105	104
5	95.5	95.7	95.9
10	92.6	94.2	95.3
15	92.1	93.4	94.2
20	91.7		93.6
25	91.4	91	91.2
30	91	90.83	90.2
35	89.2	90.5	89.8
40		89.7	87.6
45		89	87.1
50	88.4	88	85.6
60	85.6	84.5	84
90	81.5	79.6	75
% de degradación			
	20.1	24.2	27.9

CORRIDA 7		
Apts = 100 ppm H ₂ O ₂ = 1073 ppm		
sin luz UV T = 40 °C		
560 RPM Flujo = 512.6 ml/min		
tiempo	[Apts]	[Apts]
min	ppm	mol/l
0	98	0.57
5	98	0.57
10	98	0.57
15	98	0.57
20	98	0.57
25	98	0.57
30	98	0.57
35	98	0.57
40	98	0.57
45	98	0.57
50	98	0.57
60	98	0.57
90	98	0.57

CAPÍTULO VI

ESTUDIO CINÉTICO DE LA REACCIÓN

Se propuso el siguiente modelo de reacciones:



donde:

Productos 1 { CO₂, H₂SO₄, H₂O, Ácidos carboxílicos de bajo peso molecular }

Intermediarios 2 { H₂O₂, HO•, O₂ }

Productos 2 { CO₂, H₂SO₄, H₂O, Ácidos carboxílicos de bajo a peso molecular }

Intermediarios 3 { HO•, HO₂• }

Productos 3 { H_2O , O_2 , $\text{HO}\bullet$, $\text{HO}_2\bullet$ }

Del análisis estadístico de los resultados, se obtiene la siguiente tabla (Tabla 6.1) donde se muestra el resultado para la secuencia de reacciones propuestas anteriormente. Esta tabla describe el modelo cinético que se obtuvo del tratamiento matemático de los datos experimentales, representa la técnica matemática utilizada e indica la metodología con que se estimaron los parámetros cinéticos:

Tabla 6.1

<i>Expresión Cinética</i>	<i>Método Utilizado</i>	<i>Estimación de Parámetros</i>
$r_1 = k_1 C_A$	Integral	Regresión lineal
$r_2 = k_2 C_A^n C_B^m$	Diferencial	Regresión no lineal
$r_3 = k_3$	Integral	Regresión lineal

Para el Apts $r_A = -(r_1+r_2)$ y para el H_2O_2 $r_B = -r_3$

La obtención del coeficiente cinético de la descomposición del Apts en ausencia de peróxido por el método integral (probando para primer orden)

muestra los siguientes resultados gráficos y estadísticos (figura 6.1, figura 6.2 y figura 6.3):

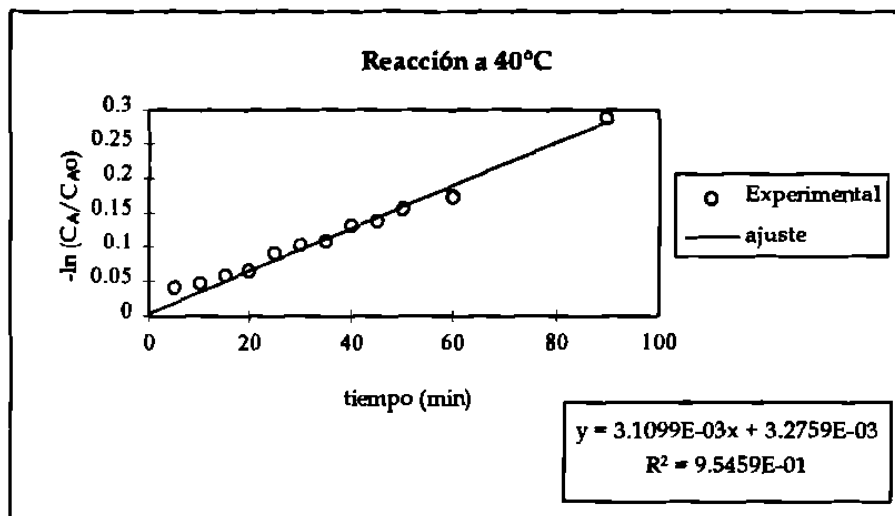


Figura 6.1 Descomposición del Apts a 40 °C con luz ultravioleta, en ausencia de H₂O₂.

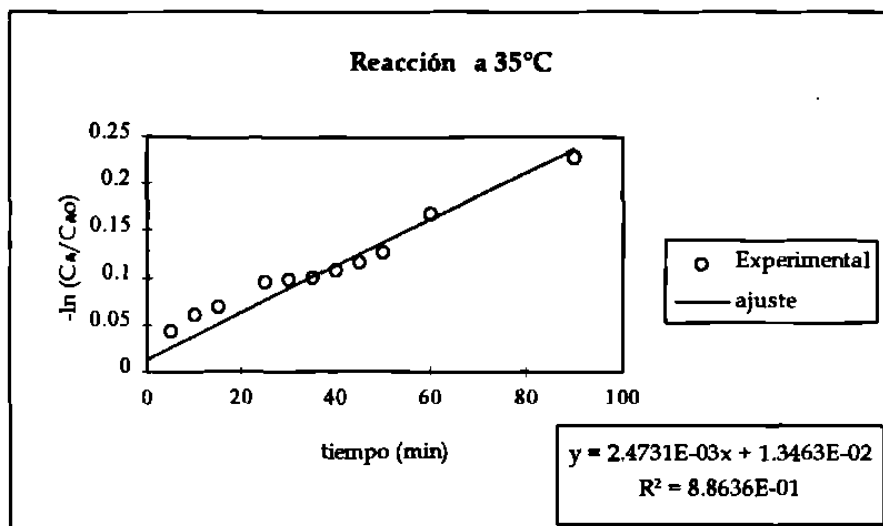


Figura 6.2 Descomposición del Apts a 35 °C con luz ultravioleta, en ausencia de H₂O₂.

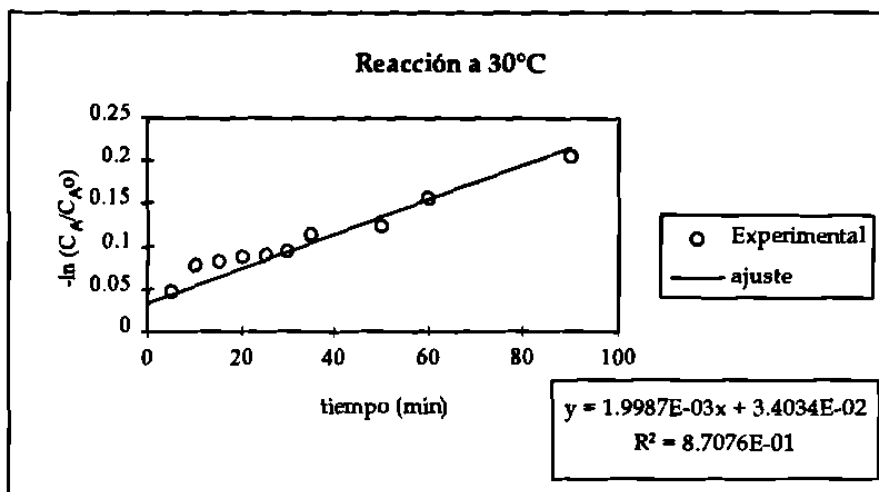


Figura 6.3 Descomposición del Apts a 30 °C con luz ultravioleta, en ausencia de H₂O₂.

Del análisis gráfico de las figuras 6.1, 6.2 y 6.3, se obtiene la tabla 6.2 que reproduce los coeficientes cinéticos como función de la temperatura para la descomposición del Apts en ausencia de peróxido.

Tabla 6.2

$k_1 [min^{-1}]$	$T [°C]$
3.12×10^{-3}	40
2.47×10^{-3}	35
2.00×10^{-3}	30

El efecto de la temperatura en el coeficiente cinético, se puede estimar tomando el modelo de Arrhenius [16,17], mismo que tiene la forma:

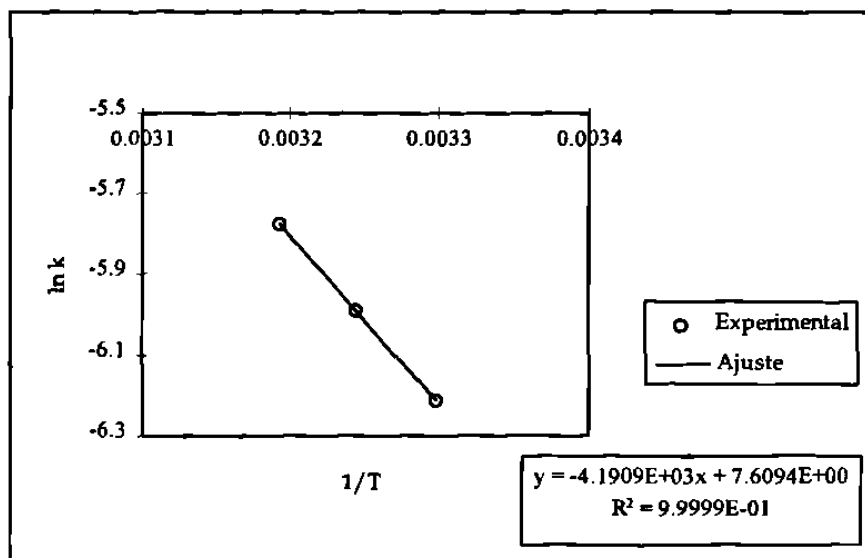


Figura 6.4 Cálculo de la energía de activación, mediante el análisis de variación del coeficiente cinético con la temperatura.

Tabla 6.3

A_1 [min^{-1}]	$-Ea_1/R$ [K]
2016.26	-4190.9

El coeficiente cinético para la descomposición del peróxido por el método integral (para orden cero) muestra el siguiente comportamiento a diferentes temperaturas:

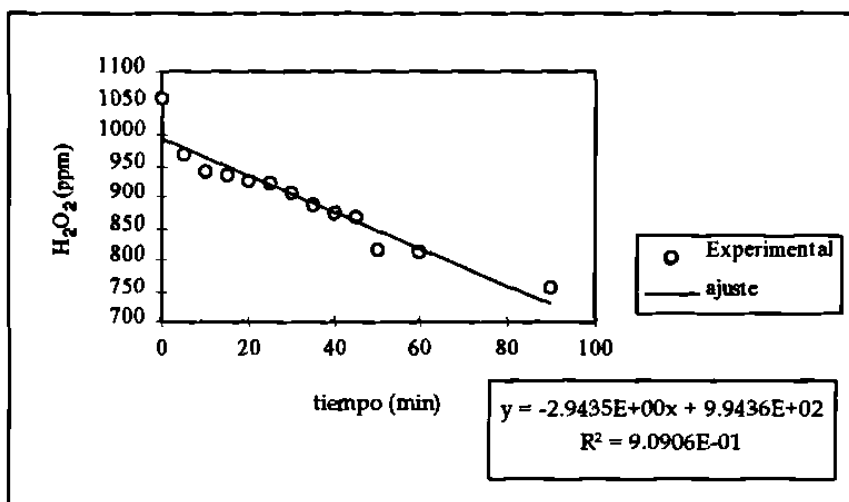


Figura 6.5 Descomposición de H_2O_2 a $40\text{ }^\circ\text{C}$.

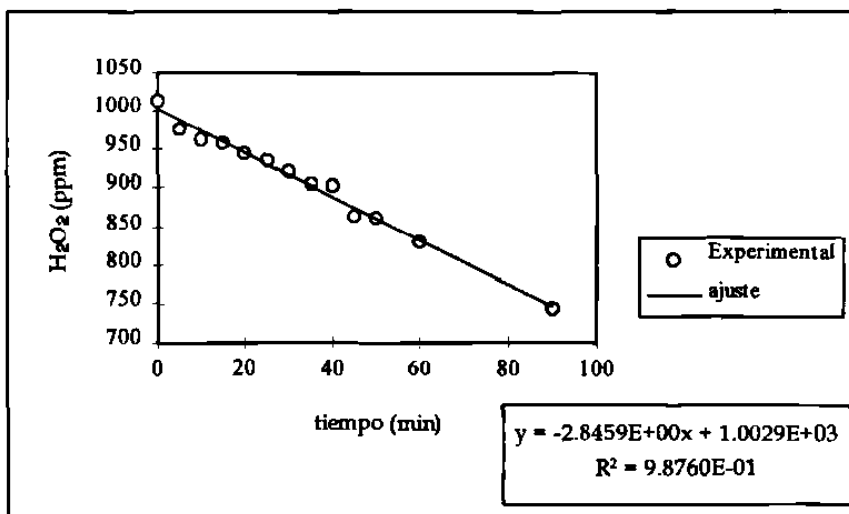


Figura 6.6 Descomposición de H_2O_2 a $35\text{ }^\circ\text{C}$

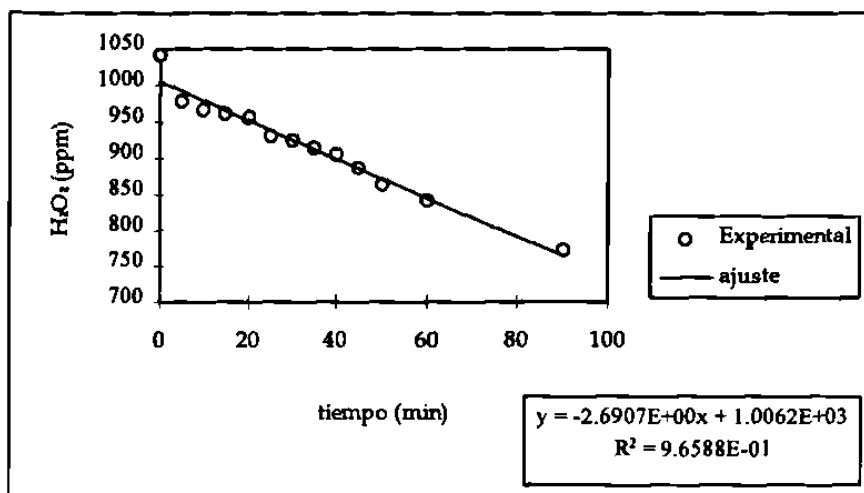


Figura 6.7 Descomposición de H_2O_2 a $30\text{ }^\circ\text{C}$

Tabla 6.4

k_3^* [g/l min]	k_3 [mol/l min]	T [$^\circ\text{C}$]
2.9435	0.08657	40
2.8459	0.08370	35
2.6907	0.07913	30

La dependencia de la temperatura para este coeficiente cinético siguiendo el modelo de Arrhenius, se indica en la siguiente gráfica:

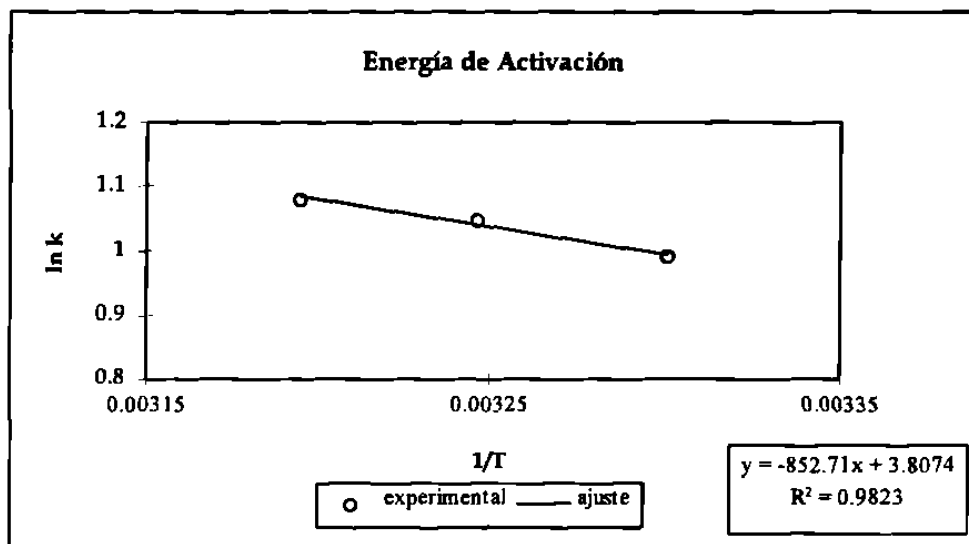


Figura 6. 8 Dependencia del coeficiente cinético con la temperatura, para el cálculo de la energía de activación.

Tabla 6.5

$A_3 [\text{min}^{-1}]$	$-Ea_3/R [\text{K}]$
45.03	- 852.71

Los parámetros cinéticos (i.e. k_2 , n , m) de la descomposición del Apts en presencia de peróxido y luz ultravioleta, se obtiene vía el método diferencial realizando un análisis de regresión no lineal, dando los siguientes resultados:

Tabla 6.6

$k_2^* [g/l]^{1-n-m} min^{-1}$	$k_2^* [mol/l]^{1-n-m} min^{-1}$	$T [^{\circ}C]$	n	m
1.14×10^{-4}	0.01055	40	1.40936	0.6865
9.67×10^{-5}	8.956×10^{-3}	35	1.40936	0.6865
1.26×10^{-4}	0.01167	30	1.40936	0.6865

Tabla 6.7

$A_2 [min^{-1}]$	$-Ea_2/R [K]$
3.35	-3176.4

CAPÍTULO VII

MODELACIÓN DEL REACTOR

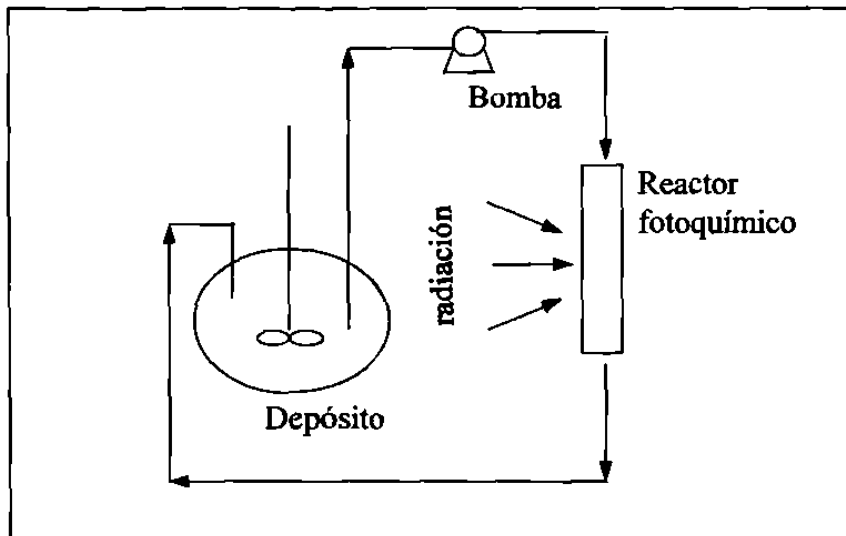


Figura 7.1 Reactor con recirculación

Ecuación de Continuidad [18]

$$\frac{\partial C_i}{\partial t} + \nabla \cdot (\underline{v}_i C_i) + \nabla \cdot \underline{J}_i = R_i \quad (7.1)$$

Integrando en el volumen de control (Sistema total)

$$\iiint \frac{\partial C_i}{\partial t} dV = - \iiint \nabla \cdot (C_i \underline{v}_i) dV - \iiint \nabla \cdot \underline{J}_i dV + \iiint R_i dV \quad (7.2)$$

$$\frac{d n_i}{d t} = - \oint C_i \underline{v}_i \cdot \underline{n}_i dS - \oint \underline{J}_i \cdot \underline{n}_i dS + \iiint R_i dV$$

Acumulacion Flujo convectivo Flujo difusivo Produccion / Consumo de materia (7.3)

$$\left(\frac{d n_A}{d t}\right)_{\text{deposito}} + \left(\frac{d n_A}{d t}\right)_{\text{tuberias y accesorios}} + \left(\frac{d n_A}{d t}\right)_{\text{reactor}} =$$

$$\left(\iiint R_i dV\right)_{\text{deposito}} + \left(\iiint R_i dV\right)_{\text{tuberias y accesorios}} + \left(\iiint R_i dV\right)_{\text{reactor}}$$

(7.4)

La reacción química es catalizada por la radiación ultravioleta suministrada, misma que sólo está presente en el reactor, por lo tanto el término de reacción en válvulas y accesorios, y el término reactivo en el depósito homogenizador de reactantes se desprecian, quedando:

$$\left(\frac{d n_A}{d t}\right)_{\text{deposito}} + \left(\frac{d n_A}{d t}\right)_{\text{tuberias y accesorios}} + \left(\frac{d n_A}{d t}\right)_{\text{reactor}} = \iiint_{\text{reactor}} R_i dV$$

(7.5)

dado que $V_{\text{depósito}} \gg V_{\text{reactor}}$ y el tiempo de residencia en el reactor es muy corto la concentración de las especies en el sistema reaccionante, gracias al depósito homogenizador, se mantienen constantes en un diferencial de tiempo, (i.e. $C_{\text{reactor}} \approx C_{\text{tanque}} \approx C_{\text{accesorio}}$) y dado que $V_{\text{tub. y acc.}} \ll V_{\text{reactor}}$ la acumulación en tuberías, bomba, y accesorios es nula. Además como el tiempo de residencia de las especies en el reactor es muy corto y dado que la velocidad de reacción es función de las concentraciones de las especies y de la

temperatura (i.e. $R_i = R_i(C_i, T)$) la velocidad de reacción no cambia mucho a lo largo del reactor, mismo que permite integrar la ecuación anterior dando:

$$\left(\frac{dn_A}{dt}\right)_{\text{deposito}} + \left(\frac{dn_A}{dt}\right)_{\text{reactor}} \approx R_A V_{\text{reactor}} \quad (7.6)$$

Dado que el volumen del reactor y el volumen del depósito homogenizador casi no cambian, tenemos:

$$V_{\text{deposito}} \left(\frac{dC_A}{dt}\right)_{\text{deposito}} + V_{\text{reactor}} \left(\frac{dC_A}{dt}\right)_{\text{reactor}} \approx R_A V_{\text{reactor}} \quad (7.7)$$

$$\frac{dC_A}{dt} \approx \left(\frac{V_{\text{reactor}}}{V_{\text{reactor}} + V_{\text{deposito}}}\right) R_A \approx \phi R_A \quad (7.8)$$

Para este caso el volumen del reactor fotoquímico (V_{reactor}) es de 23 ml y el volumen del depósito (V_{deposito}) es de 2000 ml, se obtuvo un factor de corrección por volumen (ϕ) de 0.01137.

En el capítulo VI se propusieron:

$$r_A = - (r_1 + r_2) \quad (7.9)$$

$$r_B = - (r_3) \quad (7.10)$$

$$\frac{dC_A}{dt} \approx \phi R_A = -(\phi r_1 + \phi r_2) = -(r_1^* + r_2^*) \quad (7.11)$$

$$\frac{dC_B}{dt} = \phi R_B = -\phi r_3 = -r_3^* \quad (7.12)$$

$$r_1^* = \phi r_1 = k_1^* C_A \quad (7.13)$$

por lo tanto

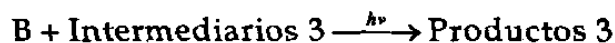
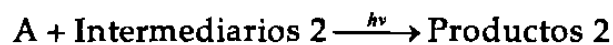
$$r_1 = \frac{k_1^*}{\phi} C_A \quad (7.14)$$

$$k_1 = \frac{k_1^*}{\phi} \quad k_2 = \frac{k_2^*}{\phi} \quad k_3 = \frac{k_3^*}{\phi} \quad (7.15)$$

CAPÍTULO VIII

RESULTADOS

Las expresiones cinéticas encontradas para la descomposición del Apts se representan de la siguiente manera:



$$r_1 = 177331.6 \text{ min}^{-1} \exp(-4190.9 \text{ K/T}) C_A$$

$$r_2 = 1.07 \times 10^{-4} [\text{mol}/(\text{l min})] (\text{l/mol})^{2.09} \exp(-317.4 \text{ K/T}) C_A^{1.409} C_B^{0.6865}$$

$$r_3 = 116.5 \text{ mol}/(\text{l min}) \exp(-852.71 \text{ K/T})$$

En las siguientes gráficas se muestra la comparación de las concentraciones predichas por el modelo cinético (ver apéndice) [19] y las experimentales para el Apts y el H₂O₂. Éstas se obtuvieron resolviendo el sistema de ecuaciones diferenciales, que resulta de la modelación del sistema reaccionante (Ver capítulo VII) utilizando el método de Runge-Kutta-Gill modificado [20,21].

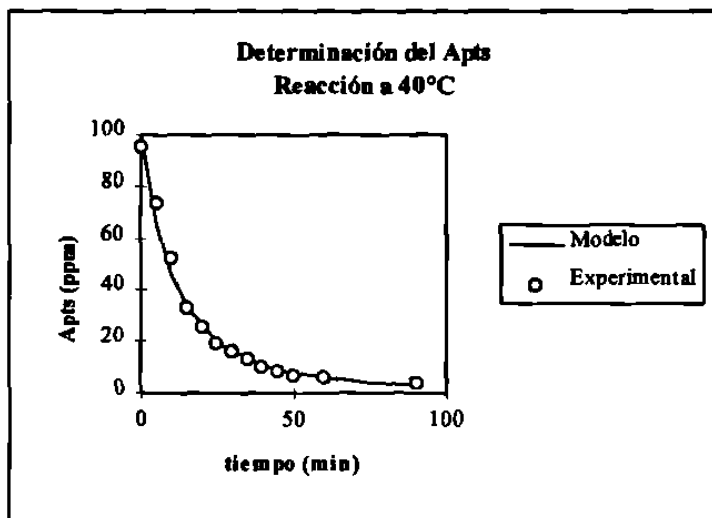


Figura 8.1 Comparación de las concentraciones de Apts experimental con los valores predichos por el modelo cinético.

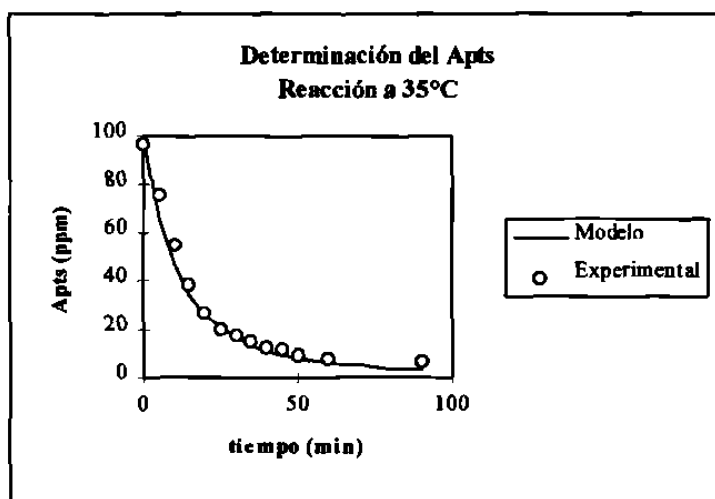


Figura 8.2 Comparación de las concentraciones de Apts experimental con los valores predichos por el modelo cinético.

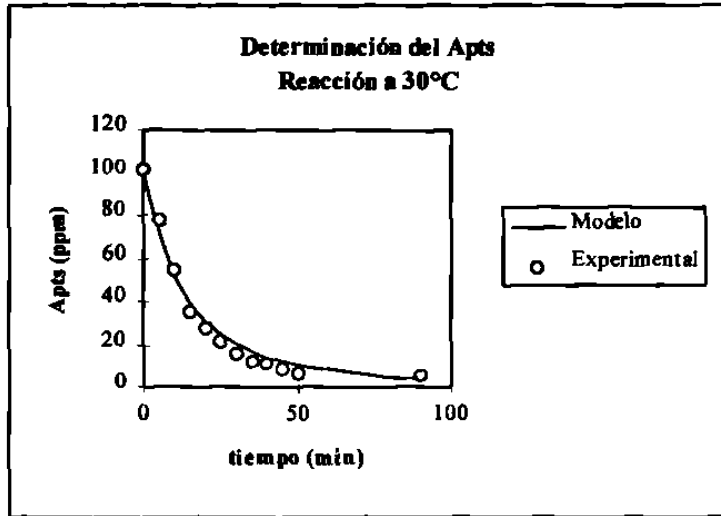


Figura 8.3 Comparación de las concentraciones de Apts experimental con los valores predichos por el modelo cinético.

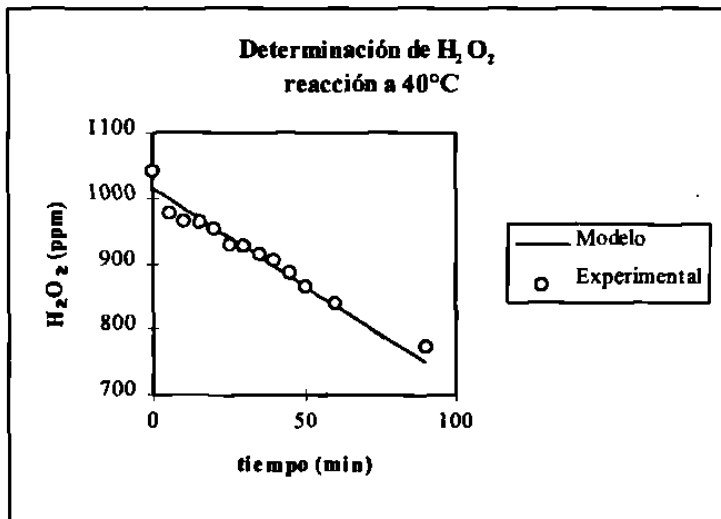


Figura 8.4 Comparación de las concentraciones de H₂O₂ experimental con los valores predichos por el modelo cinético.

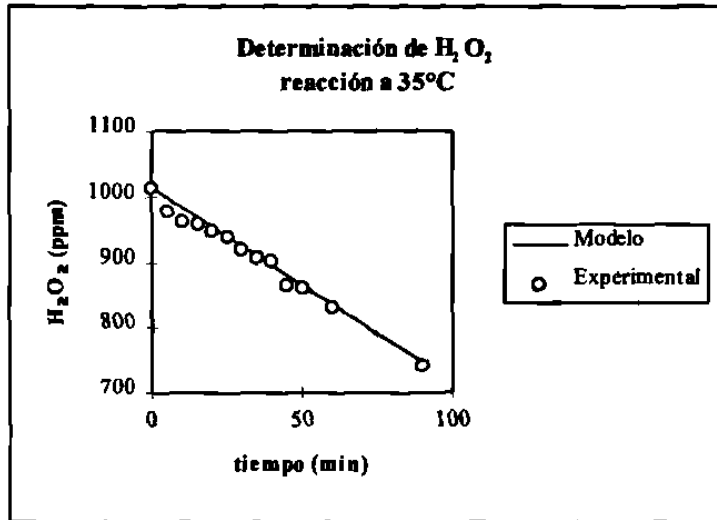


Figura 8.5 Comparación de las concentraciones de H_2O_2 experimental con los valores predichos por el modelo cinético.

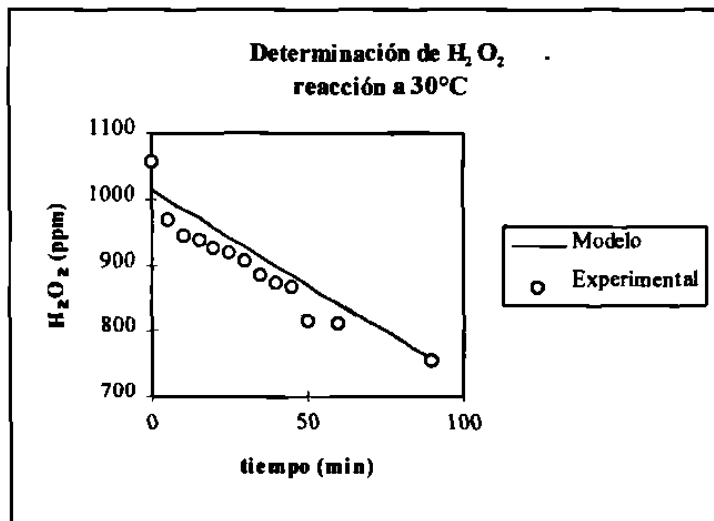


Figura 8.6 Comparación de las concentraciones de H_2O_2 experimental con los valores predichos por el modelo cinético.

CAPÍTULO IX

CONCLUSIONES

1. El Apts se degrada eficientemente, por este sistema, en un corto tiempo de reacción (1 hora 30 minutos).

2. El efecto de la temperatura no es considerable en el nivel de degradación, sin embargo es un factor muy importante en la velocidad de reacción. (ver grafica 6.4 y 6.8).

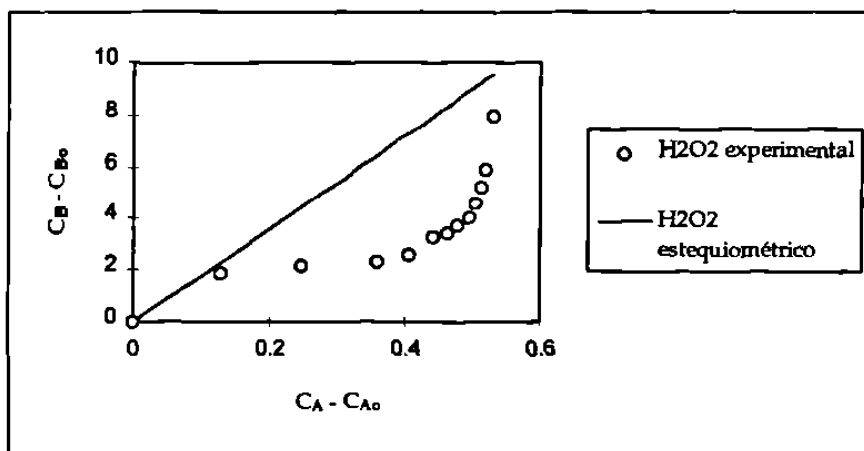


Figura 9.1 Comparación del H_2O_2 experimental y estequiométrico en la reacción a $40^\circ C$.

3. Es evidente que la descomposición del Apts se efectúa en etapas (i.e existen intermediarios, tanto del mismo ácido como del peróxido), esto lo podemos constatar en la grafica 9.1

4. Para lograr un modelo cinético más robusto es necesaria la cuantificación de los intermediarios estables de reacción, ya sea por técnicas de cromatografía de líquidos o de cromatografía de gases, acoplado a espectrometría de masas; sin embargo, para efectos prácticos una, pseudocinética es suficiente, ya que en las aplicaciones como son el diseño de reactores en plantas de tratamiento de agua, es suficiente conocer el nivel de degradación, y no es tan importante conocer los intermediarios estables de reacción.

5. A partir de este mismo modelo cinético, o con el análisis de los resultados obtenidos, se pueden determinar las mejores condiciones para efectuar dicha degradación, así como intuir un mecanismo de reacción más robusto para poder cuantificar, con mucha más precisión, la forma en que se da la reacción.

BIBLIOGRAFÍA

- 1) Quintero, Rodolfo; 1981. Ingeniería Bioquímica (Teoría y aplicaciones). Primera edición, Editorial Alhambra, México.
- 2) King, Judson C., 1988. Proceso de Separación, Ediciones Repla, México.
- 3) Plant, Lysette; Martin Jeff; 1994. "Hydrogen Peroxide: a Potent Force to Destroy Organics in Wastewater" Chemical Engineering, September EE 16-20.
- 4) Ogata, Yoshiro, Kohtaro Tomizawa, Kaoru Takagi, 1981. " Photo-oxidation for Formic, Acetic and Propionic Acids with Aqueous Hydrogen Peroxide" Can. J. Chem., 59, 14-18.
- 5) Glaze, William H., Joon-Wun Kang; 1989. " Advanced Oxidation Processes. Description of a Kinetic Model for the Oxidation of Hazardous Materials in Aqueous Media with Ozone and Hydrogen Peroxide in a Semibatch Reactor., Ind. Eng. Chem. Res., 28, 1573-1580.
- 6) U.S. Environmental Protection Agency.1993. Demonstration Bulletin: perox pure™ Chemical Oxidation Treatment. EPA /540/MR-93/501.
- 7) U.S. Environmental Protection Agency.1991. Engineering Bulletin: Chemical Oxidation Treatment. EPA /540/2-91/025.
- 8) Joy, P., E. Gilbert, S. H. Eberle, 1980. "A Quantitative Investigation of the Reaction of Ozone with p-Toluensulfónic Acid in Aqueous Solution as a Model Compound for Anionic Detergents."Water Research, vol. 14, 1509-1516.
- 9) Weir, B. A., D. W. Sundstrom, and H. E. Klei, 1987. "Destruction of Benzene by Ultraviolet Light-Catalyzed Oxidation with Hydrogen Peroxide", Hazardous Waste & Hazardous Materials, Vol. 4, No 2, 165-176.
- 10) Sundstrom D.W., H.E. Klei, et al. 1986."Destruction of Halogenated Aliphatics by Ultraviolet Catalyzed Oxidation with Hydrogen Peroxide", Hazardous Waste & Hazardous Materials, Vol. 3, No 1, 101-110.

- 11) Eisenberg, George M., 1943. "Colorimetric Determination of Hydrogen Peroxide" *Ind. Eng. Chemistry*, 15, 327-328.
- 12) Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater. 1989. 17 Edición. Method 5220 A.
- 13) Jirka, Andrea M., Mark J. Carter, 1975. "Micro Semi-automated Analysis of Surface and Wastewaters for Chemical Oxygen Demand". *Analytical Chemistry*, vol 47, N°8, 1397-1401.
- 14) Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater. 1989. 17 Edición, 4-207. Method 4500 E.
- 15) Shraga, Pinchas, Pinchas Avinur, 1958. "Determination of Toluensulfonic Acids in Presence of an Excess of Sulfuric Acid" *Analytical Chemistry*, Vol. 30, N°12, 2022-2023.
- 16) Levenspiel, Octave, 1987. Ingeniería de las Reacciones Químicas, Edición Editorial Reverté.
- 17) Fogler, Scott H., 1992. Elements of Chemical Reaction Engineering, Segunda edición, Prentice Hall, New Jersey.
- 18) Bird, R.B., W.E. Stewart, E.N. Lightfoot. "Fenómenos de Transporte" Ediciones Repla, (1987).
- 19) Librerías Públicas. <ftp://jllopez@academ01.mty.itesm.mx>.
- 20) Constantinides, Alkis, 1987. Applied Numerical Methods with personal computers 1era. Edición. Mc Graw-Hill.
- 21) Hanna, Owen T., Orville C. Sandall, 1995. Computational Methods In Chemical Engineering, Prentice Hall.

APÉNDICE

```

          Y(K)=VADI(K)
22  CONTINUE
C
C  GRADO DE ERROR SELECCIONADO
C
      TOL = .0005
      CALL RKG(IDO,NEQ,T,Y)
10  CONTINUE
      WRITE (6,2002) VAR1
2002 FORMAT ('VAR1=',F10.5)
      IDO = 3
      CLOSE (5)
      CLOSE(6)
      STOP
      END

C
C
C
C
C  SUBROUTINA DE DEFINICION DE FUNCIONES
C
C  AQUI SE DAN Y FORMULAN LOS BALANCES DE MATERIA
C  PUEDE AYADIR UNA SUBROUTINA PARA DAR LAS VARIABLES
C  SUBROUTINE FCN(NEQ,T,Y,YPRIME)
C  SUBROUTINA PARA PLANTEAR EL SISTEMA DE ECUACIONES
C  DIFERENCIALES DISCRETIZADAS EN LA POSICION
C
C  NEQ      : NUMERO DE ECUACIONES O NUMERO DE PUNTOS INTERNO
S
C
C  T        : VARIABLE INDEPENDIENTE NO DISCRETIZADA e.g TIEM
PO
C            ADIMENSIONAL [ NUMERO DE FOURIER ]
C  Y(I)     : VARIABLE DEPENDIENTE
C  YPRIME(I): VARIACION DE LA VARIABLE DEPENDIENTE, RESPECTO
C            A LA INDEPENDIENTE
C
C  SUBROUTINE FCN(NEQ,T,Y,YPRIME)
C  IMPLICIT DOUBLE PRECISION(A-H,O-Z)
C  INTEGER NEQ
C  REAL*8 T, Y(NEQ),YPRIME(NEQ)
C  REAL*8 TB,TO,YE,Cc(20)
C  WRITE(6,*)Y(1),YPRIME(1)
C
C
C
C
C
C

```

```

          Y(K)=VADI(K)
22  CONTINUE
C
C  GRADO DE ERROR SELECCIONADO
C
      TOL = .0005
      CALL RKG(IDO,NEQ,T,Y)
10  CONTINUE
      WRITE (6,2002) VAR1
2002 FORMAT ('VAR1=',F10.5)
      IDO = 3
      CLOSE (5)
      CLOSE (6)
      STOP
      END

C
C
C
C
C  SUBROUTINA DE DEFINICION DE FUNCIONES
C
C  AQUI SE DAN Y FORMULAN LOS BALANCES DE MATERIA
C  PUEDE AYADIR UNA SUBROUTINA PARA DAR LAS VARIABLES
C  SUBROUTINE FCN(NEQ,T,Y,YPRIME)
C  SUBROUTINA PARA PLANTEAR EL SISTEMA DE ECUACIONES
C  DIFERENCIALES DISCRETIZADAS EN LA POSICION
C
C  NEQ      : NUMERO DE ECUACIONES O NUMERO DE PUNTOS INTERNO
S
C
C  T        : VARIABLE INDEPENDIENTE NO DISCRETIZADA e.g TIEM
PO
C           ADIMENSIONAL [ NUMERO DE FOURIER ]
C  Y(I)     : VARIABLE DEPENDIENTE
C  YPRIME(I): VARIACION DE LA VARIABLE DEPENDIENTE, RESPECTO
C           A LA INDEPENDIENTE
C
C  SUBROUTINE FCN(NEQ,T,Y,YPRIME)
C  IMPLICIT DOUBLE PRECISION(A-H,O-Z)
C  INTEGER NEQ
C  REAL*8 T, Y(NEQ),YPRIME(NEQ)
C  REAL*8 TB,TO,YE,Cc(20)
C  WRITE (6,*)Y(1),YPRIME(1)
C
C
C
C
C
C

```

```

T=T
C
C(1)=-2.025
C
C(2)=1.25D-3
C
C(3)=200.23
C
C(4)=23.2
C
C(5)=-3.45
C
YPRIME(1)=-5.5*Y(1)
C
YPRIME(2)=C(1)*Y(2)
C
YPRIME(3)=C(5)*Y(3)+C(1)*YPRIME(1)-C(4)*Y(2)
C
YPRIME(1)=-2.0*Y(1)
C
YPRIME(2)=-3.0*Y(2)
C
YPRIME(3)=-4.0*Y(3)
C
PS=93.0
C
EN=0.52
C
RMU=0.33
C
RKS=1.7
C
RM=0.03
C
YCS=0.08
C
YPS=0.45
C
YPC=5.6
C
YSC=1.0/YCS
C
RKD=0.01
C
C=Y(1)
C
S=Y(2)
C
P=Y(3)
C
IF(P.LT.PS) THEN
C
    RG=RMU*(1.0-P/PS)**EN*(C*S/(RKS+S))
C
ELSE
C
    RG=0.0
C
ENDIF
C
RC=RG
C
RS=RG
C
RP=RG
C
RC=RC-RKD*C
C
RS=-YSC*RS-RM*C
C
RP=YPC*RP
C
YPRIME(1)=RC
C
YPRIME(2)=RS
C
YPRIME(3)=RP
C
RK1=2.0D-3
C
RK2=1.26D-4
C
RK3=2.6907
C
PN=1.40936
C
PM=0.6865
C
R1=RK1*Y(1)
C
R2=R1+RK2*Y(1)**PN*Y(2)**PM
C
R3=RK3
C
YPRIME(1)=-R2

```

```

YPRIME(2)=-R3
YPRIME(3)=0.0
RETURN
END
C   SUBROUTINE RKG(IDO,NEQ,T,X)
C   SUBROUTINA RUNGE-KUTTA-GILL 4º ORDEN
C   PARA SOLUCION DE UN SISTEMA DE ECUACIONES DIFERENCIALE
S
C
C   IDO  : IDENTIFICADOR
C   NEQ  : NUMERO DE ECUACIONES
C   T    : VARIABLE INDEPENDIENTE
C   X(I) : VARIABLE DEPENDIENTE
C   F(I) : VARIACION DE LA VARIABLE DEPENDIENTE RESPECTO A
C         LA INDEPENDIENTE. SOLO USADA INTERNAMENTE

SUBROUTINE RKG(IDO,NEQ,T,X)
IMPLICIT DOUBLE PRECISION(A-H,O-Z)
C   IMPLICIT DOUBLE PRECISION(A-H,O-Z)
COMMON /ANGIE/ TO,TF,DT
INTEGER NEQ
C   PARAMETER (NEQ=5)
C   REAL*8 X(NEQ),RK(NEQ),F(NEQ),FRK(NEQ,4),T
C   IMPLICIT DOUBLE PRECISION(A-H,O-Z)

REAL*8 X(15),XT(15),RK(15),F(15),FRK(15,4),T
C   REAL*8 X(6),XT(6),RK(6),F(6),FRK(6,4),T
DIMENSION ARK(3,3),BRK(5)

C
C   TO : VALOR INICIAL DE VARIABLE INDEPENDIENTE
C   DT : INCREMENTO DE VARIABLE INDEP. EN EL METODO
C   TF : VALOR FINAL DE LA VARIABLE INDEPENDIENTE
C         ESTOS VALORES VIENEN DEL
C         COMMON /ANGIE/ TO,TF,DT

IDO=1
C   NUMERO DE PASOS DE INTEGRACION : NSTEPS
NSTEPS=(TF-TO)/DT+0.99
NPSTPS=DPRNT/DT+0.5
KP=0
C   DEFINICION DE CONSTANTES DEL METODO
BRK(1)=1.0
BRK(2)=2.0-2.0**0.5
BRK(3)=2.0+2.0**0.5
BRK(4)=1.0
BRK(5)=6.0
ARK(1,1)=0.5
ARK(1,2)=0.5**0.5-0.5

```

```

ARK(2,2)=1.0-0.5**0.5
ARK(2,3)=-0.5**0.5
ARK(3,3)=1.0+0.5**0.5
DO 90 I=1,NSTEPS
  CALL FCN(NEQ,TO,X,F)
  KP=KP-1
  IF (KP.GT.0) GOTO 10
  KP=NPSTPS
  CALL OUTPUT(X,F,T)
C
10  CONTINUE
  T=TO+0.5*DT
  DO 20 J=1,NEQ
    FRK(J,1)=F(J)
    RK(J)=BRK(1)*FRK(J,1)*DT
    XT(J)=X(J)+ARK(1,1)*FRK(J,1)*DT
20  CONTINUE
  CALL FCN(NEQ,T,XT,F)
  DO 30 J=1,NEQ
    FRK(J,2)=F(J)
    RK(J)=RK(J)+BRK(2)*FRK(J,2)*DT
    XT(J)=X(J)+(ARK(1,2)*FRK(J,1)+ARK(2,2)*FRK
(J,2))*DT
30  CONTINUE
  CALL FCN(NEQ,T,XT,F)
  T=TO+DT
  DO 40 J=1,NEQ
    FRK(J,3)=F(J)
    RK(J)=RK(J)+BRK(3)*FRK(J,3)*DT
    XT(J)=X(J)+(ARK(2,3)*FRK(J,2)+ARK(3,3)*FRK
(J,3))*DT
40  CONTINUE
  CALL FCN(NEQ,T,XT,F)
  TO=TO+DT
  DO 50 J=1,NEQ
    FRK(J,4)=F(J)
    RK(J)=RK(J)+BRK(4)*FRK(J,4)*DT
    X(J)=X(J)+RK(J)/BRK(5)
50  CONTINUE
  WRITE (6,65) T,(X(JL),JL=1,NEQ)
65  FORMAT(F10.5,3X,6(F10.5,2X))
90  CONTINUE
  RETURN
  END

```

'VAR1' 1
'VAR2' 1
'TO' 0
'TF' 90
'DT' 5
'VAR3' 1
'VAR4' 1
'CA0' 100
'CP0' 1013
'CC' 0

Tiempo (seg)	Apts (ppm)	Peróxido (ppm)
5.00000	70.25248	998.77050
10.00000	51.66922	984.54100
15.00000	39.37393	970.31150
20.00000	30.86464	956.08200
25.00000	24.75857	941.85250
30.00000	20.24476	927.62300
35.00000	16.82397	913.39350
40.00000	14.17621	899.16400
45.00000	12.08926	884.93450
50.00000	10.41822	870.70500
55.00000	9.06157	856.47550
60.00000	7.94663	842.24600
65.00000	7.02032	828.01650
70.00000	6.24318	813.78700
75.00000	5.58545	799.55750
80.00000	5.02433	785.32800
85.00000	4.54216	771.09850
90.00000	4.12508	756.86899

