



**UNIVERSIDAD DE CARABOBO
FACULTAD DE INGENIERÍA
ÁREA DE ESTUDIOS DE POSTGRADO
DOCTORADO EN INGENIERÍA
ÁREA AMBIENTE**



TESIS DOCTORAL

AUTOR: Lic. KATIUSKA RAMOS JIMÉNEZ

Valencia, 2018



**UNIVERSIDAD DE CARABOBO
FACULTAD DE INGENIERÍA
ÁREA DE ESTUDIOS DE POSTGRADO
DOCTORADO EN INGENIERÍA
ÁREA AMBIENTE**



***EVALUACIÓN DE PROCESOS DE OXIDACIÓN AVANZADOS:
FOTO-FENTON CON LUZ SOLAR PARA LA DEGRADACIÓN DE
SUSTANCIAS Y DESECHOS LÍQUIDOS TÓXICOS***

Tesis presentada ante el área de estudios de postgrado de la Universidad de Carabobo como requisito para optar al grado de Doctor en Ingeniería área Ambiente

**AUTOR: Lic. Katiuska Ramos
TUTOR: Prof. Ygmar Jiménez (Ph.D)**

Valencia, Abril 2018

Ygmar Jiménez B. (Ph. D)
Profesora Titular del Departamento de Química
Facultad de Ciencias y Tecnología
Universidad de Carabobo

Certifica:

Que la ciudadana Katuska Ramos Jiménez, Licenciada en Química, ha desarrollado bajo mi dirección, el trabajo que lleva por título: **Evaluación de Procesos de Oxidación Avanzados: Foto-Fenton con Luz Solar para la Degradación de Sustancias y Desechos Líquidos Tóxicos**, expuesto en la presente memoria, para optar al grado de Doctor en Ingeniería Área Ambiente y considero que dicha tesis reúne los requisitos y méritos suficientes para ser sometida a la presentación pública y evaluación por parte del jurado examinador que se designe.

A handwritten signature in dark ink, appearing to read 'Ygmar Jiménez B.', with a horizontal line of dots underneath it.

Ygmar Jiménez B.

En la ciudad de Valencia, a los 26 días de mes de octubre de 2017.



UNIVERSIDAD DE CARABOBO
FACULTAD DE INGENIERIA
DIRECCIÓN DE POSTGRADO
SECCIÓN DE GRADO



ACTA DE DISCUSIÓN DE TESIS DOCTORAL

En atención a lo dispuesto en los Artículos 147, 148 y 149 del Reglamento de Estudios de Postgrado de la Universidad de Carabobo, quienes suscribimos como Jurado designado por el Consejo de Postgrado de la Facultad de Ingeniería, de acuerdo a lo previsto en el Artículo 146 del citado Reglamento, para estudiar la Tesis Doctoral titulada:

"EVALUACION DE PROCESOS DE OXIDACION AVANZADA: FOTO-FENTON CON LUZ SOLAR PARA LA DEGRADACION DE SUSTANCIAS Y DESECHOS LIQUIDOS TOXICOS"

Presentada para optar al grado de *DOCTOR EN INGENIERÍA* por el (la) aspirante:

KATIUSKA RAMOS
C.I.: 11.148.154

Habiendo leído y escuchada la exposición, decidimos que la Tesis cumple con la rigurosidad académica y científica, por lo que se da por **APROBADA**.

En Valencia, a los veinte (20) día del mes de Abril del año dos mil dieciocho.

Prof. Ygnar Jiménez, Dra.
C.I.: 7.122.452

Prof. Pablo Baricelli, Dr.
C.I.: 3226601

Prof. Keyla Fuentes, Dra.
C.I.: 16023360

Prof. Evelin Yamal, Dra.
C.I.: 11506616

Prof. Ligbel Sánchez, Dra.
C.I.: 8507184

FE: 10/04/2018/al.-

AGRADECIMIENTOS

A DIOS Padre, Hijo y Espíritu Santo y a la Virgen, por darme fortaleza, por llenarme de entendimiento, darme salud para poder culminar esta meta en mi vida.

A mis ABUELOS

Amelía, Sara y Julio, quienes pensaron en un futuro para sus hijos, haciendo muchos sacrificios, a ellos les doy gracias y que DIOS los tenga en su gloria.

A MIS PADRES

Especialmente doy las gracias a mis padres *Carlos Alfredo Ramos* y *Raquel Jiménez de Ramos* que son la mejor enseñanza que he recibido en la vida y a los que debo todo, lo que tengo y lo que soy.

A MI ESPOSO

A ti Edgar que juntos hemos formado una hermosa familia y hemos transitado estos largos años de estudios. Gracias por tu paciencia y apoyo. Te amo.

A MIS HIJAS

A Neyer y Fabiana, por ser mi luz, motivo de inspiración y perseverancia.

A MIS HERMANOS

A Julio, Rubén Amelía y Carlitos, juntos hemos aprendido a no caernos ante las adversidades. El optimismo y apoyo que recibí de cada uno, fue un impulso para alcanzar esta meta.

A MIS SOBRINOS

Rubén, María Gabriela, Héctor y Fabricio

A todos mis familiares, de quienes he recibido apoyo incondicional en todo el transcurrir de mi vida y carrera,

A MIS TÍOS

Delia (QEPD), Elías (QEPD), Esteban, Rubén (QEPD), Hilda, Omar, Olfa, Irma, Zuleíma, Lígía, Ilse, Carmen, Ali (QEPD), Flor, todos ustedes compartieron conmigo su tiempo y atenciones, gracias

Especialmente le doy las gracias a mi tutora, la Doctora **Ygmar Jiménez Barrios**, a quien debo más de lo que ella piensa, gracias por sus enseñanzas, sus consejos y sus valiosas asesorías y disponibilidad en el transcurrir de mis estudios, y por su orientación en el desarrollo de este trabajo.

Igualmente doy gracias especiales al **Dr. Carlos Felipe Linares**, quien fue más que un apoyo, sin sus aportes y conocimientos esta tesis no se hubiese concretado. Gracias Felipe.

A mi amiga **Ana Yelítza Armas**, amiga gracias por siempre estar allí disponible ante cualquier cosa, y por todos los momentos gratos vividos, estudiamos, reímos, compartimos experiencias tan agradables. Has sido un gran apoyo, Mil gracias!!.

A mis amigas **María Cristina, Julissa, Dr. Gilberto Pinto**, gracias por su apoyo.

A todos mis compañeros del postgrado por el apoyo mutuo.

Le agradezco a todo el personal que labora en el Departamento de Química de la Universidad de Carabobo, especialmente a Lic. Beatriz Moy, Lic. Lesbia Martínez, Lic. Dioléidy González, Lic. Cecilia Parra, Lic. Víctor Pérez sin ustedes y su apoyo no hubiese logrado esta meta.

Igualmente debo agradecerle a los profesores: Dr. Jeff Wilkesman, Dr. Arnaldo Armado, Dra. María Carolina Corao, Dr. David Vega, Dr. José Jiménez, Dr. Juan Carlos Pereira, Dr. Miguel Ángel Luis, Dr. José Quaregua, Dr. Gilberto Pinto, gracias por su ayuda y conocimientos aportados.

De mi estancia en el **CIQ-UC** siempre estaré muy agradecida a los profesores Dra. Lisbeth Manganiello y Dr. Pablo Baricelli por su acogida, y por mantener esa buena voluntad hasta el día de hoy. En su laboratorio tuve la oportunidad de conocer a otras personas Margarita, Nancy y Keyla, gracias por su apoyo.

Al **CIMA-UC**, en especial a su Director, Dr. Luis Medina a la Lic. Rosmary Vargas y al M.Sc. Luis Amaíz por su colaboración en la caracterización de las muestras, debo agradecerles su colaboración en la investigación, su ayuda y apoyo, muchísimas gracias.

Al **CIMBUC**, especialmente al Dr. Aaron Muñoz, por su valiosa colaboración en la obtención de los espectros de Reflectancia Dífusa.

También debo agradecerle al Jurado: Dra. Evelyn Yamal, Dr. Pablo Baricelli, Dra. Keyla Fuentes y Dra. Lígbel Sánchez, por su solidaridad ante la difícil situación que actualmente padecemos los profesores que laboramos de las universidades venezolanas. Sin su comprensión no habría logrado la meta.

Al FONACIT y al CDCH por los financiamientos otorgados a lo largo de esta investigación

DEDICATORIA

A mis padres *Alfredo y Raquel*

A mi esposo Edgar

A mis bellas hijas Neyer y Faby

A mis hermanos Julio, Rubén, Amelia y Carlitos

A mis sobrinos Rubén, María Gabriela, Héctor,

Fabricio.....

A toda mi hermosa familia

CONTENIDO

AGRADECIMIENTOS.....	I
DEDICATORIA.....	IV
ÍNDICE DE TABLAS.....	IX
ÍNDICE DE FIGURAS	XI
RESUMEN	XIV
ABSTRACT	XVI
INTRODUCCIÓN GENERAL	1
CAPÍTULO 1. El problema, justificación y objetivos de la investigación	4
1.1 Planteamiento del problema	5
1.2 Justificación de la investigación	8
1.3 Objetivos.....	11
1.4 REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	12
CAPÍTULO 2. MARCO TEÓRICO	15
2.1. Tratamientos de aguas residuales.....	16
2.2 Descontaminación mediante Procesos de Oxidación Avanzada (POA) .	17
2.3 Procesos Fenton homogéneos	19
2.3.1 Procesos Foto-Fenton homogéneos.....	21
2.3.1.1 Ventajas e inconvenientes de los procesos Fenton y Foto-Fenton homogéneo.....	23
2.4 Procesos Fenton Heterogéneos.....	24
2.4.1 Comparación de los sistemas Fenton homogéneos y heterogéneos	25
2.4.2 Hidróxidos dobles laminares.....	26
2.4.2.1 Características y propiedades.....	27
2.4.2.2 Estructura	28
2.4.2.3 Síntesis.....	29
Precipitación aumentando el pH.	30
Precipitación disminuyendo el pH.	30
Precipitación a pH constante o coprecipitación.....	30
2.4.3 HDL como precursores de óxidos mixtos	31
2.4.4 Caracterización de los HDL y sus respectivos óxidos mixtos.....	31
2.5 El uso de diseño de experimentos para estudiar los procesos de oxidación avanzados.....	36
2.6 REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	38
CAPÍTULO 3. Foto-Fenton solar homogéneo aplicado a desechos de laboratorios.....	42

3.1 ESTADO DEL ARTE.....	43
3.1.1 La universidad como generador de desechos peligrosos	43
3.1.2 La legislación y los desechos peligrosos	43
3.2 METODOLOGÍA EXPERIMENTAL.....	45
3.2.1 Materiales.....	45
3.2.2 Caracterización del desecho.....	46
3.2.3 Acondicionamiento del desecho y montaje experimental para la degradación.	46
3.2.4 Diseño Experimental	48
3.2.5 Caracterización del desecho tratado.....	49
3.3 RESULTADOS Y DISCUSIÓN	50
3.3.1 Caracterización del desecho antes del tratamiento	50
3.3.2 Descripción del proceso de degradación	50
3.3.3 Análisis estadístico de los resultados.....	51
3.3.4 Caracterización del desecho después del tratamiento.....	57
3.4 CONCLUSIONES.....	61
3.5 REFERENCIAS.....	62
<i>CAPÍTULO 4. Síntesis y caracterización de los Hidróxidos dobles laminares: MgFe, MgAl, FeAl y MgFeAl y sus respectivos óxidos mixtos</i>	68
4.1 ESTADO DEL ARTE.....	69
4.2 METODOLOGÍA EXPERIMENTAL.....	70
4.2.1 Síntesis de los sólidos	70
4.2.2 Calcinación de los sólidos	73
4.2.3 Caracterización de los sólidos.....	74
4.2.3.1 Espectroscopia infrarrojo con transformada de Fourier (FT-IR).....	74
4.2.3.2 Difracción de rayos X (DRX).....	74
4.2.3.3 Isotermas de adsorción- desorción de N ₂ . MÉTODO BET.	75
4.2.3.4 Análisis termogravimétrico	75
4.2.3.5 Espectroscopia de reflectancia difusa visible (DR-VIS)	75
4.2.3.6 Espectroscopia de emisión atómica por acoplamiento inducido (ICP-OES).	75
4.2.3.7 Espectroscopia foto electrónica de Rayos X (XPS).....	75
4.3 RESULTADOS Y DISCUSIÓN	76
4.3.1 Espectroscopia infrarrojo con transformada de Fourier (FT-IR).....	76
4.3.2 Difracción de rayos X (DRX).....	77
4.3.3 Isotermas de adsorción-desorción de N ₂	79
4.3.4 Análisis termogravimétrico.	81
4.3.5 Espectroscopia de reflectancia difusa visible (DR-VIS).....	83
4.3.6 Espectroscopia foto electrónica de Rayos X (XPS)	84
4.3.7 Espectroscopia de emisión atómica por acoplamiento inducido (ICP-OES). 85	
4.4 CONCLUSIONES.....	86
4.5 REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	86

CAPÍTULO 5. Foto-Fenton solar heterogéneo aplicado al Fenol usando diseño de experimentos 90

5.1 ESTADO DEL ARTE..... 91

5.2 METODOLOGÍA EXPERIMENTAL..... 93

5.2.1 Montaje experimental para la degradación. 93

Primera etapa: Influencia del pH sobre el proceso de degradación con el catalizador MgFeAl. 94

Segunda etapa: Diseño de experimentos 94

Diseño factorial 2³:..... 94

Diseño factorial 3²:..... 95

5.2.2 Caracterización después del proceso de degradación 95

5.3 DISCUSIÓN DE RESULTADOS 96

5.3.1 Influencia del pH sobre el proceso de degradación con el catalizador MgFeAl. 96

5.3.2 Primer diseño de experimentos (2³): Estudio del efecto de las variables: pH, concentración de peróxido y concentración de catalizador. 99

5.3.3 Segundo diseño de experimentos (3²): Estudio del efecto de las variables: concentración de peróxido de hidrógeno y concentración de catalizador. 101

5.3.4 Influencia de la composición del catalizador. Degradación del fenol con los catalizadores MgFe, MgAl y FeAl. 103

5.3.5 Estabilidad del catalizador MgFeAl después del proceso de degradación. 106

5.3.6 Experimentos adicionales 107

5.3.7 Caracterización por HPLC para la mejor condición experimental: (56 g de peróxido/L y 5 g de catalizador/L)..... 108

5.4 CONCLUSIONES 109

5.5 REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS..... 110

CAPÍTULO 6. Degradación de una mezcla de orto y para-nitrofenol mediante foto-Fenton heterogéneo con el óxido mixto de MgFeAl 113

6.1 ESTADO DEL ARTE..... 114

6.2 METODOLOGÍA EXPERIMENTAL..... 115

6.2.1 Reacción de oxidación 115

6.2.2 Diseño de experimentos 115

6.2.3 Caracterización de las muestras tratadas 116

6.3 DISCUSIÓN DE RESULTADOS 116

6.3.1 Diseño de experimentos (3²): Estudio del efecto de las variables: concentración de peróxido y concentración de catalizador. 118

6.3.2 Caracterización por HPLC de la mezcla de nitrofenoles tratada para la mejor condición experimental 122

6.4 CONCLUSIONES 124

6.5 REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS..... 125

CAPÍTULO 7. Degradación de desechos líquidos reales con el óxido MgFeAl y su comparación con el proceso foto-Fenton homogéneo. .. 127

7.1 ESTADO DEL ARTE.....	128
7.2 METODOLOGÍA EXPERIMENTAL.....	129
7.2.1 Reacción de oxidación	129
7.2.2 Diseño de experimentos	130
7.3 DISCUSIÓN DE RESULTADOS	130
7.3.1 Estudio del efecto de las variables: concentración de peróxido y concentración de catalizador.....	130
7.3.2 Comparación de los procesos homogéneos y heterogéneos para el tratamiento del desecho real.	134
7.4 CONCLUSIONES.....	136
7.5 REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	136
CONCLUSIONES GENERALES.....	139
RECOMENDACIONES	140
Anexos	141

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1.1	Ejemplos de aplicación nuevas tecnologías en el tratamiento de efluentes industriales y/o en alta carga	9
Tabla 2.1	Principios de la Química Verde aplicados a los procesos Fenton y Foto-Fenton	23
Tabla 2.2	Ventajas y Desventajas del proceso Foto-Fenton	24
Tabla 2.3	Comparación de las reacciones catalizadas por Fenton homogéneos y heterogéneos bajo diferentes fenómenos	26
Tabla 3.1	Diseño central compuesto tipo estrella para estudiar el efecto de los factores que afectan la demanda química de oxígeno en el tratamiento de desechos	49
Tabla 3.2	Concentración de los componentes del desecho no tratado de laboratorio y su comparación con los valores permisibles.	50
Tabla 3.3	Valores de demanda química de oxígeno, porcentaje de remoción y volumen de lodo para el desecho tratado con el proceso foto-Fenton	52
Tabla 3.4	Tabla ANOVA, variables lineales, cuadráticas e interacciones para la degradación de los desechos por el diseño central compuesto tipo estrella	53
Tabla 3.5	Caracterización del desecho tratado para la condición 220,7-9 después del tratamiento	58
Tabla 3.6	Tiempos de retención para los patrones y para el desecho después del tratamiento, separados por HPLC usando fase móvil agua-metanol	61
Tabla 4.1	Cantidades de sal utilizadas para la preparación de los HDL	71
Tabla 4.2	Características estructurales de los precursores (HDL) MgAl, MgFe, MgFeAl y FeAl	79
Tabla 4.3	Características texturales: tamaño de poro y volumen de poro de los sólidos secados y calcinados.	81
Tabla 4.4	Resultados de ATG para los HDL MgAl, MgFe, MgFeAl y FeAl	82
Tabla 4.5	Análisis elemental para el sólido MgFeAl	86
Tabla 5.1	Trabajos sobre degradación de fenol en alta concentración en procesos Fenton heterogéneos	91
Tabla 5.2	Condiciones experimentales para la degradación de fenol con MgFeAl, $[H_2O_2]$ y luz solar usando un diseño factorial 2^3	95
Tabla 5.3	Condiciones experimentales para la degradación de fenol con MgFeAl $[H_2O_2]$ y luz solar a pH 3,5, usando un diseño factorial 3^2	95
Tabla 5.4	Efecto del pH en la degradación de fenol (DQO 11000 ppm) con el catalizador MgFeAl por el proceso foto-Fenton	96
Tabla 5.5	Resultados obtenidos en la degradación de fenol con MgFeAl, $[H_2O_2]$ y luz solar según el diseño factorial 2^3	99
Tabla 5.6	Resultados obtenidos en las diferentes condiciones para la degradación de fenol con MgFeAl, usando un diseño factorial 3^2	101
Tabla 5.7	Relación H_2O_2 :DQO para trabajos sobre degradación de fenol por Fenton heterogéneo.	103
Tabla 5.8	Energía de banda gap (Eg), DQO y porcentajes de remoción de DQO obtenidos en la degradación fotoasistida de Fenol con los catalizadores MgFeAl, MgFe, MgAl y FeAl.	104

Tabla 5.9	Comparación del tamaño y volumen de poro de los óxidos con el porcentaje de remoción de DQO.	105
Tabla 5.10	Tiempos de retención para los patrones y para el fenol después del tratamiento, separados por HPLC usando fase móvil agua-metanol.	108
Tabla 6.1	Diseño experimental factorial 3^2 para la degradación de mezcla de o y p-nitrofenol con H_2O_2 , MgFeAl y exposición solar.	116
Tabla 6.2	Descriptores moleculares para el fenol y el 4-nitrofenol	118
Tabla 6.3	Análisis de varianza de variables lineales, cuadráticas e interacciones para la degradación de o y p-nitrofenol con el óxido MgFeAl.	119
Tabla 6.4	Relación H_2O_2 :DQO (mg/L) para algunos trabajos sobre degradación de nitrofenol por Fenton heterogéneo.	122
Tabla 6.5	Tiempos de retención para los patrones separados por HPLC usando fase móvil agua-metanol y para la mezcla de nitrofenoles tratada	123
Tabla 7.1	Materiales tipo HDL y sus óxidos mixtos empleados como catalizadores en procesos de oxidación avanzados para degradar compuestos orgánicos	128
Tabla 7.2	Degradación de desechos reales de diferente procedencia con procesos de oxidación avanzada	129
Tabla 7.3	Diseño multinivel factorial para evaluar el efecto de los parámetros $[H_2O_2]$ y [Catalizador] en el tratamiento de desechos residuales por proceso foto-Fenton heterogéneo con un óxido mixto de MgFeAl	130
Tabla 7.4	Demanda química de oxígeno (DQO), para el desecho tratado mediante el proceso foto-Fenton con un óxido mixto de MgFeAl según un diseño multinivel factorial	131
Tabla 7.5	Análisis de varianza, variables lineales, cuadráticas e interacciones para la degradación del desecho real con óxido MgFeAl por el diseño multinivel factorial	132
Tabla 7.6	Experimentos adicionales disminuyendo la concentración de peróxido de hidrógeno y comparación de la DQO con los valores predichos por el modelo.	133
Tabla 7.7	Comparación entre el proceso foto-Fenton homogéneo y heterogéneo en la degradación del desecho real proveniente de laboratorios	135

ÍNDICE DE FIGURAS

Fig. 1.1	Emisión de contaminantes orgánicos en aguas (adaptada de la librería de mapas y gráficos del Programa Medioambiental de las Naciones Unidas, UNEP/GRID – Arendal, 2004) expresada en términos de DBO.	6
Fig. 1.2	Evolución del número de artículos científicos dedicados a la aplicación de la oxidación Fenton al tratamiento de aguas residuales. Fuente: Scopus (diciembre de 2014).	9
Fig. 1.3	Evolución del número de artículos científicos dedicados a la aplicación del proceso Fenton heterogéneo al tratamiento de aguas residuales. Fuente: Scopus (diciembre de 2014).	10
Fig. 2.1	Clasificación de los procesos de Oxidación Avanzada.	18
Fig. 2.2	Sección de una lámina de brucita que muestra los centros de Mg^{2+} coordinados con 6 aniones OH^- y cada OH^- coordinado con 3 cationes Mg^{2+} (izquierda); y dos láminas contiguas de brucita cuyo espesor corresponde a la distancia basal de 0,48nm (derecha). (Tomado de Martínez y Carbajal, 2012)	28
Fig. 2.3	Representación estructural de HDLs. La presencia de los cationes M^{3+} genera los residuos de carga (+) que se estabiliza con los aniones interlaminares An^- , como el NO_3^- . (Tomado de Martínez y Carbajal, 2012).	28
Fig. 2.4	Difracción de rayos x por un cristal	32
Fig. 3.1	Montaje experimental para el tratamiento de desechos por foto-Fenton homogéneo	47
Fig. 3.2	Imágenes del desecho original, del desecho tratado antes de eliminar el hierro y del desecho una vez precipitado y filtrado el hierro.	51
Fig. 3.3	Valores experimentales vs predichos para la remoción del porcentaje de la demanda química de oxígeno ($R^2 = 0,943$).	53
Fig. 3.4	A: Gráfica de la probabilidad normal de los residuos. B: Gráfica de residuos versus orden de ejecución. C: Gráfica de residuos vs Factor: Concentración de H_2O_2 . D: Gráfica de residuos vs factor: Concentración de Fe (II)	54
Fig. 3.5	Gráfica de los efectos principales para remoción de la demanda química de oxígeno (%) en el tratamiento por Fenton solar	55
Fig. 3.6	Interacción de las variables. A: concentración de peróxido de hidrógeno. B: concentración de Fe (II)	56
Fig. 3.7	Representación 3D de la superficie respuesta y gráfico de contorno para las variables sobre la remoción de la demanda química de oxígeno	57
Fig. 3.8	Espectro infrarrojo con transformada de Fourier del residuo sólido (lodo) obtenido de la precipitación del hierro del proceso foto-Fenton solar	58
Fig. 3.9	Variación del pH y la temperatura con respecto al tiempo de degradación para el experimento 220,7 g/L de peróxido y 9 g/L de Fe (II)	60
Fig. 3.10	Cromatogramas: A. Patrones, B. del desecho después del	61

	tratamiento (Condición: 220,7 g/L y 9 g/L)	
Fig. 4.1	Montaje experimental para la síntesis de los hidróxidos dobles laminares	72
Fig. 4.2	Montaje experimental para el envejecimiento de los sólidos.	73
Fig. 4.3	Aspecto de los sólidos obtenidos después de secados a 100 °C y calcinados a 600 °C	74
Fig. 4.4	Espectros FT-IR. A. precursores secados (100 °C). B. MgFeAl, MgFe, FeAl y MgAl recién calcinados (600 °C), MgFeAl* y MgAl* IR después de varios semanas de calcinados.	77
Fig. 4.5	Difractograma de Rayos X. A. precursores secados a 100 °C. B. sólidos calcinados a 600 °C	78
Fig. 4.6	Isoterma de adsorción-desorción N ₂ para los sólidos secados (A) y calcinados (B)	80
Fig. 4.7	A. Análisis termogravimétrico B. Análisis térmico diferencial de los sólidos	83
Fig. 4.8	A. Espectros de reflectancia difusa para los sólidos MgAl, MgFeAl, MgFe y FeAl. B. Gráfico de la sección del Espectro Vis. en forma de $(\alpha h\nu)^2$ vs E utilizada para el cálculo de la energía de banda gap (Eg).	83
Fig. 4.9	Espectro XPS para el sólido MgFeAl calcinado. A. Espectro completo. B. Espectro de alta resolución para el Fe 2p	85
Fig. 5.1	Montaje experimental para el tratamiento del fenol con el óxido mixto MgFeAl como catalizador. Proceso Fenton Heterogéneo	93
Fig. 5.2	Espectros FTIR del óxido MgFeAl antes y después del proceso de degradación a pH 9.	97
Fig. 5.3	Reacción entre el fenol y radicales fenoxi para formar compuestos poliméricos (Tomado de Belhadj et al. 2009).	97
Fig. 5.4	Ilustración sobre la reducción del Fe(III) en la superficie del catalizador y la interacción del peróxido con el Fe(II). (Fuente propia)	98
Fig. 5.5	Ilustración sobre la interacción entre el peróxido de hidrógeno y la superficie del catalizador. (Fuente propia)	98
Fig. 5.6	Gráficos obtenidos de los análisis estadísticos para la degradación de fenol usando un diseño factorial 2 ³ considerando como variable respuesta la DQO. A. Diagrama de Pareto, B. Gráfica Interacción Concentración de Catalizador-pH	100
Fig. 5.7	Gráficos obtenidos del análisis estadístico para la degradación de fenol usando un diseño factorial 3 ² . A: Diagrama de Pareto, B: Grafica Interacción Concentración de peróxido-Concentración de Catalizador	102
Fig. 5.8	Comparación del tamaño y volumen de poro de los óxidos con el porcentaje de remoción de DQO	106
Fig. 5.9	Difractogramas de rayos X para el óxido antes y después de la degradación. (Rojo catalizador fresco, morado catalizador usado)	106
Fig. 5.10	Algunos ácidos acomplejantes fuertes para el hierro	107
Fig. 5.11	Cromatogramas: A. Patrones, B. Fenol después de la degradación (Condición: 56 g/L y 5 g/L)	109
Fig. 6.1	Estructuras del Fenol, p-nitrofenol y radical hidroxilo.	117
Fig. 6.2	Diagrama de Pareto estandarizado para la DQO en la degradación de la mezcla de nitrofenoles.	119
Fig. 6.3	Gráfica de efectos principales para la DQO en la degradación de la mezcla de nitrofenoles.	120
Fig. 6.4	Gráfico de interacciones entre las variables para la DQO en la	120

	degradación de la mezcla de nitrofenoles.	
Fig. 6.5	Gráfica de Superficie de Respuesta para la degradación de la mezcla de nitrofenoles.	121
Fig. 6.6	Mecanismo de degradación propuesto para la degradación de p-nitrofenol por un proceso Fenton heterogéneo. (Tomado de Sun y Lemley, 2011).	123
Fig. 6.7	Cromatogramas: A. Patrones, B. mezcla de nitrofenoles después de la degradación (Condición: 75 g/L y 2 g/L)	124
Fig. 7.1	Diagrama de Pareto para la remoción de DQO en el tratamiento de desechos de laboratorio con el óxido MgFeAl.	132
Fig. 7.2	Gráfica de superficie respuesta para las variables sobre la demanda química de oxígeno (DQO) en el tratamiento de desechos de laboratorio con el óxido MgFeAl	133
Fig. 7.3	Gráfica de superficie respuesta para las variables sobre la demanda química de oxígeno (DQO) incluyendo dos experimentos que siguen la trayectoria de máximo descenso	134

RESUMEN

UNIVERSIDAD DE CARABOBO

FACULTAD DE INGENIERÍA

DOCTORADO EN INGENIERÍA ÁREA AMBIENTE

Línea de investigación: Tratamiento de residuos peligrosos

EVALUACIÓN DE PROCESOS DE OXIDACIÓN AVANZADOS:

**FOTO-FENTON CON LUZ SOLAR PARA LA DEGRADACIÓN DE SUSTANCIAS Y
DESECHOS LÍQUIDOS TÓXICOS**

Autor: Lic. Katiuska Ramos

Tutora: Prof. Ygmar Jiménez (Ph. D)

Fecha: Octubre 2017

El tratamiento inadecuado de agua altamente contaminada o su eliminación directa de los sitios industriales, causan la propagación posterior de sustancias tóxicas en los cuerpos de agua, lo que tiene consecuencias negativas a largo plazo para la biota acuática. El camino hacia una gestión sostenible de las aguas residuales es utilizar las mejores técnicas disponibles, que consisten en proporcionar la más alta calidad de agua tratada y la eficacia en costos del proceso utilizado. Por lo tanto, hoy en día es de gran importancia el desarrollo de nuevas tecnologías avanzadas de tratamiento de aguas residuales.

Los procesos avanzados de oxidación (POA) son métodos eficientes de tratamiento de aguas residuales destinados a degradar químicamente contaminantes orgánicos mediante la generación de especies oxidativas, es decir, radicales hidroxilos ($\text{HO}\cdot$). Entre ellos, el proceso Fenton merece una atención especial ya que su aplicación en el tratamiento de aguas residuales es considerada como una forma potencialmente conveniente y económica de generar $\text{HO}\cdot$.

Esta investigación se refiere a la aplicación del tratamiento foto-Fenton solar, como alternativa de tratamiento de ciertos desechos y sustancias peligrosas y optimizar las condiciones de reacción según el método de diseño experimental. El diseño factorial junto con una metodología de superficie de respuesta (MSR) aplicada al sistema de estudio fue una valiosa herramienta para evaluar la influencia de diversos parámetros de reacción con el fin de optimizar el rendimiento general del proceso. Debido a la alta demanda en el oxidante, la optimización de las condiciones de oxidación es esencial para la viabilidad económica de tal proceso. Un objetivo de esta tesis es el desarrollo de catalizadores Fenton heterogéneos activos bajo luz solar, ya que se pueden

superar las limitaciones debidas al uso de catalizadores homogéneos, como es la producción de lodo con contenido de hierro. Los procesos foto-Fenton como tecnología que utiliza los fotones emitidos por una fuente de luz para facilitar la generación de los radicales $\text{HO}^{\bullet}$, serán procesos más compatibles con el medio ambiente y menos costosos para la descontaminación de productos químicos si la fuente de luz es natural, es decir, luz solar.

En primer lugar, se llevó a cabo un estudio detallado de la degradación foto-Fenton homogénea de un desecho real procedente de un laboratorio químico que contenía una alta demanda química de oxígeno (DQO) de 67000 mg/L bajo luz solar en un fotorreactor. Los desechos reales seleccionados contenían una mezcla de fenoles, nitrofenoles y ácidos minerales. El objetivo de este estudio fue conocer la influencia de las principales variables operativas (concentración de hierro y concentración de peróxido de hidrógeno) involucradas en el proceso foto-Fenton en la eficiencia de degradación. La condición óptima para eliminar el 97% de DQO fue 9 g/L de Fe (II) y 220,7 g/L de H_2O_2 . La medición del pH resultó ser útil debido a su importancia intrínseca en el proceso. Además, se observaron cambios en el pH durante el tratamiento, que estaban relacionados con la transformación química de los contaminantes, como fue la acidificación por la formación de ácidos carboxílicos de baja masa molecular.

El segundo objetivo de esta tesis fue el desarrollo de catalizadores foto-Fenton heterogéneos. Para lograr este objetivo, se prepararon algunos catalizadores provenientes de óxidos mixtos derivados de hidrotalcitas por el método de coprecipitación y se estudió la capacidad de los catalizadores para degradar contaminantes orgánicos modelos. El fenol y el nitrofenol fueron elegidos como contaminantes modelos por ser compuestos orgánicos persistentes, comúnmente presentes en efluentes industriales (por ejemplo, de las industrias petroquímica, química y farmacéutica). La hidrotalcita y los óxidos mixtos se caracterizaron por una serie de métodos, incluyendo difracción de rayos X, análisis termogravimétrico, análisis de adsorción de nitrógeno, espectroscopia FTIR, espectroscopia de reflectancia difusa, entre otros, para correlacionarlos con el comportamiento catalítico. El óxido de MgAlFe se presenta altamente activo para la degradación de fenol y nitrofenol.

Finalmente, se probó el óxido MgAlFe en la degradación del desecho real y se comparó con el proceso homogéneo. Los efectos de las variables: concentración de catalizador y concentración de peróxido de hidrógeno (H_2O_2) fueron estudiadas aplicando un diseño multinivel factorial. La degradación fue seguida en términos de DQO. Las mejores condiciones de reacción fueron: 90 g/L de H_2O_2 , 8 g/L de catalizador y 4 h de reacción. En estas condiciones, la reducción de la DQO fue de 86%, evidenciando que el proceso foto-Fenton heterogéneo es apropiado para el tratamiento de un desecho real.

ABSTRACT

The inappropriate treatment of highly polluted water or its direct disposal from industrial sites cause the subsequent spread of toxic substances in water bodies resulting in long-term negative consequences to the aquatic biota. The way to sustainable wastewater management is to use the best available techniques, which tasks consist of providing the highest quality of treated water and the cost efficacy of the process used. Therefore, nowadays the development of new advanced wastewater treatment technologies is of a great importance.

Advanced oxidation processes (AOPs) are efficient wastewater treatment methods aimed to chemically degrade organic pollutants by generation of oxidative species, i.e. hydroxyl radicals ($\text{HO}\cdot$). Among them, the Fenton process deserves special attention as its application in wastewater treatment is considered as potentially convenient and inexpensive way to generate $\text{HO}\cdot$.

This research reports upon the application of solar photo-Fenton treatment, as a treatment alternative of certain hazardous waste and to optimize reaction conditions according to experimental design method. Factorial design together with a response surface methodology (RSM) applied to study system was a valuable tool to evaluate the influence of various reaction parameters in order to optimize the overall process performance. Due to the high demand in the oxidant, the optimization of the oxidation conditions is essential for economical feasibility of such process. An objective of this thesis is development of heterogeneous Fenton catalysts active under solar light, for the degradation of bio-recalcitrant organic substances, since limitations due to the use of homogeneous catalysts, such as production of iron containing sludge, could be overcome by heterogeneous catalysts. As a technology using the photons emitted by a light source and facilitate the generation of the $\text{OH}\cdot$ radicals, the catalysis would be a more environmental compatible and less expensive process for decontamination chemicals, if the light source is natural: the sun.

Firstly, a detailed study of photo-Fenton homogeneous degradation of a real waste coming from a chemistry laboratory containing high chemical oxygen demand (COD) of 67000 mg/L was carried out under natural solar light in a photo-reactor. The real wastewater selected contained a mixture of phenols, nitrophenols and minerals acids. The purpose of this study was to find out the influence of the main operating variables involved in the photo-Fenton process (iron concentration and hydrogen peroxide concentration) on degradation efficiency. The optimum condition to remove 97 % of COD was 9 g/L of Fe (II) and 220.7 g/L of H_2O_2 . The measurement of the pH value proved to be useful due to its intrinsic importance in the process. Moreover, changes in the pH value during the treatment were observed, which were related to the chemical

transformation of the contaminants, e.g. acidification by the formation of low molecular mass carboxylic acids.

The second objective of this thesis was development of heterogeneous photo-Fenton catalysts. In order to attain this objective, some catalysts based on mixed oxides derived from hydrotalcites were prepared by coprecipitation method and the ability of catalysts to degrade organic pollutant was studied. Phenol and nitrophenol were chosen as models contaminants as representatives of persistent organic pollutants, commonly present in industrial effluent (e.g. from petrochemical, chemical, and pharmaceutical industries). Hydrotalcite and mixed oxides were characterized by a number of methods, including X-ray diffraction, thermogravimetric analysis, nitrogen adsorption analysis, FTIR spectroscopy, Diffuse reflectance spectroscopy, among other, to correlate with the catalytic behavior. Oxide MgAlFe is found to be highly active for degradation of phenol and nitrophenol.

Finally, the mixed oxide MgFeAl was used for the treatment of a real wastewater coming from a chemistry laboratory and was compared with the homogeneous process. A multilevel factorial design was used to evaluate the effects of the two independent variables: catalyst and hydrogen peroxide (H_2O_2) concentrations. Best reaction conditions were: (H_2O_2) = 90 g/L, [catalyst] = 8 g/L and 4 h of treatment. Under optimum conditions, resulted in a 86 % reduction in COD. It has been evidenced that heterogeneous photo-Fenton process is an appropriate purification treatment for real waste.

INTRODUCCIÓN GENERAL

El agua es esencial para la vida, para el desarrollo humano y económico. Las causas de la actual crisis mundial sobre el acceso y calidad del agua tienen que ver con una conjunción de factores entre los que se destacan la pobreza, las políticas erróneas en la gestión del agua o la falta de gobernabilidad. Es por tanto posible, necesario y urgente el buscar soluciones multidisciplinarias a esta crisis. En ese contexto global, las aguas contaminadas por ausencia o inadecuado tratamiento son una de las peores amenazas para la salud y el desarrollo humano, además de suponer una creciente presión sobre los ecosistemas (Sanz et al. 2013).

Actualmente, una de las preocupaciones fundamentales es la reducción de la contaminación del agua por compuestos recalcitrantes, a través de un tratamiento eficaz. Los métodos biológicos sólo pueden tratar con eficacia, aguas residuales con una alta relación de biodegradabilidad. Sin embargo en la mayoría de las industrias, las tecnologías de tratamientos convencionales no pueden producir efluentes que cumplan los criterios de calidad del agua y los límites permisibles según normativas. Las técnicas de tratamiento tradicionales, solo logran transferir el contaminante de una fase a otra. Para tratar eficazmente efluentes recalcitrantes, el objetivo debe ser la degradación y mineralización de la materia orgánica contaminante, o el contaminante debe ser convertido en moléculas más fácilmente degradables que puedan ser eliminadas biológicamente. (Pouran et al. 2015).

Los procesos de oxidación avanzada ("Advanced Oxidation Processes", AOPs por sus siglas en inglés) posiblemente constituyan uno de los recursos tecnológicos más utilizados en el tratamiento de aguas contaminadas con productos orgánicos, que no son tratables mediante técnicas convencionales debido a su elevada estabilidad química y/o baja biodegradabilidad. En el futuro cercano los AOPs podrían convertirse en la tecnología de tratamiento de agua más utilizada para estos contaminantes.

El objetivo principal de la presente tesis es proponer soluciones tecnológicas efectivas que puedan ser utilizadas en la degradación de contaminantes recalcitrantes presentes en desechos líquidos tóxicos que no pueden ser tratados por procesos convencionales. Esto debería beneficiar la calidad de los efluentes, y por ende proteger el medio ambiente.

Esta tesis se centra en los procesos de oxidación avanzados: foto-Fenton homogéneo y heterogéneo, para el tratamiento de contaminantes con el uso de energía solar.

La memoria de esta tesis se ha estructurado en siete capítulos. A lo largo del primer capítulo se describirá la problemática que supone la contaminación del agua para el ambiente y los seres vivos. En este capítulo también se presentaran la justificación de la investigación y los objetivos de la tesis.

El capítulo 2 incluye el marco teórico, donde se establecen los fundamentos teóricos en cuanto al tratamiento de desechos, los Procesos de Oxidación Avanzados (POA), la reacción de foto-Fenton, los procesos homogéneos y heterogéneos, factores que afectan el proceso, se describe el tipo de catalizador a utilizar, las diferentes técnicas de caracterización, el diseño de experimentos como herramienta estadística, entre otros aspectos.

En el capítulo 3 se presenta el estudio del proceso de degradación de un desecho con una alta concentración de contaminantes recalcitrantes por medio del proceso foto-Fenton solar homogéneo, usando herramientas estadísticas como el diseño de experimentos para determinar el efecto de las variables: concentración de peróxido y concentración de Fe(II).

En el capítulo 4 se presenta la síntesis y caracterización de los óxidos: MgAl, MgFe, FeAl y MgFeAl, provenientes de hidróxidos doble laminares.

En los capítulos 5 y 6 se presentan los resultados del estudio del proceso de degradación de moléculas modelo como son el fenol y el nitrofenol con el óxido mixto MgFeAl usando diseño de experimentos.

Finalmente el capítulo 7 presenta el estudio del proceso de degradación de un desecho real con una alta concentración de contaminantes, con el óxido mixto MgFeAl y su comparación con el proceso foto-Fenton homogéneo.

Parte de los resultados obtenidos en esta tesis han sido publicados en los siguientes artículos científicos:

-Aplicación de Diseño de Experimentos en la degradación de desechos por el proceso foto-Fenton Heterogéneo usando un óxido mixto de MgFeAl. Revista Saber. 2016. 28(3): 574-582.

-Degradación de Desechos Tóxicos provenientes de Laboratorios Universitarios con foto-Fenton solar usando diseño de experimentos. Revista Internacional de Contaminación Ambiental (RICA), 2016, 32(1):119-131.

- Síntesis y caracterización de óxidos: MgAl, MgFe, FeAl y MgFeAl para la degradación de fenol con foto-Fenton solar. Revista Latinoamericana de Materiales y Metalúrgica (RLMM). 2015, 35(2): 315-325.

-Degradación de una mezcla de orto y para nitrofenol mediante foto-Fenton heterogéneo usando un óxido mixto de MgFeAl como catalizador. Revista de INGENIERÍA UC. 2015. 22(2): 37-45.

CAPÍTULO 1. El problema, justificación y objetivos de la investigación

1.1 Planteamiento del problema

A lo largo de las últimas décadas, el ser humano en la búsqueda del desarrollo de nuevas tecnologías que mejoren su calidad de vida, ha generado un impacto ambiental de gran envergadura. Las diversas actividades desempeñadas por el hombre involucran generación de desechos químicos provenientes de fuentes como: industrias, comercios, laboratorios, residuos agrícolas, energía nuclear, actividades domésticas, entre otros. El manejo inadecuado de estos desechos ha traído como consecuencia, grandes desastres como el de Minamata (Japón), Lake of Love (USA), por mencionar algunos.

Uno de los problemas más importantes asociados a la generación de desechos, es su incorporación al agua, hecho que deteriora cada vez más la calidad de los recursos hídricos disponibles. Cada año se vierten en todo el mundo más de 500 millones de toneladas de aguas residuales industriales en ríos, lagos, mares y océanos, contaminándolos con metales pesados, disolventes, detergentes, grasas, aceites, sustancias radioactivas, entre otros. Teniendo en cuenta las devastadoras consecuencias, la contaminación química de las aguas naturales se ha convertido en un problema global prioritario indiscutible. Más del 80% de los ríos de China han quedado inutilizados como suministro de agua potable, y la situación no es menos preocupante en los países del hemisferio norte más desarrollados. En Estados Unidos, dos de cada cinco ríos están tan contaminados que las autoridades sanitarias han restringido su uso, prohibiéndose en ellos la pesca y el baño (Zapata, 2011).

En la actualidad, 1.200 millones de personas se ven afectadas cada año por la falta de suministro de agua potable y saneamiento; y aproximadamente un tercio de la población mundial vive en países que sufren un moderado o alto estrés hídrico. Cada año 1,7 millones de personas mueren debido a la falta de higiene y a la exposición a aguas contaminadas, ya que aproximadamente el 80% de todas las enfermedades en países en vías de desarrollo (cientos de millones cada año) son resultado directo o indirecto de la contaminación y la escasez de agua (Malato et al. 2009).

Un problema actual añadido es la creciente presencia de contaminantes persistentes procedentes de la actividad industrial, agrícola y doméstica. Según constata el primer informe de Naciones Unidas sobre el desarrollo de los recursos hídricos del mundo (Marzo 2003), el 59% del consumo total de agua en los países desarrollados se destina a uso industrial, el 30% a consumo agrícola y un 11% a gasto doméstico. Se estima que para 2025, el consumo de agua destinada a uso industrial alcanzará los 1.170 km³/año, cifra que en 1995 se situaba en 752 km³/año. Cabe destacar que el sector productor no sólo es el que más gasta, sino también el que más contamina. Más de un 80% de los residuos peligrosos del mundo se producen en los países industrializados, mientras que en las naciones en vías de desarrollo un 70% de los residuos industriales se vierten al agua sin ningún tipo de tratamiento previo, contaminando así los recursos hídricos. En la figura 1.1 se muestra la distribución mundial de los vertidos de contaminantes orgánicos en aguas en función del valor de la demanda biológica de oxígeno (DBO) de estos efluentes, demostrándose una relación directamente proporcional a la industrialización de los países (Zapata, 2011).

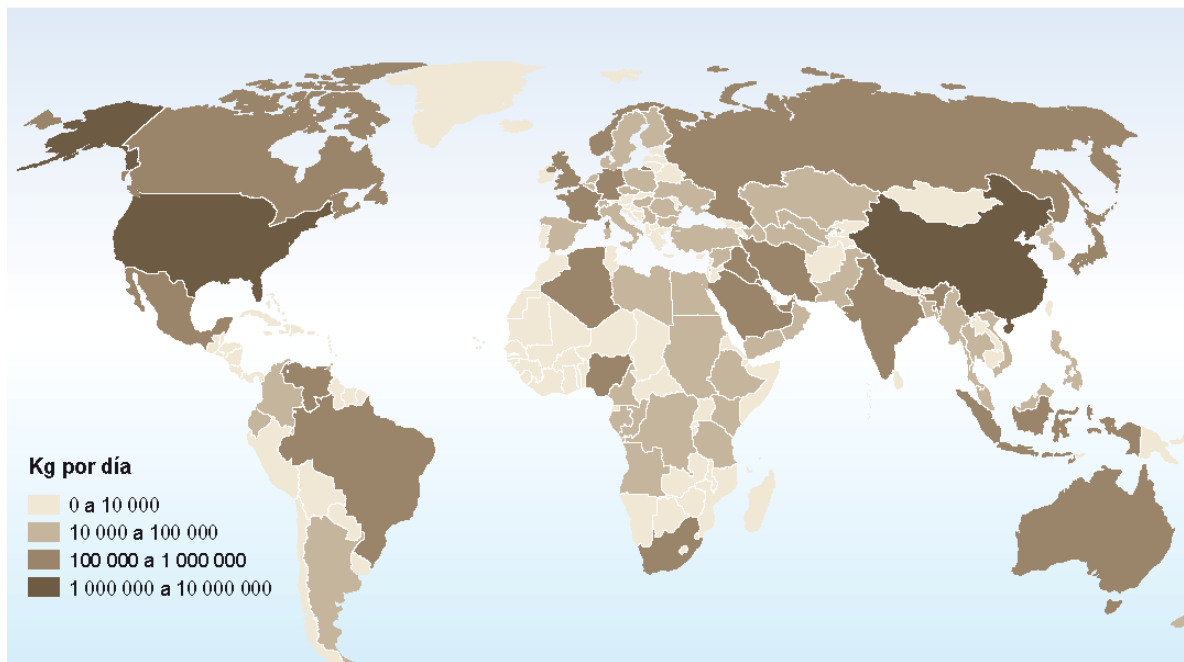


Fig.1.1. Emisión de contaminantes orgánicos en aguas (adaptada de la librería de mapas y gráficos del Programa Medioambiental de las Naciones Unidas, UNEP/GRID – Arendal, 2004) expresada en términos de DBO.

En este sentido, los problemas derivados de la escasez del agua limpia suponen uno de los desafíos más relevantes a los que se enfrenta el hombre del siglo XXI, ya que amenazan un recurso fundamental para la continuidad de la vida. De toda el agua del planeta, sólo una mínima parte es aprovechable puesto que las aguas saladas suponen un 97,5% del total. Del 2,5% restante, el hielo de las regiones polares constituye un 68,9%, las aguas subterráneas un 30,8%, y sólo el 0,3% se encuentra en ríos y lagos; lo que reduce considerablemente la disponibilidad de las reservas de agua dulce (Zapata, 2011).

Venezuela no escapa a esta problemática y los problemas se han acrecentado, entre otros factores, por la creación de polos industriales, desarrollos urbanos y turísticos a las orillas de importantes cuerpos de agua. Esta situación se ha hecho crítica en zonas tales como la cuenca del lago de Valencia, el lago de Maracaibo, la cuenca baja de los ríos Orinoco y del Caroní, por nombrar sólo unas pocas. Muchas de las cuencas afectadas, tanto por contaminación como por otras formas de degradación ambiental, a la vez son captadoras o reservorios de agua utilizada para consumo humano y agrícola.

En el año 2001, el gobierno reconoció este problema, por lo que declaró al "sistema hídrico nacional como una emergencia de atención fundamental" y exhortó al Ejecutivo Nacional a diseñar "un plan estratégico nacional para el saneamiento de acueductos de todo el país", "en un plazo no mayor de diez años".

Es posible hacerse una idea de la magnitud del problema actual en Venezuela revisando los siguientes datos:

- Sólo 14,4% (350) de las fuentes emisoras de efluentes industriales poseen sistema de tratamiento de sus efluentes.
- Sólo 32% de las aguas residuales en Venezuela reciben algún tipo de tratamiento.
- Se han medido valores altos de contaminación en aguas continentales y costeras a lo largo del país como consecuencia de la descarga de aguas servidas no tratadas, aguas de escorrentía de zonas agrícolas y emisiones industriales (Red ARA, 2011).

En función de este panorama, el vertido de efluentes que contienen cantidades significativas de compuestos orgánicos recalcitrantes se ha convertido en un asunto de relevancia actual por lo que el tratamiento de efluentes contaminados, requiere un esfuerzo constante de investigación científica.

Por todo lo anteriormente expuesto, se plantean las siguientes interrogantes: ¿cuáles son las tecnologías más adecuadas desarrolladas recientemente, para el tratamiento de efluentes con alta carga de compuestos tóxicos recalcitrantes?, de existir estas tecnologías ¿cuáles son las ambientalmente más amigables? Y ¿Cuáles se podrían adaptar a la realidad de nuestra región?

1.2 Justificación de la investigación

Ya que los contaminantes son cada vez más abundantes, persistentes y variados, su tratamiento se ha vuelto más difícil. La incapacidad de los métodos convencionales de tratamiento de aguas residuales para eliminar eficazmente contaminantes recalcitrantes evidencia que se necesitan nuevos sistemas de tratamiento eficientes. Con las técnicas clásicas de tratamiento de agua y desechos, tales como la floculación, precipitación, adsorción sobre carbón activado granular, arrastre con aire, ósmosis inversa o de combustión, los contaminantes sólo se transfieren de una fase a otra.

Los procesos de oxidación avanzada (POA) son métodos químicos modernos para el tratamiento de aguas que contienen sustancias no-biodegradables/tóxicas y se considera que su aplicabilidad es principalmente eficaz en el tratamiento de efluentes provenientes de industrias con una alta complejidad en cuanto a su composición y alta carga contaminante. Esta técnica se basa en la generación de radicales hidroxilos ($\text{HO}\bullet$) los cuales mineralizan compuestos químicos refractarios. Los POA pueden destruir los contaminantes orgánicos produciendo agua, dióxido de carbono y sales inorgánicas como productos finales (Mazille, 2010).

En la Tabla 1.1 se presentan algunas de estas nuevas tecnologías y su aplicación a vertidos industriales reales o efluentes en alta carga (Sanz et al. 2013).

Tabla 1.1 Ejemplos de aplicación nuevas tecnologías en el tratamiento de efluentes industriales y/o en alta carga. (Sanz et al. 2013)

Proceso	Características del efluente	Condiciones de operación y resultados
Fenton	Disoluciones sintéticas de ácido acetilsalicílico, compuesto presente en efluentes farmacéuticos.	Eliminación del 96% del contaminante inicial
Foto-Fenton	Mezcla de pesticidas comerciales: Vydate®, Metomur®, Couraze®, Ditimur®, Scala®	Utilización de un foto-reactor solar. Se consigue la mineralización completa
UV/H ₂ O ₂	Aguas grises domésticas, con altos valores de nitratos, fosfatos y compuestos farmacéuticos, entre otros.	La biodegradabilidad de la muestra ha mejorado hasta un DBO ₅ /DQO=0,41. Este valor está en el rango de las aguas residuales urbanas.
Ozonización	Efluente de una industria alimentaria con importante presencia de polifenoles	Se utiliza un sistema continuo de ozonización seguido de un lecho de carbón activo. Se puede reducir en un 60% la DQO inicial

Dentro de los POA se encuentran los procesos Fenton, en los cuales la generación de radicales hidroxilos tiene lugar a partir de la descomposición de H₂O₂ catalizada por una sal de hierro. El interés por los procesos Fenton, se ha traducido en un creciente número de investigaciones en revistas de impacto (Fig. 1.2).

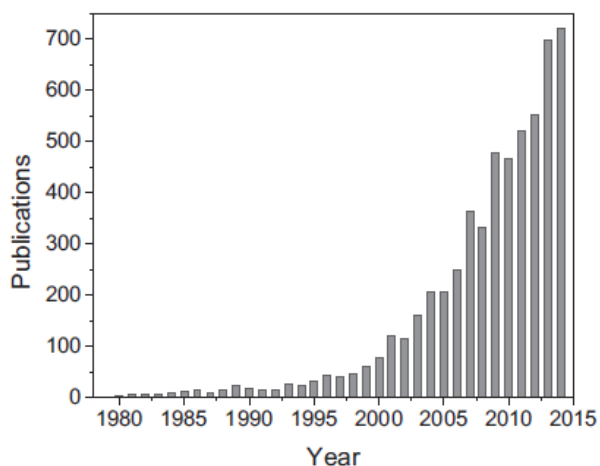


Fig. 1.2 Evolución del número de artículos científicos dedicados a la aplicación de la oxidación Fenton al tratamiento de aguas residuales. Fuente: Scopus (diciembre de 2014).

Esos trabajos ofrecen una visión global sobre las nuevas tendencias e intereses hacia los que se está enfocando el proceso Fenton, destacando aspectos como el tratamiento de efluentes reales de la industria, el

tratamiento de sustancias de alta toxicidad, la descontaminación de microcontaminantes, la integración con el sistema de oxidación biológica, el análisis energético y de costos, entre otros aspectos (Sanz et al. 2013).

Adicionalmente, ha sido demostrado que el poder oxidante de los procesos Fenton puede ser mejorado considerablemente por combinación de la radiación UV o UV-Vis conocido como proceso foto-Fenton. Estos procesos están recibiendo cada vez mayor atención debido a la posibilidad de utilizar luz solar como fuente de irradiación ya que ofrece un bajo costo y una fuente de energía respetuosa con el ambiente. El aprovechamiento de la luz solar para este tipo de procesos en Venezuela es conveniente, ya que por su potencial de energía solar de 5,1 kWh/m² (promedio nacional) se puede catalogar como “excelente fuente de energía aprovechable” según estándares internacionales en esta materia (Posso et al. 2014).

Por lo anteriormente expuesto, parte de esta investigación se enfocó en la degradación de desechos reales que presentan alta concentración de compuestos recalcitrantes aplicando el proceso foto-Fenton homogéneo solar.

En este mismo orden de ideas, el uso de catalizadores sólidos en los llamados procesos Fenton heterogéneos es una alternativa prometedora. Es por esto que el interés de la comunidad científica en este tema ha aumentado considerablemente en los últimos años (Fig. 1.3).

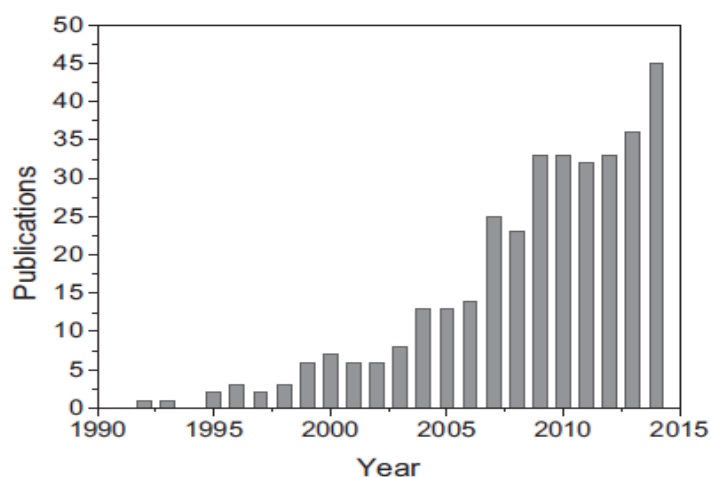


Fig. 1.3. Evolución del número de artículos científicos dedicados a la aplicación del proceso Fenton heterogéneo al tratamiento de aguas residuales. Fuente: Scopus (diciembre de 2014). (Muñoz et al. 2015)

Entre los catalizadores probados, se encuentran los hidróxidos dobles laminares (LDH, por sus siglas en inglés) y los óxidos mixtos provenientes de su calcinación. Los HDL son compuestos inorgánicos que poseen en su estructura cationes de metales, como por ejemplo: Cu, Co, Ni, Fe, Cr, Mn, entre otros. Todos estos materiales reportaban una actividad buena en cuanto a la degradación del compuesto (Zhou et al. 2011, Gruttadauria et al. 2007). Sin embargo una de las principales objeciones que se hace es el hecho de que los metales, generan lixiviado, y en el caso de metales como el cobalto, níquel o cromo, estos presentan regulaciones estrictas en cuanto a la concentración en las aguas tratadas.

Por lo anteriormente expuesto, la incorporación del hierro dentro de este tipo de estructura sería una opción más amigable con el ambiente ya que el hierro por ser un metal de baja toxicidad tiene regulaciones menos estrictas para su descarga (25 ppm, decreto 883).

Es así como en esta investigación también se propone sintetizar catalizadores tipo óxido mixto, provenientes de un Hidróxido Doble Laminar al cual se le incorpora hierro en su estructura, para ser probado en la degradación de moléculas como el fenol y nitrofenol en altas concentraciones, ya que la mayoría de las investigaciones se han llevado a cabo con soluciones muy diluidas del contaminante (Iurascu et al. 2009, Liao et al. 2009, Rusevova et al. 2012, Barreca et al. 2014) y se considera importante, imponer condiciones de reacción más exigentes. Asimismo, se probará el catalizador con mejor desempeño, en la degradación de desechos reales, ya que la eficacia de estos procesos de oxidación debe ser probada en matrices más complejas.

1.3 Objetivos

El objetivo principal de esta tesis doctoral consiste en evaluar nuevas alternativas tecnológicas para la degradación de contaminantes refractarios y desechos reales con elevadas concentraciones de compuestos recalcitrantes. Para ello se utilizarán los procesos de oxidación química avanzada: foto-Fenton homogéneo y heterogéneo con energía solar. De la amplia gama de desechos tóxicos se tomó como caso estudio un desecho real proveniente de laboratorios universitarios, ya que su toxicidad y elevada carga orgánica, lo

hace ideal para determinar la viabilidad de aplicación de los procesos antes mencionados.

Los objetivos específicos que han marcado el trabajo experimental desarrollado en esta tesis se detallan a continuación:

- 1.- Determinar la degradabilidad de desechos líquidos reales con alta concentración de contaminantes recalcitrantes aplicando el proceso foto-Fenton solar homogéneo.
- 2.- Determinar la degradabilidad de compuestos fenólicos modelos, aplicando el proceso foto-Fenton solar heterogéneo usando como catalizador óxidos mixtos provenientes de Hidróxidos dobles laminares para
- 3.- Comparar los procesos foto-Fenton solar homogéneo y heterogéneo en la degradación de desechos líquidos con alta concentración de contaminantes recalcitrantes.

1.4 REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

Aportes para un diagnóstico de la problemática ambiental de Venezuela. La visión de la Red ARA 2011. Embajada de Finlandia en Venezuela.
<http://www.ciens.ucv.ve:8080/generador/sites/Ecologia%20II/archivos/AportesDiagnosticoAmbientalVenezuelaRedARA2011.pdf> 27 de octubre 2015

Barreca, S., Colmenares, J. J. V., Pace, A., Orecchio, S., Pulgarin, C. (2014). Neutral solar photo-Fenton degradation of 4-nitrophenol on iron-enriched hybrid montmorillonite-alginate beads (Fe-MABs). *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*. 282, 33-40.

Gruttadauria, M., Liotta, L.F., Di Carlo, G., Pantaleo, G., Deganello, G., Lo Meo, P., Aprile, C., Noto, R. (2007). Oxidative degradation properties of Co-based catalysts in the presence of ozone, *Appl. Catal. B: Environ.* 75, 281–289.

Iurascua, B., Siminiceanua, I., Vioneb, D., Vicentec, M.A., Gild, A. (2009). Phenol degradation in water through a heterogeneous photo-Fenton process catalyzed by Fe-treated laponite. *Water research*. 43, 1313–1322.

Liao, Q., Sun, J., Gao, L. (2009). Degradation of phenol by heterogeneous Fenton reaction using multi-walled carbon nanotube supported Fe_2O_3 catalysts. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. 345, 95–100.

Mazille, F. (2010). Development of a Photo-Fenton Catalyst Supported on Modified Polymer Films. Preparation, Characterization and Implication for Water Decontamination by Solar Photocatalysis. *Faculté Sciences De Base. Tesis Doctoral. École Polytechnique Fédérale De Lausanne*. p. 2.

Muñoz, M., de Pedro, Z. M., Casas, J. A., Rodríguez, J. J. (2015). Preparation of magnetite-based catalysts and their application in heterogeneous Fenton oxidation—A review. *Applied Catalysis B: Environmental*, 176-177, 249-265.

Normas para la clasificación y el control de la calidad de los cuerpos de agua y vertidos o efluentes líquidos. (Decreto N° 883). *Gaceta oficial de la República de Venezuela*, 5021. (18 de Diciembre de 1995).

Posso, F., González, J., Guerra, F., Gómez, H. (2014). Estimación del potencial de energía solar en Venezuela utilizando sistemas de información geográfica. *Revista Geográfica de Venezuela*. 55(1), 27-43.

Pouran, S. R.; Aziz, A. A; Daud, W. M. A. W. (2015). Review on the main advances in photo-Fenton oxidation system for recalcitrant wastewaters. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*. 21, 53-69.

Rusevova, K., Kopinke, F., Georgi, A. (2012). Nano-sized magnetic iron oxides as catalysts for heterogeneous Fenton-like reactions—Influence of $\text{Fe(II)}/\text{Fe(III)}$ ratio on catalytic performance *Journal of Hazardous Materials*, 241– 242, 433– 440.

Sanz, J., Lombraña, J., de Luis, A. (2013). Estado del arte en la oxidación avanzada a efluentes industriales: nuevos desarrollos y futuras tendencias. *Afinidad LXX*, 561, 25-33.

Zapata, A. (2011). Descontaminación de aguas biorrecalcitrantes mediante foto-Fenton solar y oxidación biológica a escala industrial. Efecto de las variables del proceso fotocatalítico sobre la eficiencia del tratamiento combinado. TESIS DOCTORAL. Universidad de Almería. Departamento de Ingeniería Química. Almería. p. 2,5

Zhou, S., Qian, Z., Sun, T., Xu, X., Xia, C. (2011). Catalytic wet peroxide oxidation of phenol over Cu-Ni-Al hydrotalcite. *Applied Clay Science*, 53, 627-633.

CAPÍTULO 2. MARCO TEÓRICO

2.1. Tratamientos de aguas residuales

Las aguas residuales industriales, presentan características muy diferentes, dependiendo no sólo de las diversas clases de industrias que las generan, sino que varían incluso dentro de la misma industria. También son muy diversas las características de estas aguas residuales comparadas con las de las aguas residuales domésticas, las cuales suelen ser semejantes en su composición, tanto cualitativa como cuantitativamente. El tratamiento de las aguas residuales industriales es un problema complejo, debido a la gran variedad de compuestos contenidos en ellas y las diferentes concentraciones que presentan (Red ARA, 2011).

El objetivo de cualquier tratamiento de contaminantes en agua es siempre el mismo: eliminar ciertos contaminantes, normalmente mezclas complejas de compuestos orgánicos e inorgánicos, presentes en un efluente de tal manera que una vez tratado cumpla las especificaciones de vertido determinadas por el organismo competente. Los procesos y tecnologías de que se dispone en la actualidad para el tratamiento de contaminantes en agua son muy diversos. Las técnicas de tratamiento de residuos en agua que se usan con más frecuencia en la actualidad se pueden dividir en tres grandes grupos: tratamientos físicos, químicos y biológicos. Como norma general, los diferentes tratamientos existentes se dividen en los siguientes grupos generales:

- **Tratamientos naturales:** Estos sistemas de tratamiento no suelen ser muy utilizados en el caso de aguas residuales con contaminantes difícilmente biodegradables, debiendo tener los vertidos de partida unas condiciones comparables a los urbanos. Sin embargo son muy utilizados debido a su bajo coste y su naturaleza ecológica. Entre ellos están el Filtro Verde y el Lagunaje.
- **Tratamientos primarios:** Se incluyen en este grupo aquellos procesos o conjunto de procesos que tienen como misión la separación por medios físicos de partículas en suspensión que existan en el agua a tratar. Tales procesos son: la Decantación, Homogeneización, Cribado o filtrado, Coagulación – Floculación, Precipitación y Neutralización.
- **Tratamientos secundarios:** Fundamentalmente consisten en procesos biológicos empleados para degradar la materia orgánica biodegradable. Pueden agruparse en dos grandes grupos: los procesos Aerobios y Anaerobios.

- Tratamientos terciarios: Tradicionalmente se han considerado los tratamientos terciarios como procesos de afino para sustraer los contaminantes que no han podido ser eliminados en las fases de tratamiento anteriores. Además, los tratamientos terciarios a utilizar dependían mucho del uso posterior que iba a hacer del agua ya depurada. Sin embargo en la actualidad esto ya no es así y los tratamientos terciarios se han generalizado y, en el caso de las aguas con contaminantes persistentes y no biodegradables, muchas veces es el único que se realiza ya que se trata, normalmente, de eliminar contaminantes muy específicos. Se suelen incluir procesos como: adsorción, intercambio iónico, ultrafiltración, ósmosis inversa, electrodialisis, desinfección, procesos de oxidación convencionales y procesos de oxidación avanzada. La tendencia es hacia la utilización cada vez mayor de tratamientos terciarios, tanto para cumplir la normativa, como para lograr un reciclado cada vez mayor del agua utilizada, que es el gran objetivo del futuro.

Los procesos de oxidación avanzada ("Advanced Oxidation Processes", AOPs) posiblemente constituyan en un futuro próximo uno de los recursos tecnológicos más utilizados en el tratamiento de aguas contaminadas con productos orgánicos, que no son tratables mediante técnicas convencionales debido a su elevada estabilidad química y/o baja biodegradabilidad. En el futuro cercano, los AOPs podrían convertirse en la tecnología de tratamiento de agua más utilizada para estos contaminantes (Oller, 2008).

2.2 Descontaminación mediante Procesos de Oxidación Avanzada (POA)

Un proceso de oxidación avanzada es aquél basado en la generación de especies fuertemente oxidantes, con el objetivo de descomponer la materia orgánica contaminante.

Dentro de las especies oxidantes destaca la creación de radicales hidroxilos ($\text{HO}^\bullet$), pues estos tienen un potencial muy fuerte de oxidación.

Además, los POA se perfilan como una de las alternativas más atractivas desde el punto de vista técnico y ambiental para la degradación de efluentes recalcitrantes debido a su versatilidad, ya que existen diferentes formas para la generación de los radicales $\text{HO}^\bullet$ (Malato-Rodríguez et al., 2004). La figura 2.1 representa un resumen de la clasificación de los diferentes POA.

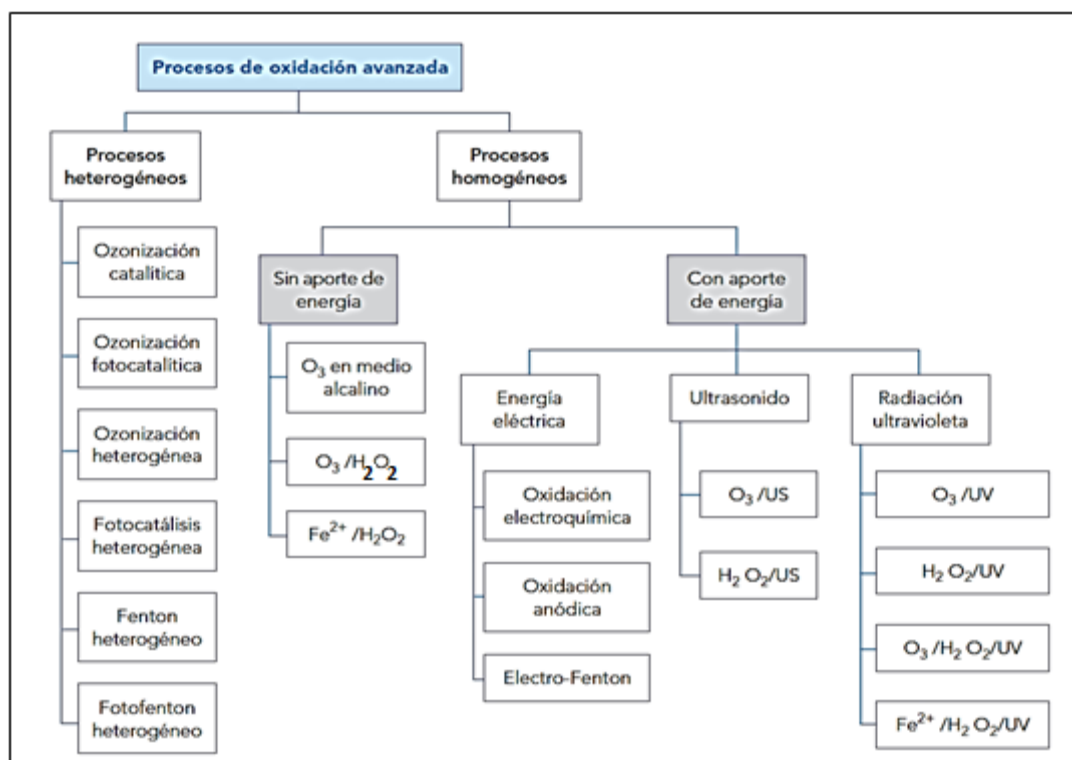


Fig. 2.1. Clasificación de los procesos de Oxidación Avanzada.

En función del mecanismo de generación de los radicales $\text{HO}^\bullet$ y de la utilización de agentes reactivos adicionales, pueden distinguirse diversos procesos dentro de los POA, que a su vez se clasifican en dos grupos principales:

No fotoquímicos. El radical hidroxilo es generado por cualquier vía que implique el uso de especies químicas o de energía que no sea radiación luminosa. A este grupo pertenecen procesos como la ozonización en medio alcalino (O_3/OH^-) o con peróxido de hidrógeno ($\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$), procesos Fenton ($\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$), entre otros.

Fotoquímicos. La luz puede desempeñar un doble papel, causando la destrucción directa de los contaminantes (fotólisis), o como activador de los procesos de generación de radicales $\text{HO}^\bullet$ y otras especies reactivas. En cualquier caso, su uso supone un aumento de la velocidad de las reacciones químicas de purificación, respecto a los procesos equivalentes en ausencia de irradiación. Otros beneficios son la reducción de los costos de operación, una mayor versatilidad y la posibilidad de trabajar en condiciones próximas a las naturales. Las variantes existentes son: fotólisis del agua en ultravioleta de vacío

(UVV), ultravioleta con peróxido de hidrógeno (UV/H₂O₂), ultravioleta con ozono (UV/O₃), foto-Fenton, fotocátalisis heterogénea, entre otros (Pizarro, 2005).

Entre los POA mostrados en la Figura 2.1, algunas recientes aplicaciones industriales se concentran en la sonoquímica y la electroquímica, pero en su gran mayoría los estudios se enfocan en los procesos de oxidación fotoquímica avanzada. De hecho, los POA que implican el uso de fotones generados por una fuente de luz UV-visible con el fin de modificar o romper enlaces químicos de muy alta energía, han demostrado gran interés sobre todo si la luz del sol puede ser utilizada como el generador de fotones (Kenfack, 2006).

2.3 Procesos Fenton homogéneos

Entre los diferentes POA disponibles, los procesos Fenton y Foto-Fenton son considerados prometedores debido a su elevada eficacia y bajo costo en la remediación de aguas contaminadas con compuestos tóxicos y/o no biodegradables. Comparado con otros sistemas de tratamiento de aguas residuales recalcitrantes, los sistemas tipo Fenton y foto Fenton resultan atractivos ya que las materias primas (peróxido-hierro) son económicas, fáciles de manipular y no representan una amenaza potencial para el medio ambiente (Pignatello, et al. 2006).

El proceso Fenton ha resultado efectivo para degradar compuestos alifáticos y aromáticos clorados, PCBs, nitroaromáticos, colorantes azo, clorobenceno, fenoles, entre otros. Son muy pocos los compuestos que no pueden ser atacados por este reactivo; entre ellos la acetona, o el ácido acético. (Blanco, 2009).

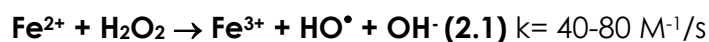
Hace más de un siglo H.J. Fenton, descubrió la posibilidad de la oxidación de numerosas moléculas orgánicas en solución acuosa, mediante el agregado simultáneo de un catalizador de hierro soluble en agua y peróxido de hidrógeno. La oxidación pudo comprobarse en rangos ácidos de pH, sin necesidad de recurrir a altas presiones o temperaturas, y utilizando equipamiento convencional. Por años, el descubrimiento de Fenton, sólo atrajo el interés por descifrar el mecanismo detallado por el cual tiene lugar la oxidación. Aún hoy no es uniforme, y existen en circulación varias teorías en lo

que respecta al mecanismo de reacción. Se sabe que la oxidación involucra un gran número de intermediarios y reacciones elementales.

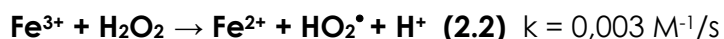
El mecanismo de la descomposición del peróxido de hidrogeno en las reacciones Fenton homogéneas aún no está bien establecido debido a que hay una controversia sobre si el mecanismo involucra la generación de los radicales oxidrilos o el ion ferril (FeO^{2+}) (Magario et al., 2012).

Considerando que el agente responsable de la oxidación es el radical hidroxilo, este radical libre $\text{HO}^\bullet$, es en extremo reactivo. El poder de oxidación de este radical ($E_0=2,73$ vs. ENH) es únicamente superado por el flúor. (Ortiz de la Plata, 2009).

Los radicales hidroxilos son generados de la reacción del peróxido de hidrógeno con el Fe^{2+} (ec. 2.1):

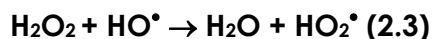


El ión Fe(III) puede reducirse por reacción con H_2O_2 y formar de nuevo ión Fe(II) y más radicales. Este segundo proceso se denomina Fenton-like (ec. 2.2).



Esta reacción es más lenta que la reacción Fenton, y permite la regeneración de Fe(II) en un efectivo mecanismo cíclico. En la reacción Fenton-like, aparte de la regeneración del ion ferroso, se producen radicales hidroperoxil. Los radicales hidroperoxil también pueden atacar a los contaminantes orgánicos, pero ellos son menos sensibles que los radicales hidroxilos. (Babuponnusami y Muthukumar, 2014).

El mecanismo global resulta de carácter catalítico. Para ello, es necesario que el peróxido se encuentre en exceso respecto a la cantidad de hierro añadida. El incremento de H_2O_2 al sistema genera más radicales $\text{HO}^\bullet$ y así se incrementa la degradación del compuesto. Sin embargo, un exceso de H_2O_2 puede consumir los radicales $\text{HO}^\bullet$, como se indica en la ecuación 2.3:



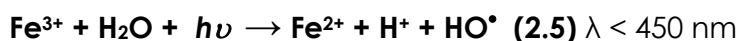
La reacción anterior se considera indeseable dentro de los sistemas Fenton, ya que actúa como secuestrante de radicales $\text{HO}^\bullet$ y generan especies con potenciales de oxidación menores ($\text{HO}_2^\bullet$, $E_0=1.25$ vs ENH).

Así mismo, mientras más alta es la cantidad de Fe^{2+} se favorece la formación de radicales. Sin embargo, un exceso de hierro puede consumir los radicales $\text{HO}^\bullet$ como se muestra en la ecuación 2.4. (Pignatello, et al. 2006).



2.3.1 Procesos Foto-Fenton homogéneos

En la oscuridad, la reacción Fenton es retardada después de la completa conversión de Fe^{2+} a Fe^{3+} . Es conocido que el poder oxidante del sistema Fenton puede ser acelerado por la presencia de luz UV o visible (Rodríguez et al., 2005). El proceso recibe el nombre de Foto-Fenton. La razón del efecto positivo de la irradiación sobre la velocidad de degradación incluye la fotoreducción de Fe^{3+} a Fe^{2+} , los cuales producen nuevos radicales $\text{HO}^\bullet$ con el H_2O_2 de acuerdo al siguiente mecanismo (ec. 2.5 y 2.6):



Los principales compuestos que absorben luz en los sistemas Fenton son los complejos con el ión férrico $[\text{Fe}^{3+}(\text{OH})]^{2+}$ y $[\text{Fe}^{3+}(\text{RCO}_2)]^{2+}$, el cual produce Fe^{2+} adicional por reacciones fotoinducidas (ecuación 2.7), la cual es una reacción de transferencia de carga ligando – metal, donde el ligando puede ser agua o una sustancia orgánica. (Rodríguez et al., 2005). Este proceso ha sido probado con éxito en los complejos formados entre Fe(III) y ácidos carboxílicos, especies que aparecen en grandes cantidades como intermedios de degradación en las reacciones Fenton.



Una ventaja añadida es que el proceso de foto-Fenton es el POA más apto para emplear la luz solar como fuente de radiación, ya que ciertos complejos que intervienen en la reacción (ferro-hidroxi y ferro-ácidos orgánicos) absorben parte de la luz visible, aprovechándose no sólo la región UV del espectro solar. Esto aumenta de manera considerable la generación de radicales $\text{HO}^\bullet$ y por tanto la eficiencia de la reacción.

El creciente interés que los procesos foto-Fenton aplicados al tratamiento de aguas ha suscitado en la comunidad científica, son evidentes ya que en los últimos 10 años se han publicado más de 700 artículos científicos relacionados con este tema (fuente: www.scopus.com, Enero 2011, criterio de búsqueda "foto-Fenton" y "agua").

Usar irradiación solar para este tipo de tratamientos, ofrece un bajo costo y una fuente de energía respetuosa con el ambiente (Sun et al. 2008). El aprovechamiento de la luz solar para este tipo de procesos en Venezuela es conveniente, ya que por su potencial de energía solar de 5,1 KWh/m² (promedio nacional) se puede catalogar como excelente fuente de energía solar aprovechable según estándares internacionales en esta materia (Posso et al. 2014).

Cabe destacar también la calidad de ciertas revisiones bibliográficas acerca de la química de las reacciones de Fenton y foto-Fenton así como de algunas de sus aplicaciones (Pignatello et al. 2006).

La tabla 2.1 muestra los principios de la Química Verde aplicados a los procesos de Fenton y Foto-Fenton (Blanco, 2009):

Tabla 2.1 Principios de la Química Verde aplicados a los procesos Fenton y Foto-Fenton

Prevención	Las sales de hierro utilizadas en el proceso, precipitan como residuos sólidos.
Economía del átomo	No aplicable a este proceso debido a que no se trata de un proceso sintético sino que destruye compuestos sintéticos.
Uso de metodologías que generen productos con toxicidad reducida	Los productos finales obtenidos tras la mineralización de los contaminantes son H ₂ O y CO ₂ , que son productos no tóxicos.
Generación de productos eficaces pero no tóxicos	No aplicable a este proceso.
Reducción del uso de sustancias auxiliares	Ambas especies se usan en disolución acuosa. Las sales de hierro son inocuas, y el peróxido de hidrógeno no es dañino en forma diluida
Disminución del consumo energético	El proceso Fenton se da en condiciones de oscuridad. Para el proceso de Foto-Fenton se usan lámparas de gran consumo energético, pero se puede desarrollar este proceso mediante energía solar.
Utilización de materias primas renovables	No aplicable a este proceso
Evitar la derivatización innecesaria	No se aplica a este proceso ya que es solo aplicable a procesos sintéticos.
Potenciación de la catálisis	Tanto el proceso de Fenton como el de Foto-Fenton se basan en el sistema catalítico con Fe(II) y con UV/Fe(II) respectivamente
Generar productos biodegradables	No se aplica a este proceso.
Desarrollo de metodologías analíticas para la monitorización en tiempo real	La medida a tiempo real de la concentración de peróxido de hidrógeno, nos permite adicionar más o menos reactivo.
Minimizar el potencial de accidentes químicos	Este proceso produce sales de hierro que son inocuas, y peróxido de hidrógeno que no es tóxico en forma diluida. Fenton y Foto-Fenton son considerados procesos seguros.

2.3.1.1 Ventajas e inconvenientes de los procesos Fenton y Foto-Fenton homogéneo

Como ya se ha comentado anteriormente, los procesos Fenton y Foto-Fenton son considerados muy prometedores para la degradación de aguas residuales

altamente contaminadas. En la tabla 2.2 queda reflejado un resumen de las principales ventajas e inconvenientes del proceso Fenton y Foto-Fenton.

Tabla 2.2 Ventajas y Desventajas del proceso Foto-Fenton

Ventajas	Desventajas
El Fe (II) es muy abundante en la Tierra, no es tóxico y es muy seguro.	Cuando el proceso finaliza, se necesita una etapa de neutralización para separar el hierro, generando un lodo que se ha de gestionar adecuadamente.
El peróxido de hidrógeno es fácil de manejar y ambientalmente benigno.	El peróxido de hidrógeno es un compuesto bastante más caro que el Fe (II) y es el principal causante del costo final del tratamiento.
No se forman compuestos clorados nocivos como en otras técnicas oxidativas.	El proceso Fenton no es capaz de lograr una completa mineralización de todos los contaminantes orgánicos, pero sí un incremento de la biodegradabilidad. Algunos de los compuestos identificados como resistentes a la reacción Fenton son: ácidos orgánicos de cadena corta (acético, oxálico, fórmico, maleico, fumárico), algunos aldehídos, cloroformo y acetona
No existen limitaciones de transferencia de por tratarse de un sistema homogéneo.	El proceso foto-Fenton, cuando se emplean lámparas UV como fuente de radiación, implica un aumento en los costes.
El diseño de reactores para la aplicación tecnológica es bastante sencillo.	El proceso requiere un estricto control del pH.
El proceso Foto-Fenton puede realizarse bajo radiación solar, una fuente renovable y barata de energía.	La radiación solar es distinta según la zona en la que se esté y la hora del día por lo que el proceso puede verse limitado en el tiempo del tratamiento para obtener un valor óptimo y aceptable de degradación.

Considerando una de las principales desventajas del proceso Fenton homogéneo, en el cual se necesita una etapa de neutralización para separar el hierro, generando un lodo, actualmente los investigadores están buscando una forma eficiente de tener el hierro soportado sobre un sólido de manera de poder ser reutilizado. Es así como varios estudios se han llevado a cabo en el desarrollo de catalizadores heterogéneos (preparados por la incorporación de los iones hierro u óxidos de hierro en diversos soportes) aplicados para la descomposición del peróxido y para la degradación de compuestos orgánicos.

2.4 Procesos Fenton Heterogéneos.

El hierro usado como catalizador en procesos Fenton heterogéneo ha sido soportado sobre óxidos metálicos como TiO_2 , Al_2O_3 y CeO_2 , zeolitas sintéticas, arcillas pilarizadas, laponita y bentonita basadas en hierro-nanocompositos, materiales cerámicos, carbón activado, resinas, entre otros (Silva et al. 2011).

El mecanismo de la descomposición del peróxido de hidrogeno en las reacciones Fenton homogéneas aún no está bien establecido y para las reacciones Fenton heterogéneas el mecanismo aún está menos claro. Se ha sugerido la adsorción de la molécula de peróxido de hidrógeno sobre los sitios $\equiv\text{Fe(III)}$ o la adsorción de compuestos orgánicos. Sin embargo los siguientes pasos han sido propuestos donde el Fe(III) es reducido con la generación del radical menos oxidativo $\text{OH}_2^\bullet$ seguido por la regeneración del Fe(III) con la formación de los radicales $\text{OH}^\bullet$ (ec. 2.8 y 2.9):



También ha sido propuesto que los radicales pueden ser generados en la superficie del solido por lo que quedarían enjaulados en la estructura del sólido, reaccionando posteriormente con el reactivo adsorbido, sin generación de radicales. Obviamente se producen muchas otras reacciones de radicales, incluyendo la participación de los intermedios de reacción (Silva et al. 2011).

2.4.1 Comparación de los sistemas Fenton homogéneos y heterogéneos

En la Tabla 2.3, se comparan los procesos homogéneo y heterogéneo Fenton bajo diferentes aspectos (Soon y Hameed 2011).

Tabla 2.3 Comparación de las reacciones catalizadas por Fenton homogéneos y heterogéneos bajo diferentes fenómenos

Fenómeno	Fenton homogéneo	Fenton Heterogéneo
Fase	Misma fase que los reactivos	Involucra fase sólido líquido
Mecanismo	Reacción química involucrada sólo en el proceso de degradación	Proceso dual de adsorción física y desorción además de la reacción química que toma lugar
Actividad catalítica	Rápida	La velocidad de reacción se mejora por la aplicación de radiación ultravioleta. El tamaño nanométrico del catalizador sólido, puede acelerar la velocidad de reacción
Sitios activos	Fe^{2+} , Fe^{3+} , Fe-OOH^{2+} , iones de complejos de hierro	Dispersados sobre la superficie en forma de óxidos de hierro, complejos de iones hierro, iones hierro
pH	intervalo de pH ácido para la reacción y la necesidad de ajuste de pH antes y después del proceso	Intervalo de pH amplio
Tratamiento del lodo	Alta cantidad de lodos de hidróxido férrico cuando la solución de reacción se neutraliza en el post-tratamiento	Mínima formación de hidróxido férrico debido a la lixiviación de componentes activos
Costo del catalizador	Alta pérdida de catalizador después de la reacción. Separación y recuperación adicional. Se requieren medidas después del tratamiento para cumplir con la regulación ambiental	Pérdida de hierro debido a que la fase activa está anclada en la superficie de materiales sólidos porosos
Recuperación del catalizador	Es posible, pero requiere tiempo y costo	Facilidad de recuperación y reciclaje
Desactivación	Reacción irreversible hacia ciertos contaminantes químicos refractarios reduciendo la velocidad la reacción	La lixiviación de los sitios activos del soporte se produce a bajo pH y la actividad catalítica se pierde posteriormente

Aunque los sistemas Fenton heterogéneos aún están en la fase de pruebas de laboratorio, la perspectiva futura en su aplicación parece prometedora y se debe a su facilidad de separación.

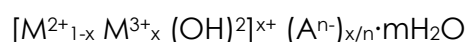
2.4.2 Hidróxidos dobles laminares.

Otro tipo de materiales que ha sido probado en los procesos de degradación son los Hidróxidos dobles laminares (también conocidos como materiales tipo hidrotalcitas) y/o sus respectivos óxidos mixtos. De la extensa gama de catalizadores sintetizados con hierro, se decide utilizar óxidos mixtos provenientes de materiales tipo hidrotalcita debido a su fácil proceso de obtención, bajo costo de los materiales a usar, estabilidad del sólido, entre otros.

2.4.2.1 Características y propiedades

Los hidróxidos dobles laminares, HDL, (o LDHs, acrónimo de Layered double hydroxides) son una familia de compuestos inorgánicos de estructura laminar, también denominados arcillas aniónicas o materiales tipo hidrotalcitas.

La variedad de familias de materiales tipo hidrotalcita que se pueden sintetizar es enorme, siendo la fórmula general



donde M^{2+} son cationes de metales divalentes (Ca^{2+} , Mg^{2+} , Zn^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} , Mn^{2+}) y M^{3+} es un catión trivalente (Al^{3+} , Cr^{3+} , Fe^{3+} , Co^{3+} , Ni^{3+} , Mn^{3+}), A^{n-} es un anión (Cl^- , NO_3^- , ClO_4^- , CO_3^{2-} , SO_4^{2-}), m es el número de moléculas de agua del espacio interlaminar, x es la fracción molar de M^{3+} ($x = M^{3+} / (M^{2+} + M^{3+})$).

La fracción x del catión trivalente determina la carga electrostática de las láminas. Algunos minerales naturales contienen un valor fijo de $x = 0,33$, aunque la estructura puede ser estable en rangos que varían de 0,2 a 0,33. Aun cuando es posible sintetizar HDLs con valores de x fuera de este rango, es más probable que se encuentren arreglos diferentes y la cristalinidad disminuya. (Martínez y Carvajal, 2012)

En el campo de la catálisis, los HDL se utilizan habitualmente después de someterlos a procesos de calcinación, generando óxidos mixtos con propiedades particularmente interesantes:

- i) Elevada área superficial.
- ii) Basicidad.
- iii) Obtención de una distribución homogénea de óxidos mixtos de diferentes metales, estables al tratamiento térmico, con tamaños de cristal muy pequeños.

iv) Efecto memoria, permitiendo la reconstrucción de la estructura laminar (Abello, 2005).

2.4.2.2 Estructura

Desde la perspectiva de la química de materiales, la estructura de los HDLs se describe a partir de la estructura del hidróxido de magnesio, $\text{Mg}(\text{OH})_2$, comúnmente llamado brucita. En la brucita las unidades básicas son láminas con cationes Mg^{2+} localizados en el centro y coordinados octaédricamente por seis grupos OH^- (figura 2.2).

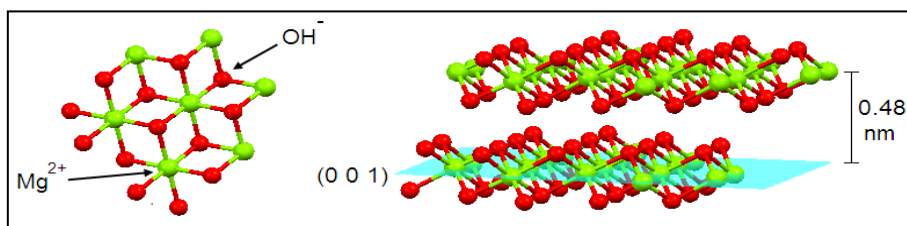


Fig. 2.2. Sección de una lámina de brucita que muestra los centros de Mg^{2+} coordinados con 6 aniones OH^- y cada OH^- coordinado con 3 cationes Mg^{2+} (izquierda); y dos láminas contiguas de brucita cuyo espesor corresponde a la distancia basal de 0,48nm (derecha). Imagen del archivo 9003076 de la Crystallography Open Database visualizada con Mercury 2.4. (Tomado de Martínez y Carbajal, 2012)

Los HDL son el resultado de la substitución isomórfica de una fracción de los cationes magnesio por un catión trivalente (M^{3+}), generando así un residuo de carga positiva en las láminas, la cual se compensa con la presencia adicional de aniones interlaminares, figura 2.3.

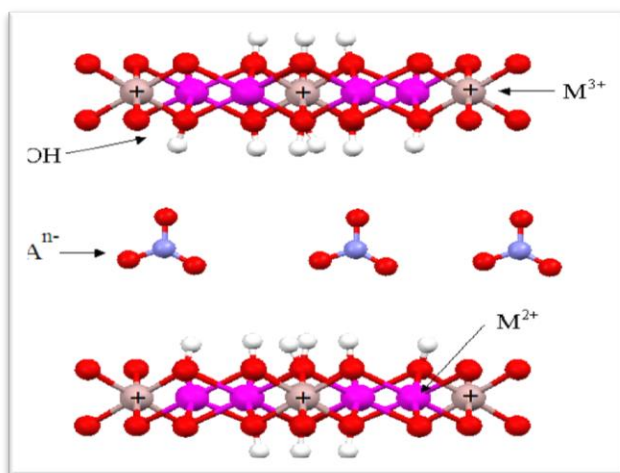


Fig. 2.3. Representación estructural de HDLs. La presencia de los cationes M^{3+} genera los residuos de carga (+) que se estabiliza con los aniones interlaminares A^{n-} , como el NO_3^- . Tomado de Martínez y Carbajal, 2012.

El tamaño de los radios catiónicos M^{2+} y M^{3+} es un parámetro importante en la síntesis de los HDL. Generalmente, las sustituciones isomórficas son regidas por consideraciones del tamaño iónico y contienen metales con radios catiónicos semejantes, aunque esto no es necesariamente una regla. La estructura de los HDL es lo suficientemente flexible para permitir cualquier catión M^{3+} con una variación en radio iónico de $0,67\text{\AA}$ (Al^{3+}) a $0,93\text{\AA}$ (In^{3+}) y se tornan inestables cuando el radio iónico de M^{2+} es menor a $0,6\text{\AA}$.

En el espacio interlaminar, además de los aniones, están presentes las moléculas de agua conectadas tanto a las láminas de los cationes metálicos como a los aniones de la intercapa por medio de enlaces de hidrógeno. El concepto de que estos enlaces de hidrógeno están continuamente rompiéndose y reformándose, así como el que las moléculas de agua están en un estado continuo de flujo, se ha corroborado con experimentos realizados por resonancia magnética nuclear de protón, por lo tanto, la naturaleza de la región interlaminar es en extremo compleja.

En relación a los aniones interlaminares, usualmente se tiene el contra-anión que proviene de la sal utilizada para la síntesis del HDL. Sin embargo, es posible modificar la composición de esta región intercalando otro tipo de iones o moléculas para estructurar un HDL con nuevas o mejores propiedades.

2.4.2.3 Síntesis

Las estructuras tipo hidrotalcita son poco comunes en la naturaleza, mientras que a nivel laboratorio e industrial su síntesis es relativamente sencilla y de bajo costo. Algunos métodos para la síntesis de HDL son la coprecipitación, método de la urea, reconstrucción (efecto memoria), hidrólisis inducida, técnica sol-gel, electrosíntesis y por métodos asistidos con tratamiento hidrotermal, ultrasonido y microondas.

Los métodos de preparación basados en la precipitación, y más concretamente en la coprecipitación, son los más usados en la síntesis de hidrotalcitas. La estructura y propiedades fisicoquímicas de los productos preparados por precipitación dependen de varios factores, tales como el método de precipitación, la naturaleza de los reactivos, la concentración de reactivos, el pH de precipitación, la temperatura, el tiempo de envejecimiento, la presencia de impurezas y las condiciones de lavado y de secado.

Dentro de estos métodos se pueden distinguir los que se realizan a pH variable, ya sea aumentando o disminuyendo el pH, y los que se realizan a pH constante, también llamados de coprecipitación.

Precipitación aumentando el pH.

Una forma simple de preparar un hidróxido metálico mixto consiste en llevar a cabo una valoración potenciométrica de la disolución de las sales metálicas mixtas con una disolución básica de un hidróxido de metal alcalino o un carbonato de metal alcalino. En este método se produce una precipitación secuencial de los iones, por lo que no cabría esperar la precipitación de un compuesto tipo hidrotalcita puro. Este método puede utilizarse para determinar el pH para el que la cristalinidad es mayor y ser utilizado después en el método de coprecipitación.

Precipitación disminuyendo el pH.

Consiste en la adición de una disolución metálica ácida a una disolución básica de un metal alcalino, MOH. La cristalinidad de los compuestos así preparados es bastante pobre y es necesario someterlos a tratamiento hidrotérmico para mejorarla.

Precipitación a pH constante o coprecipitación

La coprecipitación es el método más usado para la obtención de varios tipos de arcillas sintéticas. Está basado en la adición lenta de una disolución de sales de cationes divalentes y trivalentes a un reactor que contiene agua o una disolución del anión que se desea incorporar.

Una segunda disolución (disolución alcalina) se añade al reactor para mantener el pH a un determinado valor que permita la precipitación simultánea de los hidróxidos a partir de las dos sales metálicas.

El mecanismo de la coprecipitación está basado en la condensación de hexa-aquo complejos en disolución con el fin de obtener láminas tipo brucita con ambos cationes distribuidos y aniones interlaminares solvatados. La observación de los precipitados y la caracterización por difracción de rayos X muestran que la formación de las láminas y del

dominio interlaminar tiene lugar rápidamente, sin que tenga lugar un proceso de deslaminación de las láminas tipo brucita. (Herrero, 2008).

2.4.3 HDL como precursores de óxidos mixtos

La estructura laminar de los HDL es térmicamente estable hasta temperaturas del orden de los 523 K. De forma general, la descomposición térmica de un HDL tiene lugar en dos etapas, la primera siendo la pérdida de agua interlaminar hacia 473 K, y la segunda, la pérdida simultánea de los aniones y la deshidroxilación de las láminas. En los HDL de tipo Mg/Al, se obtiene un óxido mixto, con un fuerte carácter básico de Lewis. Cuando el material se trata a temperaturas superiores a los 1073 K, se obtienen las fases periclasa (MgO) y espinela (MgAl₂O₄).

Los óxidos mixtos Mg(Al)O, derivados de HDL, presentan pares ácido base, centros ácidos de Lewis por la presencia de cationes Al³⁺ y distintos tipos de centros básicos:

- Centros O²⁻ directamente unidos a los metales (basicidad fuerte).
- Iones O²⁻ enlazados a átomos adyacentes de los centros metálicos (basicidad media).
- Grupos OH⁻ en superficie (basicidad débil). (Abello, 2005)

2.4.4 Caracterización de los HDL y sus respectivos óxidos mixtos

Técnicas de Rayos-X

Dentro de la caracterización de materiales, las técnicas basadas en la utilización de rayos-X constituyen un grupo importante, tanto por su gran variedad como por la cantidad de información que proporcionan. Estas técnicas se pueden dividir, según el fenómeno físico en el que se basan, en:

- técnicas de absorción de rayos-X
- técnicas basadas en el efecto fotoelectrónico
- difracción de rayos-X.

En este trabajo de investigación se han empleado las técnicas de difracción de rayos-X (DRX) y espectroscopia fotoelectrónica de rayos-X (XPS) para la caracterización de algunos de los materiales preparados.

Difracción de rayos X (DRX).

Cuando un haz estrecho de radiación de rayos X alcanza la superficie de un cristal a cualquier ángulo de incidencia θ , una porción de los rayos es dispersada por la capa de átomos de la superficie. La porción no dispersada penetra en la segunda capa de átomos, donde otra fracción de radiación vuelve a dispersarse y la que queda vuelve a penetrar en una tercera capa, y así sucesivamente. La radiación difractada sale con un ángulo igual al de entrada, por lo que respecto al ángulo de incidencia la radiación difractada sale con un ángulo 2θ (Fig. 2.4).

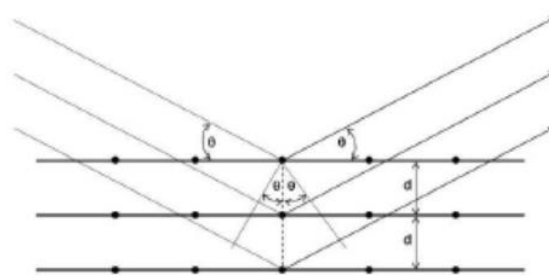


Fig. 2.4. Difracción de rayos x por un cristal

La intensidad de la radiación difractada es función de la distancia entre los planos del cristal de la estructura del material y del mismo ángulo θ . Para realizar el análisis de difracción de rayos X se realiza un barrido desde ángulos θ pequeños hacia ángulos altos. La radiación difractada se recoge por un detector móvil que va siguiendo la dirección de los rayos difractados. Finalmente se obtiene un difractograma que representa la intensidad de la radiación difractada en función del ángulo θ o 2θ .

El objetivo de esta técnica de caracterización es esencialmente la identificación cualitativa de los HDL sintetizados en el laboratorio, así como de sus óxidos mixtos. Proporciona además información sobre la disposición y el espaciado de los planos en los materiales analizados.

Para la identificación de los componentes de las muestras a partir de sus máximos de difracción se utilizaron los datos encontrados en la bibliografía relativa a estos compuestos (Uzcátegui, 2010).

Espectroscopia Fotoelectrónica de Rayos-X (XPS)

La espectroscopia fotoelectrónica de rayos-X, es el método de caracterización de superficies más ampliamente utilizado hoy en día. La popularidad de esta técnica deriva del alto contenido de información que suministra y la flexibilidad para ser utilizada en una gran variedad de muestras. La técnica XPS se cataloga dentro de las técnicas analíticas de espectroscopias electrónicas, denominadas de este modo porque se detectan electrones.

El análisis XPS más básico de una superficie puede proporcionar información cualitativa y cuantitativa de todos los elementos presentes, excepto H y He. Con aplicaciones más sofisticadas de la técnica, se obtiene información detallada de la química, organización y morfología de la superficie.

El principio de la espectroscopia XPS es el siguiente: cuando se hace incidir radiación de rayos-X sobre una muestra, parte de la energía inicial se invierte en liberar electrones y darles la suficiente energía cinética para expulsarlos de los átomos, que quedan parcialmente ionizados. Este proceso se conoce como efecto fotoeléctrico. El átomo así excitado recupera su estado fundamental cuando los electrones de las capas superiores pasan a ocupar los huecos dejados en las capas más internas. Para analizar el efecto fotoelectrónico cuantitativamente utilizando el método deducido por Einstein, es necesario plantear la siguiente ecuación 2.10:

$$EB = h\nu - KE \quad (2.10)$$

Donde: EB: es la energía de enlace del electrón en el átomo

$h\nu$: es la energía de la fuente de rayos-X, y

KE: energía cinética del electrón detectado que es medida por el espectrómetro del XPS.

La aplicación de este fenómeno es inmediata. Si se irradia una muestra de composición desconocida con un haz de rayos-X, ésta liberará fotoelectrones con una energía cinética determinada y característica de los elementos que la componen.

Asimismo, si se puede medir la energía cinética de los electrones liberados se puede conocer la composición elemental de la muestra y

la concentración de cada elemento en ella. Todo se resume en medir la velocidad de los electrones emitidos mediante un espectrómetro.

En un espectro típico de XPS, se representa el número de electrones detectados frente a la energía de ligadura que poseen dichos electrones. Cada elemento produce un conjunto característico de picos XPS a unos valores determinados de energía de enlace, lo que permite identificar cada elemento que se encuentra en/sobre la superficie del material que se está analizando. Estos picos característicos corresponden a la configuración electrónica de los electrones en el interior de los átomos (1s, 2s, 2p,...).

El número de electrones detectado en cada pico está relacionado directamente con la cantidad de este elemento que se encuentra en la zona irradiada.

La gran potencia de esta herramienta de trabajo se corrobora con las siguientes evidencias:

- Identificación de todos los elementos presentes (excepto H, He) en concentraciones mayores al 0,1 %.
- Determinación semicuantitativa de la composición elemental de la superficie (error $< \pm 10\%$).
- Información acerca del entorno molecular: estado de oxidación, átomos enlazantes, orbitales moleculares, entre otros. (Balu, 2012).

Espectroscopia infrarrojo con transformada de Fourier (FT-IR).

El espectro infrarrojo de un sólido permite identificar sus grupos funcionales y detectar la presencia de impurezas tanto orgánicas como inorgánicas. Para los HDL, los espectros IR permiten determinar la naturaleza de los aniones de la intercapa.

Espectroscopía de reflectancia difusa visible (DR-VIS)

En la espectroscopia UV-Vis de reflectancia difusa se mide la luz reflejada en todas las direcciones (reflectancia difusa), como consecuencia de los procesos de absorción y dispersión, tras la incidencia de la radiación ultravioleta-visible sobre la muestra. En los espectrofotómetros UV-Vis de reflectancia difusa, una esfera

integradora recubierta con una capa de material con alta reflexión (MgO o BaSO₄) aumenta la fracción de reflexión difusa que alcanza el detector (30 – 50 %), evaluándose el espectro por relación con una muestra sin absorción significativa.

Debido a la complejidad de estos espectros, se han propuesto tratamientos semiempíricos de los datos, tales como la función de remisión de Kubelka-Munk. (Balu, 2012).

Isotermas de adsorción- desorción de N₂. Método BET.

La técnica de fisisorción de gases es la más usual en la determinación de áreas superficiales y distribución de tamaños de poros de sólidos. Esta técnica se basa en la adsorción de nitrógeno a 77 K. Las isotermas obtenidas (representación del volumen de nitrógeno fisisorbido en el sólido respecto a la presión relativa de nitrógeno) corresponden al proceso de adsorción y desorción del gas en el sólido, produciéndose histéresis cuando la isoterma de adsorción no coincide con la de desorción. Para la determinación de áreas superficiales, el método BET es ampliamente utilizado, aunque presenta importantes limitaciones principalmente en los sólidos microporosos. Esta teoría permite estimar el área de la superficie de la muestra a partir del volumen de la monocapa. Para la determinación del volumen de gas adsorbido de la monocapa (V_m) se utilizan los volúmenes adsorbidos correspondientes al intervalo de presiones parciales de adsorbato (N₂ en una mezcla N₂/He) comprendidas entre 5 y 20 %.

Análisis termogravimétrico

Por calcinación controlada de los catalizadores obtenidos en una termobalanza, es posible determinar la pérdida de masa debida al contenido de promotor así como el intervalo de temperaturas a la que se produce su degradación. También puede emplearse el análisis termogravimétrico con el fin de determinar otros eventos térmicos como son la pérdida de sustancias fisisorbidas (humedad), y temperaturas de condensación, cristalización y colapso de la estructura.

El fundamento de la técnica consiste en someter una muestra, previamente pesada, a una rampa de calefacción controlada bajo

atmósfera oxidante, registrando simultáneamente la evolución del masa con la temperatura. Las pérdidas de masa obtenidas, y sus temperaturas correspondientes a los distintos máximos presentes en la curva diferencial, permiten conocer las diferentes etapas producidas a lo largo de la descomposición térmica así como las cantidades eliminadas en cada una de ellas.

Espectroscopía de emisión atómica por acomplamiento inducido (ICP-OES).

La espectroscopia de Emisión Atómica es una técnica de análisis elemental, capaz de determinar y cuantificar la mayoría de los elementos de la tabla periódica. El fundamento de esta técnica se basa en que las colisiones de átomos en un plasma muy caliente elevan los átomos a estados electrónicos excitados, desde donde pueden emitir fotones espontáneamente al volver a su estado fundamental y cuya intensidad es proporcional a la cantidad de elemento presente en la muestra (Harris, 2003). Las muestras son introducidas en forma líquida, transformadas mediante un nebulizador en un aerosol y excitadas (para la disociación y generación de átomos individuales) mediante un plasma de argón. Las emisiones de los átomos excitados se recogen mediante un sistema óptico basado en un policromador con una red Echelle combinado con detectores CCD, obteniendo espectros de emisión para las líneas seleccionadas en cada elemento (Faraldos y Goberna, 2003)

2.5 El uso de diseño de experimentos para estudiar los procesos de oxidación avanzados

Los POA son procesos dependientes de muchas variables experimentales: concentración de compuestos químicos, fuente de luz, dosis de catalizador entre otros.

Por otra parte, la aplicación de estos procedimientos para remediación ha sido generalmente estudiada en cuanto a la determinación de la cinética de la reacción, los mecanismos de reacción implicados en el proceso, así como la identificación de los principales productos intermedios transitorios.

La mayoría de los estudios sobre la cinética utilizan el enfoque tradicional de un factor-en-un-tiempo, donde examinan el efecto de parámetros tales como:

la concentración inicial del compuesto objetivo, tiempo de degradación, dosis del catalizador, pH, temperatura, fuente de luz UV y la intensidad. Si los factores que intervienen en el proceso son independientes (que rara vez es la situación), la práctica más común es la de un factor-en-un-tiempo, mientras que se mantienen todos los demás factores constante. Sin embargo, el resultado de este análisis univariado muestra una optimización inadecuada hacia la respuesta. Además, el enfoque mover un factor a la vez es costoso en el sentido del tiempo y reactivos, y no tan eficiente. En la actualidad existe un creciente reconocimiento de que las malas prácticas heredadas deben ser sustituidas por una base sólida (Sakkas, et al. 2010).

La solución, por lo tanto, debe consistir en variar más de un factor simultáneamente al realizar un nuevo experimento. Ello permitiría mejorar la eficiencia del esfuerzo experimentador, y obtener información sobre las interacciones. La dificultad estriba en diseñar una experimentación reducida, donde estos cambios simultáneos se complementen entre sí y permitan obtener la información buscada al combinar los resultados de todos los experimentos.

El Diseño Estadístico de Experimentos (DEE) proporciona el marco matemático para cambiar todos los factores simultáneamente, y obtener la información buscada con un número reducido de experimentos, es decir, con la máxima eficiencia. El DEE conduce a una planificación con menos experimentos que el método factor-en-un-tiempo para obtener un conocimiento equivalente.

Es así como Benatti et al. (2006), utilizaron el proceso Fenton para el tratamiento de desechos de un laboratorio académico de investigación. Se aplicaron técnicas de optimización de superficie respuesta para maximizar la eliminación de DQO. Los resultados obtenidos tanto para la etapa de oxidación y la de precipitación fueron comparadas, y la condición óptima se evaluó centrándose en la reducción al mínimo de los lodos químicos producidos a partir el proceso de Fenton. Se obtuvo una remoción de DQO del 92,3%, con una relación $[DQO]: [H_2O_2]=1: 9$ y $[H_2O_2]: [Fe^{2+}] = 4,5: 1$. Bajo estas condiciones, era posible obtener al mismo tiempo la máxima eliminación de la DQO y mínima formación de lodos después del tratamiento.

Así mismo, Xu et al., (2012) investigaron la actividad del catalizador Mo-Zn-Al-O en la degradación del colorante rojo catiónico GTL usando un diseño central

compuesto con metodología de superficie de respuesta para optimizar las variables pH, concentración inicial de colorante y dosificación del catalizador.

2.6 REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

Abelló, S. (2005). Síntesi i Caracterització de Materials Basics i la seva aplicació en reaccions d'interés industrial. Tesis Doctoral. Universitat Rovira i Virgili. Tarragona. España. p. 45,46.

Aportes para un diagnóstico de la problemática ambiental de Venezuela. La visión de la Red ARA 2011. Embajada de Finlandia en Venezuela. <http://www.ciens.ucv.ve:8080/generador/sites/Ecologia%20II/archivos/AportesDiagnosticoAmbientaVenezuelaRedARA2011.pdf> 27 de octubre 2015

Babuponnusami, A y Muthukumar, K. (2014). A review on Fenton and improvements to the Fenton process for wastewater treatment. Journal of Environmental Chemical Engineering, 2, 557–572.

Balu, A. (2012). Nanopartículas soportadas sobre materiales porosos para la síntesis de productos de alto valor añadido. Tesis Doctoral. Departamento de química orgánica. Facultad de Ciencias. Universidad de Córdoba. Córdoba. p. 63-65, 73, 74.

Benatti, C. G. (2006). Optimization of Fenton's oxidation of chemical laboratory wastewaters using the response surface. Journal of environmental management, 80, 66-74.

Blanco, J. (2009). Degradación de un efluente textil real mediante procesos Fenton y Foto-Fenton. Tesis de Master. Universitat Politècnica de Catalunya, Barcelona. p. 9, 17.

Faraldos, M. y Goberna C. (Editoras). (2003). Técnicas de Análisis y Caracterización de Materiales, Biblioteca de Ciencias, CSIC, Madrid (2003), Cap. 9

Herrero, M. (2008). Nanomateriales híbridos orgánicos/inorgánicos con hidróxidos dobles laminares. Departamento de química inorgánica. Tesis Doctoral. Universidad de Salamanca. Salamanca. España. p. 10, 11.

Kenfack, S. (2006). Helio-photo-Fenton enhancement of the biodegradability of biorecalcitrant wastewaters: Physico-chemical and technical aspects. Tesis Doctoral. Ecole polytechnique fédérale de Lausanne. Lausanne, EPFL. p. 21.

Magario, F.S., García Einschlag, E.H. Rueda, J. Zygadlo, M.L. Ferreira. (2012). Mechanisms of radical generation in the removal of phenol derivatives and pigments using different Fe-based catalytic systems. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 352, 1– 20.

Malato, S., Fernandez-Ibanez, P., Maldonado, M.I., Blanco, J., Gernjak, W. (2009). Decontamination and disinfection of water by solar photocatalysis: Recent overview and trends. *Catalysis Today*, 147, 1-59.

Malato-Rodríguez, S., Fernández, P., Alarcón, D., Collares, M., Farinha, J. (2004). Engineering of Solar Photocatalytic Collectors. *Solar Energy*, 77 (5), 513-524.

Martínez, D. y Carbajal, G. (2012). Hidróxidos dobles laminares: arcillas sintéticas con aplicaciones en nanotecnología. *Avances en Química*, 7, (1), 87-99.

Mazille, F. (2010). Development of a Photo-Fenton Catalyst Supported on Modified Polymer Films. Preparation, Characterization and Implication for Water Decontamination by Solar Photocatalysis. *Faculté Sciences De Base*. Tesis Doctoral. École Polytechnique Fédérale De Lausanne. p. 2.

Oller, I. (2008). Depuración de aguas contaminadas con tóxicos persistentes mediante combinación de fotocátalisis solar y oxidación biológica. Tesis doctoral. Universidad de Almería. Departamento de Ingeniería Química. Almería. p. 19

Ortiz de la Plata, G. Descontaminación de aguas por medio de la reacción de foto- Fenton Heterogénea. Tesis Doctoral. Universidad Nacional del Litoral Facultad de Ingeniería Química. Santa Fe, 2009. p. 6.

Pignatello, J., Oliveros, E., MacKay, A. (2006). Advanced oxidation process for organic contaminant destruction based on the Fenton reaction and related chemistry. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 36 (1), 1-84.

Pizarro, P. (2005). Desarrollo de materiales basados En TiO₂ mesoestructurado con aplicaciones fotocatalíticas. Departamento de tecnología química y ambiental. Tesis doctoral. Universidad Rey Juan Carlos. Mostoles. p. 15,16.

Posso, F., González, J., Guerra, F., Gómez, H. (2014). Estimación del potencial de energía solar en Venezuela utilizando sistemas de información geográfica. *Revista Geográfica de Venezuela*, 55(1), 27-43.

Rodríguez, M. (2003). Fenton and UV-vis based advanced oxidation processes in wastewater treatment: Degradation, mineralization and biodegradability enhancement. Tesis Doctoral, Universitat de Barcelona, Departament D'Eginyeria. Facultat de Química, Barcelona. p. 119.

Rodríguez, M., Malato, S., Pulgarin, C., Contreras, S., Curco, D., Giménez J., Esplugas, S. (2005). Optimizing the solar photo-Fenton process in the treatment of contaminated water. Determination of intrinsic kinetic constants for scale-up. *Solar Energy*, 79. 360–368.

Sakkas, V., Azharul Islam, Md., Stalikas, C., Albanis, T. (2010). Photocatalytic degradation using design of experiments: A review and example of the Congo red degradation. *Journal of Hazardous Materials*, 175 33–44.

Silva, S., Vergara, J., Moreno, J., Flores R. (2011). Fe(III) supported on ceria as effective catalyst for the heterogeneous photo oxidation of basic orange 2 in

aqueous solution with sunlight. *Solar Energy Materials & Solar Cells*, 95. 2010–2017.

Soon, A., Hameed, B. (2011). Heterogeneous catalytic treatment of synthetic dyes in aqueous media using Fenton and photo-assisted Fenton process. *Desalination*, 269 1–16.

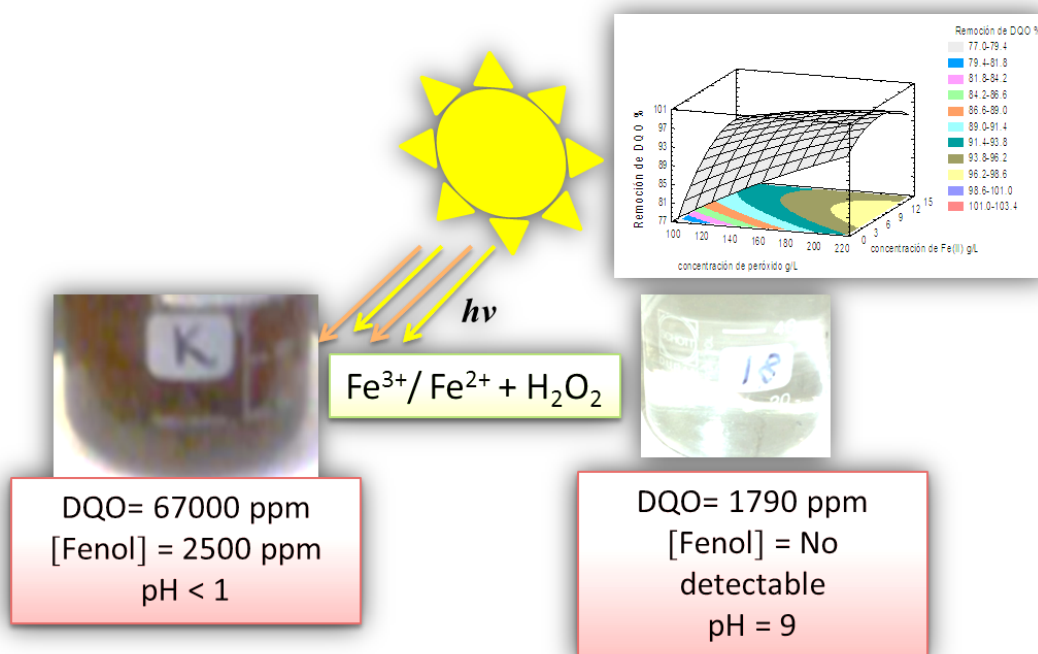
Uzcátegui, A. (2010). Reducción catalítica de óxidos de nitrógeno en corrientes gaseosas. Tesis doctoral. Universidad Politécnica de Valencia. Departamento de Ingeniería Química y Nuclear. Instituto de tecnología química. Valencia. España. p. 75, 76

Xu, Y., Li X., Cheng X., Sun D., Wang X. (2012). Degradation of cationic red GTL by catalytic wet air oxidation over Mo-Zn-Al-O catalyst under room temperature and atmospheric pressure. *Environ Sci Technol*. 46 (5): 2856-63.

Zapata, A. (2011). Descontaminación de aguas biorrecalcitrantes mediante foto-Fenton solar y oxidación biológica a escala industrial. Efecto de las variables del proceso fotocatalítico sobre la eficiencia del tratamiento combinado. Tesis doctoral. Universidad de Almería. Departamento de Ingeniería Química. Almería. p. 2, 3, 5-7.

CAPÍTULO 3. Foto-Fenton solar homogéneo aplicado a desechos de laboratorios.

El capítulo 3 muestra los resultados de la degradación de desechos reales generados en laboratorios de docencia e investigación universitarios mediante el proceso foto-Fenton homogéneo como un caso estudio donde las concentraciones de los contaminantes tóxicos presentan una elevada carga orgánica.



3.1 ESTADO DEL ARTE

3.1.1 La universidad como generador de desechos peligrosos

La enseñanza académica y la investigación en áreas como la química, ciencias de la salud, ingeniería, entre otras, son actividades en las cuales se manejan y por ende se generan materiales y desechos peligrosos. Estos se diferencian de los de origen industrial debido a tres principales razones:

- Gran variedad de sustancias
- Pequeñas cantidades de éstas
- Falta de producción periódica

Existen desde las décadas de los ochenta, a nivel mundial instituciones educativas que se abocaron al problema de los desechos que en ellas se generaban, contando con extensos protocolos que van desde la recolección, tratamiento, hasta su disposición final (Korenaga et al., 1994, Ashbrook y Reinhardt 1985).

Las universidades de nuestro país, no cuentan con sistemas de gestión para los desechos peligrosos, descargando lo que se genera por el sistema de desagües de los diferentes laboratorios. Enviar estos desechos a compañías externas de transporte y disposición para su futuro tratamiento o confinación es extremadamente costoso y sólo transfiere el problema de manos. Por otra parte, una de las principales características de estos desechos es su alta concentración en contaminantes tóxicos, lo que hace inoperable una planta de tratamiento biológico ya que muchos de los compuestos orgánicos son refractarios y muy tóxicos para las bacterias.

Es así como en el país en el año 1999, se crea un Comité de Calidad Ambiental en el seno del Núcleo de Decanos de las Facultades de Ciencia e instituciones equivalentes, enfocado a dar respuestas a las siguientes interrogantes: ¿Deberían las universidades del país adecuarse a las leyes ambientales existentes?, ¿Cumple la universidad en Venezuela con la reglamentación ambiental para descargas de materiales peligrosos originados de las actividades de docencia, investigación y servicio?, ¿Cuál será el destino final de las sustancias químicas una vez utilizadas?.

3.1.2 La legislación y los desechos peligrosos

En Venezuela la descarga de materiales peligrosos así como también cualquier operación que los involucre, es regulada por la Ley denominada **Ley sobre sustancias, materiales y desechos peligrosos**, en ella se especifica que: "Toda persona natural o jurídica, pública o privada que posea, genere, use o maneje sustancias, materiales o desechos peligrosos, incluso aquellas sustancias, materiales o desechos que pudieran ser contaminantes persistentes o que pudieran ser capaces de agotar la capa de ozono, debe cumplir con las disposiciones de esta Ley y con la reglamentación técnica que regula la materia". El decreto 2635, referido a las Normas para el control de la recuperación de materiales peligrosos y el manejo de los desechos peligrosos, indica en sus disposiciones generales lo siguiente: "Este Decreto tiene por objeto regular la recuperación de materiales y el manejo de desechos, cuando los mismos presenten características, composición o condiciones peligrosas representando una fuente de riesgo para la salud y ambiente".

En el Departamento de Química de la Facultad de Ciencias y Tecnología (FaCyT) de la Universidad de Carabobo (UC), se inician una serie de trabajos orientados a dar respuestas a estas interrogantes. En los trabajos realizados se ha demostrado mediante un exhaustivo análisis de cada una de las prácticas realizadas, que no se pueden descargar los desechos líquidos que se generan, ya que en su gran mayoría rebasan los parámetros permisibles de descarga a redes cloacales. Así mismo, se realizó una clasificación de todos los desechos y residuos que se generan de las prácticas de los laboratorios de docencia del Departamento de Química, concluyéndose que los desechos que se clasifican como clase 4, sobrepasan los 100 kg al año, lo que según el decreto 2635, convertiría al Departamento en gran generador (Ramos, 2003). Este trabajo fue corroborado por el realizado por Colmenares (2014), en el cual se realizó el inventario de los desechos de la escuela de química de la facultad de ingeniería de la UC llegando a la misma conclusión. A raíz de esto se han realizado importantes trabajos con miras a resolver esta situación, logrando modificar algunas prácticas, recuperación de reactivos, minimización de las cantidades a utilizar, entre otros logros. Sin embargo, aún siguen quedando muchos desechos los cuales no han podido ser tratados.

Es así como se hace necesario realizar investigaciones que permitan estudiar procesos que han demostrado ser aplicables a desechos líquidos con

características similares a los generados por las universidades y que por supuestos estén enmarcados en los enunciados de química sostenible (Química Verde).

En vista de esto se plantea en el desarrollo de este capítulo, aplicar tratamientos con tecnología disponible (materiales, equipos y reactivos) en la Universidad, y que han demostrado ser eficientes en el tratamiento de desechos similares, para de esta forma comenzar a dar solución al problema.

Facyt puede servir de guía a las otras facultades que generan desechos similares para dar la mejor estrategia, como puede ser una planta de tratamiento en la universidad.

Esto sería de suma importancia para la universidad ya que se podría contar con el apoyo de la industria privada para el financiamiento de investigaciones en el área, en vista de la similitud que pueden presentar algunos de los desechos por ellos generados.

Sin embargo, un reto importante es utilizar el proceso Fenton para el tratamiento de desechos de productos químicos de laboratorios e investigación académica que, en la mayoría de los casos, son más difíciles de tratar que las aguas residuales industriales, ya que pueden contener una diversidad de compuestos que se pueden comparar a una mezcla de las aguas residuales producidas por diferentes industrias químicas. (Benatti et al. 2006)

En este capítulo se expondrán los resultados del tratamiento por foto-Fenton solar de mezclas de desechos provenientes de diferentes laboratorios, que tienen como característica común la presencia de compuestos fenólicos en altas concentraciones; por tanto estos desechos tienen un marcado carácter tóxico y no biodegradable y representan dentro de las instituciones de docencia, unos de los de más difícil tratamiento.

3.2 METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

3.2.1 Materiales

Los desechos líquidos a tratar se recolectaron de diferentes laboratorios del Departamento de Química de la FACyT cuya característica principal fue la presencia de compuestos aromáticos como fenol, o, m y p-nitrofenoles, anilina y acetanilida. Se midió el volumen almacenado de cada desecho y se preparó una muestra compuesta (700 mL) en las mismas proporciones que si se

mezclaran todos los desechos. De esta muestra compuesta se tomaron alícuotas de 50 mL para realizar los experimentos de degradación.

3.2.2 Caracterización del desecho.

La composición del desecho fue realizada en base a los parámetros exigidos por la normativa ambiental venezolana para descargas a redes cloacales (Decreto 883) (1995). La muestra fue caracterizada en términos de pH, fenoles totales (Método de la 4-aminoantipirina HACH 8047), Demanda Química de Oxígeno (método a reflujo cerrado HACH 8000), nitratos (método de reducción de cadmio HACH 8039) y sulfatos (método turbidimétrico HACH 8051).

3.2.3 Acondicionamiento del desecho y montaje experimental para la degradación.

Para la degradación fotoasistida, primero se debió ajustar el pH inicial del desecho con NaOH sólido (Merck, 99 %), a un valor de 2,6 (Rodríguez *et al.* 2005) debido a que el pH inicial del desecho fue 1. Para la reacción de oxidación se realizó un montaje (Fig. 3.1) que consistió en un balón de tres bocas (KIMAX de 0,25 L), en una de las bocas se conectó un refrigerante (control de volátiles), en la otra un termómetro y en la tercera un embudo para la adición del peróxido de hidrógeno. Este sistema se colocó sobre una plancha con agitación magnética de superficie aluminizada, con exposición al sol entre las 10:30 am y las 12:30 pm en los meses de febrero y marzo del 2012, en los jardines del edificio de Química de la FaCyT Bárbula, Venezuela (67°56', 10°10', 430 msnm).



Fig. 3.1. Montaje experimental para el tratamiento de desechos por foto-Fenton homogéneo

Para el proceso de degradación se colocaron 50 mL del desecho. Se dosificaron las cantidades necesarias de los reactivos Fe(II) y peróxido de hidrógeno, en función de las condiciones de cada experimento (tabla 3.1). La concentración de Fe (II), se logró adicionando la cantidad necesaria de $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, (Merck, 99 %) siendo esta cantidad añadida en una sola carga. La reacción Fenton fue iniciada por adición secuencial de la cantidad requerida de H_2O_2 (Panreac, 38 % p/v) en cuatro fracciones de igual volumen a intervalos de 30 minutos para moderar el aumento de temperatura que se produce cuando la reacción procede y minimizar las pérdidas del radical hidroxilo (el tiempo de vida media de los radicales hidroxilo es de sólo microsegundos, por tanto debe ser generado constantemente en el medio) (Kenfack 2006).

Una vez concluidas las 2 h de reacción, se adicionó hidróxido de sodio (NaOH) 6 M ajustando el pH a un valor próximo a 10, para precipitar el hierro presente en el desecho tratado. La solución sobrenadante se separó del lodo generado por centrifugación (20 min, 2500 rpm). De la solución sobrenadante se tomaron alícuotas y se preservaron (se ajustó el pH a 2 y se refrigeró a 4 °C) para luego ser analizadas.

Todos los experimentos se llevaron a cabo en días soleados y relativamente despejados. La radiación solar promedio fue de $283 \pm 23 \text{ W/m}^2$, determinada mediante la ecuación 3.1:

$$R_s = k_{RS} \times \sqrt{T_{\text{máx}} - T_{\text{mín}}} \times R_a \text{ (3.1) (Samani 2000)}$$

Donde R_s es la cantidad de radiación que llega a un plano horizontal en la superficie terrestre, R_a la radiación solar recibida en la parte superior de la atmosfera terrestre sobre una superficie horizontal y viene expresada en MJ/m² día, cuyo valor depende del mes del año y la latitud del lugar, $T_{máx}$ y T_{min} son las temperaturas máximas y mínimas registradas durante el día, datos obtenidos de una estación meteorológica cercana al sitio de los experimentos, y k_{R_s} es un coeficiente de ajuste (0,19).

3.2.4 Diseño Experimental

Las dosis de peróxido de hidrógeno y Fe (II), el pH, el tiempo de reacción y la temperatura son variables que determinan la eficiencia de los procesos Fenton (Díaz de Tuesta *et al.* 2014).

Se estudió el efecto de los factores: concentración de H₂O₂ y concentración de Fe (II) y se escogió un diseño central compuesto tipo estrella rotatable ya que en principio no se tenía certeza de la ubicación de la respuesta óptima dentro de la región considerada. Este diseño consta de tres series de experimentos: (i) un diseño factorial puro que requiere la realización de 2^k experimentos (todas las posibles combinaciones de los valores codificados entre 1 y -1) siendo k el número de variables (para $k = 2$, cuatro experimentos); (ii) los puntos axiales o estrella, implican la realización de $2k$ experimentos, para dos variables, cuatro experimentos; y (iii) dos réplicas del punto central. El tiempo de reacción se fijó a 2 h (basados en estudios previos realizados), la temperatura y el pH progresaron según las condiciones propias del proceso de degradación.

Las concentraciones requeridas de reactivos fue determinada en base a la DQO de la muestra compuesta, siendo necesaria la realización de pruebas preliminares para determinar concentraciones efectivas de Fe (II) y peróxido de hidrógeno, obteniendo de este estudio preliminar como dosis apropiada 150 g/L de peróxido y 10 g/L de Fe (II) en 2 h de irradiación. Este valor se tomó como referencia para fijar los niveles del diseño de experimentos. Por lo tanto, para este diseño, fue necesario hacer 10 experimentos variando dentro de los siguientes rangos: H₂O₂: 100-200 g/L y Fe (II): 3-15 g/L. Las diferentes condiciones experimentales se reflejan en la tabla 3.1.

Tabla 3.1. Diseño central compuesto tipo estrella para estudiar el efecto de los factores que afectan la demanda química de oxígeno en el tratamiento de desechos.

Variable codificada		Localización en el diseño	Condición Experimental (Variable natural)	
			[H ₂ O ₂] g de H ₂ O ₂ /L de desecho	[Fe] g de Fe/L de desecho
-1	-1	Diseño factorial	100	3
-1	+1		100	15
+1	-1		200	3
+1	+1		200	15
0	0	Punto al centro Con una replica	150	9
0	0		150	9
0	+1,414	Puntos axiales	150	17,4
+1,414	0		220,7	9
-1,414	0		79,3	9
0	-1,414		150	0,514

Como variable respuesta se empleó el porcentaje de remoción de DQO, definida por la ecuación 3.2:

$$\text{Remoción DQO (\%)} = \frac{DQO_o - DQO}{DQO_o} * 100 \quad (3.2)$$

Donde la DQO_o es la DQO antes del proceso foto-Fenton (mg O₂/L) y la DQO es el valor después del proceso.

3.2.5 Caracterización del desecho tratado.

La muestra tratada que presentó mayor degradación, se caracterizó en base a los mismos parámetros analizados en el desecho original (sección 3.2.2). Adicionalmente en esta muestra, se identificaron los principales productos de degradación por Cromatografía de líquidos de alta resolución (HPLC, por sus siglas en inglés). Los detalles de la metodología se encuentran en el anexo I. La identificación de los productos se llevó a cabo por comparación de los tiempos de retención con patrones (fenol, hidroquinona, ácidos oxálico, acético y fórmico).

La concentración de hierro se determinó por Espectrofotometría de absorción atómica a la llama (equipo GBC modelo 932AA) a una longitud de onda de 248 nm.

Al lodo obtenido del proceso de precipitación del hierro, se le realizó un espectro FT-IR usando un espectrofotómetro de infrarrojo, con transformada de Fourier (FTIR-8400S Shimadzu).

3.3 RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.3.1 Caracterización del desecho antes del tratamiento

Según los resultados de los análisis químicos, los componentes del desecho, inicialmente sobrepasaban ampliamente los límites de concentración permisibles para las descargas, al compararlos con los valores exigidos por la normativa ambiental, tal como se observa en la tabla 3.2. En esta tabla se evidencia el carácter contaminante de estos desechos y la necesidad de la aplicación de un tratamiento para poder ser descargado a las redes cloacales.

Tabla 3.2. Concentración de los componentes del desecho no tratado de laboratorio y su comparación con los valores permisibles.

Parámetro	Valores obtenidos	Valores máximos permisibles de descarga a redes cloacales
Demanda química de oxígeno (mg O ₂ /L)	67 000	900
pH	1	6-9
Nitratos (expresado como nitrógeno; mg/L)	2700	40
Sulfatos (mg/L)	140 000	400
Fenoles totales (mg/L)	2500	0,5

3.3.2 Descripción del proceso de degradación

Para iniciar el proceso foto-Fenton, se procedió a la adición secuencial del peróxido de hidrógeno, observándose como la solución se ennegreció y al mismo tiempo ocurría un aumento significativo en la temperatura (desde 30 °C hasta temperaturas mayores a 70 °C en algunos experimentos). Seguidamente, la solución comienza a aclarar para dar un color ocre y consecuentemente la temperatura disminuye (55 °C). Este color se puede deber a los compuestos intermediarios, donde los compuestos fenólicos se degradan a anillos dihidroxilados (catecol, resorcinol e hidroquinona) (López-Ojeda *et al.* 2011). Al finalizar el proceso de degradación solar (2 h), la solución se tornó de un color marrón rojizo (Fig. 3.2) posiblemente por la formación de complejos entre el

hierro y compuestos orgánicos. Finalmente al precipitar el hierro, para algunos experimentos la solución queda completamente incolora (Fig. 3.2).

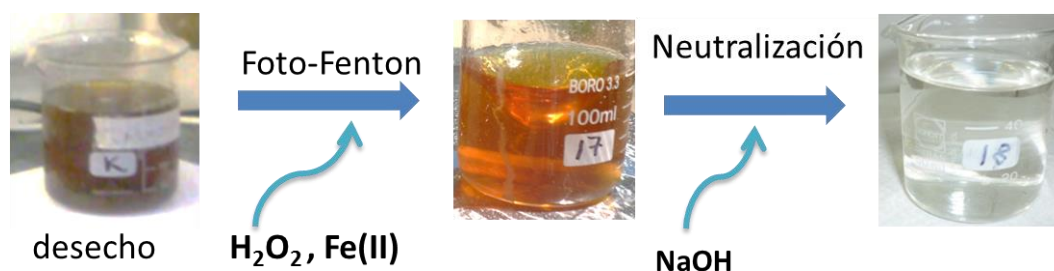


Fig. 3.2 Imágenes del desecho original, del desecho tratado antes de eliminar el hierro y del desecho una vez precipitado y filtrado el hierro.

3.3.3 Análisis estadístico de los resultados

El modelo propuesto para la respuesta (Remoción de DQO en %) se describió mediante el ajuste de los datos experimentales (tabla 3.3) a la siguiente ecuación polinomial de segundo orden (ec. 3.3):

$$Y = B_0 + B_1X_1 + B_2X_2 + B_{11}X_1^2 + B_{22}X_2^2 + B_{12}X_1X_2 \quad (3.3)$$

Donde Y representa la variable dependiente, remoción DQO (%) y X representa las variables independientes (concentración de peróxido y concentración de Fe (II)); B_0 representa la razón o el valor de la respuesta ajustado en el punto central y B_i , B_{ii} y B_{ij} representan los coeficientes de regresión lineal, cuadrático y de interacciones, respectivamente. El análisis de regresión de los datos experimentales fue realizado para observar la significancia de los efectos de las variables del proceso (X_i) sobre la respuesta analizada (Y). Se utilizó un alfa (α) al nivel de confianza de 0,05 para determinar la significación estadística en todos los análisis (Díaz de Tuesta *et al.* 2014). Los datos experimentales fueron analizados usando el software estadístico Statgraphics Centurion® XV durante el periodo de prueba).

Tabla 3.3 Valores de demanda química de oxígeno, porcentaje de remoción y volumen de lodo para el desecho tratado con el proceso foto-Fenton

[H₂O₂] g de H₂O₂ /L de desecho	[Fe] g de Fe/L de desecho	DQO (mg O₂/L)	Remoción DQO (%)	Volumen de lodo producido (mL)
150	0,514	21 000	70,14	0,5
200	15	2760	95,88	12,0
220,7	9	1793	97,32	7,2
79,3	9	9120	86,00	6,5
100	3	9176	83,30	5,5
200	3	3484	94,80	3,0
150	9	4446	93,36	7,8
100	15	4956	92,60	10,0
150	9	3584	94,65	7,8
150	17,4	6075	90,10	10,5

Se realizó el análisis estadístico para todos los resultados experimentales de la tabla 3.3 y se obtuvo un coeficiente de determinación ajustado (R^2 ajustado) de 60 %. En este caso, los resultados no se ajustan al modelo y adicionalmente ninguna variable presenta un valor-p menor a 0,05. Las variables e interacciones que sobrepasan el límite estadístico del valor p representan un aporte insignificante. Los resultados revelaron que cuando la concentración del ion ferroso fue solo de 0,514 g/L, la remoción de DQO fue la más baja. Como puede observarse en el tabla 3.3, la DQO en este caso es de 21 000 mg O₂/L, aquí se pone en evidencia cómo a pesar de tener una alta concentración de peróxido (150 g/L), si no existe una concentración de Fe (II) adecuada, la degradación de los contaminantes es baja, en comparación con los otros niveles de concentración de Fe (II). En este caso este valor está fuera de la región de búsqueda del mejor tratamiento, decidiendo eliminar el resultado para el experimento cuyas condiciones son 150 g /L H₂O₂ y 0,514 g/L de Fe (II).

Cuando se analizan los datos eliminando este valor, los resultados del análisis estadístico se muestran en la tabla 3.4. El modelo matemático (ec. 3.4) que mejor representa el comportamiento del nuevo sistema es el siguiente:

$$\text{Remoción DQO (\%)} = 55,96 + 0,105[\text{H}_2\text{O}_2] + 4,60[\text{Fe}] + 0,00010[\text{H}_2\text{O}_2]^2 - 0,0068[\text{H}_2\text{O}_2][\text{Fe}] - 0,153[\text{Fe}]^2 \quad (3.4)$$

Tabla 3.4 Tabla ANOVA, variables lineales, cuadráticas e interacciones para la degradación de los desechos por el diseño central compuesto tipo estrella

Fuente	Suma de Cuadrados	Grados de Libertad (gl)	Cuadrado Medio	Razón-F	Valor-P
Concentración peróxido: Factor B	118,5	1	118,5	35,4	0,0095
Concentración Fe: Factor A	18,9	1	18,9	5,6	0,0981
AA	2,4	1	2,4	0,7	0,4605
AB	16,9	1	16,9	5,0	0,1102
BB	19,8	1	19,8	5,9	0,0931
Error Total	10,0	3	3,3		
Total (corr.)	175,7	8			

Razón-F = Test F de Fisher, Valor-P = valores de probabilidad, Total (corr.) = suma total de cuadrados corregida

$R^2 = 94,29 \%$, R^2 (ajustada por gl) = $84,77 \%$.

La variable significativa fue la concentración del peróxido (p menor a 0,05). El valor del coeficiente de determinación (0,943) y el coeficiente de determinación ajustado (0,847) indican que el modelo cuadrático desarrollado podría describir adecuadamente el comportamiento del sistema en el rango seleccionado (Arslan-Alaton *et al.* 2009, Bianco *et al.* 2011, Ghafoori *et al.* 2014, Ghafoori *et al.* 2015).

Los valores de remoción de DQO obtenidos de los experimentos y los predichos por el sistema se muestran en la figura 3.3, obteniendo una buena correlación (0,943) entre los valores (Tony y Bedri 2014).

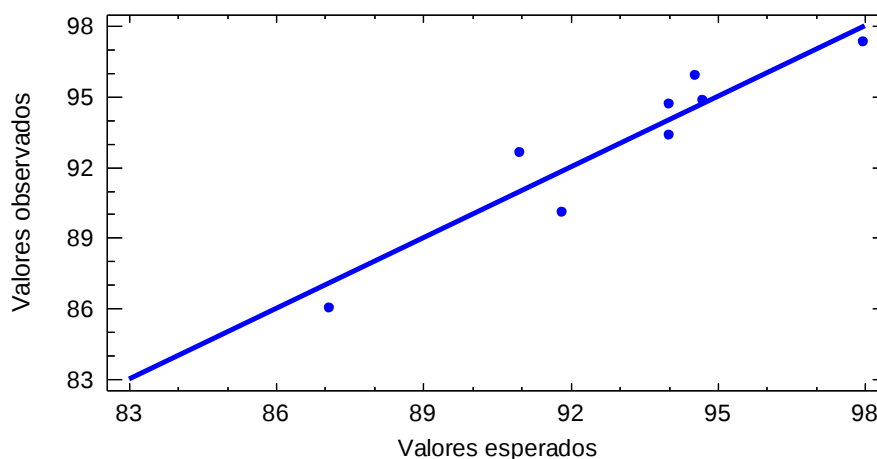


Fig. 3.3 Valores experimentales vs predichos para la remoción del porcentaje de la demanda química de oxígeno ($R^2 = 0,943$).

Adicionalmente, se investigó la adecuación del modelo por medio del análisis de los residuos. Para comprobar que el modelo ajustado se distribuye de

manera normal, se utiliza la gráfica de probabilidad normal de los residuos (Fig. 3.4.A). En la gráfica, puede observarse que la mayor parte de los puntos se hallan sobre la línea de normalidad, por consiguiente, puede concluirse que los residuos se ajustan a una distribución normal. Con la figura 3.4B (orden de ejecución versus residuos) se establece que los errores aleatorios son independientes ya que los puntos están distribuidos de manera aleatoria alrededor de la línea, es decir, que no existe ningún patrón, lo cual indica que los errores experimentales no dependen del orden en que se realizaron los experimentos. Con respecto a las figuras 3.4C y 3.4D, muestran las gráficas de niveles de factor versus residuos. Se observa una amplitud similar de la dispersión de los puntos, cumpliéndose el supuesto de varianza constante. Empleando los gráficos de diagnóstico se logró inferir que las conclusiones establecidas a partir del análisis de los resultados obtenidos del diseño de experimentos son correctas (Grčić *et al.* 2009).

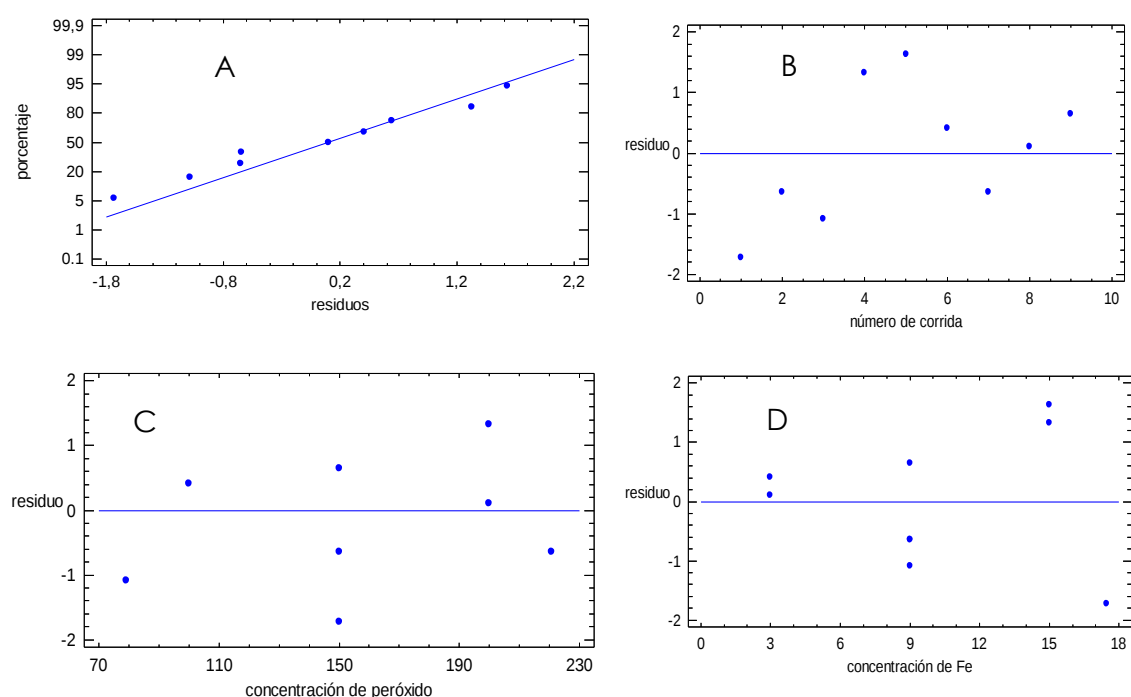
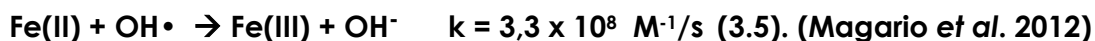


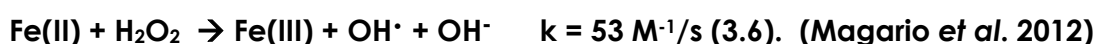
Fig. 3.4. A: Gráfica de la probabilidad normal de los residuos. B: Gráfica de residuos versus orden de ejecución. C: Gráfica de residuos vs Factor: Concentración de H_2O_2 . D: Gráfica de residuos vs factor: Concentración de Fe (II)

En la figura 3.5 se representan los efectos de cada variable independiente sobre el porcentaje de remoción de DQO, observándose como, en general, el efecto de la concentración de hierro sobre el sistema no es lineal, siendo que

en el rango estudiado, inicialmente un aumento en el valor de esta variable produce una mayor remoción de materia orgánica, pero llegado a cierto nivel el porcentaje de remoción de DQO comienza a disminuir. Esto se puede explicar debido a que el Fe(II) puede consumir el OH•, según la siguiente reacción (ec. 3.5):



Debido a que el Fe(II) se encuentra adicionado completamente al medio de reacción desde el inicio del experimento, si la cantidad que se adiciona es muy alta, el exceso de Fe(II) consumirá los radicales hidroxilos, que se van generando según la reacción representada en la ecuación 3.6:



Se observa que si existe un exceso de Fe (II), la reacción 3.5 se llevará a cabo más rápidamente que la reacción 3.6 (según los valores de la constante de reacción), lo que genera porcentajes de degradación más bajos, debido al consumo del OH• por el Fe (II). A pesar de que la concentración de Fe (II) no fue una variable significativa, ésta se encuentra estrechamente relacionada con el volumen de lodo generado una vez que se precipita el hierro del medio (tabla 3.3), se observó que a mayor concentración de Fe (II), se genera mayor volumen de lodo. Este lodo debe ser considerado como un aspecto importante, ya que representa un subproducto que debe ser almacenado o dispuesto después del tratamiento.

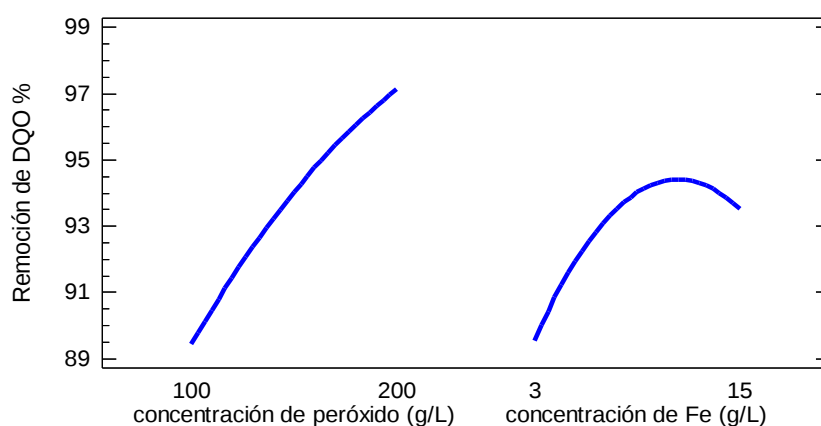


Fig. 3.5. Gráfica de los efectos principales para remoción de la demanda química de oxígeno (%) en el tratamiento por Fenton solar

La figura 3.6 representa las interacciones entre las variables. Para las variables no se observó interacción significativa entre ellas en el rango estudiado (tabla

3.4). Sin embargo, en las figuras 3.6A y 3.6B se observa como el efecto de cada variable en la remoción de DQO depende de la concentración de la otra.

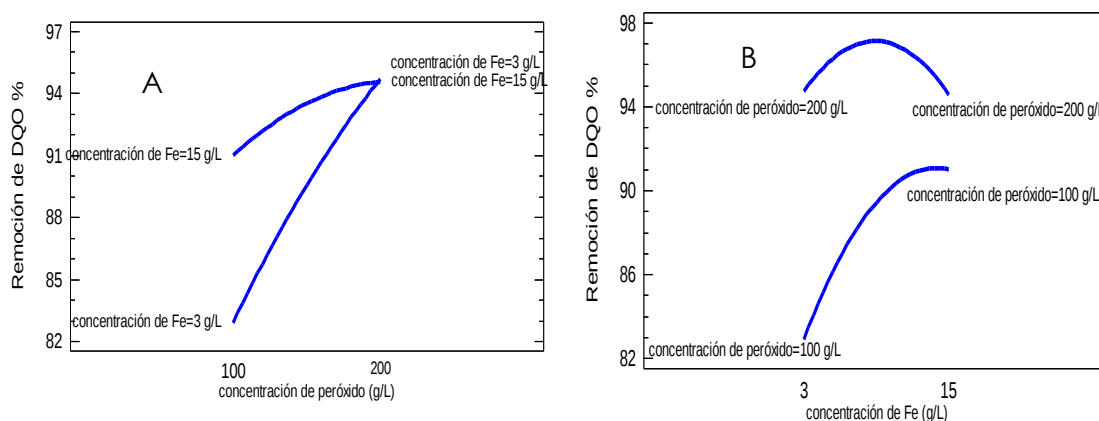


Fig. 3.6. Interacción de las variables. A: concentración de peróxido de hidrógeno. B: concentración de Fe (II)

Para una concentración de 200 g/L de peróxido, se observa que la concentración de Fe (II) en el rango estudiado, tiene un efecto poco importante sobre la remoción de DQO en comparación a lo que ocurre cuando la concentración de peróxido es 100 g/L (Fig. 3.6A), en este caso la concentración de Fe (II) si tiene una mayor influencia sobre el porcentaje de remoción de DQO y al mismo tiempo la concentración de Fe (II) que produce la máxima remoción de DQO es mayor comparada con 200 g/L de peróxido (Fig. 3.6B). Para 100 g/L de peróxido, este efecto del aumento de la remoción de DQO al aumentar la concentración de Fe (II), puede deberse a un incremento en la velocidad de reacción (Bapuponnusami y Muthukumar 2014). Sin embargo, después de cierta concentración de Fe (II), este incremento en la velocidad de reacción puede llegar a ser imperceptible (Muruganandham *et al.* 2014). En la figura 3.7 se muestra la gráfica de superficie de respuesta, donde se aprecia la curvatura producto de la interacción explicada anteriormente.

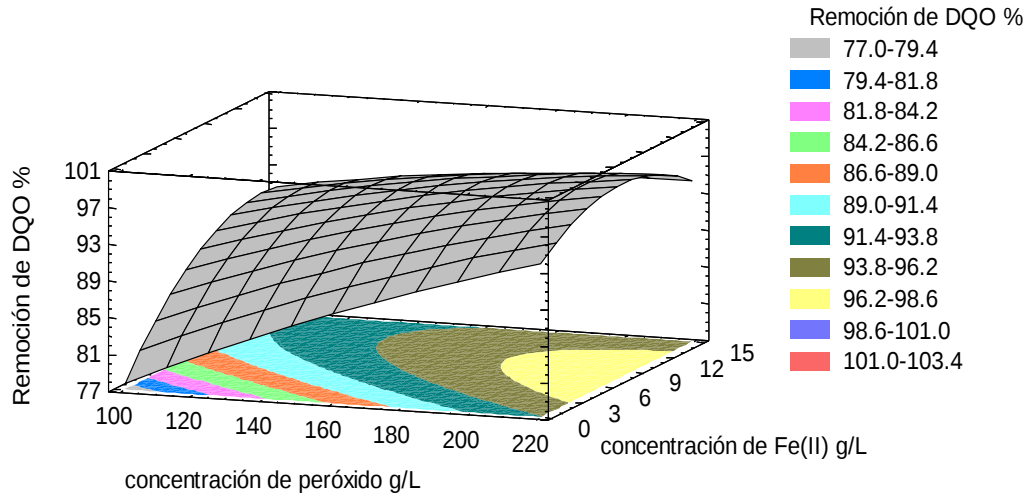


Fig. 3.7. Representación 3D de la superficie respuesta y gráfico de contorno para las variables sobre la remoción de la demanda química de oxígeno

En esta grafica también se aprecia la zona donde se obtiene el mayor porcentaje de remoción de DQO, que según el modelo matemático (ec. 3.4) se predice como 220,7 g/L de peróxido y 7,8 g/L de Fe (II), siendo ésta semejante a la condición 220,7 g/L de peróxido y 9 g/L de Fe (II), y a la que por fines prácticos, se le realizará las caracterizaciones previstas para la condición óptima.

3.3.4 Caracterización del desecho después del tratamiento

El tabla 3.5 muestra la caracterización del desecho tratado para la condición con mayor porcentaje de remoción de DQO, lo cual es importante ya que se deben conocer las concentraciones de los otros compuestos presentes en el desecho.

Tabla 3.5. Caracterización del desecho tratado para la condición 220,7-9 después del tratamiento

Parámetro	Valor inicial	Valor después del Foto-Fenton ¹	Valores permisibles según normativa	Remoción (%)
Demanda química de oxígeno (mg O ₂ /L)	67 000	1793	900	97,3
pH	1,7	10	6-9	-
Nitratos (expresado como nitrógeno) (mg/L)	2700	270	40	90
Sulfatos (mg/L)	140 000	106 000	400	24,3
Fenoles Totales (mg/L)	2500	nd	0,5	100
Fe (mg/L)	-	< 1	25	-

nd: no detectado por la técnica utilizada ¹ Concentraciones después de la eliminación del hierro con NaOH

Se observó que la concentración de sulfatos y nitratos disminuyó. Para explicar la disminución de estos aniones, se realizó un espectro IR al lodo que se genera de la precipitación del hierro con NaOH (Fig. 3.8).

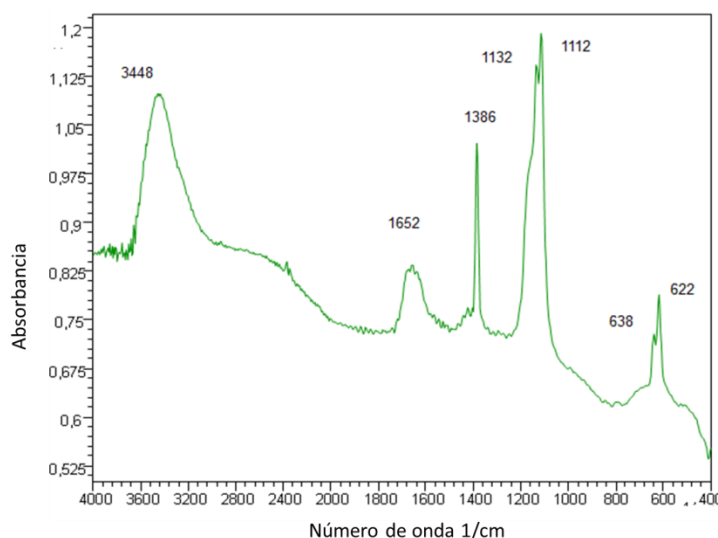


Fig. 3.8 Espectro infrarrojo con transformada de Fourier del residuo sólido (lodo) obtenido de la precipitación del hierro del proceso foto-Fenton solar

En el espectro FT-IR se observa una banda a 1386 cm⁻¹ asignada al ion nitrato (Tongamp *et al.* 2008) lo cual puede deberse a que al precipitar el hierro, el nitrato puede ser atraído por el precipitado por fuerzas electrostáticas, ocasionando la disminución del mismo en la solución (Harris 2007). La banda entre 1200 y 1100 cm⁻¹ puede asignarse a las frecuencias de estiramiento de los enlaces S-O y C-O. Estas bandas se pueden encontrar en diferentes complejos quelatos de sulfato de Fe ([Fe(L)SO₄]ⁿ⁻), donde el ligando L, puede ser oxalato

o agua, justificando la disminución del sulfato. La banda ancha alrededor a 1652 cm^{-1} puede ser asignada a los enlaces C-O que se encuentran en el oxalato y el formiato. Las bandas encontradas a 600 cm^{-1} corresponden a vibraciones del enlace O-C-O (Grčić *et al.* 2009).

Por otra parte, con respecto a la DQO, se consiguió una excelente remoción de materia orgánica (> 97 % remoción DQO), sin embargo el desecho tratado aún presenta una DQO superior al valor establecido por la normativa ambiental venezolana, al igual que los nitratos y sulfatos. En vista de esto, se propone realizar estudios para acoplar con un tratamiento biológico, para que el desecho tratado pueda descargarse.

Otro aspecto importante a considerar en los procesos Fenton y foto-Fenton es la cantidad de peróxido de hidrógeno requerida. La dosis de H_2O_2 generalmente se corresponde a la cantidad estequiométrica teórica de acuerdo a la DQO. Sin embargo, la dosis óptima depende de la respuesta a la oxidación de los contaminantes específicos y del objetivo propuesto en términos de reducir la carga de los contaminantes (Muruganandham *et al.* 2014). En este trabajo, la relación H_2O_2 :DQO (ppm) en la que se obtuvo mayor remoción de DQO (97,32 %) fue 3,29:1. Este resultado es comparable con el obtenido por Araña *et al.* (2012) quienes degradaron altas concentraciones de etilenglicol (38 245 mg de O_2 /L) utilizando una concentración de peróxido de hidrógeno de 120 g/L, obteniendo una relación H_2O_2 :DQO de 3,12:1. Así mismo, Senn *et al.* (2014), usaron el proceso Fenton en la degradación de soluciones alcalinas de limpieza (tripolifosfato, soda ash, surfactantes, metasilicatos y residuos de aceite, DQO de 24 000 mg de O_2 /L), donde ellos indican un consumo eficiente del peróxido de hidrógeno (63 g/L) usando una relación H_2O_2 :DQO (ppm) de 2,63:1. Pliego *et al.* (2013), degradaron aguas residuales resultantes de la limpieza de tuberías en una planta de energía, con una DQO de 40 g/L utilizando una relación H_2O_2 :DQO (p/p) de 2,125:1. Con estos resultados se evidencia, que para desechos reales y en altas concentraciones, los requerimientos de peróxido de hidrogeno son elevados. Sin embargo, como se indicó anteriormente, el desecho tratado bajos las condiciones óptimas no logró alcanzar los valores permisibles de descarga para la DQO, NO_3^- y SO_4^{2-} , lo que necesariamente conlleva a la aplicación de un tratamiento posterior. En vista de esto, se debe considerar que para la

reducción de los costos del tratamiento, se puede aplicar la condición experimental de 100 g/L de H_2O_2 y 15 g/L de Fe (II) , donde se obtuvo un porcentaje de remoción de 92,6 %, con una relación H_2O_2 :DQO de 1,49:1, lo que reduciría a la mitad el consumo de peróxido.

Variación del pH y la temperatura durante la degradación

Como se indicó anteriormente, tanto el pH como la temperatura no fueron controlados durante el proceso de degradación. En la figura 3.9 se observa como variaron el pH y la temperatura con respecto al tiempo para el experimento 220,7 g/L de peróxido de hidrógeno y 9 g/L de Fe (II) .

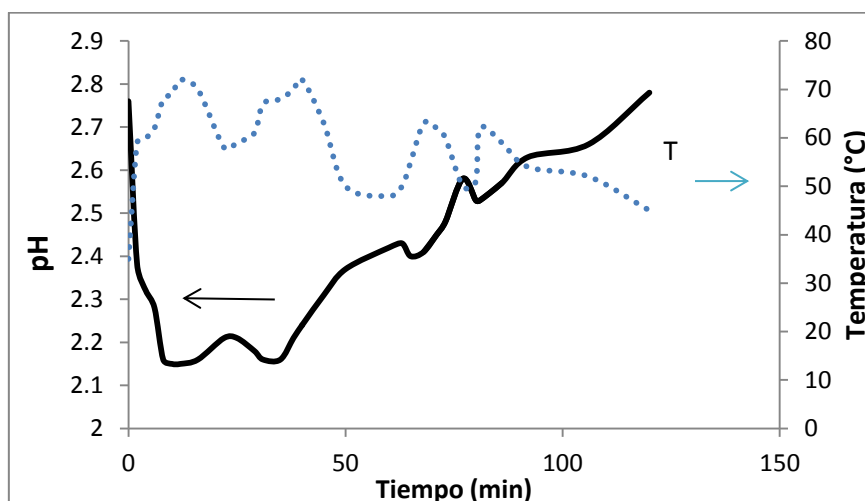
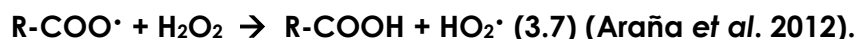


Fig. 3.9 Variación del pH y la temperatura con respecto al tiempo de degradación para el experimento 220,7 g/L de peróxido y 9 g/L de Fe (II)

Como se evidencia, la disminución del pH fue más drástica en los primeros 30 min del proceso de degradación y los máximos de temperatura coinciden con los valores de pH mínimos registrados. Ha sido reportado que probablemente los incrementos de temperaturas asociados a la disminución del pH se deban a la siguiente reacción (ec. 3.7):



Así mismo, la temperatura máxima registrada fue de 72 °C.

Caracterización por HPLC del desecho tratado.

Considerando la composición del desecho, se seleccionaron como posibles productos de degradación (patrones) los compuestos que se presentan en la tabla 3.6, los cuales se inyectaron en el cromatógrafo para determinar sus tiempos de retención y compararse con los tiempos de retención obtenidos de

la inyección del desecho tratado. En la tabla 3.6 se presentan los tiempos obtenidos donde se evidencia que se obtienen como productos principales en el proceso de degradación: ácido oxálico y ácido fórmico (Fig. 3.10).

Tabla 3.6. Tiempos de retención para los patrones y para el desecho después del tratamiento, separados por HPLC usando fase móvil agua-metanol.

Nº de pico	Compuesto	Tiempo de retención en la mezcla de patrones (min)	Tiempo de retención para el desecho después del tratamiento (min)
1	Solvente	4,89; 5,29	
2	Ac. oxálico	6,70	6,02
3	Ac. Fórmico	7,20	7,60
4	Ác. Acético	10,56	-
5	Hidroquinona	14,77	-
6	Fenol	32,27	-

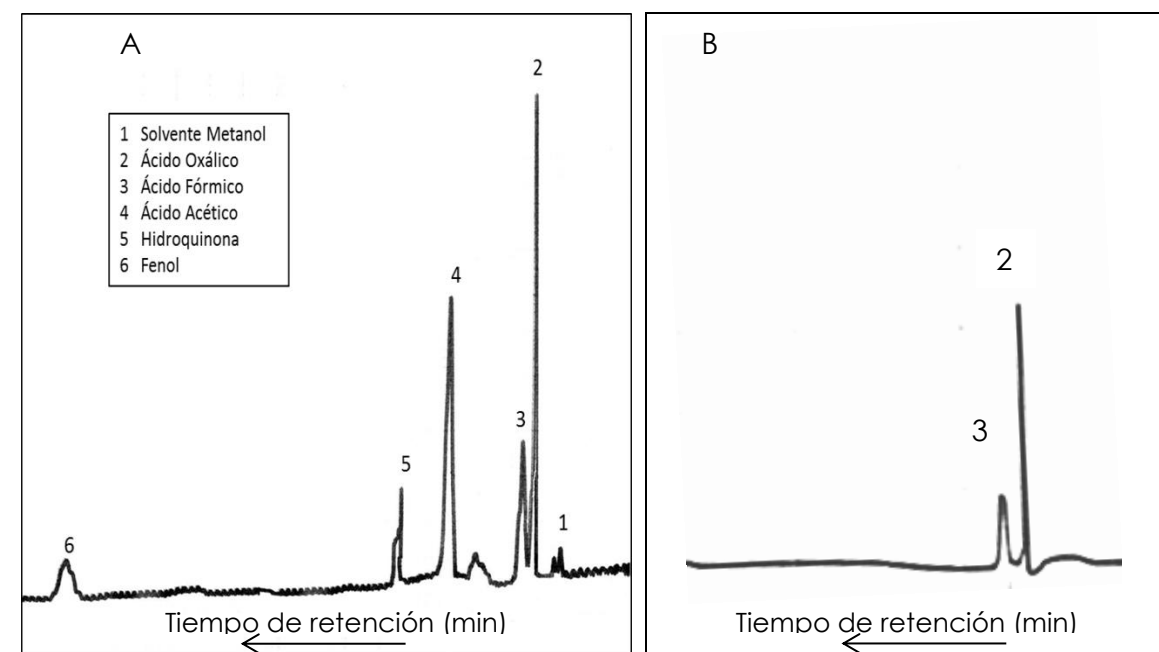


Fig. 3.10 Cromatogramas: A. Patrones, B. del desecho después del tratamiento (Condición: 220,7 g/L y 9 g/L)

Según lo anteriormente expuesto, se puede inferir que los incrementos de temperatura y la disminución del pH se deben a la formación de dichos ácidos.

3.4 CONCLUSIONES

Con este trabajo se evidenció la peligrosidad de algunos desechos que son generados de actividades docentes y de investigación, los cuales no pueden

ser descargados de manera descontrolada, por la presencia de elementos tóxicos e indeseables para el medio ambiente. En este estudio se utilizó un diseño estadístico para determinar la mejor condición experimental para degradar los desechos de compuestos fenólicos con el proceso foto-Fenton solar, obteniendo hasta un 97 % de remoción de DQO. Se evidenció la importancia del uso de esta herramienta estadística para conocer los mejores niveles de las variables, ya que una alta cantidad de hierro disminuye la eficiencia de remoción. También se demostró que el proceso foto-Fenton es capaz de destruir contaminantes y degradarlos hasta especies menos peligrosas como el ácido fórmico y oxálico, es importante resaltar que se llevó a cabo un tratamiento avanzado de oxidación dentro de las instalaciones universitarias, sencillo y económicamente viable, que disminuye la peligrosidad de los desechos. Se demostró además, que existen alternativas tecnológicas que permiten la depuración de los mismos, y que al menos, a nivel de laboratorio, son factibles. Con este estudio se inician una serie de investigaciones enmarcadas al tratamiento de una variedad de desechos con características apropiadas para su tratamiento con esta tecnología. Sin embargo se hace evidente, que para mejorar las características del desecho, es importante que se le aplique un tratamiento posterior, que permita disminuir la concentración de sulfatos, nitratos y DQO hasta los parámetros de descarga reglamentarios.

3.5 REFERENCIAS

- Araña J., Méndez J. O., Melián J. H., Rodríguez J. D., Díaz O. G. y Peña J. P. (2012). Thermal effect of carboxylic acids in the degradation by photo-Fenton of high concentrations of ethylene glycol. *Appl. Catal. B: Environ.* 113, 107-115. [en línea]<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0926337311005340>
- Arslan-Alaton I., Tureli G., Olmez-Hanci T. (2009). Optimization of the photo-Fentonlike process for real synthetic azo dye production wastewater treatment using response surface methodology. *Photochem. Photobiol. Sci.* 8, 628-638.
- Ashbrook P., Reinhardt P. (1985). Hazardous waste in academy. *Environ. Sc. Technol.* 19, 1150-1155.

Babuponnusami A. y Muthukumar K. (2014). A review on Fenton and improvements to the Fenton process for wastewater treatment. J. Environ. Chem. Eng. 2, 557-572. [en línea]<http://dx.doi.org/10.1016/j.jece.2013.10.011>

Benatti C., Granhen C. y Guedes T. (2006). Optimization of Fenton's oxidation of chemical laboratory wastewaters using the response surface methodology. J. Environ. Manage. 80, 66-74. [en línea]
<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0301479705002719>

Bianco B., De Michelis I. y Vegliò F. (2011). Fenton treatment of complex industrial wastewater: Optimization of process conditions by surface response method. J. Hazard. Mater. 186, 1733-1738. [en línea]
<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0304389410016341>

Colmenares M. (2014). Bases para el manejo de sustancias químicas peligrosas, en laboratorios de docencia de la escuela de ingeniería química, Universidad de Carabobo. Ingeniería y Sociedad 9, 30-32.

Decreto 883 (1995). Normas para la clasificación y el control de la calidad de los cuerpos de agua y vertidos o efluentes líquidos. Gaceta oficial de la República de Venezuela. 18 de diciembre de 1995 [en línea]
<http://www.pgr.gob.ve/dmdocuments/1995/5021.pdf> 23/07/15

Decreto 2635 (1998). Normas para el control de la recuperación de materiales peligrosos y el manejo de desechos peligrosos. Gaceta Oficial de la República de Venezuela. 3 de agosto de 1998 [en línea]
<http://www.pgr.gob.ve/dmdocuments/1998/5245.pdf> 23/07/2015

Díaz de Tuesta J., García-Figueruelo C., Quintanilla A., Casas J. y Rodríguez J. (2014). Application of high-temperature Fenton oxidation for the treatment of sulfonation plant wastewater. J Chem Technol Biotechnol [en línea]
<http://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/jctb.4494/pdf> 30/05/15

Ding J., Wang X., Zhang T., Li Q. y Luo M. (2006). Optimization of RP-HPLC. Analysis of low molecular weight organic acids in soil. J. Liq. Chromatogr. Relat. Technol. 29, 99-111. [en línea] <http://dx.doi.org/10.1080/10826070500363050>

Ghafoori S., Mehrvar M. y Chan P. (2014). A statistical experimental design approach for photochemical degradation of aqueous polyacrylic acid using photo-Fenton-like process. Polym. Degrad. Stab. 110, 492-497. [en línea] <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0141391014003942>

Ghafoori S., Mowla A., Jahani R., Mehrvar M. y Chan P. (2015). Sonophotolytic degradation of synthetic pharmaceutical wastewater: Statistical experimental design and modeling. J. Environ. Manage. 150, 128-137. [en línea] <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0301479714005374>

Grčić I., Vujević D., Šepčić J. y Koprivanac N. (2009). Minimization of organic content in simulated industrial wastewater by Fenton type processes: A case study. J. Hazard. Mat. 170, 954-961. [en línea] <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0304389409008139>

Harris D. (2007). *Análisis químico cuantitativo*. 3ª ed. Reverté, Barcelona, España, 744 pp.

Kenfack S. (2006). Helio-photo-Fenton enhancement of the biodegradability of biorecalcitrant wastewaters: Physico-chemical and technical aspects. Tesis Doctoral. Ecole Polytechnique Fédérale de Lausanne. Lausanne, Suiza, 143 pp.

Kiwi J., Pulgarin C., Peringer P. y Gratzel M. (1993). Beneficial effects of homogeneous photo-Fenton pretreatment upon the biodegradation of anthraquinone sulfonate in waste water treatment. Appl. Catal. B. 3, 85-99. [en línea] <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/092633739380070T>

Korenaga T, Tsukebe H, Shinoda S. (1994). Hazardous waste control in research and education. USA. Lewis Publisher.

Ley N° 55. (2001). Ley sobre sustancias, materiales y desechos peligrosos. Gaceta oficial de la República Bolivariana de Venezuela. 13 de noviembre de 2001 [en línea] <http://www.pgr.gob.ve/dmdocuments/2001/5554.pdf> 23/07/15

López-Ojeda G., Vargas-Zavala A., Gutiérrez-Lara M., Ramírez-Zamora R. y Durán-Moreno A. (2011). Oxidación fotoelectrocatalítica de fenol y de 4-clorofenol con un soporte de titanio impregnado con TiO₂. Rev. Int. Contam. Ambie. 27, 75-84. [en línea] http://www.atmosfera.unam.mx/editorial/rica/acervo/vol_27_1/7.pdf

Magario I., García Einschlagc F., Rueda E., Zygadlo J. y Ferreira M. (2012). Mechanisms of radical generation in the removal of phenol derivatives and pigments using different Fe-based catalytic systems. J. Mol. Catal. A: Chem. 352, 1-20. [en línea] <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1381116911004043>

Malato S., Blanco J., Maldonado M., Fernández P., Alarcón D., Collares M., Farinha J. y Correia J. (2004). Engineering of solar photocatalytic collectors. Sol. Energy. 77, 513-524. [en línea] <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0038092X0400074X>

Martínez O. M., Ramírez J. H. y Toledo M. L. (2013). Total organic carbon removal from a chemical lab's wastewater using Fenton's reagent. Ing. Invest. 33, 30-35. [en línea] <http://www.bdigital.unal.edu.co/37637/2/39507-182396-1-PB.html#f3>

Muruganandham M., Suri R., Jafari Sh., Sillanpää M., Lee G., Wu J. y Swaminathan M. (2014). Recent developments in homogeneous advanced oxidation processes for water and wastewater treatment. Int. J. Photoenergy [en línea] <http://www.hindawi.com/journals/ijp/2014/821674/> 30/05/15

Paradowska M. (2004). Tailored chemical oxidation techniques for the abatement of bio-toxic organic wastewater pollutants: An experimental study. Tesis Doctoral. Escola Tècnica Superior de Enginyeria Química. Departament

d'Enginyeria Química. Rovira i Virgili University. Tarragona, España, 211 pp. [en línea]

<http://www.tdx.cat/bitstream/handle/10803/8524/TesidoctoralMagdalenaParadowska.pdf?sequence=1>

Pliego G., Zazo J., Casas J. y Rodríguez J. (2013). Case study of the application of Fenton process to highly polluted wastewater from power plant. J. Hazard. Mat. 252-253, 180-185. [en línea]

<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0304389413001581>

Posso F., González J., Guerra F. y Gómez H. (2014). Estimación del potencial de energía solar en Venezuela utilizando sistemas de información geográfica. Revista Geográfica de Venezuela 55, 27-43. [en línea]

<http://www.saber.ula.ve/bitstream/123456789/38968/1/articulo2.pdf>

Ramos, Katuska. (2003). Lineamientos para la reducción, manejo y disposición final de desechos tóxicos generados en el departamento de química de la Facyt-UC. Trabajo de Ascenso no publicado. Universidad de Carabobo. Valencia. Venezuela.

Rodríguez M., Malato S., Pulgarin C., Contreras S., Curcó D., Giménez J. y Esplugas S. (2005). Optimizing the solar photo-Fenton process in the treatment of contaminated water. Determination of intrinsic kinetic constants for scale-up. Sol. Energy. 79, 360-368. [en línea]

<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0038092X05001477>

Sakkas V., Azharul Islam Md., Stalikas C. y Albanis T. (2010). Photocatalytic degradation using design of experiments: A review and example of the Congo red degradation. J. Hazard. Mater. 175, 33-44. [en línea]

<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0304389409017014>

Samani Z. (2000). Estimating solar radiation and evapotranspiration using minimum climatological data. (Hargreaves-Samani equation). J. Irrig. Drain. Eng. A. 126, 265-267. [en línea]

<http://ascelibrary.org/doi/10.1061/%28ASCE%2907339437%282000%29126%3A4%28265%29>

Senn A., Russo Y. y Litter M. (2014). Treatment of wastewater from an alkaline cleaning solution by combined coagulation and photo-Fenton processes. Sep. Purif. Technol. 132, 552-560. [en línea]

<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1383586614003530>

Sun J., Sun S., Fan M., Guo H., Lee Y. y Sun R. (2008). Oxidative decomposition of *p*-nitroaniline in water by solar photo-Fenton advanced oxidation process. J. Hazard. Mater. 153, 187-193. [en línea]

<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0304389407012113>

Tongamp W., Zhang Q. y Saito F. (2008). Mechanochemical route for synthesizing nitrate form of layered double hydroxide. Powder Technol. 185, 43-48. [en línea]

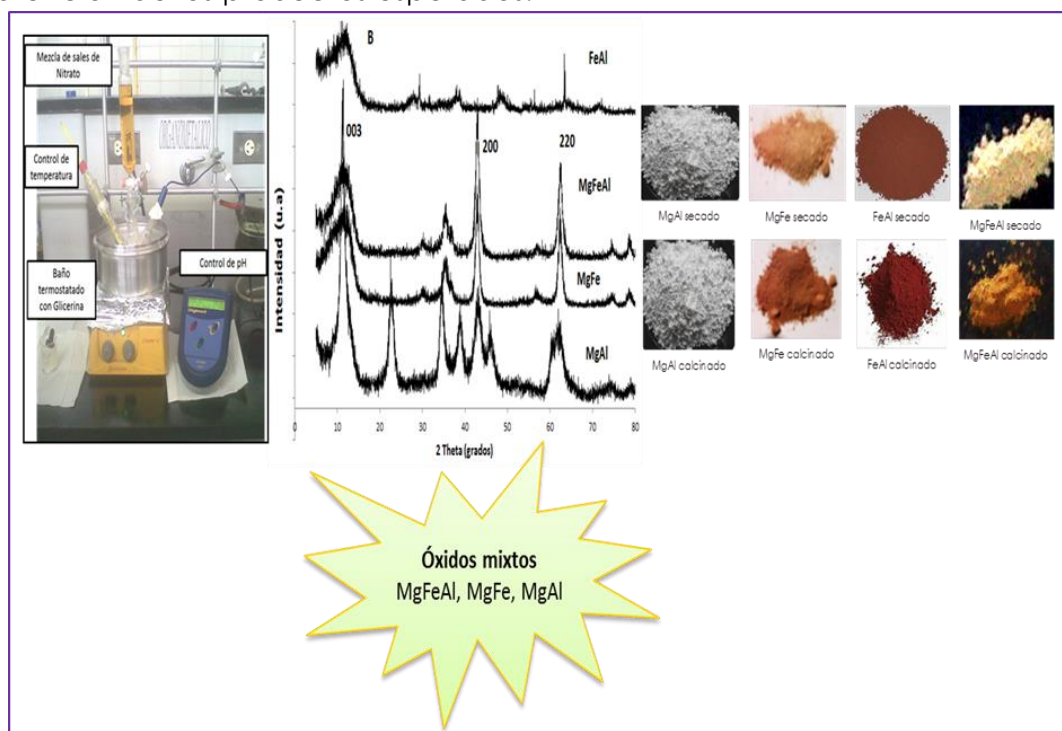
<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0032591007004949>

Tony M. y Bedri Z. (2014). Experimental design of photo-Fenton reactions for the treatment of car wash wastewater effluents by response surface methodological analysis. Advances in Environmental Chemistry [en línea]

<http://www.hindawi.com/journals/aec/2014/958134/> 30/05/2015

CAPÍTULO 4. Síntesis y caracterización de los Hidróxidos dobles laminares: MgFe, MgAl, FeAl y MgFeAl y sus respectivos óxidos mixtos

El capítulo 4 se refiere a la síntesis y caracterización de los HDL MgFe, MgAl, FeAl y MgFeAl y sus respectivos óxidos. La caracterización química, estructural y textural de este tipo de materiales es fundamental para poder asegurar la obtención de los productos esperados.



4.1 ESTADO DEL ARTE

Entre las características distintivas asociadas a los HDL empleados como precursores en la obtención de óxidos mixtos, están sus propiedades texturales controladas, alta estabilidad térmica, propiedades básicas intrínsecas y una excelente dispersión de las fases activas. Estos HDL pueden ser del tipo binario, ternario y hasta cuaternario dependiendo de la incorporación de dos, tres y hasta cuatro cationes. Por otra parte, el empleo conjunto de diversas fases metálicas (metales de transición) reconocidas por sus propiedades catalíticas, conduce a un efecto sinérgico o cooperativo de los elementos presentes hacia una mejora en las propiedades catalíticas del sólido final.

Si bien es cierto que la presencia de metales de transición como, cobre, zinc, níquel (los cuales son sitios redox), proveen a los HDL buena actividad catalítica en reacciones de oxidación, no es menos cierto que la mayoría de estos metales, presentan un elevado grado de toxicidad, teniendo regulaciones estrictas en cuanto a niveles de concentraciones máximos permisibles para su descarga a redes cloacales y cuerpos de agua.

Tal es el caso del trabajo realizado por Zhou et al. (2011), quienes sintetizaron un hidróxido doble laminar de CuNiAl, utilizado para oxidar fenol con peróxido de hidrógeno, obteniendo un porcentaje de remoción de carbono orgánico total de 60%. No obstante a la eficiencia de la remoción, al determinar la cantidad de metal lixiviado encontraron que para el Cu fue de 38 ppm y para Ni 6,6 ppm. Esto representa un inconveniente, ya que al descargar efluentes tratados, estos metales tienen regulaciones y en el caso de Venezuela esos valores sobrepasan los niveles permitidos para descargas, los cuales son para el cobre 1 ppm y para el níquel 2 ppm (decreto 883). Igualmente Gruttadauria et al. (2007) utilizaron el HDL de CoNiAl y su óxido mixto en la oxidación de fenol, obteniendo porcentajes de remoción de carbono orgánico total de 90 y 70% respectivamente, pero al igual que el trabajo mencionado anteriormente, los niveles de cobalto lixiviados (20 y 30 ppm) sobrepasan lo permitido por la normativa para este metal (0,5 ppm, según decreto 883). Estos son sólo algunos ejemplos en donde el uso de estos metales de transición queda limitado por su alta toxicidad.

Es por ello que considerar al hierro como metal de transición, posee la ventaja de tener regulaciones menos estrictas (25 ppm, según decreto 883), sin

embargo, los HDL que incorporan hierro en su estructura han tenido un uso limitado como catalizadores en procesos de fotodegradación. Mantilla et al. (2010) probaron óxidos mixtos de Zn/Al+Fe, demostrando una alta fotodegradación del fenol (98%) después de 6 horas de irradiación (UV, 254 nm) y una degradación total del cresol en 4 horas, sin embargo la concentración inicial de fenol fue baja (40 ppm) y no se reporta la lixiviación del zinc. Parida y Mohapatra (2012), sintetizaron HDL de ZnFe con diferentes aniones intercalados (carbonatos, cloruros y nitratos) y probaron su actividad fotocatalítica con luz solar para la degradación de verde de malaquita y metil violeta, demostrando que el HDL con carbonato presentó la más alta actividad de degradación de los colorantes. No se reporta acerca de lixiviados. Shiraga et al. (2006), utilizaron óxidos mixtos provenientes de HDL de composición $Mg_3Fe_{0,26}Al_{0,74}$ para la oxidación de fenol en presencia de ozono sin irradiación. En este caso la remoción de carbono orgánico total fue baja (52%), comparable a la oxidación con sólo ozono. La baja actividad catalítica pudiese estar relacionada con la formación de complejos carboxílicos con el hierro en la superficie del catalizador del tipo $[Fe^{3+}(RCO_2)]^{2+}$ lo cual disminuye la efectividad del mismo.

Así mismo, Bangó y Halász (2009), realizaron un estudio con diferentes materiales que contenían hierro (Fe-ZSM5, Fe-MCM41, óxido mixto de FeMgAl, y Fe_2O_3 soportado sobre alúmina), en la degradación de aguas de desechos con componentes fenólicos, obteniendo entre los de mayor eficiencia de descomposición, el óxido mixto de FeMgAl (1% de Fe), utilizando como oxidante ozono.

Según lo anteriormente expuesto, se decide sintetizar HDLs de MgFe, MgAl, FeAl y MgFeAl, y sus respectivos óxidos mixtos, para ser probados como catalizadores en procesos foto-Fenton heterogéneo. En este capítulo se expondrán los resultados sobre su síntesis y caracterización.

4.2 METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

4.2.1 Síntesis de los sólidos

El método de síntesis comienza con la preparación de tres soluciones. La primera de ellas, (solución A) contiene disueltos los precursores de los cationes del hidróxido doble laminar en agua. La segunda solución (B), carbonato sódico (Riedel-de Haën, 99,5-100,5%), proporciona un medio básico (pH = 8-10)

suficiente para la precipitación de estos cationes y la formación del hidróxido doble laminar. La solución C, hidróxido de sodio (Riedel-de Haën, 99%) sirve para mantener el pH del medio a un valor de 10.

La relación molar de los cationes se tomó como M(II):M(III) de 3:1, según lo reportado por Kawabata y et al., (2006). La relación Fe:Al fue fijada en 2,75:1 para tener una alta proporción de hierro, que es el sitio activo del catalizador. Las cantidades de cada una de las sales se fijaron usando como referencia el trabajo de Carja y col. (2011). A continuación se presenta la tabla 4.1 con los detalles para la preparación de los cuatros HDL que fueron sintetizados.

Tabla 4.1 Cantidades de sal utilizadas para la preparación de los HDL

Hidróxido doble laminar	Nitrato de Magnesio 6H₂O (Riedel-de Haën, 97%) moles*	Nitrato de Aluminio 9H₂O (Scharlau, 98,5%) moles*	Nitrato de hierro 9H₂O (Alfa Aesar, 98%) moles*
Mg ₃ (FeAl) ₁	0,1125	0,01	0,0225
Mg ₃ Fe ₁	0,1125	0	0,0325
Mg ₃ Al ₁	0,1125	0,0325	0
Al ₃ Fe ₁	0	0,1125	0,0375

*Estas cantidades son para 250 mL de solución

El montaje está conformado por un balón de vidrio Pyrex cilíndrico de 500 mL de capacidad, de tres bocas esmeriladas, que actúa como un reactor. En la boca central se coloca el embudo de adición, en las bocas laterales se sitúan, el electrodo de vidrio para control de pH y el termómetro. El montaje experimental para la síntesis de los hidróxidos dobles laminares, se muestra en la figura 4.1.

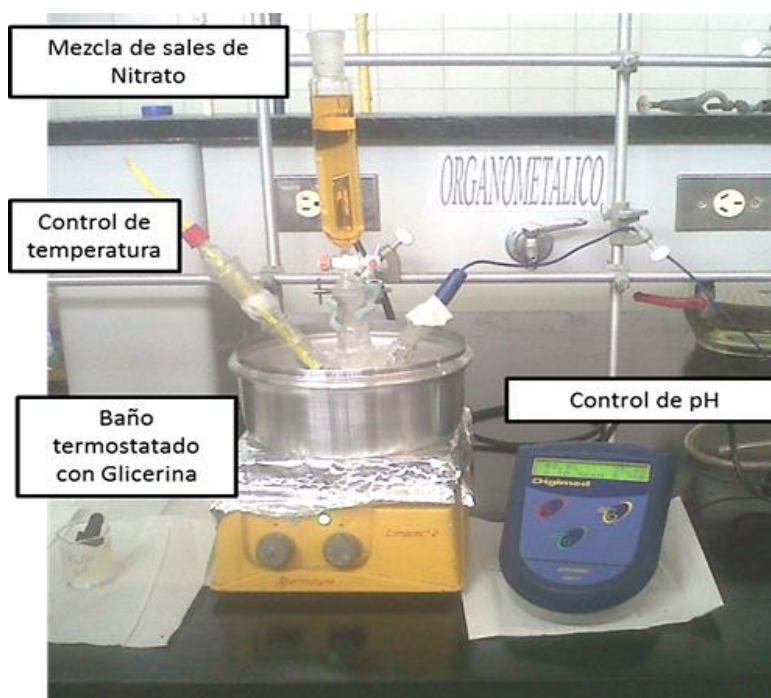


Fig. 4.1 Montaje experimental para la síntesis de los hidróxidos dobles laminares

El reactor se sumerge en un recipiente de aluminio que contiene glicerina como fluido calefactor. La temperatura del baño va aumentando gradualmente durante el proceso de precipitación.

El procedimiento operativo comienza añadiendo la solución B, Na_2CO_3 0,075 M, de acuerdo a la relación: $[\text{CO}_3^{2-}] = 0,5[\text{M}^{3+}]$, al reactor de vidrio, que dispone de un agitador magnético. El reactor se introduce en un baño de glicerina y se conecta el electrodo a una boca del reactor. A su vez, se añade la solución A a un embudo de adición, que se sitúa en una boca del reactor de síntesis. Finalmente, se ajusta la velocidad de goteo de la disolución A sobre la B (1 mL/min), y se va ajustando el pH a 10 con el NaOH 2 M (solución C). Una vez que finaliza el proceso de adición de las sales, se sustituye el electrodo por el refrigerante (Fig. 4.2).



Fig. 4.2 Montaje experimental para el envejecimiento de los sólidos.

Esta mezcla se mantiene en agitación a una temperatura de 80°C durante 17 horas. Transcurridas las 17 horas correspondientes al período de envejecimiento y cristalización del material, se procede a la separación del sólido por centrifugación (2500 r.p.m, 10 min.), éste es lavado varias veces con agua tibia hasta pH próximo a 7.

Posteriormente los materiales se secan en una estufa a 100°C durante 4 horas. Una vez seco el sólido se transforma en un material finamente dividido mediante una operación de molienda.

4.2.2 Calcinación de los sólidos

Previo a su utilización como catalizador, el material se somete a un tratamiento térmico por calcinación en una mufla. Se utilizaron dos rampas de calentamiento. La primera consistió en aumentar la temperatura hasta 270 °C a una velocidad de 20 °C/min, manteniéndose por media hora. A continuación se inició la segunda rampa a la misma velocidad de calentamiento, hasta que llegó a 600 °C, a esta temperatura se mantuvo por 4 horas. La figura 4.3 presenta el aspecto físico de los sólidos secados y calcinados.



Fig. 4.3. Aspecto de los sólidos obtenidos después de secados a 100°C y calcinados a 600 °C

4.2.3 Caracterización de los sólidos

Los materiales sintetizados han sido caracterizados mediante diferentes técnicas, con el objeto de determinar sus principales propiedades físico-químicas y estructurales. A continuación se describen las condiciones de análisis bajo las cuales se llevaron a cabo las medidas.

4.2.3.1 Espectroscopia infrarrojo con transformada de Fourier (FT-IR).

Para los análisis de absorción en el infrarrojo se utilizó un espectrofotómetro con transformada de Fourier (FT-IR) Shimadzu 8400S, con una resolución nominal 4 cm^{-1} y 20 scans de 400 a 4000 cm^{-1} . Las muestras se prepararon por dilución en bromuro potásico.

4.2.3.2 Difracción de rayos X (DRX).

Se utilizó un difractómetro SIEMENS D500S provisto de un sistema DIFRACT-AT y microprocesador DACO-MP, anticátodo de Cu y filtro de grafito, para seleccionar la radiación $K\alpha$ del cobre a la que corresponde una longitud de onda de 1,54 Å. Las condiciones de registro fueron las siguientes: intensidad de corriente 30 mA, tensión 40 kV y potencia 1200 W. Se exploró la zona entre 5° y 80° con una velocidad de barrido de 2°/min y un tiempo de recogida de datos de 1,5 s/paso. Con objeto de evitar posibles problemas por falta de homogeneidad de la muestra, se utilizaron rendijas de 1°. Con las facilidades que permite el programa del ordenador que controla el difractómetro, se eliminó la difracción debida a la línea $K\alpha_2$ del cobre.

4.2.3.3 Isotermas de adsorción- desorción de N₂. MÉTODO BET.

Las medidas de área superficial se llevaron a cabo usando un porosímetro multi gaz ASAP-2010 de MICROMERITICS. Aproximadamente 200 mg de muestra fueron desgasificados a 200°C. Después de enfriadas las muestras se desgasificaron con una bomba turbomolecular manteniendo una atmósfera de nitrógeno. La presión de saturación de nitrógeno se midió cada dos horas.

4.2.3.4 Análisis termogravimétrico

El equipo empleado fue un analizador térmico simultáneo TG/ATD/CDB/TA Instruments Q600 bajo una atmósfera reactiva de aire. Se utilizó 9,7 mg de muestra, la cual fue analizada en el intervalo desde temperatura ambiente hasta alcanzar los 700 °C, utilizando una velocidad de calentamiento de 20 °C/min.

4.2.3.5 Espectroscopia de reflectancia difusa visible (DR-VIS)

Los espectros de absorción del visible de los materiales sintetizados se han obtenido utilizando un espectrofotómetro miniscan XE plus operado en el modo de reflectancia difusa. El equipo dispone de un accesorio con esfera integradora de reflectancia difusa. Las señales producidas han sido registradas en forma de la función de Kubelka Munk $F(R)$, abarcando un intervalo de longitudes de onda de 400-700 nm con un tamaño de paso de 10 nm. La información aportada por estos análisis radica principalmente en el cálculo de la anchura de la banda de energía prohibida o salto de banda (EG).

4.2.3.6 Espectroscopia de emisión atómica por acomplamiento inducido (ICP-OES).

Los análisis de ICP-OES se llevaron a cabo en un espectrómetro ICP-OES Optima 3300 DV Perkin Elmer. La disolución de las muestras a analizar se llevó a cabo mediante una digestión ácida. La muestra (polvo fino), es sometida a la acción del HCl. Al finalizar el líquido obtenido se enrasa al volumen adecuado para llevar a cabo el análisis químico elemental.

4.2.3.7 Espectroscopia foto electrónica de Rayos X (XPS)

La caracterización por XPS de la superficie del óxido mixto MgFeAl se realizó con un espectrómetro de ultra alto vacío (UHV) modelo Specs GmbH

equipado con un analizador de electrones semiesférico y una fuente de radiación de rayos-X (Al-K α).

4.3 RESULTADOS Y DISCUSIÓN

4.3.1 Espectroscopia infrarrojo con transformada de Fourier (FT-IR).

Los espectros FT-IR de los sólidos después de secados y después de calcinados son mostrados en la figura 4.4. La figura 4.4.A presenta una banda ancha para todos los sólidos, en el intervalo de 3550-3450 cm⁻¹ debida a las vibraciones OH $\cdots$ OH₂ y H₂O $\cdots$ OH₂ cuando el OH se encuentra asociado con grupos de agua por puentes de hidrógeno. Las bandas observadas en 2360 cm⁻¹ se atribuyen al ion carbonato adsorbido en la superficie de los HDL cuando se están preparando las pastillas (Tongamp et al. 2008). La banda a 1640 cm⁻¹ es característica de la deformación del ángulo de la molécula de agua δ HOH, relativa a puentes de hidrógeno. La banda a 1382 cm⁻¹ es atribuida, generalmente, al ion carbonato. Sin embargo, Tongamp et al. (2008) atribuyen esta banda al ion nitrato, e indican que cuando ambos aniones están presentes, se puede observar una banda ancha o dos bandas. La zona comprendida entre 500 y 1000 cm⁻¹ es característica de los octaedros que forman la lámina. La banda a 596 cm⁻¹ para el MgFe y MgFeAl se puede atribuir al enlace Fe-OH (Kuśtrowski et al. 2001). El espectro FT-IR del sólido FeAl coincide con el reportado por Markov et al. (1990) para el hidróxido carbonato de hierro, atribuyendo la banda a 639 cm⁻¹ al α FeO(OH), sugiriendo que el aluminio no fue incorporado a la estructura.

Después de la calcinación a 600°C, todas las bandas disminuyeron su intensidad (figura 4.4.B) y desaparece la banda a 1382 cm⁻¹. La banda a 686 cm⁻¹, para el sólido MgAl, se debe las vibraciones Al-Mg-O. Para el sólido FeAl, la banda observada a 560 cm⁻¹ puede ser asignada a la vibración Fe-O-Fe. Los óxidos MgFeAl y MgAl también fueron analizados después de varias semanas de calcinado, observando la aparición de una banda entre 1500 y 1400 cm⁻¹. Estas bandas se forman cuando el CO₂ es químicamente atrapado y estabilizado sobre la superficie de las partículas del óxido mixto, unido directamente como especies monodentadas sobre las especies O²⁻ (base Lewis) de fuerte basicidad (León et al. 2001, Abello, 2005).

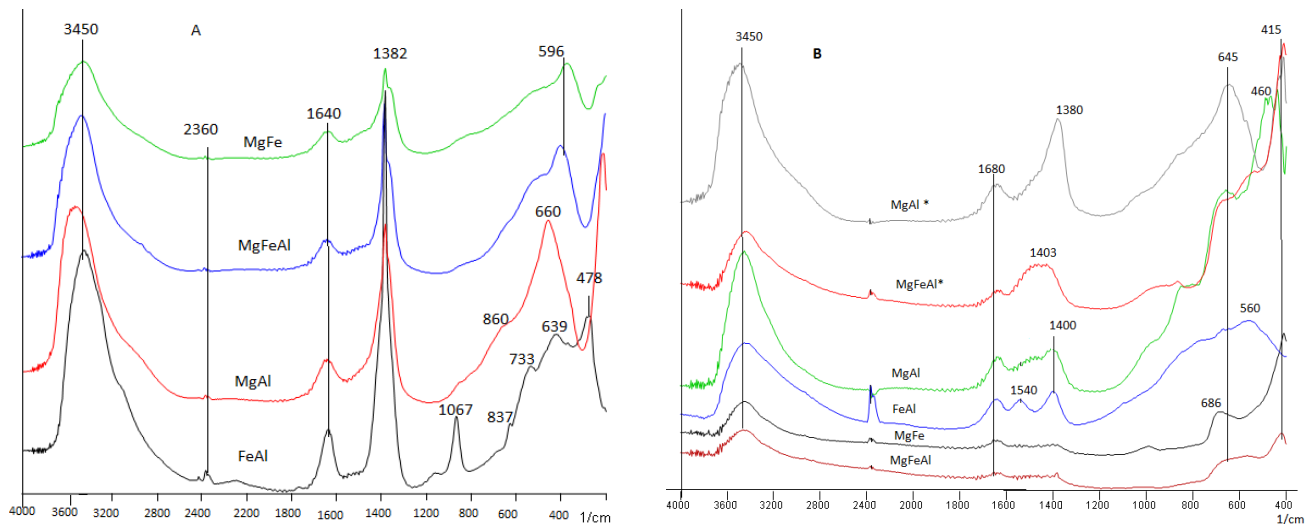


Fig. 4.4. Espectros FT-IR. A. precursores secados ($100^{\circ}C$). B. MgFeAl, MgFe, FeAl y MgAl recién calcinados ($600^{\circ}C$), MgFeAl* y MgAl* IR después de varios semanas de calcinados.

4.3.2 Difracción de rayos X (DRX).

La figura 4.5.A representa los difractogramas de rayos X realizados a los sólidos precursores después de secados. Excepto el FeAl, todos los demás sólidos forman HDL durante la coprecipitación. Para los HDL MgAl, MgFe y MgFeAl los picos de difracción corresponden a las reflexiones características de HDL, con una serie de picos (0 0 l) que se presentan como líneas simétricas a bajos ángulos (planos de reflexión basal (0 0 l, $l = 3,6$) y reflexiones menos intensas para planos no basales (0 1 l, donde $l = 2,5,8$) (Carja et al. 2011). Cuando un HDL se sintetiza con alta calidad cristalina, se puede observar en su perfil de difracción una o dos reflexiones después de los 2θ , 60° . Una de ellas, la reflexión (110), que en ocasiones puede aparecer acompañada por la reflexión (113).

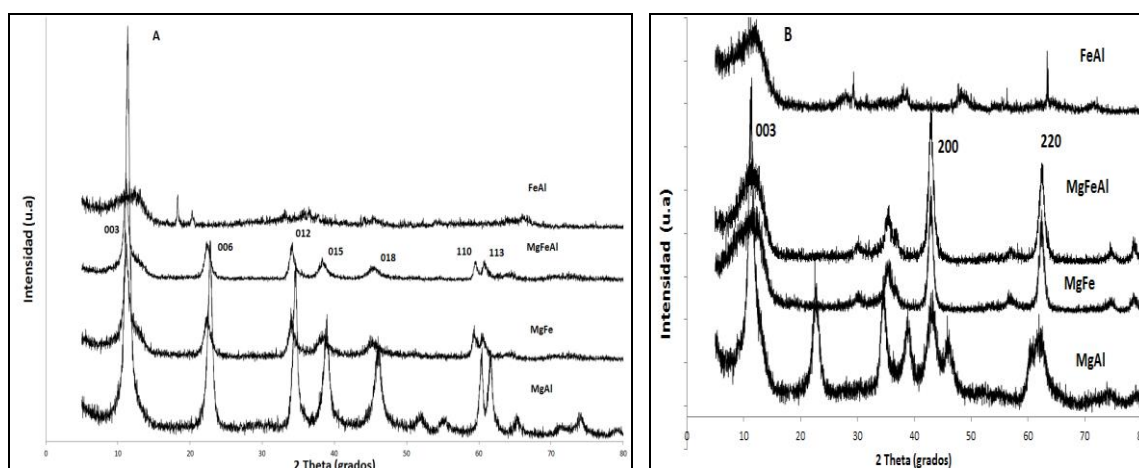


Fig. 4.5. Difractograma de Rayos X. A. precursores secados a 100°C. B. sólidos calcinados a 600°C

A partir de los difractogramas para los sólidos MgAl, MgFe y MgFeAl se pueden determinar los parámetros que describen la celda unidad del material. Uno de los parámetros estructurales clave de los HDL es la distancia basal, c , donde c puede calcularse a partir de la posición del máximo correspondiente a la difracción por el plano (003) (ec. 4.1),

$$c = 3 d_{003} \quad (4.1)$$

Así mismo, el parámetro de celda a (ec. 4.2), equivale a la distancia entre los cationes metálicos dentro de las láminas.

$$a = 2 d_{110} \quad (4.2)$$

El valor de a no depende de los aniones ubicados en la interlámina, sino de los cationes situados en láminas, decir, su radio iónico. Con la distancia de este plano es posible verificar la relación catiónica M^{2+}/M^{3+} (Martínez y Carbajal, 2012).

Los parámetros de celda se calcularon, considerando un empaquetamiento hexagonal del material (Carja et al. 2011).

En la Tabla 4.2 se indican los parámetros de celda para los HDL MgFeAl, MgFe y MgAl. El parámetro de celda c se incrementó desde MgAl, MgFe hasta el valor máximo para MgFeAl, esto se atribuye al mayor radio iónico del Fe^{3+} (0,645Å) en comparación con el Al^{3+} (0,535Å) lo que ocasiona mayores distancias M-OH (Rozov et al. 2009). Sin embargo, se observa un valor similar para HDL MgFe y MgFeAl. Esto se debe a que el aluminio está en baja

proporción con respecto al hierro (Fe/Al: 2,75/1) afectando poco el parámetro *c* en ambos HDL. Con respecto al parámetro de celda *a*, como se indicó anteriormente se puede corroborar la relación catiónica M^{2+}/M^{3+} .

Para el sólido FeAl después de secado, se evidencia la formación de un compuesto con poca cristalinidad, mostrando las reflexiones de hidróxido carbonato de hierro (II-III) a 2θ 18°, 20°, 36° (Balasamy et al. 2010), para este sólido en particular la estructura de HDL no puede formarse debido a la falta de cationes M(II) necesarios para la formación de las estructuras HDL. Estos resultados coinciden con lo observado en los espectros FT-IR.

Tabla 4.2. Características estructurales de los precursores (HDL) MgAl, MgFe, MgFeAl y FeAl

<i>Precursor</i>	d_{003} (d_{hkl}) distancia interlamilar Å	Parámetro <i>c</i> (Å)	d_{110} (d_{hkl}) distancia interlamilar Å	Parámetro <i>a</i> (Å)
MgAl	7,78721	23,3616	1,53232	3,06464
MgFeAl	7,91458	23,7437	1,55019	3,10038
MgFe	7,90877	23,7263	1,56638	3,13276
FeAl	-	-	-	-

La figura 4.5.B representa los difractogramas para los sólidos después de calcinados. Al calcinar, colapsa la estructura de hidróxido y se forman los óxidos correspondientes (León et al. 2011). Para los compuestos MgFe y MgFeAl se observan los picos a 2θ : 42,9° y 62,3° correspondientes a las reflexiones (200) y (220) características de las estructuras tipo periclase, Mg(FeAl)O (JCPDS-ICDD 4-0829). Las reflexiones débiles a 2θ : 35° y 56,8° corresponden a la fase espinela (Mg(FeAl)₂O₄) (JCPDS 34-0192) (Pavel et al. 2012) y MgFe₂O₄ (magnesioferrita) (JCPDS 17-0465) (Benselka-Hadj y Abdelkader, 2011). Con esto se confirma la conversión a óxidos mixtos tipo periclase-espinela. Sin embargo, también se observa un pico en 2θ : 11°, el cual corresponde a fase HDL. Para el MgAl se observa una conversión casi completa a la fase HDL (2θ : 11°, 22°, 34°, 38°). Los sitios activos para adsorción de CO₂ sobre los HDL calcinados, están asociados con sitios básicos superficiales O²⁻-Mg²⁺ (MgO + CO₂ → MgCO₃). Esto confirma lo observado en los espectros FT-IR.

Para el sólido FeAl, después de la calcinación, las líneas coinciden con la forma γ -Fe₂O₃ (Balasamy et al. 2010).

4.3.3 Isotermas de adsorción-desorción de N₂.

Las isothermas de adsorción-desorción de los sólidos secados y calcinados, se muestran en la figura 4.6. Se puede observar un comportamiento similar para todos los sólidos (MgAl, MgFe y MgFeAl), excepto para el FeAl. En la parte inicial de la isoterma, se detectan bajos volúmenes de nitrógeno adsorbidos. A presiones relativas altas aparece un ciclo de histéresis.

El ciclo de histéresis puede asociarse con el desarrollo de una red porosa y de una condensación capilar retardada sobre la superficie de los cristales laminados. Este comportamiento es característico de isothermas tipo IV de acuerdo a la clasificación de la IUPAC, lo que corresponde a sólidos mesoporosos. Además, la curva de histéresis es del tipo H3 que es típica para los agregados de partículas en forma de láminas dando lugar a poros que tienen forma de rendijas. Esta clase de histéresis es típica de la presencia de poros grandes abiertos, que permiten una fácil difusión de los reactivos por sus poros (León, 2011).

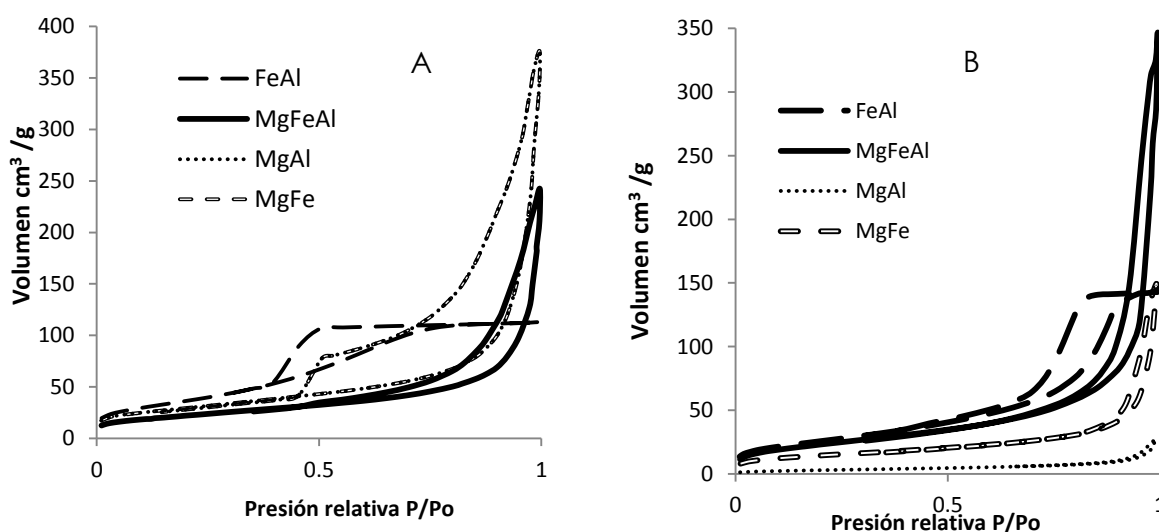


Fig. 4.6. Isotherma de adsorción-desorción N_2 para los sólidos secados (A) y calcinados B)

El tamaño y volumen de poro para los sólidos secados y calcinados se muestran en la tabla 4.3. El tamaño de poro, caracteriza a los sólidos mesoporosos (tamaño comprendido en el rango de 20 y 500 Å).

Tabla 4.3. Características texturales: tamaño de poro y volumen de poro de los sólidos secados y calcinados.

Sólido	Área específica BET $\text{m}^2 \text{g cat}^{-1}$	Tamaño o Diámetro de poro (Å) (D_{poro})*	Volumen de poro ($\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$)
MgFeAl	80	219,4	0,36
MgFe	70	148,5	0,32
MgAl	91	135,3	0,36
FeAl	68	52,9	0,18
MgFeAl^a	86	290,6	0,54
MgFe^a	82	175,3	0,31
MgAl^a	108	147,9	0,04
FeAl^a (Fe_2O_3)	122	94,1	0,22

*Calculados a partir de la expresión $D_{\text{PORO}} = 4V_{\text{PORO}}/S_{\text{BET}}$

^a Sólidos calcinados

Se evidencia en la tabla como el tamaño de poro es mayor para el sólido MgFeAl, y que en todos los casos el tamaño de poro aumenta después del proceso de calcinado. Con respecto al volumen de poro, sólo para el sólido MgAl el volumen de poro disminuye después de la calcinación. En este caso se puede inferir que la determinación se realizó cuando el sólido absorbió CO_2 y por lo tanto esto afectó la medición. El mayor volumen de poro se obtiene para el MgFeAl calcinado.

Con respecto al área específica, como se observa en la tabla 4.3, ésta se ve aumentada para los HDL que contienen aluminio en su estructura. Al calcinar los sólidos, el área específica se incrementó. Este incremento se debe a la formación de numerosos microporos y canales en el material sólido durante la evaporación del agua de la intercapa y expulsión de los aniones (Balasamy et al. 2012).

4.3.4 Análisis termogravimétrico.

Los resultados del análisis termogravimétrico (TG) de los sólidos se muestran en la figura 4.7 y en la tabla 4.4. El HDL MgAl mostró dos picos endotérmicos bien definidos a 217°C y 404°C , cada uno fue acompañado por una disminución de la masa del material (tabla 4.4). Esto es un comportamiento típico de los HDL, el primer pico corresponde a la eliminación de agua fisisorbida e interlaminar sin colapso de la estructura y el segundo pico es debido a la descomposición

de los aniones carbonatos y nitratos, y la condensación de los grupos hidroxilos en las capas octaédricas (Ranbrindan et al. 2011). Para los HDL MgFeAl y MgFe los picos endotérmicos se desplazan a temperaturas menores especialmente cuando la sustitución de Al por Fe es completa. Este fenómeno podría estar relacionado con una menor estabilidad del cristal en las muestras con Fe como resultado de la distorsión causada por el mayor tamaño de los cationes Fe^{3+} (León et al. 2011). Para el sólido FeAl (Fig. 4.7.B) no se observa el mismo patrón de los otros sólidos, confirmando que no se formó el HDL.

Tabla 4.4. Resultados de ATG para los HDL MgAl, MgFe, MgFeAl y FeAl

Rango de Temperatura (°C)	Pérdida de masa (%)	Picos de temperatura (°C)
MgAl		
27-250	17,0	217
250-400	23,7	404
400-700	3,6	556
Pérdida de masa total	44,3	
MgFeAl		
27-250	14,0	201
250-400	21,0	371
400-700	5,3	469
Pérdida de masa total	40,3	
MgFe		
27-250	16,0	177
250-400	19,0	367
400-700	5,8	474
Pérdida de masa total	40,8	
FeAl		
27-250	15,7	104
400-700	19,0	417
Pérdida de masa total	34,7	

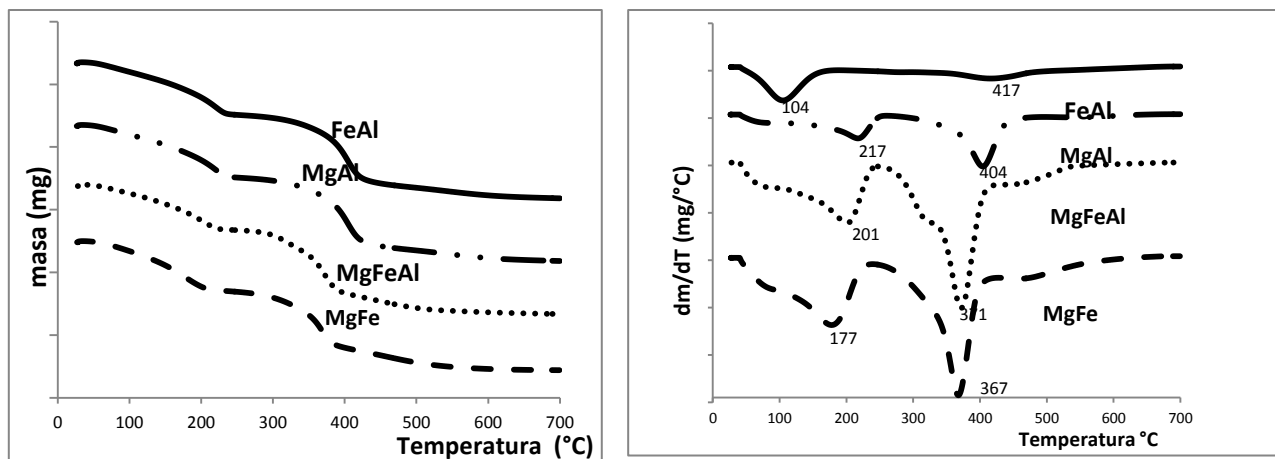


Fig. 4.7 A. Análisis termogravimétrico B. Derivadas del termograma

4.3.5 Espectroscopia de reflectancia difusa visible (DR-VIS).

En la figura 4.8.A se presentan los espectros de reflectancia difusa para los óxidos, mostrando para MgFe, MgFeAl y FeAl una alta reflectancia en el rango visible, a diferencia del óxido MgAl, indicando su baja absorción en este rango.

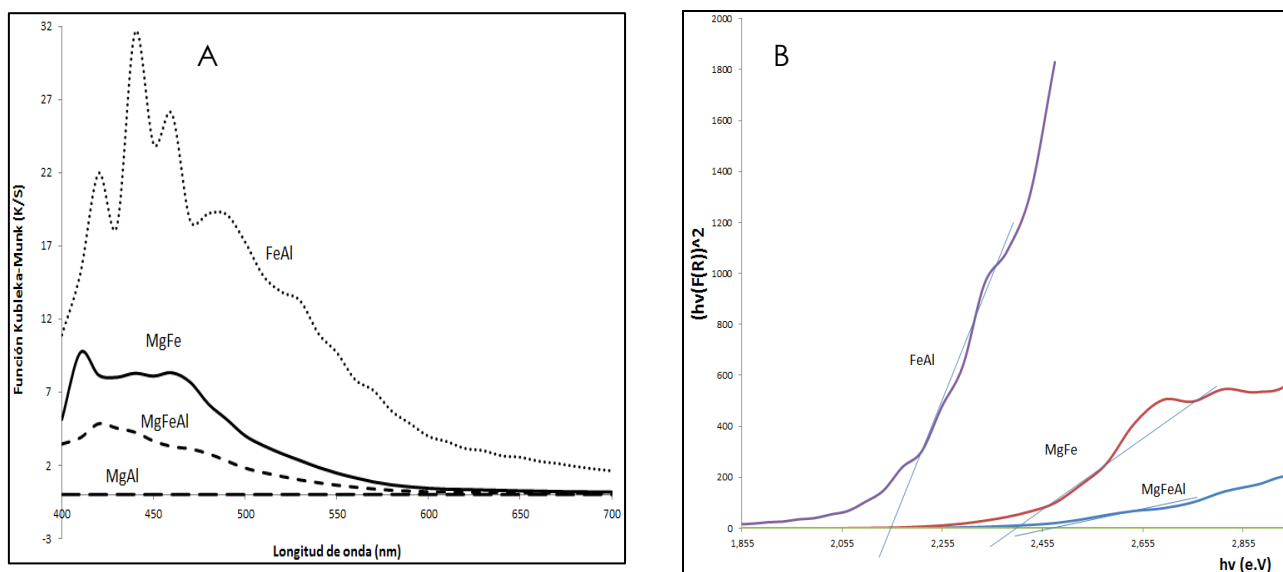


Fig. 4.8 A. Espectros de reflectancia difusa para los sólidos MgAl, MgFeAl, MgFe y FeAl. B. Gráfico de la sección del visible en forma de $(\alpha h\nu)^2$ vs E utilizada para el cálculo de la energía de banda gap (E_g).

Mediante la espectroscopia de reflectancia difusa puede estimarse, de manera relativamente sencilla, la energía de banda prohibida o band-gap (E_g). Usualmente, los procesos fotocatalíticos se basan en la generación de pares electrón/hueco en la superficie de un sólido por medio de la excitación de la banda gap. Valores de energía de banda gap grandes indican una

disminución en la capacidad semiconductor y teóricamente se reduce su actividad fotocatalítica (Köferstein et al. 2013). La energía de banda gap (E_g) puede ser determinada a partir de la teoría de Kubelka-Munk (ec. 4.3):

$$F(R) = \frac{(1-R)^2}{2R} \quad (4.3)$$

donde $F(R)$ es la función Kubelka-Munk y R la reflectancia. Esta ecuación puede ser escrita como (Ec. 4.4):

$$\alpha(h\nu) = A(h\nu - E_g)^{1/n} \quad (4.4)$$

donde α es el coeficiente de absorción, el cual es proporcional a $F(R)$, A es una constante de energía independiente, $h\nu$ es la energía del fotón y el exponente n es determinado por el tipo de transición, $n=2$ para una transición directa entre las bandas (de valencia y banda de conducción). La E_g se determina al graficar $(\alpha h\nu)^2$ versus $h\nu$ y extrapolando una línea recta a partir de la curva hacia el eje de la abscisa (Fig. 4.8.B), cuando α es igual a cero, $E_g = h\nu$ (Guo et al. 2010). Los valores así obtenidos están representados en la Tabla 4.5.

Para el óxido $MgFe$ se obtuvo un valor de E_g de 2,40 e.V, cercano al reportado por Köferstein et al. (2013) para este óxido. Este valor le confiere características de semiconductor al sólido. Con respecto al $MgFeAl$ no se encontró bibliografía que reportara el valor de banda gap para un compuesto con características similares, pero considerando que la incorporación del aluminio se realizó en pequeña proporción con respecto al hierro se puede asumir que el valor reportado en este trabajo (2,47 eV) es apropiado. Con respecto al sólido $FeAl$, es el que presenta menor banda gap. Este resultado es cercano al reportado para el αFe_2O_3 (Wang et al. 2012) y es comparable a los reportados en la bibliografía para la hematita (Karunakaran y Dhanalakshmi, 2008). Con respecto al $MgAl$, este presenta una energía de banda gap que no le confiere características de fotocatalizador. En vista de los resultados el orden de capacidad como semiconductor fotocatalítico sería el siguiente: $FeAl > MgFe > MgFeAl$.

Para el catalizador $MgFeAl$ se realizó una caracterización más detallada que comprende ICP y XPS.

4.3.6 Espectroscopia foto electrónica de Rayos X (XPS)

El estudio de las especies activas presentes en la superficie de los sólidos es importante para establecer las propiedades catalíticas de los mismos. Con

este propósito, el análisis XPS se hizo a fin de obtener información acerca de la composición superficial del sólido MgFeAl derivado de la calcinación.

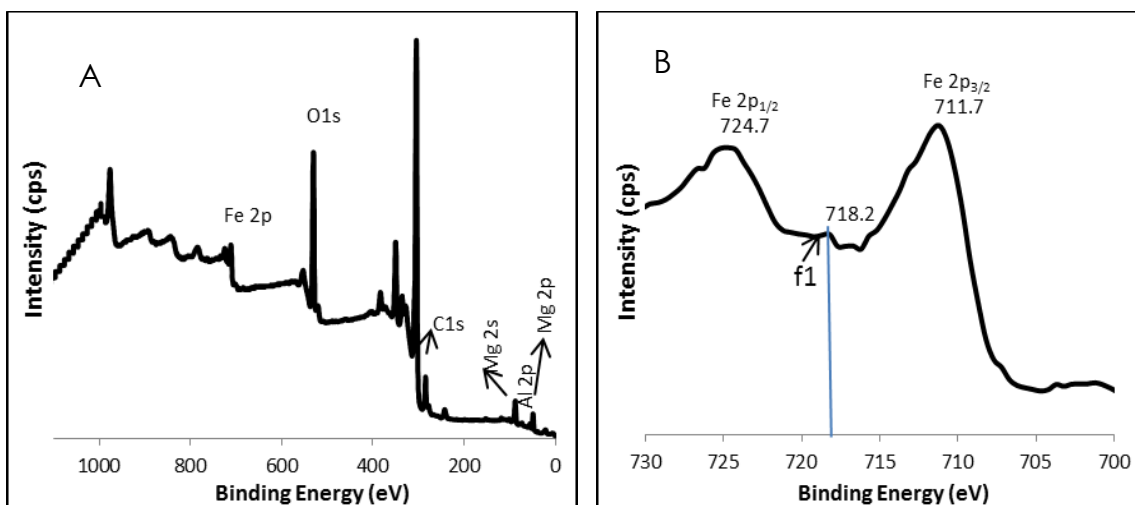


Fig. 4.9. Espectro XPS para el sólido MgFeAl calcinado. A. Espectro completo. B. Espectro de alta resolución para el Fe 2p

En la figura 4.9.A se muestra el espectro completo. Los picos de Fe 2p, O 1s, Al 2p, Mg 2p y Mg 2s se observan a las energías de enlace (EB) de 711,7; 530,7; 75,2; 49,2 y 89,2 eV, respectivamente. El espectro de alta resolución para el Fe 2p (Fig. 4.9.B) muestra dos picos asimétricos con máximos en 711,7 eV (Fe 2p_{3/2}) y en 724,7 eV (Fe 2p_{1/2}), junto con el pico satélite en 718,2 eV (señalado con f1). Estos rasgos son característicos para el estado de oxidación +3 en el hierro (Zhou et al. 2011, Hadnadjev et al. 2008, Heredia et al. 2013).

De la completa caracterización de estos sólidos se puede resumir que para el MgAl, MgFe y MgFeAl se obtuvieron estructuras bien definidas como son los HDL y que al calcinar, estos presentan características de óxidos mixtos. Para el MgAl y MgFeAl calcinado se evidenció su tendencia a adsorber CO₂ para dar una reconstrucción parcial del HDL de partida. Con respecto al FeAl no se sintetizó el HDL y al calcinar el sólido presenta analogías con las formas α y γ del Fe₂O₃.

4.3.7 Espectroscopia de emisión atómica por acoplamiento inducido (ICP-OES).

Del análisis químico por ICP se obtuvo un 26,3% de magnesio, 2,4 de aluminio y 13,6% de hierro, de donde se obtuvo la composición del sólido como Mg_{0,765}Al_{0,016}Fe_{0,233} o Mg₃Al_{0,1}Fe_{0,9}, obteniendo un sólido con las proporciones esperadas y con una alta proporción de hierro, el cual es el sitio activo del catalizador (Tabla 4.5). Así mismo, al comparar las relaciones obtenidas por ICP

con las obtenidas por XPS y considerando que ésta es una técnica superficial, se observa un enriquecimiento de Mg en la superficie del catalizador, así como de aluminio.

Tabla 4.5. Análisis elemental para el sólido MgFeAl

Relación molar $Mg^{2+}/(Fe^{3+} + Al^{3+})$			Relación molar Fe^{3+}/Al^{3+}		
Teórico	Experimental		Teórico	Experimental	
	ICP	XPS		ICP	XPS
3	3,25	4,15	2,75	2,73	2,46

4.4 CONCLUSIONES

Se prepararon hidróxidos dobles laminares por el método de coprecipitación a baja saturación. Para los sólidos: MgFe, MgAl y MgFeAl la fase HDL fue detectada por DRX. En el caso del sólido FeAl, no se verificó la formación del HDL, lo cual es consistente con los resultados mostrados en las curvas TGA y DTA por la poca pérdida de masa y la débil intensidad de los picos endotérmicos. Al calcinar a 600°C, para los sólidos MgFe y MgFeAl se observaron las fases $MgFe_2O_4$, $Mg(FeAl)O$, $(Mg(FeAl)_2O_4)$ confirmando la formación de óxidos mixtos tipo espinela-periclase. Para el FeAl se sugiere la formación del Fe_2O_3 . Para el MgAl la adsorción de humedad ocasiona la conversión parcial del óxido a HDL. Para el óxido MgFeAl se demostró la presencia del hierro en estado de oxidación +3 y una alta proporción de éste.

4.5 REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

Abelló, S. Síntesi i Caracterització de Materials Basics i la se va aplicacio en reaccions d'interes industrial, Tesis Ph.D. Tarragona (España): Universitat Rovira i Virgili, 2005. p 45-46.

Alejandro, A., Medina, F., Rodríguez, X., Salagre, 37 P. Cesteros, Y., Sueiras, J.E. Applied Catalysis B: Environmental. 2001; 30: 195-207.

Bangó, A. y Halász, J. Annals of the faculty of engineering Hunedoara – journal of engineering. 2009, 4, 17-20.

Balasamy, R., Khurshida, A., Al-Ali, A., Atanda, L., Sagata, K., Asamoto, M., Yahiro, H., Nomura, K., Sano, T., Takehira, K., Al-Khattafa, S. *Applied Catalysis A: General*. 2010, 390: 225–234.

Balasamy, R., Tope, B., Khurshida, A., Al-Ali, A., Atanda, L., Sagata, K., Asamoto, M., Yahiro, H., Nomura, K., Sano, T., Takehira, K., Al-Khattafa, S. *Applied Catalysis A: General*. 2011, 398: 113–122.

Belhadj N., Abdelhédi, R., Savall, A. *Journal of Applied Electrochemistry*. 2009; 39, (5): 663–669.

Benselka-Hadj Abdelkader, N., Bentouami, A., Derriche, Z., Bettahar, N., C. de Menorval, L. *Chemical Engineering Journal*. 2011; 169: 231–238.

Carja, G., Husanua, H., Gherasima, C., Iovub, H. *Applied Catalysis B: Environmental*. 2011; 107: 253– 259.

Normas para la clasificación y el control de la calidad de los cuerpos de agua y vertidos o efluentes líquidos. (Decreto N° 883). *Gaceta oficial de la República de Venezuela*, 5021. (18 de Diciembre de 1995).

Gruttadauria, M., Liotta, L.F., Di Carlo, G., Pantaleo, G., Deganello, G., Lo Meo, P., Aprile, C., Noto, R. Oxidative degradation properties of Co-based catalysts in the presence of ozone, *Appl. Catal. B: Environ.* 2007; 75: 281–289.

Guo, L., Chen, F., Fan, X., Cai, W., Zhang, J. *Applied Catalysis B: Environmental*. 2010; 96: 162–168.

Karunakaran, C., Dhanalakshmi, R. *Solar Energy Materials & Solar Cells*. 2008; 92: 1315– 1321.

Kawabata T., Fujisaki, N., Shishido T., Nomura, K., Sano T., Takehira, K. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*. 2006; 253: 279–289.

Köferstein, R., Walther, T., Hesse, D., Ebbinghaus, S. J Mater Sci. 2013; 48: 6509–6518.

Kuśtrowski, P., Rafalska-Łasocha, A., Majda, D., Tomaszewska, D., Dziembaj, R. Solid State Ionics. 2001; 141–142: 237–242.

León, M., Diaz, E., Vega, A., Ordóñez, S., Auroux, A. Applied Catalysis B: Environmental. 2011; 102: 590–599.

Mantilla, A., Jacome-Acatitla, G., Morales-Mendoza, G., Tzompantzi, F., Gomez, R. Ind. Eng. Chem. Res. 2011; 50: 2762–2767.

Mantilla, A., Tzompantzi, F., Fernández, J., Díaz, J., Gómez, R. Catalysis Today. 2010; 150: 353–357.

Markov, L.; Blaskov, V.; Klissurski, D. J. Mater. Sci. 1990; 25: 3096–3100.

Martínez, D. y Carbajal, G. Avances en Química. 2012; 7 (1): 87–99.

Parida, K. y Mohapatra, L. Chemical Engineering Journal. 2012; 179: 131–139.

Pavel, O., Tichit, D., Marcu, I. Applied Clay Science. 2012; 61: 52–58.

Rozov, K., Berner, U., Taviot-Gueho, C., Leroux F., Renaudin, G., Kulik, D., Diamond, L.W. Cement and Concrete Research. 2009; 40, (8): 1248–1254

Shiraga M., Kawabata T., Li D., Shishido T., Komguchi K., Sano T., Takehira K. Appl Clay Sci. 2006; 33: 247–259.

Tongamp, W., Zhang, Q., Saito, F. Powder Technology. 2008; 185: 43–48.

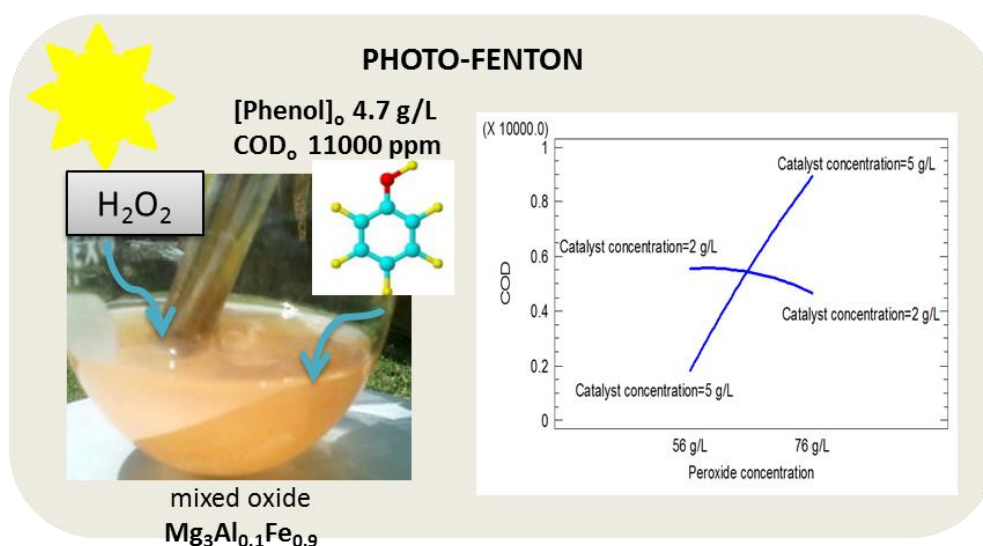
Valente, J., Tzompantzi, F., Prince, J., Cortez, J., Gomez, R. Applied Catalysis B: Environmental. 2009; 90: 330–338.

Wang, C., Liu, H., Sun, Z. International Journal of Photoenergy. 2012; 2012: 10 p.

Zhou, S., Qian, Z., Sun, T., Xu, X., Xia, C. Applied Clay Science. 2011; 53: 627-633.

CAPÍTULO 5. Foto-Fenton solar heterogéneo aplicado al Fenol usando diseño de experimentos

El capítulo 5 se refiere al estudio del proceso de degradación foto-Fenton del fenol con el óxido mixto MgFeAl usando diseño de experimentos. En esta etapa se determinó que la concentración del peróxido de hidrógeno afecta significativamente la degradación de fenol y adicionalmente, el peróxido de hidrógeno ejerce un efecto protector sobre el catalizador.



5.1 ESTADO DEL ARTE

Los fenoles son compuestos altamente tóxicos, su elevada concentración inhibe e incluso elimina la actividad de los lechos activados de las plantas de tratamiento, siendo su concentración máxima permitida en plantas biológicas de tratamiento de aguas residuales en el rango de 10-30 mg/L.

Una característica bastante común en los trabajos reportados en la literatura para procesos de degradación de fenol, es el uso de concentraciones muy bajas del contaminante (menos de 200 ppm de fenol). Un contaminante en bajas concentraciones presenta una alta degradación de manera casi independiente del método aplicado y por tal motivo no es una referencia adecuada para el estudio de remoción de contaminantes de tipo industrial. En este sentido son pocos los trabajos realizados con altas concentraciones de fenol y su degradación con catalizadores tipo Fenton. En la tabla 5.1, se detallan algunos trabajos para la degradación de fenol en altas concentraciones, las condiciones experimentales junto con los resultados obtenidos.

Tabla 5.1. Trabajos sobre degradación de fenol en alta concentración en procesos Fenton heterogéneos

Catalizador	[fenol] g/L	DQO mg de O ₂ /L	[H ₂ O ₂] mg/L	Remoción (%)	Referencia
Aleación amorfa de: Fe ₇₈ Si ₉ B ₁₃	1	2383	10540	99 % remoción de fenol	Wang et al. 2012
Oxido mixto amorfo de: SiO ₂ -Fe ₂ O ₃	1	2383	5100	80 % TOC	Calleja et al. 2005
Fe ₂ O ₃ /Al ₂ O ₃	5	12000	19000	50 % TOC	di Luca et al., 2014

Con respecto al uso de HDL y sus óxidos mixtos en la degradación de contaminantes, se ha demostrado que cuando incorporan tres o más cationes en su estructura, éstos presentan una actividad catalítica mejorada.

Es así como Alejandro et al. (2001), llevaron a cabo la oxidación del fenol sobre óxidos mixtos provenientes de HDL binarias y ternarias (CuAl, NiAl, CuNiAl) demostrando una mayor actividad catalítica para los óxidos ternarios.

Valente et al. (2009), estudiaron la adsorción y degradación fotocatalítica de fenol y el ácido 2,4 diclorofenoxiacético con óxidos de MgAl y MgZnAl

provenientes de HDL, demostrando que el MgAl presentó una baja actividad catalítica para ambos sustratos comparada con el MgZnAl. Mantilla et al. (2010), probaron óxidos de ZnAl y ZnAlFe en la fotodegradación de fenol y cresol, demostrando que el cresol no se degrada con el óxido ZnAl y el fenol sólo se degrada en un 20%. Sin embargo, para los óxidos ternarios los porcentajes de conversión fueron de 98% para el fenol y una completa conversión del cresol. Por lo antes expuesto, se probará la actividad catalítica del óxido MgFeAl sobre la degradación del fenol y se comparará con los óxidos mixtos binarios MgFe, MgAl y FeAl.

Por otra parte, el uso de diseño de experimentos como herramienta para determinar el efecto de los factores que intervienen en procesos Fenton heterogéneo, está siendo cada vez más utilizado. A este respecto, Molina et al. (2006), aplicaron diseño de experimentos para estudiar el proceso Fenton en la degradación de fenol (2,5 mM) con óxido de hierro soportado en sílica mesoporosa (Fe-SBA-15) demostrando que la cantidad de catalizador tiene un efecto más significativo sobre la degradación del fenol que el peróxido. Xu y Wang (2015) utilizaron la metodología de superficie respuesta usando un diseño central compuesto para estudiar la degradación de triclorofenol con el catalizador $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{CeO}_2$ y así determinar la influencia de los factores: pH, concentración inicial del contaminante, concentración de peróxido y concentración de catalizador, encontrando que el pH es la variable que más afecta la eficiencia de remoción del triclorofenol junto con la carga del catalizador y la interacción pH-catalizador. Así mismo, Xu et al. (2013), estudiaron la decoloración de azocarmin B con una bentonita pilareada FeAl (HFe-Al-B) usando la metodología de superficie respuesta basada en un diseño Box-Behnken para estudiar la influencia del pH inicial, concentración de peróxido y concentración de azocarmin B. De este estudio se determinó que la concentración de peróxido de hidrógeno tiene el efecto más significativo en la decoloración del azocarmin B.

En vista de lo anteriormente expuesto, utilizar diseño de experimentos asegura conseguir las mejores condiciones de degradación del contaminante.

Se puede destacar que utilizar catalizadores sólidos tipo Fenton, para la degradación de fenol en altas concentraciones, es un área de interés de estudio, por tanto en este capítulo se evalúa el óxido mixto MgFeAl en la

degradación de soluciones fenólicas con alta concentración de fenol (4700 ppm, DQO 11000 mg O₂/L), utilizando diseño de experimentos para asegurar las condiciones concentración peróxido, concentración de catalizador y pH, que produzca el mejor resultado en términos de disminución de la DQO, así como también se demuestra como los catalizadores provenientes de HDL binarios tienen menor actividad catalítica.

5.2 METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

5.2.1 Montaje experimental para la degradación.

Para realizar los experimentos de degradación del fenol se utilizó un montaje similar al presentado en la sección 3.2.3, del capítulo 3, pero en estos experimentos se sustituyó el termómetro por un electrodo para monitorear el pH y en una de las bocas se colocó una conexión para 2 embudos de adición (Fig.5.1).

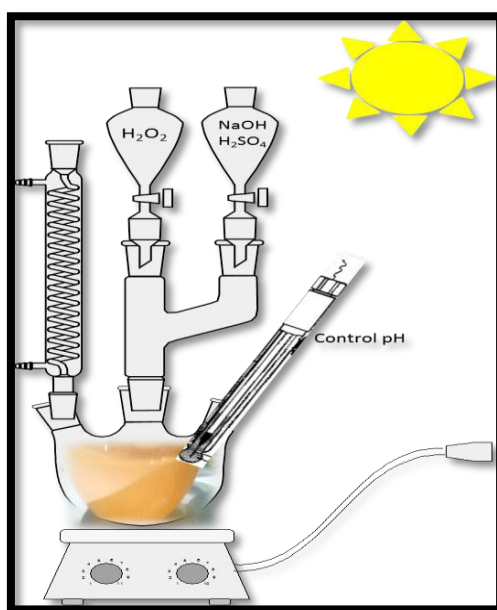


Fig. 5.1. Montaje experimental para el tratamiento del fenol con el óxido mixto MgFeAl como catalizador. Proceso Fenton Heterogéneo.

Todos los experimentos se llevaron a cabo en días soleados y relativamente despejados. Los experimentos fueron realizados entre los meses de mayo a julio de 2013 y abril y junio de 2014. La radiación solar promedio fueron de 273±18 W/m² y de 254±25 W/m², respectivamente.

La degradación del fenol con el óxido mixto MgFeAl y peróxido de hidrógeno se realizó en dos etapas.

Primera etapa: Influencia del pH sobre el proceso de degradación con el catalizador MgFeAl.

Se estudió el proceso de degradación a diferentes valores de pH. Se colocaron 50 mL de la solución de fenol (DQO de 11000 mg de O₂/L) y se dispersó el catalizador sólido MgFeAl en el líquido. Seguidamente se adicionó el peróxido de hidrógeno para iniciar la reacción de degradación, controlando el pH durante todo el experimento por medio de la adición de ácido sulfúrico (5 % p/v) o hidróxido de sodio (0,6 M) en caso que el pH cambiara según los valores establecidos de 9, 7, 4, 3 y 1. La reacción de degradación fue iniciada por adición de peróxido de hidrógeno (Panreac, 38 % p/v) siguiendo el esquema de Yamal et al. (2013). La adición se realizó en tres fracciones: al inicio de la reacción (tiempo cero), a los 30 minutos de reacción tras la primera dosificación y a los 60 minutos de iniciado el proceso de degradación.

Finalizadas las 2 h de reacción, se procedió a medir el volumen final de muestra degradada, para posteriormente realizar el proceso centrifugado para separar el catalizador. Al sobrenadante, se le determinó la DQO.

Según los resultados obtenidos de este estudio se seleccionó el rango de pH para realizar la segunda etapa.

Segunda etapa: Diseño de experimentos

Para el planteamiento del diseño de experimentos y el análisis ANOVA se utilizó un software estadístico (Statgraphics Centurion® XV durante el periodo de prueba). Para estudiar el efecto de los factores: concentración de H₂O₂, concentración de catalizador y pH, se utilizaron dos diseños de experimentos, el primero fue un diseño factorial 2³, el segundo fue un diseño factorial 3².

Diseño factorial 2³:

Este diseño consta de dos series de experimentos: (i) un diseño factorial puro que requiere la realización de 2^k experimentos (todas las posibles combinaciones de los valores codificados entre 1 y -1) siendo k el número de variables (para k = 3, ocho experimentos y (ii) dos réplicas del punto central. Por lo tanto, para este diseño, fue necesario hacer 10 experimentos variando dentro de los siguientes valores: H₂O₂: 24-56 g/L, catalizador: 2-5 g/L y pH 2,5-4. Las diferentes condiciones experimentales se reflejan en la tabla 5.2.

Tabla 5.2. Condiciones experimentales para la degradación de fenol con MgFeAl, [H₂O₂] y luz solar usando un diseño factorial 2³

Nº de Experimento	[H ₂ O ₂] (g/L)	[Catalizador] (g/L)	pH
1	24 (-1)	2 (-1)	2,5
2	24 (-1)	5 (+1)	2,5
3	24 (-1)	2 (-1)	4,0
4	24 (-1)	5 (+1)	4,0
5	56 (+1)	2 (-1)	2,5
6	56 (+1)	5 (+1)	2,5
7	56 (+1)	2 (-1)	4,0
8	56 (+1)	5 (+1)	4,0
9	40 (0)	3,5 (0)	3,2
10	40 (0)	3,5 (0)	3,2

Diseño factorial 3²

En base a los resultados obtenidos del diseño anterior se usó un nuevo diseño factorial 3² y las variables se estudiarán en los siguientes valores: 56-76 g/L de H₂O₂ y 2-5 g/L de catalizador, manteniendo el pH en 3,5 durante todo el experimento. La tabla 5.3 muestra los experimentos a realizar.

Tabla 5.3 Condiciones experimentales para la degradación de fenol con MgFeAl [H₂O₂] y luz solar a pH 3,5, usando un diseño factorial 3²

Nº de Experimento	[H ₂ O ₂] (g/L)	[Catalizador] (g/L)
1	56 (-1)	2 (-1)
2	56 (-1)	5 (+1)
3	56 (+1)	3,5 (0)
4	76 (+1)	2 (-1)
5	76 (+1)	5 (+1)
6	76 (+1)	3,5 (0)
7	66 (0)	2 (-1)
8	66 (0)	5 (+1)
9	66 (0)	3,5 (0)
10	66 (0)	3,5 (0)

5.2.2 Caracterización después del proceso de degradación

Como variable respuesta se usó la DQO. También se determinaron el hierro lixiviado por la técnica de absorción atómica a la llama en un equipo GBC Avanta 932 A.

Adicionalmente se identificaron para la mejor condición experimental los principales productos de degradación por HPLC.

5.3 DISCUSIÓN DE RESULTADOS

5.3.1 Influencia del pH sobre el proceso de degradación con el catalizador MgFeAl.

Se realizaron experimentos preliminares controlando el pH a diferentes valores durante el proceso de degradación. En la tabla 5.4 se reporta el valor de pH, la DQO final y el porcentaje de remoción.

Tabla 5.4. Efecto del pH en la degradación de fenol (DQO 11000 ppm) con el catalizador MgFeAl por el proceso foto-Fenton

Experimento	pH	DQO _f mg O ₂ /L	Remoción DQO (%)
A	9,2	11000	0
B	6,5	18000	-
C	3,2	1305	88
D	2,5	559	94
E	1,6	421	96

En la tabla 5.4 se observa como para el experimento A no hubo variación en la DQO, lo que indica que a este pH y en las 2 h del proceso, no se degradó el fenol. En vista que el valor de DQO no fue afectado, se realizó un espectro FT-IR al catalizador después de que este permaneció en contacto con el fenol durante las 2 h. La figura 5.2, presenta el espectro del catalizador antes y después del proceso, sin evidenciar adsorción del fenol sobre el catalizador ya que al compararlo con el catalizador fresco, sólo se observa adicionalmente, una banda a 1049 cm⁻¹ que corresponde probablemente a la incorporación de sulfato a la estructura (Carja et al. 2009) y el aumento de la banda a 1382 cm⁻¹ que obedece a la adsorción de CO₃⁼ (Chen et al. 2009).

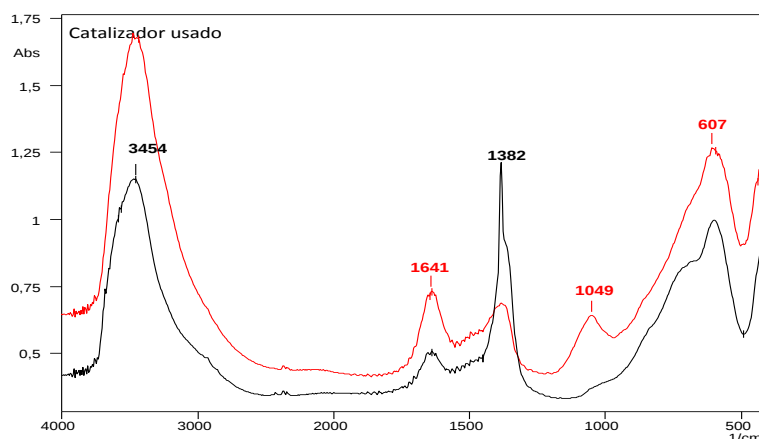


Fig. 5.2. Espectros FTIR del óxido MgFeAl antes y después del proceso de degradación a pH 9.

Para el experimento B, se observó un valor de DQO de 18000 mg O₂/L, mayor al valor de DQO inicial, lo que sugiere que se inicia el proceso, pero sólo se llega a la formación de polímeros que requieren mayor cantidad de oxidante al determinar la DQO. Esto se debe a una posible polimerización del fenol, ya que al iniciar la reacción entre el fenol y los radicales hidroxilos se conjugan una serie de reacciones en la que el radical fenoxi reacciona con una molécula de fenol lo cual produce dímeros radicales, subsecuentemente se producen dímeros neutros que se acoplan (Figura 5.3), dando lugar a la formación de otros intermediarios más complejos (Belhadj et al. 2009), lo que genera una mayor demanda de oxidante (en este caso el dicromato que es el oxidante en la determinación de la DQO) y por ende una mayor DQO.

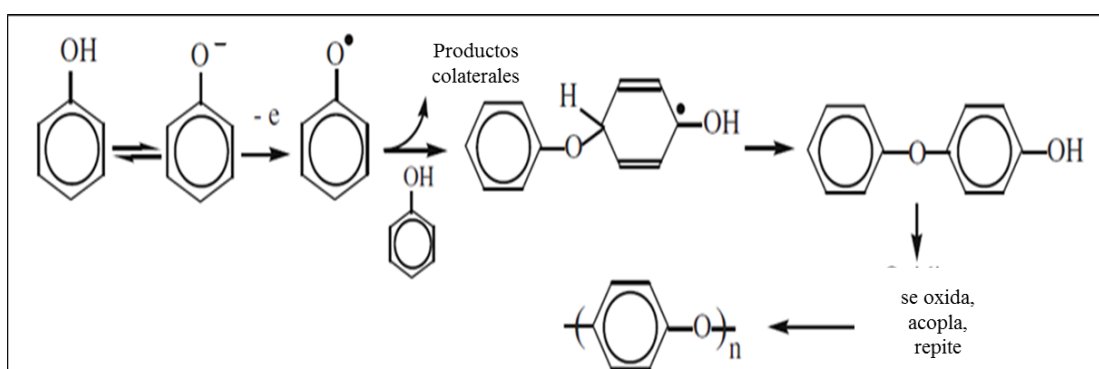


Fig. 5.3. Reacción entre el fenol y radicales fenoxi para formar compuestos poliméricos (Tomado de Belhadj et al. 2009).

En vista de estos resultados, resulta evidente que a pH mayores a 6, existe un efecto que imposibilita la reacción de degradación. Para explicar a qué se debe esto, se puede considerar el mecanismo propuesto para la

fotodegradación de compuestos orgánicos con catalizadores que contienen Fe en su estructura (Zhang et al. 2009). En primer lugar, por efecto de la radiación se reducen los sitios $\equiv\text{Fe(III)}$ ($\equiv\text{Fe}$ es el hierro en la estructura del catalizador) en la superficie del catalizador a $\equiv\text{Fe(II)}$ (ec. 5.1, Fig. 5.4), seguidamente el peróxido se aproxima al catalizador y reacciona con el $\equiv\text{Fe(II)}$ para producir los radicales hidroxilos (ec. 5.2).

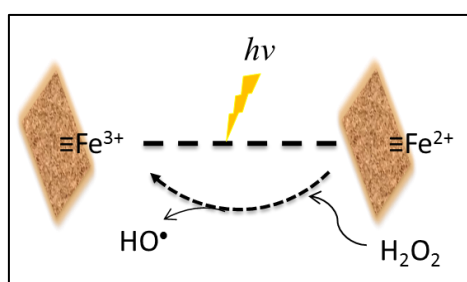
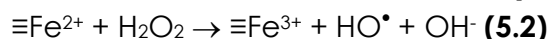
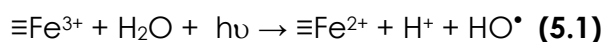


Fig. 5.4. Ilustración sobre la reducción del Fe(III) en la superficie del catalizador y la interacción del peróxido con el Fe(II). (Fuente propia)

Considerando lo explicado anteriormente, se puede inferir la razón por la cual el catalizador no es efectivo a pH superior a 6. En la figura 5.5, se ilustra como la superficie del catalizador en medio básico posee carga neta negativa (O^{2-}) (Huang et al., 1995), por ser este un óxido mixto. Mientras más básico sea el pH del medio, la interacción entre el catalizador y la molécula del peróxido (que posee pares de electrones sin compartir) es mínima debido a repulsión electrostática y por tanto no ocurrirá la interacción entre el peróxido de hidrógeno y el hierro presente en el catalizador para la producción del radical hidroxilo. A medida que se acidifica la solución, los sitios básicos van siendo ocupados por los H^+ formándose $-\text{M}-\text{OH}_2^+$ (Sable et al. 2014) y de esta manera se puede producir el acercamiento entre el peróxido de hidrógeno y el catalizador para la producción del $\text{OH}^\bullet$.

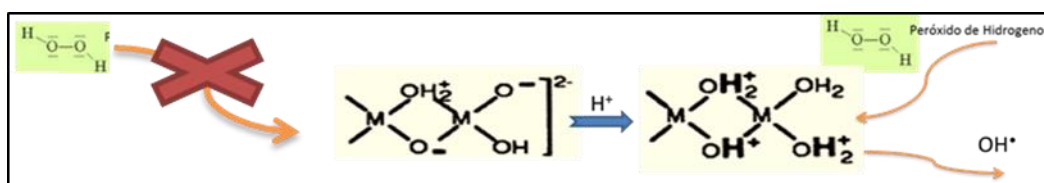


Fig. 5.5. Ilustración sobre la interacción entre el peróxido de hidrógeno y la superficie del catalizador. (Fuente propia)

Así mismo, ha sido reportado que bajo condiciones ácidas o neutras la superficie protonada de óxidos de hierro favorece la formación de complejos de esfera interna: óxido-fenol, mientras que bajo condiciones básicas la combinación de OH^- con el Fe^{3+} y Fe^{2+} sobre la superficie del óxido puede separar los reactivos de los centros metálicos (Zhang et al. 2009).

Para los experimentos C, D y E se observa que a medida que disminuye el pH hay un aumento en el porcentaje de degradación de DQO. Estos resultados indican que el pH es un parámetro importante en la oxidación catalítica del fenol con peróxido de hidrógeno y el óxido mixto MgFeAl .

5.3.2 Primer diseño de experimentos (2^3): Estudio del efecto de las variables: pH, concentración de peróxido y concentración de catalizador.

Según los resultados anteriores, se decide realizar un diseño factorial considerando el pH, la concentración de catalizador y la concentración de peróxido como las variables a estudiar. Como variables respuesta se consideran la DQO, y el hierro lixiviado (Tabla 5.5).

Tabla 5.5. Resultados obtenidos en la degradación de fenol con MgFeAl , $[\text{H}_2\text{O}_2]$ y luz solar según el diseño factorial 2^3

Nº de Experimento	$[\text{H}_2\text{O}_2]$ (g/L)	[Catalizador] (g/L)	pH*	DQO (mg O_2 /L)	Remoción DQO (%)	Fe Lixiviado (%)
1	24 (-1)	2 (-1)	2,5	524	95	28
2	24 (-1)	5 (+1)	2,5	1285	88	2
3	24 (-1)	2 (-1)	3,4	2597	76	65
4	24 (-1)	5 (+1)	3,3	450	96	54
5	56 (+1)	2 (-1)	2,2	245	98	15
6	56 (+1)	5 (+1)	2,0	559	95	12
7	56 (+1)	2 (-1)	3,9	5877	47	2
8	56 (+1)	5 (+1)	3,0	1305	88	5
8 ^a	56 (+1)	5 (+1)	3,0	1800	84	8
9	40 (0)	3,5 (0)	2,6	689	94	3
10	40 (0)	3,5 (0)	3,0	600	95	3

*pH mínimo registrado durante el proceso de degradación, ^aexperimento replicado

A continuación se presenta el análisis estadístico de los resultados considerando como variable respuesta la DQO. Se verificó el ajuste del modelo mediante el análisis estadístico de varianza (R^2 ajustado: 87%).

La figura 5.6.A representa el diagrama de Pareto y según se observa, la interacción concentración de catalizador-pH, el pH y la concentración de catalizador afectan significativamente la DQO.

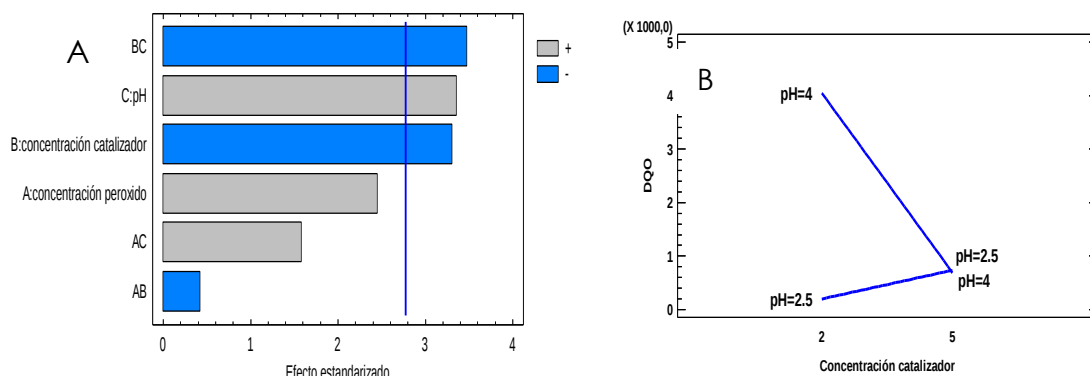
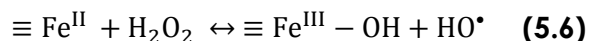
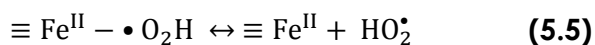
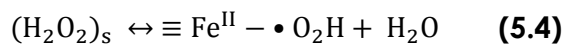
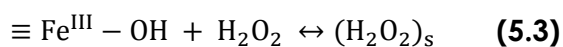


Fig. 5.6. Gráficos obtenidos de los análisis estadísticos para la degradación de fenol usando un diseño factorial 2^3 considerando como variable respuesta la DQO. A. Diagrama de Pareto, B. Gráfica Interacción Concentración de Catalizador-pH

Como se observa en la figura 5.6.B a pH 2,5; los valores de DQO son bajos para ambas concentraciones de catalizador. Como es de esperarse, una disminución de pH puede afectar la estabilidad del catalizador, ya que el hierro puede lixiviar y estar más fácilmente disponible para reaccionar con el peróxido y generar los radicales hidroxilos. Sin embargo, a pH 4, se observa una marcada diferencia en la DQO y para una concentración de 5 g/L de catalizador, la degradación es mejor, ya que existen más sitios activos en el catalizador, lo que evidencia que el proceso es heterogéneo.

Resulta interesante observar los valores de hierro lixiviado. Para los experimentos 5 y 6 donde el pH fue de 2,2 y 2,0 el lixiviado de hierro fue menor (15% y 12%, respectivamente) si se compara con los experimentos 1, 3 y 4 (28%, 65% y 54% de hierro lixiviado) a pesar del mayor pH. Asimismo, para la concentración de peróxido de hidrógeno de 40 g/L, los lixiviados de hierro son bajos a pesar del pH (ver tabla 5.5). Resultados similares fueron obtenidos por Martínez et al. (2005) quienes observaron que a más alta concentración de peróxido, se obtenía menor lixiviado de Fe. Ellos atribuyeron ésto, al efecto

protector de especies complejas metal-peróxido según se muestra en las siguientes reacciones (ec. 5.3-5.6)



Según Martínez et al. (2005) especies como $\equiv \text{Fe}^{\text{II}} - \bullet \text{O}_2\text{H}$ previenen el fenómeno de lixiviado fotoinducido por la radiación UV-Vis.

Según los resultados anteriores se decidió aplicar un nuevo diseño controlando el pH a 3,5 y aumentando la concentración del peróxido de hidrógeno para disminuir los valores de hierro lixiviado.

5.3.3 Segundo diseño de experimentos (3²): Estudio del efecto de las variables: concentración de peróxido de hidrógeno y concentración de catalizador.

La tabla 5.6 presenta los resultados obtenidos al aplicar el diseño de experimentos incrementando el rango de la concentración del peróxido de hidrógeno.

Tabla 5.6 Resultados obtenidos en las diferentes condiciones para la degradación de fenol con MgFeAl, usando un diseño factorial 3²

[H ₂ O ₂] (g/L)	[Catalizador] (g/L)	DQO (mg/L)	Remoción DQO (%)	Fe Lixiviado (%)
56 (-1)	2 (-1)	5877	47	2
56 (-1)	5 (+1)	1305	88	5
56 (+1)	3,5 (0)	3640	67	7
76 (+1)	2 (-1)	4628	58	17
76 (+1)	5 (+1)	8051	27	6
76 (+1)	3,5 (0)	7490	32	17
66 (0)	2 (-1)	5120	53	21
66 (0)	5 (+1)	7072	36	7
66 (0)	3,5 (0)	4816	56	14
66 (0)	3,5 (0)	4760	57	16

Con estos resultados se evidencia como los valores de DQO son mayores a los obtenidos en el diseño experimental anterior, lo que infiere menor hierro disuelto y por tanto, la degradación se produce por catálisis heterogénea. Se realizó el análisis estadístico de los resultados verificándose el ajuste del modelo obteniendo un R^2 ajustado de 70%. Como variables significativas se obtienen la concentración de peróxido y la interacción peróxido-catalizador (fig. 5.7.A).

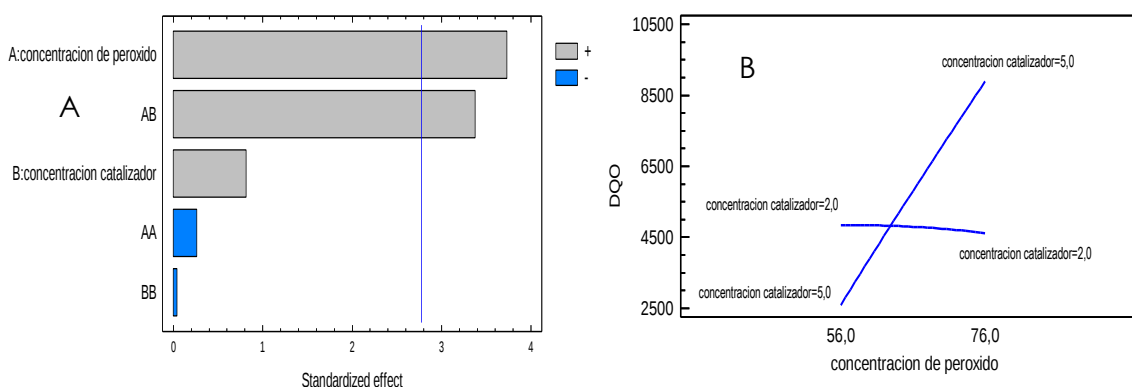


Fig. 5.7. Gráficos obtenidos del análisis estadístico para la degradación de fenol usando un diseño factorial 3^2 . A: Diagrama de Pareto, B: Gráfica Interacción Concentración de peróxido-Concentración de Catalizador

En la gráfica de interacción (fig. 5.7.B) se observa que para una concentración de catalizador 2 g/L, un aumento en la concentración de peróxido de hidrógeno no parece afectar la DQO, esto implica que independiente de la concentración de peróxido, una concentración de 2 g/L es baja para lograr menores valores de DQO. Sin embargo, a una concentración de catalizador de 5 g/L la cantidad de peróxido es determinante para la eficiencia de la degradación. Para altas concentraciones de peróxido y una alta concentración de catalizador, no se beneficia la degradación, ya que como se indicó en capítulos anteriores, el peróxido actúa como secuestrante de radicales $\text{HO}^\bullet$ y se generan especies con potenciales de oxidación menores ($\text{HO}_2^\bullet$, $E_o=1,25 \text{ V}$ vs $\text{OH}^\bullet$, $E_o=2,8 \text{ V}$).

En este estudio, las condiciones experimentales para las que se obtiene la menor DQO, es decir la mayor degradación del fenol fueron: 56 g/L de peróxido de hidrógeno y 5 g/L de catalizador. En este sentido se puede concluir, que el control del pH por encima de 3 es un buen método para disminuir la lixiviación de las especies, a expensas de una disminución de la

actividad. Todos estos resultados muestran una clara relación entre el pH, la estabilidad del catalizador y la DQO.

De este estudio se deduce que la concentración de peróxido es una variable importante a controlar, ya que de ella depende en gran medida la protección del sólido a la disolución, pero al mismo tiempo un exceso de este oxidante, es desfavorable.

A modo de comparación, en la tabla 5.7 se contrastan los resultados de este trabajo con otros similares donde se evidencia por una parte que la relación H_2O_2 :DQO es una relación importante a tener en cuenta cuando se comparan diferentes trabajos, ya que ésta permite evidenciar la eficiencia del proceso, porque la cantidad de peróxido de hidrógeno está directamente relacionada con la DQO de la sustancia o muestra a degradar, y como se observa puede existir una buena degradación (remoción) pero a expensa de un consumo exagerado de reactivos.

Tabla 5.7 Relación H_2O_2 :DQO para trabajos sobre degradación de fenol por Fenton heterogéneo.

Catalizador	[fenol] g/L	DQO mg de O_2 /L	[H_2O_2] mg/L	Relación H_2O_2 :DQO mg/L	Remoción	Referencia
Aleación amorfa de: $Fe_{78}Si_9B_{13}$	1	2383	10540	4,4	99 % remoción de fenol	Wang et al. 2012
Oxido mixto amorfo $SiO_2-Fe_2O_3$	1	2383	5100	2,1	80 % TOC	Calleja et al. 2005
Fe_2O_3/Al_2O_3	5	12000	19000	1,6	50 % TOC	di Luca et al. 2014
Fe-zeolitas	0,05	119	1000	8,4	90 % remoción DQO	González-Olmos et al. 2012
Nano óxido de hierro magnético	0,025	60	5000	83,9	45 % remoción de fenol	Rusevova et al. 2012
Oxido mixto $MgFeAl$	4,7	11000	56000	5,1	88 % remoción DQO	Este trabajo

5.3.4 Influencia de la composición del catalizador. Degradación del fenol con los catalizadores MgFe, MgAl y FeAl.

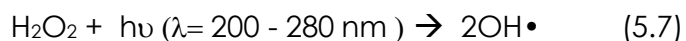
Se probaron los catalizadores MgFe, MgAl, FeAl en su forma calcinada (como óxido mixto) en la degradación del fenol, esto con la finalidad de determinar cómo afecta la degradación el tipo de catión presente, obteniendo los resultados reflejados en la tabla 5.8.

Tabla 5.8. Energía de banda gap (E_g), DQO y porcentajes de remoción de DQO obtenidos en la degradación fotoasistida de Fenol con los catalizadores MgFeAl, MgFe, MgAl y FeAl.

<i>Catalizador</i>	<i>Proporción Mg/Fe/Al</i>	<i>E_g (eV)</i>	<i>DQO (mg O₂/L)</i>	<i>% Remoción DQO</i>
MgFeAl	(3/0,75/0,25)	2,47	1305	88
MgFe	(3/1/0)	2,40	3504	68
MgAl	(3/0/1)	5,47	15900	-
FeAl	(0/1/3)	2,15	18000	-

Para el caso de los catalizadores MgAl y FeAl, se observa que la DQO aumenta con respecto al valor inicial.

Para el catalizador MgAl, resulta interesante el valor obtenido de DQO, ya que debido a su valor de banda gap, no se esperarían propiedades de semiconductor fotocatalítico ya que como se explicó en la sección 4.3.5, valores de energía de banda gap grandes indican una disminución en la capacidad semiconductor y teóricamente se reduce su actividad fotocatalítica y además no presenta cationes con actividad redox. Sin embargo, la presencia de peróxido de hidrógeno ocasiona degradación por la generación del radical hidroxilo, ya que el peróxido, absorbe la luz ultravioleta y se descomponen para originar dichos radicales (ec. 5.7).



Con respecto al catalizador FeAl, como se indicó anteriormente, el posible compuesto obtenido fue Fe_2O_3 . Se ha reportado con este óxido pobre actividad catalítica para procesos Fenton (Guo et al. 2010), coincidiendo con los resultados de este trabajo.

Con respecto a los catalizadores MgFe y MgFeAl, como se observa en la tabla 5.8, para el óxido mixto MgFeAl se obtuvo un mayor porcentaje de remoción (88%) y con el catalizador MgFe se obtiene 68% de degradación. Una de las diferencias entre ambos, es el valor de banda gap, que para el catalizador MgFe es menor y a menor energía de banda gap se asume que aumente su

capacidad de semiconductor; sin embargo en este caso se observa como para el catalizador MgFe su capacidad de degradación fue menor. Esto implica necesariamente, que las propiedades estructurales del catalizador son más importantes al momento de la interacción entre el catalizador, el peróxido y el fenol, que sus características como fotocatalizador. Estos resultados coinciden con los reportados por Karunakaran y Dhanalakshmi (2008), quienes probaron 21 semiconductores para la degradación de fenol con luz solar, demostrando que la eficiencia fotocatalítica no está en concordancia con la energía de banda gap. Ellos también indican que la fotorreactividad de los semiconductores se determina por la estructura del cristal, morfología y tamaño del mismo. En la tabla 5.9 y la figura 5.8 se comparan el diámetro y volumen de poro de los óxidos con los respectivos porcentajes de remoción de DQO, observando una correspondencia entre estos valores y los resultados obtenidos de la degradación, en donde el sólido MgFeAl en su forma calcinada presentó el mayor diámetro y volumen de poro, seguido del sólido MgFe.

Tabla 5.9. Comparación del tamaño y volumen de poro de los óxidos con el porcentaje de remoción de DQO.

Sólido	Tamaño o Diámetro de poro (Å) (D_{poro})	Volumen de poro ($\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$)	% Remoción DQO
MgFeAl	290,6	0,54	88
MgFe	175,3	0,31	68
MgAl	147,9	0,04	-
FeAl (Fe_2O_3)	94,1	0,22	-

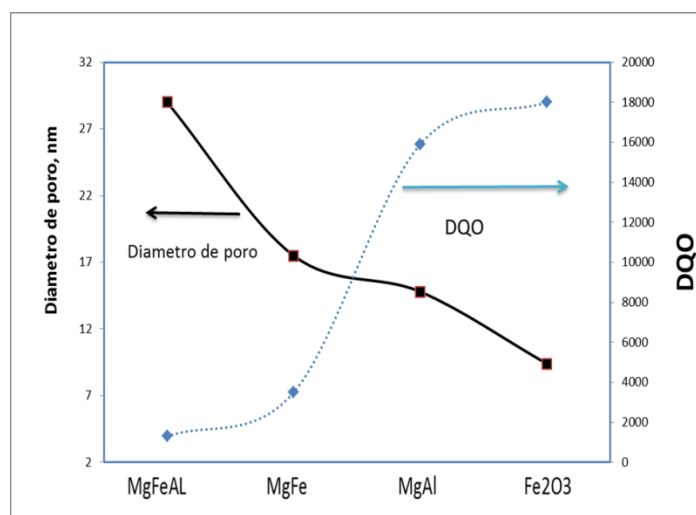


Fig. 5.8. Comparación del tamaño y volumen de poro de los óxidos con el porcentaje de remoción de DQO

Con los resultados anteriores también se evidencia que el catalizador proveniente del HDL ternario, posee mayor actividad. El aumento en la capacidad de degradación del óxido MgFeAl sugiere que el aluminio podría favorecer la dispersión metálica y por tanto mejorar la capacidad de interacción del catalizador con el peróxido de hidrógeno.

5.3.5 Estabilidad del catalizador MgFeAl después del proceso de degradación

Otro aspecto a considerar en este estudio fue la estabilidad del catalizador, en cuanto a su estructura, es decir cómo se afecta después del proceso de degradación. Para ello, se realizó un DRX al sólido obtenido del experimento para la condición óptima (56 g/L peróxido de hidrógeno, 5 g/L de catalizador).

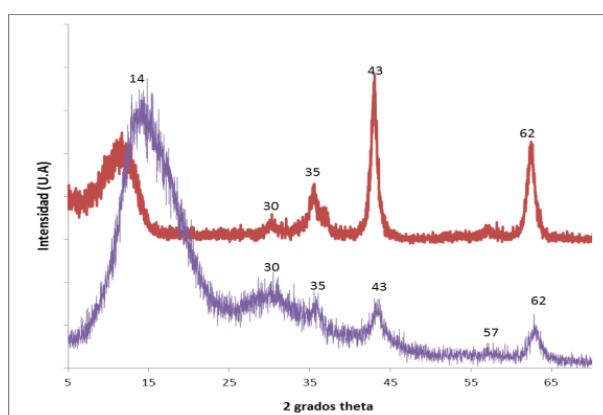


Fig. 5.9. Difractogramas de rayos X para el óxido antes y después de la degradación. (Rojo catalizador fresco, morado catalizador usado)

En la figura 5.9 se muestran los DRX del óxido mixto fresco y después de la degradación. Como puede observarse, la estructura del catalizador usado permanece constante, manteniéndose los picos a 2θ : 43° y 62° correspondientes a las reflexiones (200) y (220) características de las estructuras tipo periclasa, $\text{Mg}(\text{FeAl})\text{O}$ (JCPDS-ICDD 4-0829), sin embargo, se observa una reducción en la cristalinidad y una disminución en la intensidad de los picos, asimismo se observa un pico a 14° la cual puede corresponder a la hercinita (FeAl_2O_4) (Sable et al. 2014). Esta estructura se formaría debido a la salida del magnesio de la estructura.

5.3.6 Experimentos adicionales

Se realizaron algunos experimentos adicionales a la condición experimental: 56 g de peróxido/L y 5 g de catalizador/L, para mejor comprensión del proceso de degradación.

Se realizó un experimento sin exposición a la luz solar obteniendo una DQO de 7560 mg O_2 /L (32 % de remoción de DQO). Para corroborar si el fenol fue degradado completamente, se determinó su concentración después del tratamiento (método de la aminoantipirina) y el fenol no fue detectado, indicando que el fenol sí se degrada completamente pero el alto valor de DQO indica que aún quedan especies intermediarias sin degradar. El mecanismo de degradación del fenol usando sistemas Fenton genera compuestos oxidados como ácidos orgánicos (maléico, succínico, muconico, entre otros, Fig. 5.10), los cuales bloquean el catalizador vía formación de complejos, alterando el ciclo completo del catalizador (Shiraga et al. 2006).

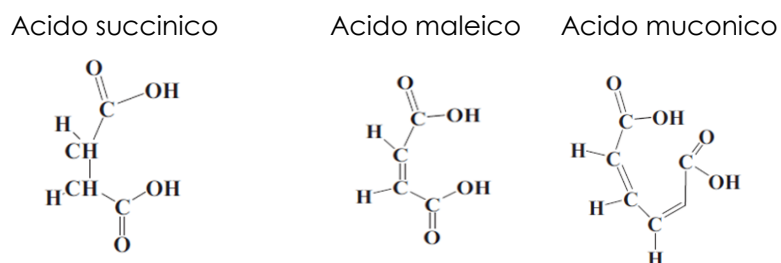


Fig. 5.10. Algunos ácidos acomplejantes fuertes para el hierro.

En contraste, bajo luz UV o visible estos complejos pueden ser degradados a través de fotorreacciones catalizadas por el $\text{Fe}(\text{III})$ (Magario et al. 2012).

También se realizó un experimento con sólo el catalizador (sin peróxido de hidrógeno) y luz, obteniendo menos del 1% de remoción de DQO y al realizar el análisis por HPLC de esta muestra se detectó fenol, indicando que el catalizador sin el peróxido no es capaz de degradar el fenol en las 2 h de reacción. Así mismo, se realizó un experimento con solo peróxido y luz solar obteniendo sólo un 15% de remoción de DQO. Esto se debe a que el peróxido de hidrógeno como se observó en la ecuación 5.7, puede generar radicales hidroxilos.

5.3.7 Caracterización por HPLC para la mejor condición experimental: (56 g de peróxido/L y 5 g de catalizador/L).

A fin de investigar los productos de degradación del fenol luego del proceso foto-Fenton, la solución tratada fue analizada por HPLC. La identificación de los productos de degradación se llevó a cabo por comparación de los tiempos de retención de patrones de fenol, hidroquinona, ácidos acético, fórmico y oxálico, con los tiempos de retención de la solución fenólica tratada (Tabla 5.10). Los principales productos de degradación obtenidos fueron el ácido oxálico y ácido fórmico (Fig. 5.11). De esta caracterización se pone en evidencia la efectividad del proceso de degradación seleccionado, ya que se logra la obtención de especies biodegradables e inocuas.

Tabla 5.10 Tiempos de retención para los patrones y para el fenol después del tratamiento, separados por HPLC usando fase móvil agua-metanol.

Nº de pico	Compuesto	Tiempo de retención en la mezcla de patrones (min)	Tiempo de retención para el fenol después del tratamiento (min)
1	Solvente	4,89; 5,29	
2	Ac. oxálico	6,70	6,22
3	Ac. Fórmico	7,20	7,57
4	Ác. Acético	10,56	-
5	Hidroquinona	14,77	-
6	Fenol	32,27	-

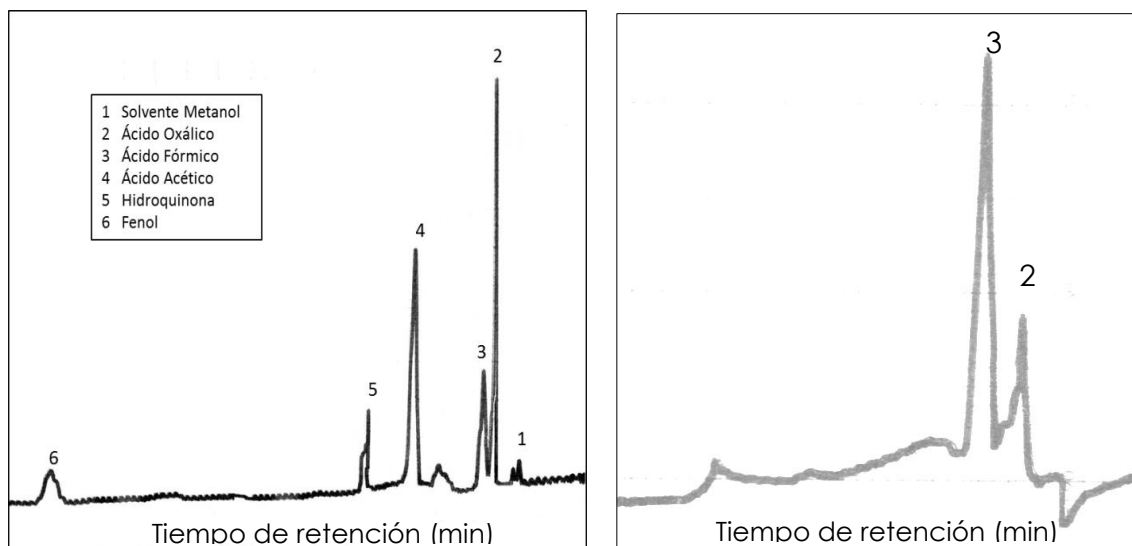


Fig. 5.11 Cromatogramas: A. Patrones, B. Fenol después de la degradación (Condición: 56 g/L y 5 g/L)

5.4 CONCLUSIONES

En este estudio, el óxido mixto de MgFeAl fue usado como catalizador en la remoción de fenol por el proceso foto Fenton. Se demostró que mientras más básico sea el pH del medio, la interacción entre el catalizador y la molécula del peróxido es mínima debido a repulsión electrostática y por tanto no ocurrirá la interacción entre el peróxido y el hierro presente en el catalizador para la producción del radical hidroxilo. A medida que se acidifica la solución, se puede producir el acercamiento entre el peróxido y el catalizador para la producción del $\text{OH}^\bullet$.

El diseño factorial de experimentos realizado muestra que la concentración de peróxido de hidrógeno, ejerce un efecto protector sobre la superficie del catalizador para evitar lixiviación de metales, y se obtuvo como mejor condición experimental 56 g/L de peróxido, 5 g/L de catalizador y pH 3,5 durante 2 h de exposición solar. De las muestras sintetizadas el óxido MgFeAl mostró la más alta efectividad en la degradación del fenol con peróxido de hidrogeno y luz solar (88% remoción DQO), seguido del MgFe (68% de remoción DQO). Para el MgAl y FeAl, se evidenciaron inicios en el proceso de reacción pero no resultaron ser eficientes en la remoción del fenol. También se pudo evidenciar que el valor de banda gap no está directamente relacionada con la efectividad en la degradación de fenol con luz solar, ya que el compuesto con menor banda gap, no fue el más efectivo. Luego del

reciclo del catalizador, el análisis DRX mostró estructura cristalográfica similar, del material fresco. De la caracterización por HPLC se obtuvo como principales productos de degradación ácido fórmico y oxálico, comprobando la formación de especies inocuas y biodegradables.

5.5 REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

Alejandre, A., Medina, F., Rodríguez, X., Salagre, 37 P. Cesteros, Y., Sueiras, J.E. *Applied Catalysis B: Environmental*. 2001; 30: 195-207

Calleja, G., J.A. Melero, J.A., Martínez, F., Molina, R. (2005). Activity and resistance of iron-containing amorphous, zeolitic and mesostructured materials for wet peroxide oxidation of phenol. *Water Research*. 39: 1741–1750.

Belhadj, N., Abdelhédi, R., Savall, A. (2009). Electrochemical polymerization of phenol in aqueous solution on a Ta/PbO₂ anode. *Journal of Applied Electrochemistry*, 39:663-669.

Carja, G., Husanua, H., Gherasima, C., Iovub, H. (2011). Layered double hydroxides reconstructed in NiSO₄ aqueous solution as highly efficient photocatalysts for degrading two industrial dyes. *Applied Catalysis B: Environmental*, 107:253-259.

Chen, J. y Zhu, L. (2009). Comparative study of catalytic activity of different Fe-pillared bentonites in the presence of UV light and H₂O₂. *Sep. Purif. Technol.* 67: 282–288.

di Luca, C., Massa, P., Fenoglio, R., Medina F. (2014). Improved Fe₂O₃/Al₂O₃ as heterogeneous Fenton catalysts for the oxidation of phenol solutions in a continuous reactor. *J Chem Technol Biotechnol*. 89:1121-1128.

Gonzalez -Olmos, R.; Martín, M.; Georgi, A.; Kopinke, F.; Oller, I.; Malato S. (2012). Fe-zeolites as heterogeneous catalysts in solar Fenton-like reactions at neutral pH. *Applied Catalysis B: Environmental*, 125: 51-58.

Guo, L., Chen, F., Fan, X., Cai, W., Zhang, J. (2010). S-doped γ -Fe₂O₃ as a highly active heterogeneous Fenton-like catalyst towards the degradation of acid orange 7 and phenol. *Applied Catalysis B: Environmental*. 96:162–168.

Huang, C.P, O'Melia, C.R, Morgan, J. (1995). *Aquatic Chemistry: Interfacial and interspecies processes*. 244. America Chemical Society. Washington D.C. doi: 10.1021/ba-1995-0244.ch001

Karunakaran, C., Dhanalakshmi, R. (2008). Semiconductor-catalyzed degradation of phenols with sunlight *Solar Energy Materials & Solar Cells*. 92:1315– 1321.

Magario, F.S., García Einschlag, E.H. Rueda, J. Zygadlo, M.L. Ferreira. (2012). Mechanisms of radical generation in the removal of phenol derivatives and pigments using different Fe-based catalytic systems. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 352, 1– 20.

Mantilla, A., Tzompantzi, F., Fernández, J., Díaz, J., Gómez, R. (2010). Photodegradation of phenol and cresol in aqueous medium by using Zn/Al+Fe mixed oxides obtained from layered double hydroxides materials. *Catalysis Today*. 150. 353–357.

Martínez, F., Calleja, G., Melero, J.A., Molina, R. (2005). Heterogeneous photo-Fenton degradation of phenolic aqueous solutions over iron-containing SBA-15 catalyst. *Applied Catalysis B: Environmental*, 60:181–190.

Molina, R., Martinez, F., Melero, J.A., Bremner, D., Chanikala, A. (2006). Mineralization of phenol by a heterogeneous Ultrasound\Fe-SBA-15\H₂O₂ process: multivariate study by Factorial design of experiments. *Applied Catalysis B: Environmental* 66:198–207.

Rusevova, K., Kopinke, F., Georgi, A. (2012). Nano-sized magnetic iron oxides as catalysts for heterogeneous Fenton-like reactions—Influence of Fe(II)/Fe(III) ratio on catalytic performance *Journal of Hazardous Materials*, 241– 242: 433– 440.

Sable, S., Medina, F., Contreras, S. (2014). Clofibric acid degradation by catalytic ozonation using hydrotalcite-derived catalysts *Applied Catalysis B: Environmental*, 150– 151: 30– 36.

Shiraga M., Kawabata T., Li D., Shishido T., Komguchi K., Sano T., Takehira K. (2006). Memory effect-enhanced catalytic ozonation of aqueous phenol and oxalic acid over supported Cu catalysts derived from hydrotalcite. *Appl Clay Sci.* 33: 247–259.

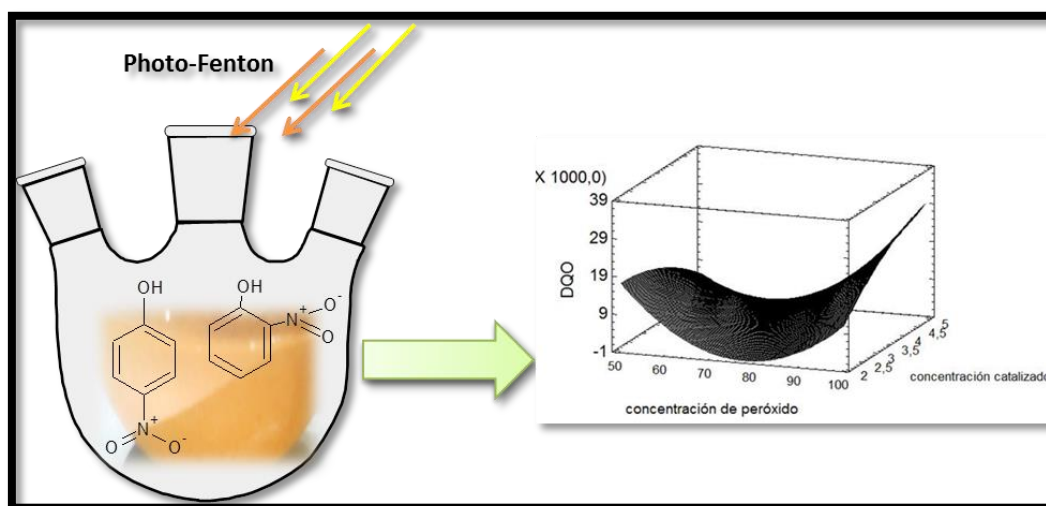
Valente, J., Tzompantzi, F., Prince, J., Cortez, J., Gomez, R. (2009). Adsorption and photocatalytic degradation of phenol and 2, 4 dichlorophenoxyacetic acid by Mg–Zn–Al layered double hydroxides. *Appl. Catal. B: Environ.* 90(3):330–338.

Wang, P, Bian, X, Li, Y. (2012). Catalytic oxidation of phenol in wastewater- A new application of the amorphous Fe₇₈Si₉B₁₃ alloy. *Chinese science bulletin*, 57(1): 33-40.

Wang, X., Wu, P., Lu, Y., Huang, Z, Zhu, N., Lin, C., Dang, Z. (2014). NiZnAl layered double hydroxides as photocatalyst under solar radiation for photocatalytic degradation of orange G. *Separation and Purification Technology.* 132: 195–205.

CAPÍTULO 6. Degradación de una mezcla de orto y para-nitrofenol mediante foto-Fenton heterogéneo con el óxido mixto de MgFeAl

En el capítulo 6 se estudia la degradación de una mezcla de orto y para-nitrofenol mediante foto-Fenton heterogéneo con el óxido mixto de MgFeAl como catalizador usando diseño de experimentos. En esta etapa se determinó que la concentración del peróxido de hidrógeno afecta significativamente la degradación de la mezcla de nitrofenol.



6.1 ESTADO DEL ARTE

Los compuestos *o*-, *m*- y *p*-Nitrofenol son contaminantes muy comunes en la industria y pueden afectar severamente al ecosistema acuático por su elevada toxicidad. Su biodegradabilidad, si bien es posible, es lenta. El nitrofenol ha sido listado por la EPA como un contaminante prioritario debido a su toxicidad y efectos mutagénicos y cancerígenos. El efecto aceptor de electrones del grupo nitro en el anillo aromático del 4-nitrofenol aumenta su estabilidad para resistir la oxidación química y biológica, sin embargo, la degradación anaeróbica del 4-nitrofenol puede producir aminas aromáticas las cuales no pueden ser consideradas como un producto final ambientalmente seguro. Debido a su estabilidad y alta solubilidad (11,6 g/L, 20 °C), el 4-nitrofenol puede persistir durante largos periodos de tiempo en el suelo y en las aguas subterráneas y plantear un riesgo ambiental significativo (Sun y Lemley 2011). Por lo anterior, el vertido al medio ambiente de este tipo de contaminantes, ha obligado a profundizar en estudios sobre su degradación.

Goi y Trapido (2002), compararon varios procesos de oxidación avanzados para degradar nitrofenoles y concluyeron que el reactivo de Fenton fue el método más activo y menos costoso, y la solución resultante del proceso no fue tóxica. Así mismo, Ramos et al. (2014), en un trabajo realizado con desechos de laboratorios provenientes de la práctica "Síntesis de nitrofenol" con una alta concentración de fenoles totales (1700 ppm), demostraron que entre diferentes oxidantes tanto convencionales como avanzados, la mejor alternativa de degradación fue el proceso foto-Fenton solar.

Con relación a estudios sobre la degradación del nitrofenol utilizando HDL y/o sus óxidos mixtos preparados por métodos convencionales, se limita a estudios sobre óxidos provenientes de HDL MgAl (Chaara et al. 2010, Chen et al. 2009).

En este capítulo se evaluó el proceso de degradación de una mezcla de *o* y *p*-nitrofenol con alta DQO (5400 mg O₂/L), mediante Foto-Fenton solar usando como catalizador el óxido mixto MgFeAl. Para llevar a cabo dicha investigación, se usó un diseño estadístico de experimentos para estudiar la influencia de la concentración de peróxido de hidrógeno y la concentración de catalizador.

6.2 METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

6.2.1 Reacción de oxidación

Se preparó una mezcla equimolar de o-Nitrofenol (Himedia 99,9%) y p-nitrofenol (Himedia 98,0%), de manera de obtener una DQO de 5400 mg de O_2/L . Las pruebas para la degradación de la mezcla de nitrofenoles se realizaron en el mismo reactor de vidrio detallado en el capítulo 5 sección 5.2.1. Todos los experimentos se llevaron a cabo en días soleados y relativamente despejados entre los meses de mayo a julio de 2013. La radiación solar promedio fue de $236 \pm 30 \text{ W/m}^2$. Se colocaron 50 mL de la mezcla de o y p-nitrofenol (2780 ppm, 5400 mg O_2/L) y se dispersó el catalizador sólido en el líquido. Seguidamente se procedió a ajustar el pH del medio de reacción a 5 con ácido sulfúrico diluido. Luego se procedió a realizar las dosificaciones del peróxido de hidrógeno. La adición se realizó en tres fracciones: al inicio de la reacción (tiempo cero), a los 30 minutos de reacción tras la primera dosificación y a los 60 minutos de iniciado el proceso de degradación (Yamal et al. 2013). Durante el proceso de degradación de la mezcla de nitrofenoles se debió adicionar hidróxido de sodio diluido, con la finalidad de mantener el pH del medio mayor a 3. Una vez realizada la última dosificación del oxidante, el sistema se mantuvo bajo agitación por un lapso de 60 min, para un tiempo total de 2 h de exposición solar. Finalizado el tratamiento se procedió a medir el volumen final de muestra, para posteriormente realizar el proceso de filtrado. A esta última solución, tras las diluciones convenientes, se le realizó el análisis de DQO para determinar la eficiencia de las condiciones de operación establecidas en cada uno de los experimentos realizados.

6.2.2 Diseño de experimentos

Como diseño de experimentos se aplicó un diseño factorial donde se fijaron 3 niveles para cada factor (3^2). Las variables independientes seleccionadas fueron: concentración de H_2O_2 y concentración de catalizador. Los valores de las variables independientes se codificaron como -1, 0 y +1 para los niveles bajo, medio y alto, respectivamente y corresponden a 50, 75 y 100 g/L de H_2O_2 y 2, 3,5 y 5 g/L de catalizador (Tabla 6.1). La selección del rango de concentraciones de peróxido de hidrógeno se realizó en base a la DQO de la mezcla de nitrofenol (5400 mg de O_2/L). El análisis de los datos y la

determinación de los modelos empíricos se llevó a cabo usando un software estadístico (Statgraphics Centurion® XV durante el periodo de prueba). La validación estadística se determinó por el ANOVA en un nivel de confianza del 95%.

6.2.3 Caracterización de las muestras tratadas

Como variable respuesta se empleó la Demanda Química de Oxígeno, (DQO). Adicionalmente para la mejor condición experimental se identificaron los principales productos de degradación por HPLC.

6.3 DISCUSIÓN DE RESULTADOS

Los resultados del estudio del diseño factorial se muestran en la Tabla 6.1.

Tabla 6.1. Diseño experimental factorial 3^2 para la degradación de mezcla de o y p-nitrofenol con H_2O_2 , MgFeAl y exposición solar.

Nº experimento	[H ₂ O ₂] (g/L)	[Catalizador] (g/L)	DQO (mg O ₂ /L)	pH ^a
1	100 (+1)	5 (+1)	28564	3,1
2	100 (+1)	3,5 (0)	26460	2,9
3	100 (+1)	2 (-1)	7632	3,2
4	75 (0)	5 (+1)	1368	3,2
5	75 (0)	3,5 (0)	2574	2,9
6	75 (0)	2 (-1)	2457	3,1
7	50 (-1)	5 (+1)	7986	3,2
8	50 (-1)	3,5 (0)	11805	2,9
9	50 (-1)	2 (-1)	16900	2,9

^a pH mínimo registrado durante el proceso de degradación.

Al observar los valores de DQO, resalta el hecho de obtener para la mayoría de los experimentos, valores mayores a la DQO inicial de la mezcla de nitrofenoles (5400 mg O₂/L). Esto evidencia que el nitrofenol es una molécula más difícil de degradar que el fenol (según resultados presentados en la sección 5.3.2). El mecanismo de reacción del radical hidroxilo con compuestos aromáticos consiste en una adición electrofílica (Hermosilla et al. 2009). En el caso del nitrofenol, el efecto aceptor de electrones del grupo nitro (Fig. 6.1), hace al anillo menos favorable al ataque electrofílico comparado con el fenol

(Kavitha y Palanivelu, 2005) el cual posee el grupo hidroxilo que es un donador de electrones y facilita el ataque electrofílico al anillo bencénico.

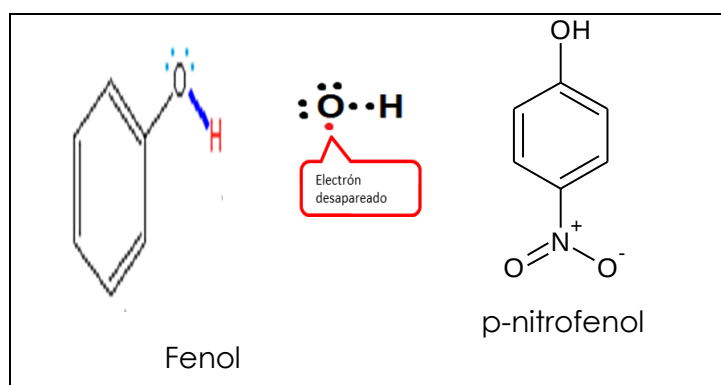


Fig. 6.1. Estructuras del Fenol, p-nitrofenol y radical hidroxilo.

Esto también se puede explicar mediante el uso de algunos descriptores moleculares (valor matemático que describe la estructura, forma o propiedad de una molécula). Para estudiar la selectividad y reactividad de especies químicas se usan descriptores locales de reactividad. Jia et al. (2015) indicaron descriptores moleculares para varios compuestos orgánicos. Entre estos descriptores moleculares está la función de Fukui que es un índice que corresponde al ataque de un reactivo sobre sitios específicos en una molécula. Dependiendo del tipo de transferencia electrónica, se tienen tres tipos de funciones de Fukui: $f(+)$ para ataque nucleofílico, $f(-)$ para ataque electrofílico y $f(0)$ para ataque radical. La función $f(+)$ está asociada al orbital molecular desocupado de más baja energía (LUMO, por sus siglas en inglés) y mide la reactividad hacia un reactivo donador, la función $f(-)$ está asociada con el orbital molecular ocupado de más alta energía (HOMO, Highest Occupied Molecular Orbital) y mide la reactividad hacia un reactivo aceptor y $f(0)$ mide la reactividad hacia un ataque radical. Generalmente una molécula es susceptible a un ataque radical en sitios donde $f(0)$ es grande. Como ha sido indicado por los investigadores, el efecto clave en los procesos Fenton, es la descomposición catalítica del peróxido el cual produce los radicales $\cdot\text{OH}$. Así compuestos con valores de $f(0)$ más bajos tienen más resistencia al ataque de los radicales $\cdot\text{OH}$. Como se observa en la tabla 6.2, el índice de Fukui para el ataque radical para el fenol es mayor que para el 4-

nitrofenol.

Tabla 6.2. Descriptores moleculares para el fenol y el 4-nitrofenol

Compuesto	E_{HOMO} (eV)	$f(-)_x$ (e)
fenol	-0,2286	0,137
4-nitrofenol	-0,262	0,071

$f(-)_x$: índice de Fukui para el ataque electrofílico

Así mismo, la energía electrónica de los orbitales moleculares ocupados de más alta energía, E_{HOMO} es un parámetro que caracteriza la susceptibilidad de una molécula hacia un ataque electrofílico. La capacidad de una molécula a perder un electrón aumenta a medida que su valor E_{HOMO} aumenta. Esto a su vez conduce en un aumento en la susceptibilidad al ataque del radical. En la tabla 6.2 se muestran los valores de energía electrónica de los orbitales moleculares ocupados de más alta energía y como se observa, la E_{HOMO} del nitrofenol es menor que para el fenol correspondiendo con los resultados de remoción de DQO observados.

En base a estos valores se justifica el resultado observado de la menor degradación del nitrofenol con el catalizador MgFeAl y el peróxido de hidrógeno.

6.3.1 Diseño de experimentos (3²): Estudio del efecto de las variables: concentración de peróxido y concentración de catalizador.

Para el estudio del diseño, se realizó el análisis de varianza, tal como se observa en la Tabla 6.3; en donde la evaluación del efecto de los factores estudiados sobre la variable respuesta señala un valor-p menor a 0,05 para las interacciones peróxido-peróxido y peróxido-catalizador, lo que indica el efecto significativo que ejercen dichas interacciones sobre la DQO.

Tabla 6.3. Análisis de varianza de variables lineales, cuadráticas e interacciones para la degradación de o y p-nitrofenol con el óxido MgFeAl.

Fuente	Suma de Cuadrados	Grados de libertad (gl)	Cuadrado Medio	Razón-F	Valor-P
A:Concentración de peróxido	1,12364E8	1	1,12364E8	6,97	0,0776
B:Cantidad de catalizador	1,99072E7	1	1,99072E7	1,24	0,3474
AA	4,16152E8	1	4,16152E8	25,82	0,0147
AB	2,22696E8	1	2,22696E8	13,82	0,0339
BB	1,56259E7	1	1,56259E7	0,97	0,3974
Error total	4,83464E7	3	1,61155E7		
Total (corr.)	8,35091E8	8			

Razón-F = Test F de Fisher, Valor-P = valores de probabilidad, Total (corr.) = suma total de cuadrados corregida
 $R^2 = 94 \%$, R^2 (ajustada por gl) = 85% .

El modelo propuesto tuvo una buena correlación con los datos experimentales ($R_2 = 0,94$ y R_2 ajustado = $0,85$). En la Figura 6.2, se presenta el diagrama de Pareto, el cual demuestra de manera estandarizada la influencia en la respuesta ante cambios en las variables. Se observa que la influencia más significativa sobre la DQO está condicionada por la interacción peróxido-peróxido, seguida por la interacción peróxido-catalizador y para ambas un incremento de éstas representa un incremento en la DQO (signo positivo).

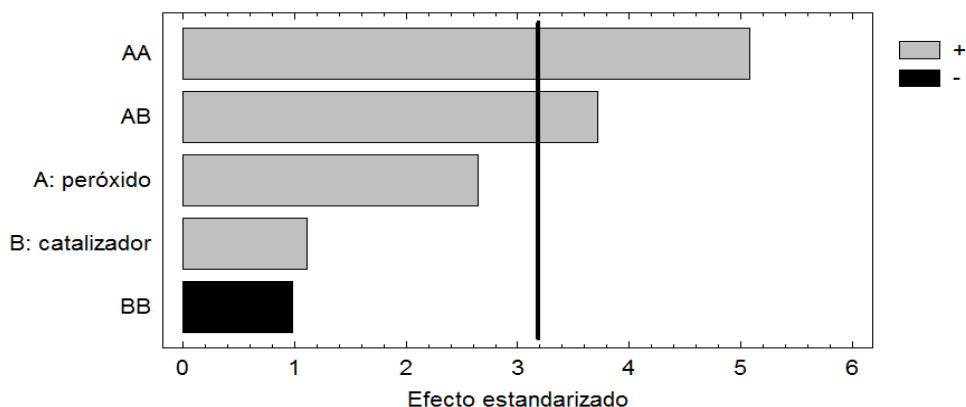


Fig. 6.2. Diagrama de Pareto estandarizado para la DQO en la degradación de la mezcla de nitrofenoles.

Como se observa en la figura de los efectos principales (Figura 6.3) para la DQO, la concentración de peróxido presenta un comportamiento no lineal, comportamiento que es significativo ya que la interacción peróxido-peróxido es significativa. Como se evidencia en la figura, a medida que aumenta la dosis del oxidante se genera una disminución en la DQO, sin embargo, existe

un punto en que dicho aumento en la concentración de peróxido conlleva a un cambio en el comportamiento de la variable respuesta; la cual comienza a aumentar drásticamente.

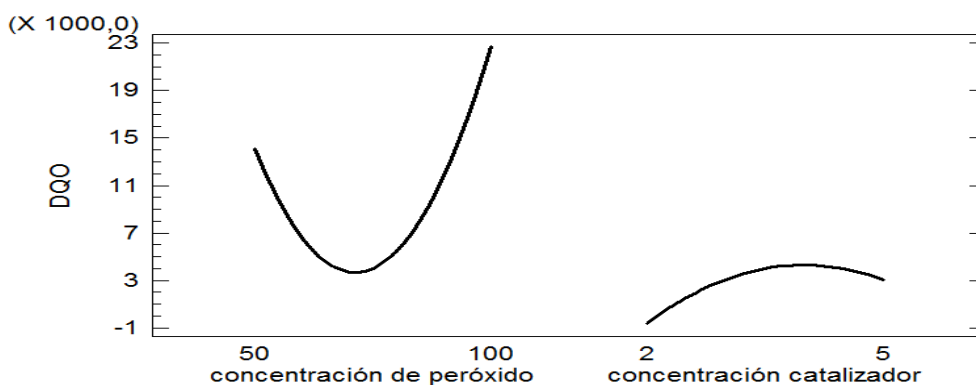


Fig. 6.3. Gráfica de efectos principales para la DQO en la degradación de la mezcla de nitrofenoles.

En la Figura 6.4 se observa que existe una interacción entre las variables en estudio. De acuerdo a esto no se pueden sacar conclusiones basadas en los efectos principales de cada factor de forma aislada ya que como se observa, el efecto del incremento de la concentración de catalizador sobre la DQO es diferente dependiendo del nivel de la concentración de peróxido, es decir, que el efecto de un factor depende del otro factor. El valor positivo de la interacción (ver diagrama de Pareto, figura 6.1) indica que la interacción es sinérgica, es decir, que el incremento combinado de los factores (dosis de catalizador y H_2O_2) aumenta la variable respuesta, en mayor proporción que si se aumentaran los factores de forma aislada.

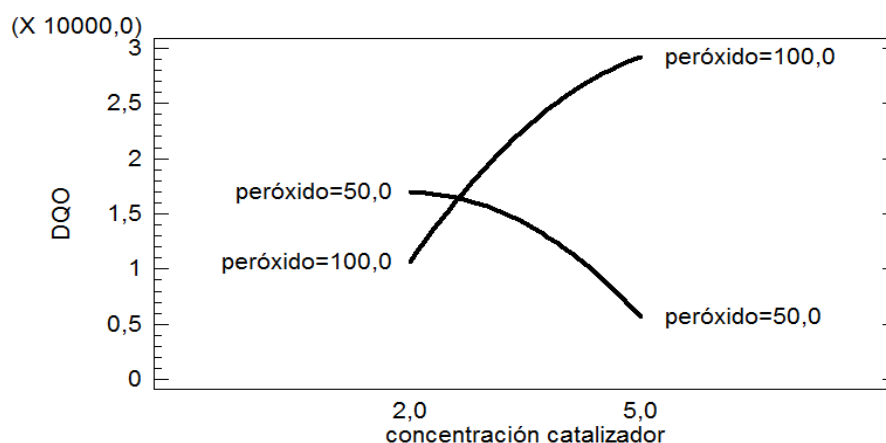


Fig. 6.4. Gráfico de interacciones entre las variables para la DQO en la degradación de la mezcla de nitrofenoles.

La ecuación 6.1 corresponde al modelo de regresión que describe el comportamiento de la variable respuesta, este modelo se obtuvo con los valores no codificados de la DQO en la degradación de la mezcla de nitrofenoles, en la región experimental. Esto quiere decir que si se quiere estimar matemáticamente la degradación de la mezcla con este modelo, solamente se le deben alimentar los valores reales de las variables.

$$\text{DQO} = 153600 - 3985 \cdot [\text{H}_2\text{O}_2] - 5012 \cdot [\text{cat}] + 23 \cdot [\text{H}_2\text{O}_2]^2 + 199 \cdot [\text{H}_2\text{O}_2] \cdot [\text{cat}] - 1242 \cdot [\text{cat}]^2 \quad (6.1)$$

Mientras que la ecuación 6.2, corresponde al mismo modelo pero estimando la DQO a partir de los valores codificados de las variables.

$$\text{DQO} = 3996 + 4327 \cdot [\text{H}_2\text{O}_2] + 1821 \cdot [\text{cat}] + 14424 \cdot [\text{H}_2\text{O}_2]^2 + 7461 \cdot [\text{H}_2\text{O}_2] \cdot [\text{cat}] - 2795 \cdot [\text{cat}]^2 \quad (6.2)$$

De la ecuación 6.2 se puede observar la influencia de cada efecto y sus interacciones como valores estandarizados. Aquí se refleja lo observado anteriormente en el diagrama de Pareto, donde las interacciones (términos cuadráticos) tienen más incidencia que los efectos principales (términos lineales). A partir del modelo matemático se obtiene como mejor condición experimental 2 g/L de catalizador y 77 g/L de peróxido de hidrógeno, lo que coincide con lo observado en la superficie de respuesta (Figura 6.5), y además se observa que cuando la concentración de peróxido es la óptima (77 g/L) la influencia de la concentración de catalizador sobre la DQO es muy poca.

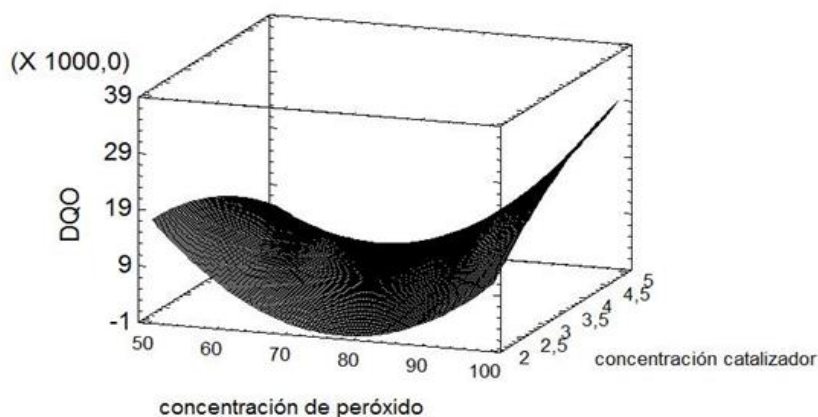


Fig. 6.5. Gráfica de Superficie de Respuesta para la degradación de la mezcla de nitrofenoles.

Las condiciones óptimas obtenidas son semejantes a las fijadas en el experimento N° 6, donde se obtuvo un valor de DQO de 2457 mg O₂/L, lo que representa un porcentaje de remoción del 54,5%.

En este trabajo se obtuvo la relación óptima H_2O_2 :DQO de 14:1. En la Tabla 6.4 se muestran trabajos realizados con diferentes catalizadores para la degradación de nitrofenol y sus respectivas relaciones H_2O_2 :DQO, demostrando que las cantidades óptimas de peróxido dependen de la DQO de la muestra a ser tratada y del catalizador empleado.

Tabla 6.4. Relación H_2O_2 :DQO (mg/L) para algunos trabajos sobre degradación de nitrofenol por Fenton heterogéneo.

Catalizador	[nitrofenol] mg/L	DQO mg de O_2 /L	$[\text{H}_2\text{O}_2]$ mM	$[\text{H}_2\text{O}_2]$ mg/L	Relación H_2O_2 :DQO mg/L	Referencia
Hierro nano cero Valente	100	161	300	10200	63:1	Khaloo et al. 2014
Nano- magnetita (Fe_3O_4)	25	40	400	13600	340:1	Sun y Lemley 2011
Porphyrin/Fe- Loaded TiO_2 Composites	20	32	4,9	167	5:1	Mele et al. 2013
iron-enriched hybrid montmorillonite- alginate beads	10	16	4,4	150	9,4:1	Barreca et al. 2014
Óxido Mixto MgFeAl	2780	5400	2200	75000	14:1	Este trabajo

6.3.2 Caracterización por HPLC de la mezcla de nitrofenoles tratada para la mejor condición experimental

La ruta de oxidación del nitrofenol cambia en función del tipo de proceso de oxidación avanzada aplicado, pero muchos de los compuestos intermedios identificados que aparecen en los diferentes casos son comunes. De acuerdo a estudios realizados una vez que se rompe el anillo aromático, aparecen los hidrocarburos ácidos y finalmente, los ácidos orgánicos de cadena más corta, tal como aparece reflejado en la figura 6.6 (Sun y Lemley 2011).

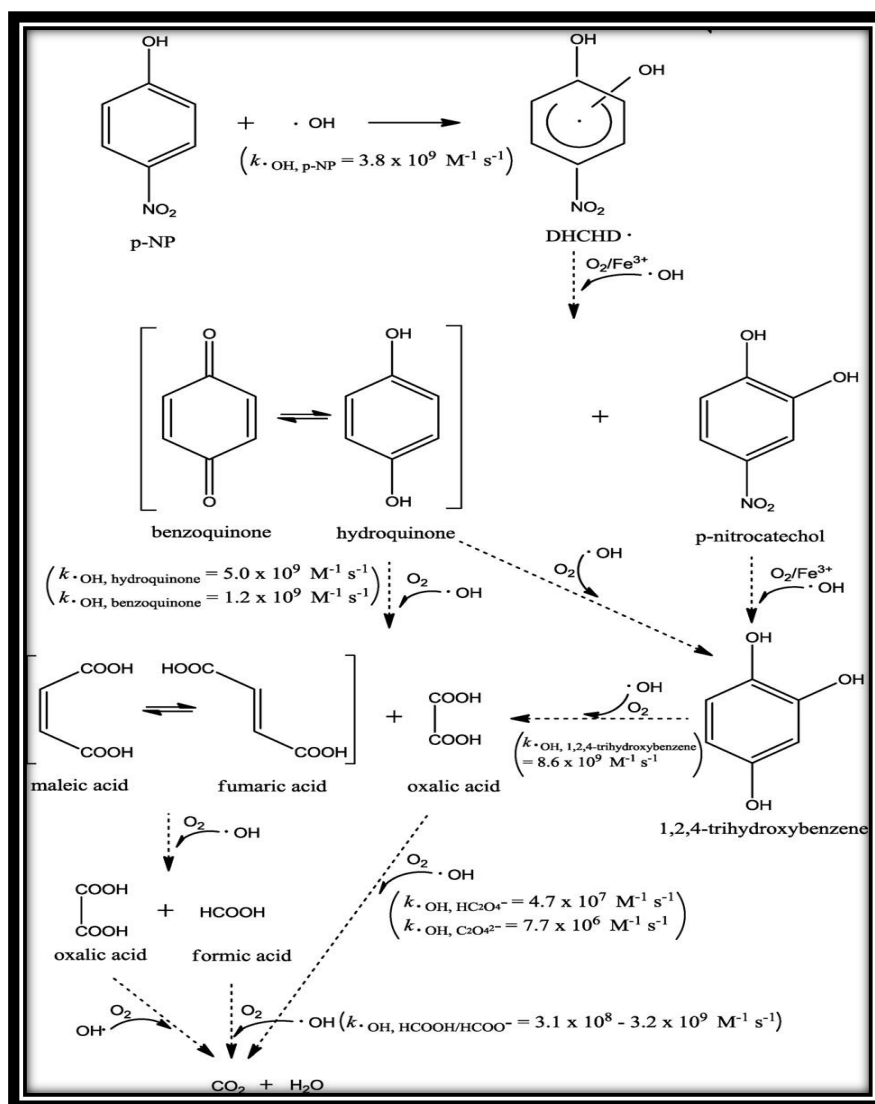


Fig. 6.6. Mecanismo de degradación propuesto para la degradación de p-nitrofenol por un proceso Fenton heterogéneo. (Tomado de Sun y Lemley, 2011).

Igual que para el fenol, la identificación de los productos de degradación se llevó a cabo por comparación de los tiempos de retención de patrones, con los tiempos de retención de la mezcla de nitrofenoles tratada (tabla 6.5).

Tabla 6.5 Tiempos de retención para los patrones separados por HPLC usando fase móvil agua-metanol y para la mezcla de nitrofenoles tratada

Nº de pico	Compuesto	Tiempo de retención en la mezcla de patrones (min)	Tiempo de retención para la mezcla de nitrofenoles después del tratamiento (min)
1	Solvente	4,89; 5,29	
2	Ac. oxálico	6,70	6,34
3	Ac. Fórmico	7,20	7,58
4	Ác. Acético	10,56	-
5	Hidroquinona	14,77	-
6	Fenol	32,27	-

Los principales productos de degradación obtenidos fueron el ácido oxálico y ácido fórmico (Fig. 6.7). De esta caracterización se pone en evidencia la efectividad del proceso de degradación seleccionado, ya que se logra la obtención de compuestos que son oxidables mediante procesos biológicos. Por esta razón, y para evitar la necesidad de prolongados tiempos de radiación, el proceso foto-Fenton es usado comúnmente como pre-tratamiento en combinación con procesos de tipo biológico.

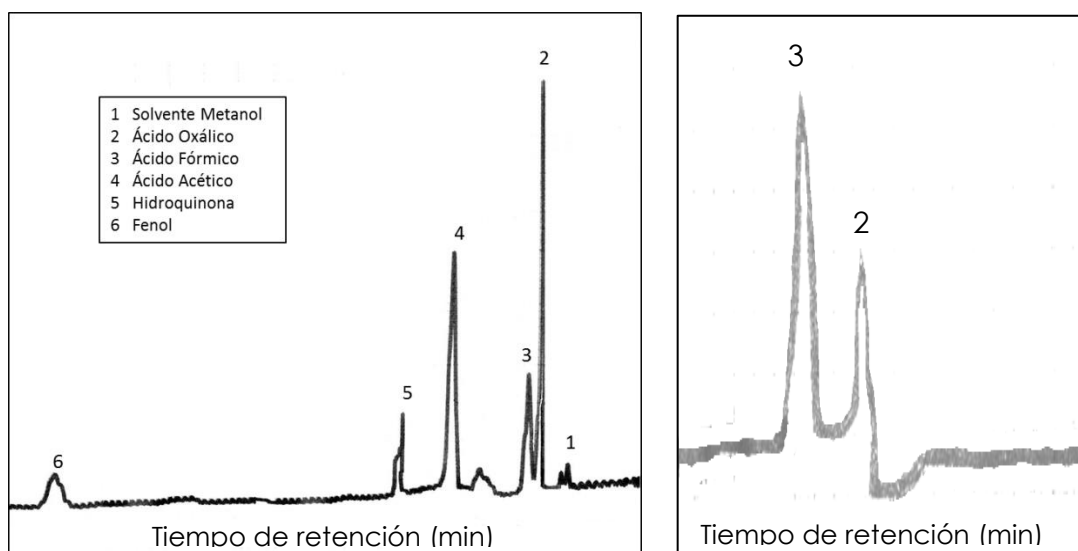


Fig. 6.7 Cromatogramas: A. Patrones, B. mezcla de nitrofenoles después de la degradación (Condición: 75 g/L y 2 g/L)

6.4 CONCLUSIONES

En este trabajo se demostró que el óxido mixto $MgFeAl$ es eficiente en la degradación de una mezcla de orto y para nitrofenol, logrando obtener un porcentaje de remoción mayor a 54% para una solución de DQO de 5400 mg O_2/L a un pH de 3; con una dosis de 2 g/L de catalizador y una concentración de peróxido de hidrógeno de 75 g/L. Usando la herramienta de diseño de experimentos se determinó que existe una interacción significativa entre las variables estudiadas y que por tanto realizar estos experimentos moviendo un factor a la vez no daría la combinación adecuada de las variables para obtener la mejor condición experimental. El análisis por HPLC, confirmó la degradación de los nitrofenoles a estructuras orgánicas más sencillas como son el ácido oxálico y fórmico, las cuales son biodegradables.

6.5 REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

Barreca, S., Colmenares, J. J. V., Pace, A., Orecchio, S., Pulgarin, C. (2014). Neutral solar photo-Fenton degradation of 4-nitrophenol on iron-enriched hybrid montmorillonite-alginate beads (Fe-MABs). *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*. 282, 33-40.

Chaara, D., Pavlovic, I., Bruna, F., Ulibarri, M., Draoui, K., Barriga, C. (2010). Removal of nitrophenol pesticides from aqueous solutions by layered double hydroxides and their calcined products. *Applied Clay Science*. 50, 292-298.

Chen, S., Xu, X., Zhang, Q., Lu, G.Q.M., Hao Z., Liu, S. (2009). Studies on adsorption of phenol and 4-nitrophenol on MgAl-mixed oxide derived from MgAl-layered double hydroxide. *Separation and Purification Technology*. 67, 194-200.

Goi, A. y Trapido, M. (2002). Hydrogen peroxide photolysis, Fenton reagent and photo-Fenton for the degradation of nitrophenols: a comparative study. *Chemosphere*, 46, 913-922.

Hermosilla, D., Cortijo, M., Huang, C. (2009). The role of iron on the degradation and mineralization of organic compounds using conventional Fenton and photofenton processes. *Chemical Engineering Journal*, 155, 637-646.

Jia, L., Shen, Z., Guo, W., Zang, Y., Zhu, H., Ji, W., Fan, M. (2015). QSAR models for oxidative of organic pollutants in the Fenton process. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*. 46, 140-147.

Kavitha, V. y Palanivelu. (2005). Degradation of nitrophenols by Fenton and photo-Fenton processes. *Journal of photochemistry and photobiology A*: 170. 83-95.

Khaloo, S. S., Zolfaghari, H., Gholamnia, R. (2014). Response surface methodology for optimization of 4-nitrophenol degradation by a heterogeneous Fenton-like reaction on nano-zero-valent iron. *Desalination and Water Treatment*, (ahead-of-print), 1-8.

Mele, G., Pio, I., Scarlino, A., Bloise, E., Del Sole, R., Palmisano, L., Vasapollo, G. (2013). New Porphyrin/Fe-Loaded TiO₂ Composites as Heterogeneous photo-Fenton catalysts for the efficient degradation of 4-Nitrophenol. *Journal of Catalysts*. 2013.

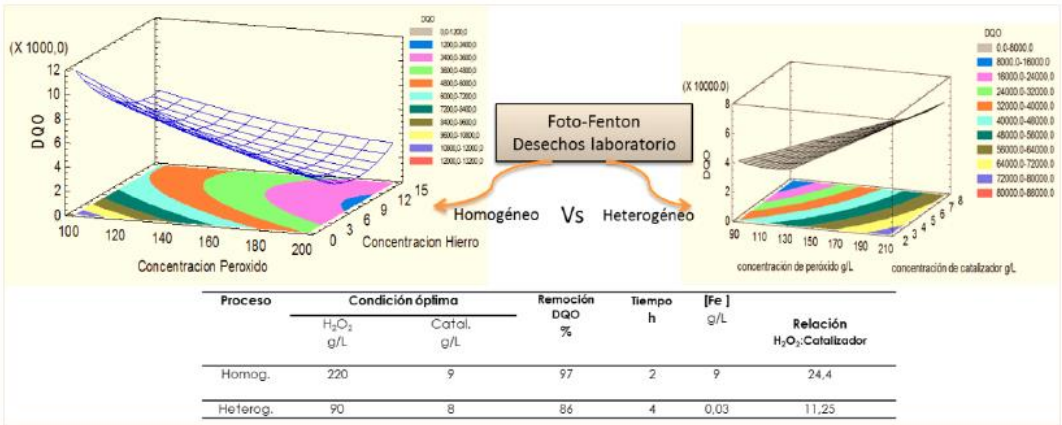
Ramos, K., Albuja, J., Armado, A. (2014). Alternativas de depuración de desechos tóxicos generados en un laboratorio químico de docencia. *Ingeniería y Sociedad UC*. 9 (1), 52-63.

Sun, S. y Lemley, A. (2011). p-Nitrophenol degradation by a heterogeneous Fenton-like reaction on nano-magnetite: Process optimization, kinetics, and degradation pathways". *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*. 349, 71–79.

Yamal-Turbay, E., Jaén, E., Graells, M., Pérez-Moya, M. (2013). Enhanced photo-Fenton process for tetracycline degradation using efficient hydrogen peroxide dosage. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*. 267, 11–16.

CAPÍTULO 7. Degradación de desechos líquidos reales con el óxido MgFeAl y su comparación con el proceso foto-Fenton homogéneo.

El capítulo 7 se refiere al estudio del proceso de degradación de un desecho real con el óxido mixto MgFeAl usando diseño de experimentos, así mismo se comparó este proceso con el proceso foto-Fenton homogéneo aplicado al mismo desecho. Se determinó que el proceso heterogéneo ofrece la ventaja de requerir una menor cantidad de peróxido de hidrógeno.



7.1 ESTADO DEL ARTE

Actualmente, el estudio de degradación de desechos reales por procesos de oxidación avanzados con catalizadores sólidos está poco desarrollado.

En la tabla 7.1 se presentan algunos trabajos realizadores con HDL u óxidos mixtos en la degradación de compuestos puros, destacando que las concentraciones de los contaminantes son bajas.

Tabla 7.1. Materiales tipo HDL y sus óxidos mixtos empleados como catalizadores en procesos de oxidación avanzados para degradar compuestos orgánicos

Compuesto a degradar	Concentración	Catalizador	Proceso de Oxidación avanzado	Referencia
Ácido clorídrico	100 ppm	$Mg_3Fe_{0.5}Al_1$	Ozonización catalítica	Sable <i>et al.</i> 2014
Fenol	1 mM	$Mg_3Fe_{0.26}Al_{0.74}$	Ozonización catalítica	Shiraga <i>et al.</i> 2006
Ácido oxálico	8 mM	$Mg_3Fe_{0.26}Al_{0.74}$	Ozonización catalítica	Shiraga <i>et al.</i> 2006
Azul de metileno	10 ppm	ZnAlTi	fotocatálisis	Wang <i>et al.</i> 2014
Azul de metileno	3000 ppm	MgFeAl (HDL)	foto-Fenton	Thao <i>et al.</i> 2013
Orange II	5×10^{-2} mM	ZnCr	fotocatálisis	Paušová <i>et al.</i> 2015
Fenol	40 ppm	MgZnAl	fotocatálisis	Valente <i>et al.</i> 2009

Como se evidencia, estos estudios se han llevado a cabo con soluciones muy diluidas del contaminante y se considera importante, para determinar la viabilidad real de la aplicación de estas técnicas, evaluar matrices más complejas, donde se presentan todas las no idealidades que se omiten al degradar soluciones puras (Martínez 2012), demostrando que la eficacia de estos procesos de oxidación debe ser probada bajo condiciones similares o más aún sobre el mismo desecho. Actualmente existe un creciente interés en la degradación de desechos reales con procesos de oxidación avanzados. En la tabla 7.2 se presentan algunos trabajos en donde se evidencia las elevadas cargas orgánicas que algunas aguas residuales presentan.

Tabla 7.2. Degradación de desechos reales de diferente procedencia con procesos de oxidación avanzada

Origen del agua residual	DQO ppm	Proceso	Referencia
Producción de salicilaldehído	8400	Oxidación húmeda con peróxido	Zhang <i>et al.</i> 2014
Industria farmacéutica	15 000	Fenton	Segura <i>et al.</i> 2015
Aguas residuales de pigmentos	21 000	Fenton homogéneo	Patel y Patel 2013
Aguas de desechos farmacéuticas	362 000	Fenton homogéneo	San Sebastián <i>et al.</i> 2003

Se hace entonces evidente que una vez desarrolladas nuevas tecnologías, éstas deben ser probadas en sistemas reales.

En este sentido, en esta sección se muestran los resultados obtenidos de la degradación de compuestos aromáticos presentes en alta concentración en desechos líquidos utilizando como catalizador el óxido mixto de MgFeAl; estos resultados se comparan con los obtenidos mediante el proceso foto-Fenton homogéneo.

7.2 METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

7.2.1 Reacción de oxidación

Se trabajó con el mismo desecho degradado por el proceso foto-Fenton homogéneo (sección 3.2.1). Las pruebas para la degradación se realizaron en el mismo reactor de vidrio detallado en el capítulo 5 sección 5.2.1. Todos Los experimentos se realizaron entre las 10:30 am y 2:30 pm (4 h), en los jardines del edificio de Química de la FaCyT, Bárbula, Venezuela, (67°56', 10°10', 430 msnm) entre los meses de julio-septiembre de 2014. La radiación solar promedio fue de $258 \pm 30 \text{ W/m}^2$. Antes de iniciar el proceso de degradación fue necesario ajustar el pH del desecho a 4 por medio de la adición de NaOH, ya que el pH inicial fue menor a 1. Se colocaron 50 mL del desecho en el reactor y se dispersó el catalizador sólido en el líquido. Seguidamente se procedió a adicionar el peróxido de hidrógeno. La adición del peróxido de hidrógeno se realizó en tres partes: al inicio de la reacción (tiempo cero), a los 30 minutos de reacción tras la primera dosificación y a los 60 minutos de iniciado el proceso

de degradación. Durante el proceso de degradación se adicionó hidróxido de sodio diluido, con la finalidad de mantener el pH del medio mayor a 3. Una vez realizada la última dosificación del oxidante, el sistema se mantuvo bajo agitación, para un total de 4 h de exposición solar. Finalizado el tratamiento se filtró el catalizador. La solución obtenida fue caracterizada.

7.2.2 Diseño de experimentos

Para estudiar el efecto de los factores: concentración de H_2O_2 y concentración de catalizador se usó un diseño multinivel factorial. Este diseño presentó 3 niveles para la concentración de catalizador con un nivel mínimo de 2 g/L y máximo de 8 g/L y dos niveles para la concentración de H_2O_2 con un nivel mínimo de 90 g/L y un máximo de 195 g/L. Este diseño factorial multinivel consistió de 6 ensayos, y dos repeticiones en el punto central del diseño. Las diferentes condiciones experimentales se reflejan en la Tabla 7.3.

Tabla 7.3. Diseño multinivel factorial para evaluar el efecto de los parámetros $[H_2O_2]$ y $[Catalizador]$ en el tratamiento de desechos residuales por proceso foto-Fenton heterogéneo con un óxido mixto de MgFeAl

Variable codificada		Condición Experimental (Variable natural)	
$[H_2O_2]$ g /L de desecho	$[Catalizador]$ g /L de desecho	$[H_2O_2]$ g/L de desecho	$[Catalizador]$ g /L de desecho
-1	-1	90	2
-1	+1	90	8
+1	-1	195	2
+1	+1	195	8
+1	0	195	5
-1	0	90	5
0	0	142,5	5
0	0	142,5	5

7.3 DISCUSIÓN DE RESULTADOS

7.3.1 Estudio del efecto de las variables: concentración de peróxido y concentración de catalizador

Los valores de DQO obtenidos para las diferentes condiciones experimentales según el diseño factorial multinivel son presentados en la Tabla 7.4.

Tabla 7.4. Demanda química de oxígeno (DQO), para el desecho tratado mediante el proceso foto-Fenton con un óxido mixto de MgFeAl según un diseño multinivel factorial

[H₂O₂] g de H₂O₂/L de desecho	[Catalizador] g de Catalizador/L de desecho	DQO (mg O₂/L)
90	2	41832
90	5	14248
90	8	9126
195	2	71963
195	5	59090
195	8	55035
142,5	5	23241
142,5	5	20994

Es importante destacar que para la mayor concentración de H₂O₂ (195 g/L) se obtienen los mayores valores de DQO. Así mismo se observa como para la condición experimental 195 g/L H₂O₂ y 2 g/L de catalizador, la DQO obtenida es mayor que el valor inicial (67000 mg O₂/L), observando el mismo comportamiento que para el fenol y el nitrofenol.

Del análisis estadístico se obtiene la ecuación 7.1 que corresponde al modelo que describe el comportamiento de la variable respuesta (DQO).

$$\text{DQO} = 32817,4 - 257,4 [\text{H}_2\text{O}_2] - 10400,4 [\text{cat}] - 25,2 [\text{H}_2\text{O}_2] [\text{cat}] - 266,4 [\text{cat}]^2 \quad (7.1)$$

Este modelo se obtuvo con los valores no codificados (variable natural) de las variables. En la Tabla 7.5, se muestra el análisis de varianza (ANOVA), el cual fue desarrollado para verificar la adecuación del modelo obtenido. El modelo presenta un alto coeficiente de determinación $R^2 = 95,6\%$. El coeficiente de determinación ajustado (R^2 ajustado = 89,8%) es también alto, indicando un buen ajuste del modelo (Velegraki y Mantzavinos, 2015). Así mismo, se puede observar como la concentración de peróxido de hidrógeno y la concentración de catalizador son variables estadísticamente significativas ($p < 0,05$).

Tabla 7.5. Análisis de varianza, variables lineales, cuadráticas e interacciones para la degradación del desecho real con óxido MgFeAl por el diseño multinivel factorial

Fuente	Suma de Cuadrados	Grados de libertad (gl)	Cuadrado Medio	Razón-F	Valor-P
A:concentración de peróxido de hidrógeno	2,43138E9	1	2,43138E9	51,53	0,0056
B:concentración de catalizador	6,18368E8	1	6,18368E8	13,10	0,0362
AB	6,30277E7	1	6,30277E7	1,34	0,3315
BB	1,15008E7	1	1,15008E7	0,24	0,6554
Error total	1,41565E8	3	4,71883E7		
Total (corr.)	3,26584E9	7			

Razón-F = Test F de Fisher, Valor-P = valores de probabilidad, Total (corr.) = suma total de cuadrados corregida. $R^2 = 95,6 \%$, R^2 (ajustada por gl) = $89,8 \%$.

El empleo del diagrama de Pareto (Fig. 7.1), permite la identificación visual de la magnitud y la importancia de los efectos (variables e interacciones) e incluye una línea vertical de referencia que depende del intervalo de confianza fijado, en este caso 95%. Cualquier efecto que sobrepase esta línea es estadísticamente significativo.

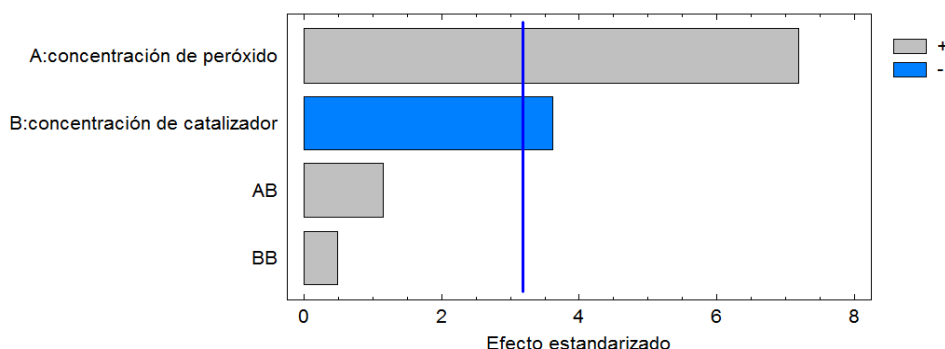


Fig. 7.1. Diagrama de Pareto para la remoción de DQO en el tratamiento de desechos de laboratorio con el óxido MgFeAl.

En el diagrama de Pareto los valores positivos indican que un incremento de la variable produce un incremento del valor de la respuesta, dentro del intervalo estudiado, mientras que los valores negativos indican que un incremento de la variable produce una disminución del valor de la respuesta.

Como se observa en la figura de superficie respuesta (Fig. 7.2), a altas concentraciones de peróxido de hidrógeno, un incremento en la concentración del catalizador afecta poco la DQO, es decir la DQO presenta un comportamiento casi constante.

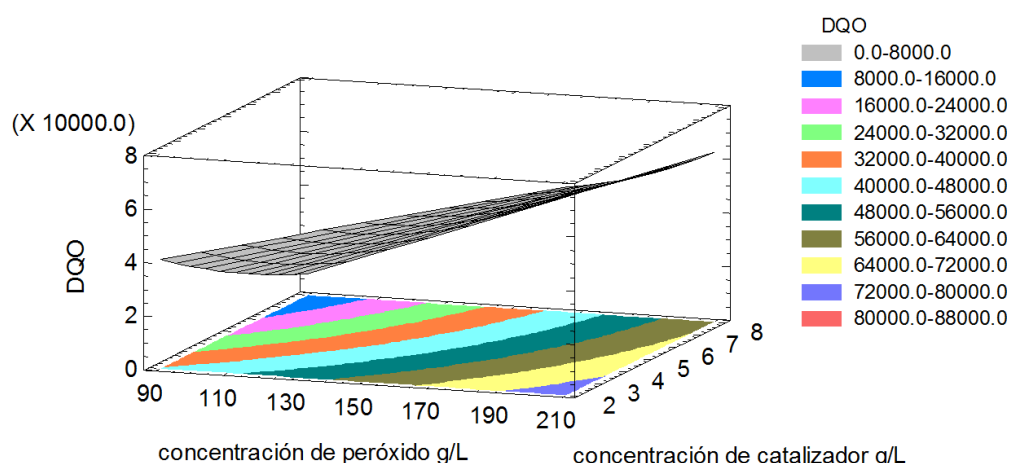


Fig. 7.2. Gráfica de superficie respuesta para las variables sobre la demanda química de oxígeno (DQO) en el tratamiento de desechos de laboratorio con el óxido MgFeAl

La figura 7.2 también muestra que aún se está fuera de la región del óptimo pues no se aprecia alguna tendencia hacia la curvatura (cambio de concavidad en la superficie), punto en el cual teóricamente se tendrá la mejor condición para obtener la menor DQO.

Según los resultados anteriores, se decidió explorar una región fuera del rango experimental, usando la trayectoria de máximo descenso. Este es el trayecto, desde el centro de la región experimental actual, a través del cual la respuesta estimada cambia más rápidamente con un cambio menor en los factores experimentales. En este sentido se realizaron dos experimentos adicionales, siguiendo esa trayectoria (Tabla 7.6).

Tabla 7.6. Experimentos adicionales disminuyendo la concentración de peróxido de hidrógeno y comparación de la DQO con los valores predichos por el modelo.

[H ₂ O ₂] g /L de desecho	[Catalizador] g /L de desecho	Predicción DQO según el modelo (mg O ₂ /L)	DQO real (mg O ₂ /L)
106,0	6,0	23322	22308
70,0	6,4	3439	21816

Como se puede observar, a la concentración de peróxido de 70 g/L, la predicción del modelo no se ajusta con los resultados obtenidos. Esto implica que el efecto de la concentración de peróxido de hidrógeno sobre la DQO no es lineal y que existe una concentración óptima ya que, una disminución progresiva de la concentración de peróxido no mejora la degradación del desecho, sino que el comportamiento se invierte. Para la degradación de la mezcla de orto y para nitrofenol (DQO, 5400 ppm) se estableció que el peróxido presenta una curvatura, es decir que un aumento gradual de su

concentración es favorable, pero después de cierto valor el incremento no favorece la remoción de DQO.

Para corroborar la presencia de curvatura, se realizó una gráfica de superficie respuesta considerando todos los resultados experimentales, es decir, incluyendo los dos experimentos adicionales (Fig. 7.3). Con estos valores se obtiene un modelo con un coeficiente de determinación (R^2) de 97,1% y un coeficiente de determinación ajustado de 93,5%, indicando un excelente ajuste del modelo.

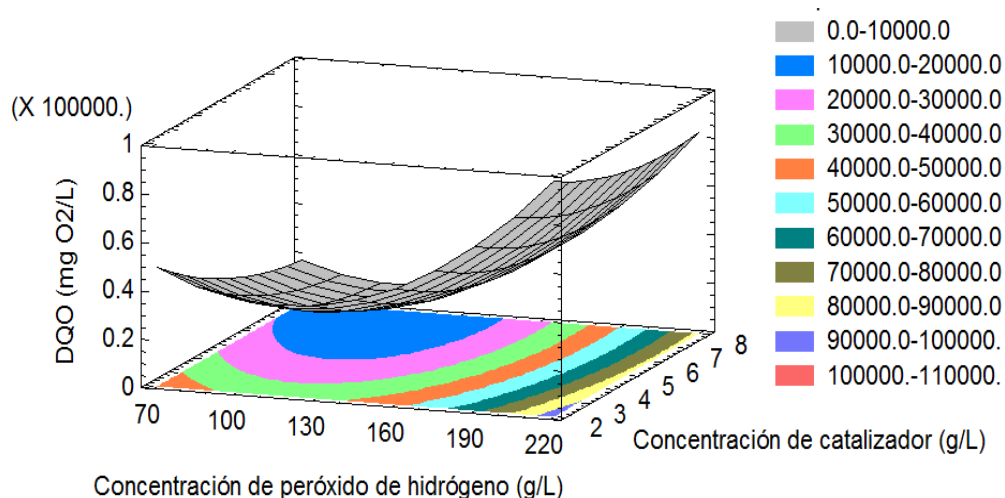


Fig. 7.3. Gráfica de superficie respuesta para las variables sobre la demanda química de oxígeno (DQO) incluyendo dos experimentos que siguen la trayectoria de máximo descenso.

Según los resultados anteriores, las condiciones experimentales que resultan en una menor DQO (9126 mg O₂/L) son 90 g/L de peróxido de hidrógeno y 8 g/L de catalizador, generando un porcentaje de remoción de DQO del 86%, lo cual es aceptable, y está en concordancia con investigaciones similares (Bianco *et al.* 2011, Pliego *et al.* 2013).

7.3.2 Comparación de los procesos homogéneos y heterogéneos para el tratamiento del desecho real.

A manera de comparar los procesos homogéneos y heterogéneos se valoró el desempeño de cada proceso por separado y con base en la información recopilada se estableció una comparación con el objeto de estimar algunas ventajas de uno con respecto al otro. La Tabla 7.7 presenta algunos aspectos considerados para la comparación.

Tabla 7.7: Comparación entre el proceso foto-Fenton homogéneo y heterogéneo en la degradación del desecho real proveniente de laboratorios

Proceso	Condición óptima		DQO (mg O ₂ /L)	Remoción DQO %	Tiempo h	[Fe] g/L	Relación H ₂ O ₂ :Catalizador
	H ₂ O ₂ g/L	Catal. g/L					
Homog.	220	9	1793	97	2	9 °	24,4
Heterog.	90	8	9126	86	4	0,03	11,25

° antes de la precipitación con el NaOH

Como se observa, si bien es cierto que se obtuvo una mayor remoción de DQO con el proceso homogéneo, también se necesitó un proceso de precipitación para el hierro, ya que su concentración final fue de 9 g/L, lo que supera ampliamente sus límites de descargas permisibles, según la normativa ambiental venezolana vigente (25 ppm, según decreto 883). Al precipitar el hierro, se genera un lodo que debe ser gestionado, por lo tanto el trabajar con un catalizador sólido ofrece la ventaja de no presentar altas concentraciones de hierro, lo que no requiere de un paso adicional de tratamiento. Por otra parte, a pesar que la remoción de DQO con el proceso homogéneo es más alta (97%), aún no se obtiene la DQO prevista por la normativa vigente en Venezuela para descargas a redes cloacales (900 mg de O₂/L), lo que implicaría la aplicación de un tratamiento posterior. Teniendo esto en consideración, la remoción que se logra con el proceso heterogéneo es también elevada (86%) y ofrece la ventaja de requerir una menor cantidad de peróxido de hidrógeno (relación H₂O₂:catalizador 11,25). Sin embargo, una de las limitantes del procedimiento con el catalizador MgFeAl es tener que controlar el pH del medio durante la degradación, debido a que por la alta carga orgánica inicial del desecho, se tienden a acumular grandes cantidades de ácidos carboxílicos, los cuales son un subproducto de degradación de compuestos como el fenol (di Luca *et al.* 2015, Ramos y Jiménez 2016), lo que ocasiona un descenso drástico en el pH, y esto puede afectar la estabilidad del catalizador. Este aspecto hace el proceso heterogéneo más complejo desde el punto de vista operativo. En este sentido, se recomienda probar este catalizador, con diferentes DQO iniciales y determinar por medio de diseño de experimentos, con cual valor de DQO se puede trabajar sin que se produzca una disminución drástica en el pH para omitir el ajuste del mismo durante el proceso de degradación.

7.4 CONCLUSIONES

Los resultados obtenidos demostraron que se puede degradar un desecho con altas concentraciones de contaminantes por el proceso foto-Fenton usando un óxido mixto MgFeAl proveniente de un HDL. Con la metodología de diseño de experimentos se determinó que hay una concentración óptima de peróxido de hidrógeno, ya que un exceso de este reactivo, afecta negativamente la degradación del desecho. Las condiciones que generaron la mayor remoción de DQO (86%) fueron 90 g/L de H_2O_2 y 8 g/L de catalizador en 4 h de reacción. Al comparar el proceso homogéneo y heterogéneo, la remoción que se logra con el proceso heterogéneo es elevada (86%) y ofrece la ventaja de requerir una menor cantidad de peróxido de hidrógeno (relación H_2O_2 :catalizador 11,25 en comparación al proceso homogéneo de 24,4).

7.5 REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

BIANCO B, DE MICHELIS I, VEGLIÒ F. 2011. Fenton treatment of complex industrial wastewater: Optimization of process conditions by surface response method. J. Hazard. Mater. 186:1733-1738.
<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0304389410016341>

DECRETO 883 (1995). Normas para la clasificación y el control de la calidad de los cuerpos de agua y vertidos o efluentes líquidos. Gaceta oficial de la República de Venezuela. 18 de diciembre de 1995.
<http://www.pgr.gob.ve/dmdocuments/1995/5021.pdf> 23/07/15

DI LUCA C, IVORRA F, MASSA P, FENOGLIO R. 2015. Iron–alumina synergy in the heterogeneous Fenton-type peroxidation of phenol solutions. Chem. Eng. I. 268:280-289.
<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1385894715001035>

HACH. Manual de análisis de agua. 2000. Hach company, Colorado, EEUU, pp. 217
www.hach.com/asset-get.download.jsa?id=7639984469

KAZEMI N, TAVAKOLI O, SEIF S, NAHANGI M. 2015. High-strength distillery wastewater treatment using catalytic sub-and supercritical water. J. Supercrit. Fluids. 97:74-80.
<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0896844614003611>

MARTÍNEZ O. 2012. Evaluación de un proceso integrado de adsorción y oxidación avanzada para el tratamiento de aguas residuales industriales reales, Colombia. Bogotá: Universidad Nacional de Colombia, Facultad de

Ingeniería, Departamento de Ingeniería Química y Ambiental [Disertación Grado Magister en ingeniería química], pp. 13.

<http://www.bdigital.unal.edu.co/8551/1/300423.2012.pdf>

PATEL R D, PATEL, R L. 2013. Treatment of Dye Intermediate Waste-Water by Fenton and Electro-Fenton Treatments. *International journal of research in modern engineering and emerging technology*, 1(3):87-93.

http://raijmr.com/wp-content/uploads/2013/04/12_87-93-Rutvij-D.-Patel-and-Reshma-.Patel.pdf

PAUŠOVÁ Š, KRÝSA J, JIRKOVSKÝ J, FORANO C, MAILHOT G, PREVOT V. 2015. Insight into the photocatalytic activity of ZnCr-CO₃ LDH and derived mixed oxides. *Appl. Catal. B: Environ.* 170:25-33.

<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S092633731500034X>

PLIEGO G, ZAZO J, CASAS J, RODRÍGUEZ J. 2013. Case study of the application of Fenton process to highly polluted wastewater from power plant. *J. Hazard. Mat.* 252-253:180-185.

<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0304389413001581>

RAMOS K, JIMENÉZ Y. 2016. Degradación de desechos tóxicos provenientes de laboratorios universitarios con foto-Fenton solar usando diseño de experimentos. *Rev. Int. Contam. Ambie.* 32(1):119-131.

<http://www.revistascca.unam.mx/rica/index.php/rica/article/view/46178>

SABLE S, MEDINA F, CONTRERAS S. 2014. Clofibric acid degradation by catalytic ozonation using hydrotalcite-derived catalysts. *Appl. Catal. B: Environ.* 150-151: 30-36.

<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S092633731300742X>

SAN SEBASTIÁN N, FÍGULS J, FONT X, SÁNCHEZ A. 2003. Pre-oxidation of an extremely polluted industrial wastewater by the Fenton's reagent. *J. Hazard. Mater. B.* 101:315-322.

<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0304389403002073>

SEGURA Y, MARTÍNEZ F, MELERO J, FIERRO, J. 2015. Zero valent iron (ZVI) mediated Fenton degradation of industrial wastewater: Treatment performance and characterization of final composites. *Chem. Eng. J.* 269:298-305.

<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1385894715001394>

SHIRAGA M, KAWABATA T, LI D, SHISHIDO T, KOMGUCHI K, SANO T, TAKEHIRA K. 2006. Memory effect-enhanced catalytic ozonation of aqueous phenol and oxalic acid over supported Cu catalysts derived from hydrotalcite. *Appl. Clay Sci.* 33:247-259.

<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0169131706000895>

THAO N, TRANG D. 2013. Decolorization of Methylene Blue from Aqueous Solution Using Mg-Fe-Al Layered Double Hydroxides with H₂O₂. *Asian J. Chem.* 25(14):8097-8101.

<http://search.proquest.com/openview/cd2d3366a5c3736e016088aa185c23e9/1?pq-origsite=gscholar>

VALENTE J, TZOMPANTZI F, PRINCE J, CORTEZ J, GOMEZ R. 2009. Adsorption and photocatalytic degradation of phenol and 2, 4 dichlorophenoxyacetic acid by Mg–Zn–Al layered double hydroxides. *Appl. Catal. B: Environ.* 90(3):330-338.
<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0926337309001131>

VELEGRAKI T, MANTZAVINOS D. 2015. Solar photo-Fenton treatment of winery effluents in a pilot photocatalytic reactor. *Catal today.* 240:153-159.
<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0920586114004258>

WANG X, WU P, HUANG Z, ZHU N, WU J, LI P, DANG Z. 2014. Solar photocatalytic degradation of methylene blue by mixed metal oxide catalysts derived from ZnAlTi layered double hydroxides. *Appl. Clay Sci.* 95:95-103.
<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0169131714000945>

YAMAL-TURBAY E, JAÉN E, GRAELLS M, PÉREZ-MOYA M. (2013). Enhanced photo-Fenton process for tetracycline degradation using efficient hydrogen peroxide dosage. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry.* 267:11– 16.
<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1010603013002219>

ZHANG S, HAN Y, WANG L, CHEN Y, ZHANG P. 2014. Treatment of hypersaline industrial wastewater from salicylaldehyde production by heterogeneous catalytic wet peroxide oxidation on commercial activated carbon. *Chem. Eng. J.* 252:141-149.
<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1385894714005166>

CONCLUSIONES GENERALES

Se demostró que el estudio de degradación por procesos foto-Fenton no puede ser llevado a cabo con experimentos donde se mueve un factor a la vez ya que no es posible observar el efecto de las variables y su interacción.

Incorporar la radiación solar en los proceso foto-Fenton mejora la eficiencia de degradación.

Las características estructurales en los catalizadores provenientes de HDL afectan la eficiencia de los procesos de degradación.

El catalizador MgFeAl se inhibe a pH superiores a 5 por fuerzas electrostáticas que evitan la interacción del peróxido de hidrógeno con el catalizador.

Es posible la degradación de moléculas como el fenol y el nitrofenol con el proceso foto-Fenton usando el óxido mixto MgFeAl como catalizador.

El fenol se degrada en mayor proporción que el nitrofenol cuando se utiliza el proceso foto-Fenton heterogéneo con un óxido mixto MgFeAl proveniente de un HDL.

Los resultados de la descomposición del fenol y nitrofenol por el proceso foto-Fenton coinciden con otros autores que reportan ácidos carboxílicos como el ácido oxálico como los subproductos más importantes de degradación.

Este trabajo de investigación contribuyó al desarrollo y estudio de un nuevo tipo de catalizador foto-Fenton heterogéneo para degradar sustancias orgánicas no biodegradables.

El proceso foto-Fenton heterogéneo es efectivo en el tratamiento de desechos reales con altos valores de DQO.

RECOMENDACIONES

Realizar estudios para determinar la posibilidad de reutilizar el lodo generado del proceso foto-Fenton homogéneo para el tratamiento de desechos con pH ácidos, que disuelvan el lodo y de esta manera el hierro quede disponible en solución.

Aplicar algún scavenger de radicales hidroxilos como el carbonato, para demostrar que el radical hidroxilo es el responsable del proceso de degradación.

Realizar estudios con sólo catalizador (sin uso de peróxido de hidrógeno) por periodos de tiempos más prolongados (7 h) para determinar si éste actúa como fotocatalizador.

Realizar estudios donde se combinen el proceso foto-Fenton con tratamiento biológico, para así poder disminuir el consumo de peróxido de hidrógeno para lograr obtener los valores de DQO más ajustados a los parámetros exigidos por la normativa.

Anexos

Publicaciones

NOTA TÉCNICA: Identificación rápida de productos generados de la degradación por Foto-Fenton solar mediante HPLC con detección UV

Katiuska Ramos^a, Ygmar Jiménez^{*,a}, Ma. Cristina Colmenares^b, Lisbeth Manganiello^c, Nancy Mendoza^c

^aCentro de Investigación y Extensión en Ambiente, Biología y Química, Facultad Experimental de Ciencias y Tecnología, Universidad de Carabobo.

^bCentro de Investigaciones Ambientales – CIAUC, Facultad de Ingeniería, Universidad de Carabobo.

^cCentro de Investigaciones Químicas – CIQ, Facultad de Ingeniería, Universidad de Carabobo, Valencia, Venezuela.

Resumen.-

La contaminación generada por la descarga incontrolada de sustancias y desechos peligrosos, ocasiona un problema de deterioro al medio ambiente. Una tecnología para la eliminación de sustancias orgánicas tóxicas es el proceso Foto-Fenton solar. El presente trabajo está basado en la identificación de los productos de degradación aplicados a un desecho real y moléculas modelo como fenol y nitrofenol. Para determinar los productos obtenidos del proceso Foto-Fenton se utilizó la técnica cromatografía líquida de alta resolución con detección ultravioleta (HPLC-UV). Las condiciones adecuadas para la separación fueron: Fase móvil: Agua/Metanol (60:40) ligeramente acidificada con ácido fosfórico 0,1 M (pH 5,0), Flujo fase móvil: 0,5 mL/min, longitud de onda del detector 220 nm. Una vez obtenidas las condiciones de separación se identificaron como productos de degradación ácido oxálico y fórmico tanto para el desecho real, como para el fenol y nitrofenoles, demostrando que el proceso foto-Fenton solar es apropiado para eliminar la peligrosidad de compuestos fenólicos.

Palabras clave: HPLC - UV, Foto-Fenton, Luz solar, Sustancias orgánicas tóxicas

Rapid identification of products generated of the degradation by Photo-Fenton solar by HPLC with UV detection

Abstract.-

The contamination produced for uncontrolled discharges of hazardous substances and waste, generates a problem of environmental deterioration. A technology for the elimination of toxics substances organics is the solar photo-Fenton process. This work was based in the identification of the products of degradation applicate to a waste and molecules models as phenol and nitrophenol. For determination of the products obtained of photo-Fenton a High Performance Liquid Chromatographic technique with detector UV (HPLC-UV) was used. Suitable conditions to reach separation were: mobile phase: Water/ Methanol (60:40) slightly acidified with phosphoric acid (0.1 M; pH 5,0), flow rate: 0.5 mL/min, 220 nm detection wavelength. Products identified after degradation were acid formic and acid oxalic, showing that photo-Fenton process is appropriate plot to eliminate hazardous phenolic compounds.

Keywords: HPLC-UV, Photo-Fenton, Sunlight, Toxics substances organics

Recibido: marzo 2014

Aceptado: abril 2014.

1. Introducción

El impacto ambiental que genera la descarga de desechos tóxicos líquidos sin control a las redes cloacales, representa un deterioro al medio ambiente. Tal es el caso de instituciones como la

* Autor para correspondencia

Correo-e: ygmarjimenez@gmail.com (Ygmar Jiménez)

Universidad de Carabobo - Venezuela, en donde Colmenares [1] en un estudio realizado en la Escuela de Química de la Facultad de Ingeniería, determinó que dicha escuela puede considerarse gran generadora de desechos peligrosos, ya que las sustancias peligrosas descartadas con riesgo clase 4, superan en un 85 % al límite establecido de 100 Kg o más al año, según decreto 2635 [2]. En este sentido, en el departamento de química de la Facultad de Ciencias y Tecnología (FaCyT) de la Universidad de Carabobo, se han realizado importantes trabajos con miras a resolver esta situación, y uno de los tratamientos para la depuración que han ofrecido mejores resultados es el proceso de oxidación avanzada Foto-Fenton (Fe y H₂O₂) con luz solar [3], en el cual se produce la generación de los radicales HO• (oxihidrilos) que son capaces de oxidar una gran variedad de compuestos orgánicos recalcitrantes. De la aplicación de esta técnica se han logrado disminuir concentraciones de demanda química de oxígeno de 67000 ppm en desechos tóxicos, hasta valores de 1800 ppm. Sin embargo, esto no implica necesariamente haber logrado disminuir la toxicidad del desecho. Por lo tanto es de considerable importancia, no sólo aplicar tecnologías para alcanzar la depuración de estos desechos, sino también, detectar e identificar los productos formados, en orden de conocer si se logró obtener productos menos tóxicos o contaminantes que los de partida.

En este sentido, Alegría *et al.* [4], utilizaron cromatografía de gases con detector de masas para identificar los productos de degradación del nitrofenol con el proceso Fenton, pero en esta técnica es necesaria la aplicación de una serie de pasos como extracción con diclorometano, lo que ocasiona el uso de reactivos contaminantes.

La aplicación de un sistema analítico específico como la Cromatografía Líquida de Alta Resolución con sistema de detección ultravioleta (HPLC–UV), hace posible la evaluación de la degradabilidad de una sustancia (desaparición de la estructura del compuesto original) de forma fácil y rápida. Las muestras en disolución acuosa pueden ser inyectadas directamente sin necesidad de complejos procesos de tratamientos

Farre *et al* [5], utilizaron la técnica HPLC para

caracterizar los productos que se formaban de la degradación de dos herbicidas por la técnica oxidativa de foto–Fenton, identificando los ácidos oxálico, acético y fórmico como productos de la degradación. Así mismo, Pratto *et al* [6] caracterizaron los productos de degradación de colorantes tipo azo por medio de HPLC con detección UV (210 nm), identificando ácidos de cadena corta (succínico, maléico y malónico), usando una columna especial para ácidos orgánicos (Prevail™). Zhou *et al* [7], utilizaron HPLC con una columna C₁₈ (octadecilsilano) y detector UV (254 nm) para caracterizar los productos de degradación del fenol utilizando catálisis heterogénea, logrando identificar también ácidos de cadena corta.

Por lo antes expuesto, con este trabajo se busca determinar las condiciones adecuadas para identificar mediante la técnica HPLC–UV equipado con una columna C₁₈, los productos de degradación después de aplicar técnicas Foto–Fenton solares en la degradación de moléculas modelos como fenol, nitrofenol con la técnica Foto–Fenton heterogénea y la degradación de desechos reales provenientes de laboratorios, con la técnica Foto–Fenton homogénea.

2. Materiales y métodos

2.1. Preparación de los patrones

Se prepararon soluciones madres de los ácidos oxálico (Fisher, Cert. ACS, 101,6 %), acético (Fluka, Puriss p.a 101 %), fórmico (Merck, 98 %), fenol (J.T Baker, 99 %) e hidroquinona (99 %, Sigma Aldrich) con concentraciones comprendidas entre 100 y 200 ppm en metanol (Fisher, grado HPLC), para la preparación de las fases móviles y limpieza de material se empleo agua desionizada del sistema MilliQ plus. Y para los sistemas de reacción se empleo peróxido de hidrogeno Panreac 38 % p/v. Todos los patrones, fase móvil y muestras fueron filtrados a través de un filtro de PTFE de tamaño de poro de 0,45 µm (millipore) para eliminar los posibles sólidos en suspensión presentes antes de su inyección al sistema cromatográfico.

2.2. Obtención de las muestras

Las muestras a identificar fueron obtenidas de la aplicación del proceso Foto-Fenton solar en dos modalidades: homogéneo y heterogéneo.

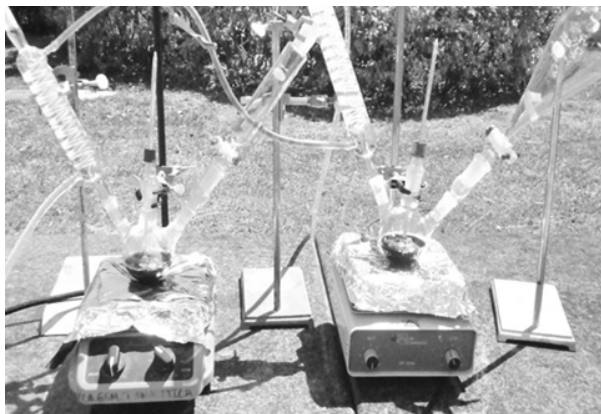


Figura 1: Montaje experimental para el tratamiento de desechos.

El Foto-Fenton homogéneo se aplicó a un desecho real con un alto contenido de compuestos fenólicos (2500 ppm de fenoles totales). Para el proceso homogéneo se realizó el montaje a escala de laboratorio como se muestra en la Figura 1, el cual consistió en un balón de tres bocas (vidrio borosilicato) marca Kimax, al cual se le conectó un refrigerante para el control de compuestos volátiles. Un embudo de adición permitió dosificar el peróxido de hidrógeno, al sistema se le acopló un termómetro para llevar un registro de la temperatura. Se colocaron en el interior del balón del equipo descrito previamente 50 mL del desecho. Se dosificaron los reactivos $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (Fe^{2+}), (Merck, 99 %) y H_2O_2 (Panreac, 38 % p/v) en concentraciones de 220,7 g/L y 9 g/L respectivamente. El experimento fue desarrollado con exposición al sol entre las 10:30 am y 12:30 am en días soleados.

El proceso Foto-Fenton heterogéneo se realizó en un montaje similar al de la Figura 1, pero a este diseño se le incorporó un electrodo de vidrio para la medición del pH en el medio de reacción. En este caso, el hierro fue incorporado a un óxido mixto tipo espinela-periclasa proveniente de un hidróxido doble laminar de magnesio, hierro y aluminio. Este proceso fue aplicado en

la degradación de fenol y una mezcla de orto y para nitrofenol, como moléculas modelo. Las concentraciones de catalizador fueron 5 g/L de catalizador y 56 g/L de peróxido de hidrógeno para el fenol y 2 g/L de catalizador y 77 g/L de peróxido para la mezcla de nitrofenoles.

2.3. Equipos

Se utilizó un cromatógrafo líquido modular, marca Waters, constituido por los siguientes módulos: sistema de inyección de muestras, modelo U6K, detector de UV modelo 2485, sistema de bombeo, modelo 510 HPLC, columna analítica C_{18} : (200 mm, 4.6 mm; $5\mu\text{m}$) marca RESTEK. Previo a los estudios cromatográficos se realizó un barrido de longitud de onda para cada uno de los patrones a fin de identificar los máximos de longitudes de onda, mediante un espectrofotómetro UV-Visible con arreglo de diodos en fila modelo HP 8452.

3. Resultados y discusiones

En la identificación de los productos de reacción del proceso Foto-Fenton, como primer paso se debió seleccionar una fase móvil adecuada para la elución de los patrones. En este sentido, varios autores han propuesto utilizar fases móviles con valores de pH próximos a 3. Sin embargo en este trabajo se decidió trabajar con un pH 5,0, ya que usar pH alrededor de 3 puede ocasionar un rápido deterioro de la columna. La fase móvil utilizada fue agua/metanol (60:40), con un pH de 5,0 obtenido con la adición de ácido fosfórico 0,1 M.

Tabla 1: Efecto de la variación de la longitud de onda en las adsorbancias de los patrones de estudio

Patrón	Absorbancias	
	220 nm	254 nm
Acido oxálico	0,0220	0,0018
Acido Fórmico	0,0068	0,0010
Ácido Acético	0,0168	–
Hidroquinona	0,0138	–
Fenol	0,0038	0,0005

Para seleccionar la longitud de onda más adecuada se procedió a realizar la inyección de

los patrones a diferentes longitudes de onda. La Tabla 1 muestra los resultados para las longitudes de onda de 220 nm [8] y 254 nm [7]. Los valores presentes en esta Tabla permiten la elección adecuada de la longitud de onda.

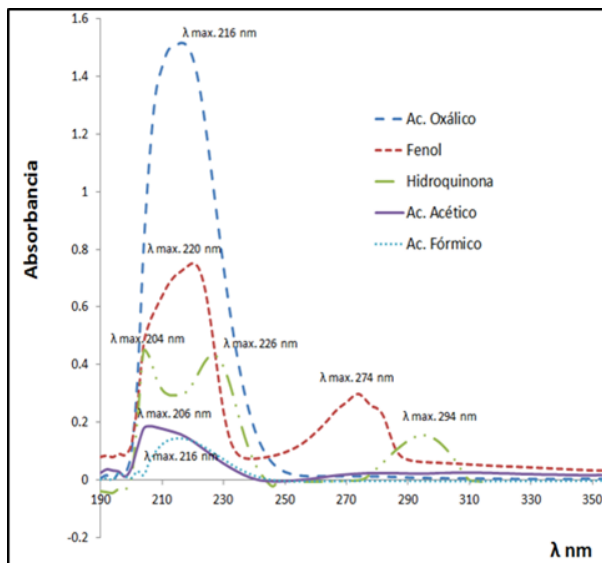


Figura 2: Espectros UV de los patrones.

La Figura 2 muestra los espectros de absorbancias para los patrones seleccionados y las longitudes de onda máximas.

Según los resultados obtenidos no es posible determinar el ácido acético y la hidroquinona a 254 nm ya que a esta longitud se presentan valores bajos de absorbancia. La longitud de onda de 220 nm, como se observa en la Figura 2, reporta valores más altos de absorbancia para los patrones estudiados. La selección de este valor de longitud de onda, se realizó, en base a los trabajos reportados por Ding *et al* [8], en los cuales ellos estudiaron la separación de 11 ácidos orgánicos de cadena corta a una longitud de onda similar, en base a los resultados obtenidos fue la longitud de onda más conveniente. Como se puede observar en la Figura 2, se obtuvo la detección de todos los patrones.

Para determinar el flujo de la fase móvil se tomó como referencia el trabajo realizado por Hasib *et al* [9], que separaron 10 ácidos orgánicos a un flujo de 0,5 mL/min. También se realizaron las inyecciones de los patrones a 0,7 mL/min.

Tabla 2: Efecto del flujo de la fase móvil sobre los tiempos de retención a 220 nm.

Patrón	Tiempo de retención (min)		
	0,5 mL/min	0,7 mL/min	1 mL/min
Ac. oxálico	6,70	5,18	1,4
Ac. Fórmico	7,20	6,28	2,0
Ác. Acético	10,56	12,40	2,6
Hidroquinona	14,77	13,37	3,9
Fenol	32,27	30,10	16,0

y se compararon con los tiempos de retención. La Tabla 2 muestra los valores de tiempos de retención expresados en minutos obtenidos en el laboratorio a diferentes velocidades de flujo, valores que están conformes con los valores reportados por Paradoswka [10].

De acuerdo con estos resultados se seleccionó 0,5 mL/min como el flujo de fase móvil adecuado para separar los patrones, el valor flujo de 0,5 mL/min permite establecer un buen compromiso entre tiempo de separación y vida útil de la bomba del sistema cromatográfico, este hecho no representa una disminución significativa de los tiempos de retención con relación al flujo de 0,7 mL/min.

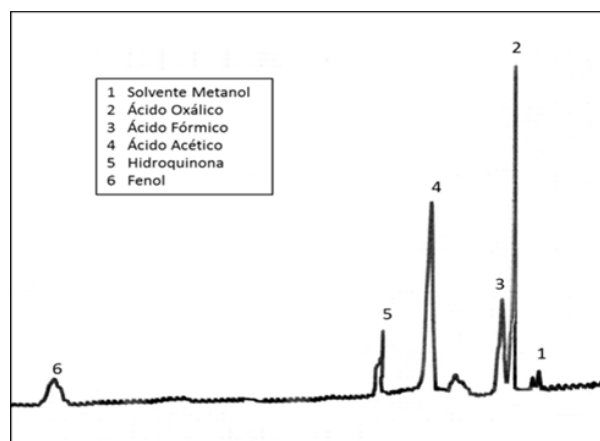


Figura 3: Cromatograma de los patrones Estudiados. Fase móvil: Agua/Metanol (60:40), pH 5,0 ajustado con H₃PO₄ 0,1M, flujo 0,5 mL/min, λ = 220 nm. Orden de elución: 1. Solvente (metanol) 2. Ácido Oxálico, 3. Ácido Fórmico, 4. Ácido Acético, 5. Hidroquinona, 6. Fenol.

Establecidas las condiciones de operación, se inyectó la mezcla de todos los patrones al sistema,

Tabla 3: Porcentajes de remoción y tiempos de retención de las muestras reales a 220 nm, flujo 0,5 mL/min y volumen de inyección de 15 μ L de muestra

Muestra	Técnica de degradación	% de Remoción DQO	Tiempos de retención (min)	
Degradación de desecho real	Foto-Fenton homogéneo	97	6,02	7,60
Fenol	Foto-Fenton heterogéneo	88	6,22	7,57
Fenol	Catálisis Heterogénea (sin peróxido)	2	7,47	32,08
Mezcla de o y p-nitrofenol	Foto-Fenton heterogéneo	54	6,34	7,58

obteniéndose el cromatograma que se presenta en la Figura 3.

3.1. Identificación de las muestras reales

La degradación de las muestras fue seguida por medio de la determinación de la demanda química de oxígeno (DQO). La Tabla 3 presenta las muestras tratadas y sus respectivos porcentajes de remoción en base a la DQO inicial y final y los tiempos de retención de los productos de degradación. Con estos tiempos de retención fueron identificados los diferentes productos.

Como se reporta en la Tabla 3, para el desecho real se lograron identificar según los tiempos de retención al ácido oxálico y fórmico, al igual que para el fenol y la mezcla de nitrofenoles (orto y para), indicando que efectivamente el proceso de degradación realizado tanto el Fenton homogéneo como el heterogéneo es capaz de degradar hasta compuestos de menor toxicidad. Al observar los resultados reportados para una muestra de fenol degradada con solo el catalizador (Fe soportado en sólido sin el peróxido de hidrogeno), se observó una señal a 32 minutos, la cual corresponde al fenol, indicando que el proceso con sólo catalizador no fue capaz de degradar todo el fenol presente, ya que también se observa una señal en 6,34 min, la cual corresponde al ácido oxálico.

4. Conclusiones

La degradación de moléculas modelos como fenol y nitrofenol y un desecho real con alto contenido de compuestos fenólicos, se llevó a cabo por medio de la técnica foto-Fenton solar. La técnica de HPLC con detección UV resulto adecuada para identificación de los principales compuestos después del proceso. La presencia de ácido oxálico y fórmico, fue determinada como los principales productos de degradación. Para el caso de la solución con fenol, que fue solo degradado con el catalizador sin usar peróxido de hidrogeno, se determinó que aún quedaba fenol, indicando que el peróxido de hidrogeno es necesario para la completa degradación de los compuestos refractarios.

Agradecimientos

Los autores agradecen al CDCH - UC por subvención del Proyecto de Ayuda Menor: 021-12.

Referencias

- [1] María Colmenares. Bases para el manejo de sustancias químicas peligrosas, en laboratorios de docencia de la escuela de ingeniería química (*en prensa*). *Ingeniería y Sociedad*, 9(1), 2014.
- [2] 5.245 Gaceta Oficial, agosto 1998.
- [3] Ramos K., Albujar J. y Armado, A. Alternativas de depuración de desechos tóxicos generados en un laboratorio químico de docencia (*en prensa*). *Ingeniería y Sociedad*, 9(1), 2014.

- [4] Yamila Alegría, Fernando Liendo, and Oswaldo Núñez. On the fenton degradation mechanism. the role of oxalic acid. *Arkivoc*, 10:538–549, 2003.
- [5] María José Farré, Stephan Brosillon, Xavier Domènech, and José Peral. Evaluation of the intermediates generated during the degradation of diuron and linuron herbicides by the photo-fenton reaction. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 189(2):364–373, 2007.
- [6] Dorian Prato Garcia, Jaime Pérez Trevilla, and Germán Buitrón. Tratamiento de colorantes tipo azo por medio de un proceso fotocatalítico. *Revista AIDIS*, 3(1):22–35.
- [7] Shiwei Zhou, Zhenying Qian, Tao Sun, Jinguang Xu, and Chuanhai Xia. Catalytic wet peroxide oxidation of phenol over cu–ni–al hydrotalcite. *Applied Clay Science*, 53(4):627–633, 2011.
- [8] Jianhua Ding, Xingxiang Wang, Taolin Zhang, Qingman Li, and Mingbiao Luo. Optimization of rp-hplc analysis of low molecular weight organic acids in soil. *Journal of liquid chromatography & related technologies*, 29(1):99–111, 2006.
- [9] A Hasib, A Jaouad, M Mahrouz, and M Khouili. Hplc determination of organic acids in moroccan apricot. *CYTA-Journal of Food*, 3(4):207–211, 2002.
- [10] Magdalena Paradowska. *Tailored chemical oxidation techniques for the abatement of bio-toxic organic wastewater pollutants: an experimental study*. PhD thesis, Universitat Rovira i Virgili. Departament d’Enginyeria Química, 2004.