

Universidad Nacional del Litoral
Facultad de Ingeniería Química



Se presenta esta Tesis como parte de los requisitos exigidos por la
Universidad Nacional del Litoral, para la obtención del grado
académico de

Doctor en Ingeniería Química

**Descontaminación de aguas por
medio de la reacción de foto-
Fenton Heterogénea.**

Autora

Ing. Guadalupe B. Ortiz de la Plata

Realizada en

INTEC (UNL-CONICET)

Director

Dr. Alberto E. Cassano

Co-Director

Dr. Orlando M. Alfano

Miembros del Jurado

Dra. Ana Lea Cukierman

Dra. Mónica Gonzalez

Dra. María Alicia Ulla

- Santa Fe, 2009 -

A mi familia, de acá y de allá.

Agradecimientos

A mis directores, Dr. Alberto E. Cassano y Dr. Orlando M. Alfano, por su orientación en el trabajo de investigación.

A los miembros del Jurado por su interés y participación en la evaluación de la presente Tesis.

A todos mis compañeros del grupo de reactores, por su amistad y cooperación en diferentes tareas del trabajo, en especial al Ing. Gerardo Rintoul, al Sr. Ramón Saavedra y al Sr. Antonio Negro.

Al Dr. Enrique Mammarella por su colaboración en el inicio de la Tesis.

A la Ing. Susana Gervasio por su valiosísima colaboración y amistad.

A mis compañeros becarios, y especialmente a Susana, Mili, Jorgelina, Alejandro y Eugenia, por su amistad.

A mi familia por apoyarme y acompañarme siempre.

A Javier.

Al personal del Instituto de Desarrollo Tecnológico para la Industria Química (INTEC) y del CCT CONICET Santa Fe (exCERIDE).

Al Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas (CONICET), Universidad Nacional del Litoral (UNL) y Agencia Nacional de Promoción Científica y Tecnológica por el apoyo financiero.

Resumen

En las últimas décadas, la presencia de contaminantes orgánicos en efluentes municipales e industriales, ha sido un problema de creciente preocupación. Esto ha llevado a la búsqueda de métodos eficientes para el tratamiento de la contaminación ambiental, abriendo el campo a la investigación de nuevas tecnologías. Entre estas nuevas tecnologías, los llamados Procesos Avanzados de Oxidación, AOPs, son particularmente atractivos, ya que son capaces de degradar completamente y convertir en productos inocuos y/o biodegradables un amplio espectro de compuestos orgánicos e inorgánicos.

El proceso foto-Fenton Heterogéneo es un AOP, que emplea radiación UV-visible, peróxido de hidrógeno y un sólido contenedor/portador de hierro. Este tipo de reacciones ofrece la posibilidad de la utilización de radiación solar como fuente primaria de energía, lo que otorga al proceso un importante y significativo valor ambiental. Al igual que una gran proporción de los AOPs, se basa en la generación in situ de radicales hidroxilo, los cuales reaccionan rápidamente y en forma no selectiva con los contaminantes, debido a su gran capacidad oxidante.

En la presente Tesis se estudió la degradación Fenton y foto-Fenton Heterogéneas de un contaminante modelo en medio acuoso, empleando un reactor de lecho suspendido. Esto incluye, en primer término, la selección del mejor soporte para el hierro; el catalizador utilizado fue la goetita. El contaminante modelo seleccionado fue el 2-clorofenol, debido a que se trata de un compuesto ampliamente utilizado en la industria como desinfectante

y germicida, constituyendo una importante fuente de contaminación ambiental debido a su toxicidad.

Una vez seleccionado el catalizador y el contaminante, el trabajo comprendió tres etapas principales. En primer lugar el diseño del reactor donde se llevará a cabo el proceso y la evaluación del campo de radiación en el interior del mismo. Para esto último fue necesario el desarrollo de métodos experimentales para evaluar las propiedades ópticas del fotocatalizador en suspensión acuosa. Los resultados indican que, además de su capacidad para la degradación de contaminantes mediante el proceso foto-Fenton Heterogéneo, la goetita presenta propiedades ópticas de baja absorción y escasa dispersión de la radiación.

En segundo lugar se desarrolló un mecanismo de reacción, que representa la reacción de degradación Fenton Heterogénea y su ampliación para la reacción foto-Fenton Heterogénea, esquema que hasta el momento no se había logrado completar para las mismas.

En tercer lugar se realizó el modelado del fotorreactor. Debido a la necesidad de determinación de los parámetros cinéticos para algunas etapas de reacción, se dividió el trabajo en dos etapas. (i) En primer término se determinaron los parámetros cinéticos para el modelado de la reacción Fenton Heterogénea a partir de corridas experimentales oscuras, validándose el mismo satisfactoriamente (ii) Se determinaron los parámetros cinéticos restantes para el modelo extendido al proceso foto-Fenton Heterogéneo, utilizándose tanto para la optimización como para la validación experiencias que abarcan desde condiciones completamente irradiadas a condiciones sin radiación. El mecanismo obtenido se ha verificado satisfactoriamente para todas las condiciones de irradiación.

Durante el transcurso de la reacción de degradación de 2-CP la velocidad de reacción muestra una inusual aceleración. Este comportamiento autocatalítico, con tendencias aún más fuertes a mayores temperaturas, implica un comportamiento completamente diferente al típicamente esperado. El comportamiento autocatalítico es exitosamente explicado por la acción conjunta de dos factores. El aumento gradual durante la reacción del hierro disponible en fase homogénea y la contribución autocatalítica de algunos de los intermediarios de la reacción.

ÍNDICE GENERAL

CAPÍTULO 1

INTRODUCCIÓN	1
1. Tecnologías avanzadas de oxidación (AOTs)	1
1.1. Rangos espectrales electromagnéticos de interés para las AOTs foto-iniciadas	3
2. La reacción de Fenton	6
2.1. Fenton térmica: La mejora por temperatura.....	7
2.2. Foto-Fenton: La mejora por radiación	8
2.3. La reacción de Fenton y la radiación solar.....	8
3. Fenton y Foto-Fenton Heterogéneas	9
4. Objetivos de la Tesis	10
5. La selección del catalizador	11
5.1. Antecedentes bibliográficos	11
5.2. Los alginatos	12
5.3. Los óxidos de hierro	14
5.4. La goetita	17
6. El contaminante	19
6.1. Los clorofenoles como contaminantes	19
6.2. 2-clorofenol	20
7. Metodología de trabajo	22

CAPÍTULO 2

PROPIEDADES ÓPTICAS DE LA GOETITA PARA SU USO COMO CATALIZADOR EN REACCIONES FOTOQUÍMICAS	24
1. Introducción	25
2. Las propiedades ópticas.	26
2.1. El Modelo del Campo Radiante	26
3. Metodología de estimación de parámetros	32
3.1. El Coeficiente de Extinción.....	33
3.2. Los Coeficientes de Dispersión y Absorción y el factor de Asimetría	34
3.3. Resolución de la Ecuación Integro Diferencial	38
3.4. Experimental	41

4. Análisis de los resultados	42
4.1. Sobre la dependencia espectral del factor de asimetría	47
5. Comparación de las propiedades ópticas de la goetita con el fotocatalizador dióxido de titanio Aldrich	47
6. Conclusiones	53

CAPÍTULO 3

DESCRIPCIÓN DEL DISPOSITIVO Y DEL PROCEDIMIENTO

EXPERIMENTAL.	55
1. El dispositivo experimental	56
1.1. El reactor tanque agitado discontinuo	56
2. Materiales	61
3. Procedimiento de operación del reactor de laboratorio	62
4. Procesamiento de las muestras	63
5. Las técnicas analíticas	64
5.1. Cuantificación contaminante e intermediarios aromáticos.....	64
5.2. Grado de mineralización.....	64
5.3. Determinación colorimétrica de peróxido de hidrógeno	65
5.4. Determinación de hierro total disuelto por EAA.....	66
5.5. Determinación de las especies de hierro por colorimetría	67
6. Determinación experimental de las condiciones de contorno de radiación. Actinometría	67
6.1. Teoría del cálculo	68
6.2. Filtros para la variación de la radiación incidente	69

CAPÍTULO 4

MODELO CINÉTICO DE LA REACCIÓN FENTON HETEROGÉNEA	71
1. Introducción	72
2. Resultados experimentales	73
2.1. Efectos de la concentración de catalizador y temperatura	74
2.2. Efecto de la concentración de hierro en la solución.....	77
2.3. Resultados experimentales adicionales	80
3. Discusión de los resultados	82
3.1. Lixiviación de Hierro	82
3.2. Química fundamental de la reacción de Fenton	87

3.3. Descomposición del peróxido de hidrógeno	91
4. Propuesta de mecanismo de reacción	93
5. Conclusiones	97

CAPÍTULO 5

ESTUDIO EXPERIMENTAL DE LA CINÉTICA DE LA REACCIÓN FENTON

HETEROGÉNEA.....	98
1. Introducción.....	99
2. La optimización de los parámetros cinéticos térmicos.....	100
3. Validación	104
4. Conclusiones	107

CAPÍTULO 6

ESTUDIO EXPERIMENTAL DE LA CINÉTICA DE LA REACCIÓN FOTO-

FENTON HETEROGÉNEA	108
1. Introducción.....	109
2. Corridas Irradiadas a temperatura ambiente	110
3. Etapas cinéticas iniciadas por radiación.....	117
3.1. Fotólisis de las especies de hidrólisis del Fe(III).....	117
3.2. Fotólisis de especies intermediarias	118
4. Modelado de la radiación en el reactor.....	119
4.1. Velocidad de reacción de las etapas foto-activadas	121
4.2. Cálculo de la velocidad local volumétrica de absorción de fotones	122
4.3. El balance de radiación	123
5. Optimización de parámetros	126
6. Validación	128
7. Conclusiones	132

CAPÍTULO 7

CONCLUSIONES Y PERSPECTIVAS FUTURAS **134** |

1. Conclusiones	134
2. Perspectivas Futuras	137

APÉNDICES

APÉNDICE 1

A1.1. Extracto del informe del SECEGRIN del CCT Santa Fe: distribución de tamaño de partículas	139
A1.2. Fotos de la Goetita	141
A1.3. Extracto del informe INCAPE (Universidad Nacional del Litoral - Facultad de Ingeniería Química y CONICET) de medición del área BET de partículas 100-200 mesh	142

APÉNDICE 2

A2.1. Catálogo Lampara Phillips TL-D 18W/08	143
---	-----

APÉNDICE 3

A3.1. Demostración de la fórmula empleada para el cálculo de las condiciones de contorno por actinometría	145
---	-----

APÉNDICE 4

A4.1. Preparación de soluciones y reactivos	149
A4.2. Procedimiento.....	150
A4.3. Medición actinométrica	150
A4.4. Resultados experimentales de las Actinometrías	150

APÉNDICE 5

LA DEGRADACIÓN HETEROGÉNEA DEL PERÓXIDO DE HIDRÓGENO ..	153
A5.1. Mecanismo	153
A5.2. Cálculo de la expresión cinética	153
A5.3. Cálculo de las constantes a temperatura y carga de catalizador variable	155
A5.4. Escalado por el método de centrado de temperatura	155

APÉNDICE 6.....	157
------------------------	------------

RESULTADOS DE LAS CORRIDAS.....	157
--	------------

NOMENCLATURA.....	162
--------------------------	------------

REFERENCIAS.....	166
-------------------------	------------

ÍNDICE DE FIGURAS

CAPÍTULO 1

Figura 1.1- Clasificación de las AOPs fotoiniciadas de acuerdo a su rango de longitud de onda de activación	5
Figura 1.2- Datos espectrales de la absorptividad molar del complejo del hierro, absorptividad del vidrio de borosilicato y de la radiación solar global.. .	9
Figura 1.3- Diversos tipos de catalizadores heterogéneos usados para las reacciones de Fenton y foto-Fenton Heterogéneas.....	13
Figura 1.4- Metodología de trabajo.	23

CAPÍTULO 2

Figura 2.1- Esquema para la medición de extintancias	31
Figura 2.2- Esquema de la medición con esfera integradora Transmitancia Total y Reflectancia difusa.	35
Figura 2.3- Representación esquemática de la discretización espacial y direccional en la celda.	36
Figura 2.4- Algoritmo numérico utilizando el método de la ordenada discreta.....	37
Figura 2.5- Algoritmo de estimación de parámetros.....	41
Figura 2.6- Esquema de la celda de flujo.....	42
Figura 2.7- Regresión lineal del coeficiente de extinción vs. C _{cat} para dos longitudes de onda.	43
Figura 2.8- Coeficiente de extinción específico espectral.....	43
Figura 2.9- Propiedades ópticas. Factor de asimetría, coeficiente de extinción específico y coeficiente de dispersión específico.....	45
Figura 2.10- Comparación entre los valores medidos y el modelo para una carga de catalizador de 2 g/l.	45
Figura 2.11- Resultados experimentales de la degradación de 2-clorofenol en función del tiempo.....	51
Figura 2.12- Velocidad local de absorción de fotones para goetita y Dióxido de titanio Aldrich.	52

CAPÍTULO 3

Figura 3.1- Esquema del Reactor	57
---------------------------------------	----

Figura 3.2- Fotografía del reactor.....	58
Figura 3.3- Espectro de la lámpara, transmitancia porcentual del vidrio de borosilicato y transmitancia del acrílico transparente al UV	60
Figura 3.4- Esquema de procesamiento de muestras	63
Figura 3.5- Comparación entre el espectro de la lámpara y el filtro de 48% de transmitancia real.	70

CAPÍTULO 4

Figura 4.1- Concentración de 2-CP adimensional versus tiempo..	76
Figura 4.2- Concentraciones adimensionales de reactivos y productos en función del tiempo.	78
Figura 4.3- Medición de especies de hierro en forma especiada para una corrida	79
Figura 4.4- Agregado de CIHQ (R14T) o CIBQ (R15T)	82
Figura 4.5- Ciclo del hierro como catalizador en la reacción de Fenton.....	88
Figura 4.6- Camino de reacción de la descomposición de 2-CP en el medio de reacción Fenton.	90
Figura 4.7- Influencia de los intermediarios de reacción en el ciclo del hierro.	91
Figura 4.8- Esquema de interacción entre la fase heterogénea y el sistema de reacción homogéneo.....	96

CAPÍTULO 5

Figura 5.1- Algoritmo utilizado para la obtención de parámetros.	103
Figura 5.2- Concentraciones adimensionalizadas Experimentales vs. Predichas por el Modelo.....	104
Figura 5.3- Validación del modelo.	106

CAPÍTULO 6

Figura 6.1- Resultados experimentales. Comparación corridas foto-Fenton y Fenton Heterogéneas	113
Figura 6.2- Resultados experimentales. Evolución de los espectros HPLC para una corrida Fenton Heterogénea.....	115
Figura 6.3- Resultados experimentales. Evolución de los espectros HPLC para una corrida foto-Fenton Heterogénea.	116

Figura 6.4- Influencia de la radiación en la reacción de foto-Fenton clásica.	117
Figura 6.5- Espectro de las especies homogéneas intervinientes en las reacciones foto-activadas.	119
Figura 6.6- Valores de la distribución angular de intensidades de radiación, en función de la profundidad del reactor	125
Figura 6.7- Representación esquemática del algoritmo secuencial de optimización.	127
Figura 6.8- Resultados experimentales de concentraciones adimensionales y del modelo en función del tiempo.	129
Figura 6.9- Resultados experimentales de concentraciones adimensionales y del modelo en función del tiempo. Para corridas de C_{cat} 1.25 g/l	130
Figura 6.10- Resultados experimentales de concentraciones adimensionales y del modelo en función del tiempo. Para corridas de $R=40$ y C_{cat} 1.25 g/l bajo diferentes condiciones de irradiación.	131
Figura 6.11- Concentraciones adimensionales experimentales vs. resultados del modelo..	132

ÍNDICE DE TABLAS

CAPÍTULO 1

Tabla 1.1 – Clasificación de los procesos avanzados de oxidación	2
Tabla 1.2 - Tipos de radiación y descripción fenomenológica	4
Tabla 1.3- Óxidos de hierro.....	15
Tabla 1.4- Óxidos de hierro en estudios Fenton Heterogéneos	16
Tabla 1.5- Propiedades físicas y químicas del contaminante	21

CAPÍTULO 2

Tabla 2-1 – Coeficientes de extinción específicos en función de la longitud de onda.	44
Tabla 2.2- Propiedades ópticas de la goetita.....	46
Tabla 2.3 – Coeficientes de extinción espectrales para varios catalizadores	48
Tabla 2.4 - Coeficientes de absorción y dispersión y factor de asimetría en función de la longitud de onda.....	49
Tabla 2.5 – Condiciones de operación para la comparación de la performance	50

CAPÍTULO 3

Tabla 3.1 - Características del reactor.	59
Tabla 3.2 - Espectro de energía relativa de la lámpara Phillips TL'D 8W/08 ...	60
Tabla 3.3 - Descripción de los materiales	62
Tabla 3.4 - Datos complejo Fe-oxálico	69
Tabla 3.5 - Resultados de las actinometrías.....	70

CAPÍTULO 4

Tabla 4.1 - Resultados de Corridas Típicas	75
Tabla 4.2 - Secuencia de reacciones Fenton	88
Tabla 4.3 - Propuesta de esquema de reacción	94

CAPÍTULO 5

Tabla 5.1 - Condiciones de reacción y conversiones porcentuales de TOC, 2-CP y luego de 6 h de reacción	100
---	-----

Tabla 5.2 - Mecanismo de reacción y resultados.....	101
Tabla 5.3 - Balances de masa.....	102
Tabla 5.4 - Condiciones de reacción y error medio cuadrático relativo porcentual.....	105

CAPÍTULO 6

Tabla 6.1 – Condiciones de reacción y conversiones porcentuales de TOC, 2-CP y luego de 6 h de reacción	112
Tabla 6.2 – Mecanismo de reacción.....	120
Tabla 6.3 – Coeficientes de absorción específicos en función de la longitud de onda.	124
Tabla 6.4 - Balances de masa para la reacción Fenton Heterogénea.	128

Capítulo 1

Introducción

1. Tecnologías avanzadas de oxidación (AOTs)

En las últimas décadas, la presencia de contaminantes orgánicos en efluentes municipales e industriales, ha sido un problema de creciente preocupación. Esta necesidad de métodos eficientes para el tratamiento de la contaminación ambiental, ha abierto el campo a la investigación de nuevas tecnologías tendientes a lograr la descomposición de las sustancias indeseables, evitando asimismo la formación de productos intermediarios o finales que también son tóxicos.

Si bien los procesos biológicos suelen ser el modo más económico de tratar efluentes industriales, muchos de ellos son biorefractarios e incluso tóxicos. Desde este punto de vista, los llamados Procesos Avanzados de Oxidación (AOPs), son particularmente atractivos, ya que son capaces de degradar completamente y convertir en productos inocuos y/o biodegradables un amplio espectro de compuestos orgánicos e inorgánicos. Una gran proporción de los AOPs se basan en la generación in situ de radicales hidroxilo (HO^\bullet), los cuales reaccionan rápidamente y en forma no selectiva debido a su gran capacidad oxidante.

Estos AOPs incluyen diferentes combinaciones, subdividiéndose en general en dos grandes ramas, aquellos procesos que utilizan o no radiación para la generación del radical hidroxilo (Domènech y col., 2001).

En la Tabla 1.1 se muestra un listado de las AOTs, clasificadas en procesos no fotoquímicos y procesos fotoquímicos (Litter, 2005).

Tabla 1.1 – Clasificación de los procesos avanzados de oxidación

Procesos no fotoquímicos	Procesos fotoquímicos
Ozonización en medio alcalino ($O_3 + OH^-$)	Fotólisis directa (UV)
Ozonización con peróxido de hidrógeno ($O_3 + H_2O_2$)	Fotólisis del agua en el ultravioleta de vacío (UVV)
Procesos Fenton ($Fe^{2+} / Fe^{3+} + H_2O_2$) y relacionados	Foto-Fenton ($Fe^{2+} / Fe^{3+} + H_2O_2 + UV_{vis}$) y relacionadas
Oxidación electroquímica	UV/peróxido de hidrógeno (UV + H_2O_2)
Radiólisis γ	UV/Ozono ($O_3 + UV$)
Plasma no térmico	Fotocatálisis heterogénea (UV + semiconductor)
Descarga electrohidráulica – Ultrasonido	Desinfección (UVC)
Oxidación en agua subcrítica y supercrítica	Fotosensibilización ($UV_{vis} + cromoforo$)

Los AOPs presentan numerosas ventajas sobre los métodos convencionales para el tratamiento de aguas contaminadas. Entre ellas es posible citar las siguientes:

- logran la mineralización completa de la mayoría de los contaminantes orgánicos, o su transformación en contaminantes inocuos;

- en general no generan residuos peligrosos que requieran postratamiento, como por ejemplo la ósmosis inversa o la adsorción por carbón;
- generalmente mejoran las propiedades organolépticas del agua tratada;
- eliminan efectos sobre la salud de desinfectantes y oxidantes residuales como por ejemplo el cloro;
- como procesos de post-tratamiento, pueden disminuir la concentración de compuestos indeseables generados por otros métodos de purificación;
- como procesos de pre-tratamiento, permiten incrementar la biodegradabilidad de contaminantes refractarios previamente al tratamiento biológico.

Las AOTs tienen actualmente un grado de desarrollo y comercialización variado, que evoluciona constantemente a medida que se avanza científica y tecnológicamente en el tema. Las técnicas de ozonización en medio alcalino, UV / H₂O₂, UV / O₃, foto-Fenton y UV / TiO₂ están total o parcialmente comercializadas (Litter, 2005).

1.1. Rangos espectrales electromagnéticos de interés para las AOTs foto-iniciadas

Los procesos fotoquímicos que emplean radiación UV o UV+visible (UV/vis) en la generación de las especies reactivas, presentan velocidades de reacción apreciablemente mayores que las mismas tecnologías en ausencia de radiación. Esta característica permite el ahorro de energía y reactivos, y la construcción de sistemas de reacción más compactos.

Además, la posibilidad de la utilización de radiación solar como fuente de energía, otorga a estos procesos un significativo valor medioambiental.

La región fotoquímicamente activa del espectro electromagnético, corresponde principalmente al llamado espectro ultra violeta (UV). El mismo ha sido subdividido en cinco sub bandas: Visible, UVA, UVB, UVC y UV de vacío (VUV). Esta última llamada así dado que las mediciones de la misma deben ser realizadas bajo condiciones de vacío, pues la mayoría de los gases absorben en este rango de longitudes de onda. La subdivisión del dominio del espectro UV obedece principalmente a razones fenomenológicas (Tabla 1.2), relacionadas a efectos físicos, biológicos o medicinales (Oppenländer, 2002).

Tabla 1.2 - Tipos de radiación y descripción fenomenológica

Tipo de radiación	Rango de longitudes de onda, nm	Descripción fenomenológica
Infrarojo	>780	Genera calor
Visible	780-400	Comunmente llamada luz
UVA	400-315	Ocasiona el bronceado de la piel. No es absorbida por el O ₃ .
UVB	315-280	Produce quemaduras solares y cáncer de piel. Es absorbida en gran parte por el O ₃ .
UVC	280-200	Es absorbida por el O ₂ y el O ₃ y también por las proteínas, el ADN y ARN. Debido a esto último posee propiedades germicidas.
VUV	200-100	Es absorbida por casi todas las sustancias incluido el H ₂ O, O ₂ y CO ₂ . Utilizando ventanas adecuadas es capaz de generar radicales HO* a partir de la lisis del agua

La energía de los fotones de la radiación ultravioleta, es del orden de la energía de activación de muchas reacciones químicas. Debido a las diferentes propiedades de absorción de los oxidantes y catalizadores utilizados, deben ser utilizadas bandas espectrales específicas de radiación para las diversas AOPs, presentadas en la Figura 1.1.

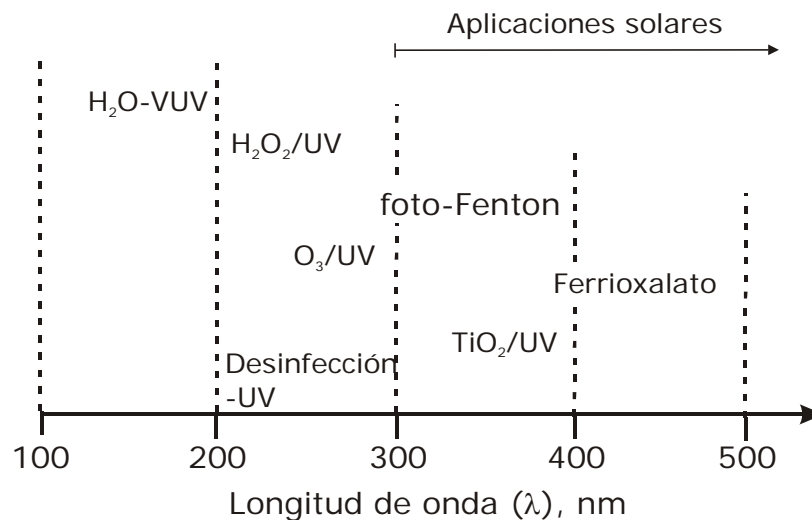
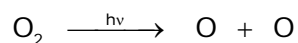


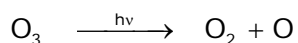
Figura 1.1- Clasificación de las AOPs fotoiniciadas de acuerdo a su rango de longitud de onda de activación (Oppenländer, 2002).

La radiación ultravioleta es la componente principal de la radiación solar. En la atmósfera, el oxígeno se disocia en la ozonosfera por la acción de la radiación ultravioleta. Una molécula de oxígeno absorbe radiación de longitudes de onda en el intervalo entre 160nm y 240nm y se disocia en dos átomos de oxígeno.



El oxígeno atómico producido, se combina con el oxígeno molecular para formar ozono, O₃, que a su vez se disocia fotoquímicamente por absorción

de la radiación ultravioleta de longitud de onda comprendida entre 200nm y 320nm.



Estas reacciones, conocidas como Ciclo de Chapman, absorben prácticamente toda la radiación UVC y gran parte de la UVB proveniente del sol, por lo que solamente llega una fracción a la superficie de la Tierra. El rango de longitudes de onda aprovechables del espectro solar se marca en la parte superior de la Figura 1.1.

2. La reacción de Fenton

Hace más de un siglo H. J. H. 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 cuál tiene lugar la oxidación. Aún hoy no es unívoco, 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. Investigaciones recientes, han permitido ratificar que el agente responsable de la oxidación es el radical hidroxilo HO^\bullet . Este radical libre, es en extremo reactivo y, en este caso, se forma por la descomposición catalítica del peróxido de hidrógeno en un medio ácido. El poder de oxidación de este radical es únicamente superado por el flúor. El proceso Fenton ha sido aplicado al tratamiento de una amplia variedad de contaminantes, tanto

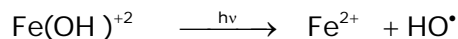
para su degradación, como para mejorar la biodegradabilidad de efluentes que lo contengan. Se ha aplicado con resultados exitosos en el tratamiento de pesticidas (Gernjak y col., 2006), efluentes farmacéuticos (Perez-Estrada y col., 2005) y efluentes petroquímicos (Coelho y col., 2006). La reacción de Fenton se ha aplicado al estudio en laboratorio de la degradación de contaminantes del tipo de los fenoles (Chen y Pignatello, 1997, 1999; Kang y col., 2002), colorantes (Sun y col., 2009), herbicidas (Pignatello, 1992; Farre y col., 2008), plaguicidas (Zaror y col., 2008) y dioxinas (Sun y col., 2008), entre otros.

2.1. Fenton térmica: La mejora por temperatura

Los estudios de las reacciones Fenton y foto-Fenton homogéneas desde el punto de vista experimental son numerosos. Incluso existe una gran cantidad de trabajos que han estudiado la mejora del rendimiento de la reacción Fenton homogénea con radiación solar (foto-Fenton Solar) y por el incremento de la temperatura (puede consultarse una revisión de la literatura en el trabajo de Farías y col., 2007). Si bien es todavía escaso el estudio de la reacción de Fenton homogénea, desde el punto de vista mecanístico y cuantitativo existen en bibliografía algunos trabajos relevantes sobre el estudio de la degradación de compuestos como el fenol (Chen y Pignatello, 1997, 1999; Kang y col., 2002). Son aún más escasos los trabajos que analizan el comportamiento desde el punto de vista del modelado, a partir de un mecanismo de reacción, tanto para la mejora con radiación como por el aumento de la temperatura (Rossetti y col., 2002; Farias y col., 2007).

2.2. Foto-Fenton: La mejora por radiación

La velocidad global del proceso de degradación Fenton, que implica la producción de radicales HO[•] por la cupla catalítica Fe(II)/Fe(III), puede ser notablemente aumentada vía reacciones fotoquímicas inducidas por radiación entre 200 y 500nm.



El espectro de absorción del complejo Fe(OH)⁺² puede verse en la Figura 1.2.

2.3. La reacción de Fenton y la radiación solar

Dado que el espectro solar aporta radiación desde los 300nm, su radiación presenta gran utilidad para la mejora de la reacción Fenton mediante la aplicación de su radiación (foto-Fenton Solar).

En general para la reacción de Fenton, la velocidad de degradación del contaminante aumenta con la temperatura. Cuando el agua de tratamiento presenta grandes cantidades de materia orgánica, los procesos Fenton y foto-Fenton exotérmicos pueden generar suficiente energía para calentar el efluente (Sagawe y col., 2001).

En el caso de sustancias orgánicas diluidas, es necesaria la utilización de fuentes adicionales de energía, a fin de aumentar la temperatura del proceso. De este modo, el uso del sol como combinación de fuente tanto fotoquímica como térmica, puede resultar en grandes mejoras en las condiciones de reacción. El espectro de la radiación solar global (q_G) incidente en la superficie terrestre puede verse en la Figura 1.2.

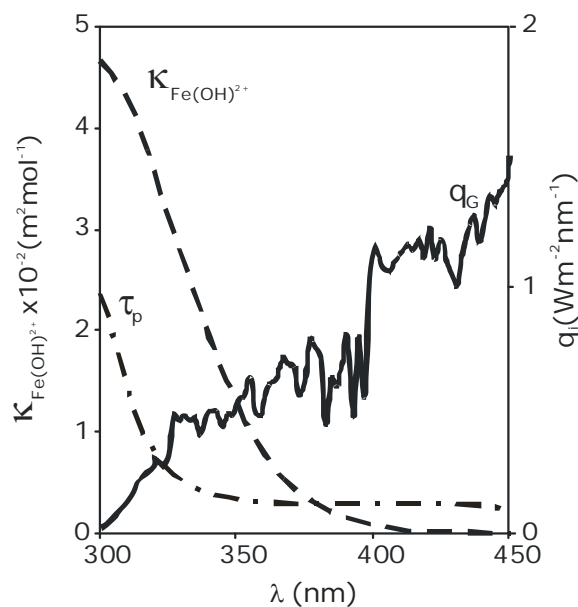


Figura 1.2- Datos espectrales de la absorptividad molar del complejo del hierro ($\kappa_{\text{Fe(OH)}^{2+}}$), absorptividad del vidrio de borosilicato (τ_p) y de la radiación solar global (q_G). Tomada de Rossetti y col. (2004).

Entre los trabajos que estudian la mejora de la reacción Fenton con temperatura y radiación solar, pueden mencionarse los de Gernjak y col. (2003); Malato y col. (2003); Gernjak y col. (2004); McLoughlin y col. (2004); Hincapie y col. (2005); Gernjak y col. (2006); Kus y col. (2006); Gernjak y col. (2007); Malato y col. (2007).

3. Fenton y Foto-Fenton Heterogéneas

El proceso Fenton Heterogéneo emplea peróxido de hidrógeno y un sólido contenedor/portador de hierro (ya sean resinas de intercambio, zeolitas o compuestos de origen natural, como es el caso de los óxidos de hierro). El proceso foto-Fenton Heterogéneo emplea, además, radiación UV/vis. Este tipo de reacciones ofrece la posibilidad de la utilización de radiación solar como fuente primaria de energía, lo que otorga al proceso un importante y significativo valor medioambiental, constituyendo una

alternativa especialmente útil para destruir contaminantes resistentes a la biodegradación.

En este tipo de procesos, independientemente del mecanismo, tienen gran importancia los pasos fotoquímicos que dependen de la velocidad de absorción de fotones. Por eso mismo, si se desea obtener datos cinéticos confiables, es imprescindible la correcta evaluación de la radiación absorbida en el volumen del reactor; lo cual implica resolver la ecuación de transporte de radiación (RTE) para obtener la intensidad de la radiación en cada punto del reactor. Para este procedimiento es vital entonces, conocer los parámetros ópticos que rigen el balance. La escasez de parámetros intrínsecos que permitan conocer el campo de intensidades en estos medios para casi todos los materiales (a excepción del dióxido de titanio) es una importante limitación para el estudio de estos fenómenos. Debido a esto la cinética de las transformaciones fotoquímicas en medios absorbentes y dispersantes (medios heterogéneos generalmente) ha sido escasamente estudiada de modo riguroso.

4. Objetivos de la Tesis

El objetivo general de esta Tesis abarca el estudio de la reacción de degradación foto-Fenton Heterogénea de un contaminante modelo en medio acuoso, empleando un reactor de lecho suspendido y el modelado de dicho reactor.

Esto incluye,

1. la selección del soporte para el hierro,
2. el desarrollo de métodos experimentales para evaluar las propiedades ópticas del fotocatalizador en suspensión acuosa, dado que

se trata de un sistema heterogéneo y se requiere de éstas para el modelado del campo radiante,

3. la identificación del contaminante orgánico a utilizar, y sus propiedades más importantes pertinentes al estudio a llevar a cabo,
4. el desarrollo del esquema cinético que representa la reacción de degradación, tanto oscura como irradiada, del contaminante seleccionado,
5. el análisis y diseño del reactor donde se llevará a cabo el proceso en forma experimental,
6. la evaluación del campo de radiación en el interior del mismo,
7. la obtención del modelo cinético de la reacción de foto-Fenton Heterogénea,
8. la realización de experimentos en el reactor, tanto en condiciones oscuras como irradiadas, con las variables que caracterizan el sistema en estudio,
9. la comparación de los modelos cinéticos desarrollados con los datos experimentales, para la determinación de las constantes no conocidas de las etapas de reacción, del esquema cinético desarrollado en 4, mediante una estimación no lineal multiparámetro,
10. la validación del modelo y,
11. la elaboración de las conclusiones.

5. La selección del catalizador

5.1. Antecedentes bibliográficos

En la literatura científica pueden encontrarse numerosas propuestas de sólidos portadores/contenedores de hierro, como las membranas de nafion (Fernandez y col., 1998; Kiwi y col., 2002; Parra y col., 2003; Parra y col.,

2004), alginatos (Fernandez y col., 2000), sílice (Bozzi y col., 2002; Feng y col., 2003; Bozzi y col., 2004; Martínez y col., 2005, 2007), zeolitas (Amat y col., 2004; Neamtu y col., 2004; Kusic y col., 2006; Kasiri y col., 2008; Tekbas y col., 2008), arcillas (Feng y col., 2003; Amat y col., 2004; Neamtu y col., 2004; Feng y col., 2005; Kusic y col., 2006; Kasiri y col., 2008; Tekbas y col., 2008), alúmina (Cuzzola y col., 2002), carbón activado (Huling y col., 2000; Yuranova y col., 2004), y numerosos óxidos de hierro (Lin y Gurol, 1998; Chou y col., 2001; Cuzzola y col., 2002; Lu y col., 2002; Feng y col., 2004; Kang y col., 2006).

Para la selección adecuada de un catalizador heterogéneo, ha de tenerse en cuenta: la resistencia a la fotocorrosión, la actividad catalítica, el pH de trabajo y, en especial, la ausencia de pasaje del hierro a la fase líquida, fenómeno conocido como "leaching" o lixiviado.

En la Figura 1.3 pueden observarse los diversos soportes utilizados en bibliografía.

Teniendo en cuenta la búsqueda bibliográfica se procedió a la realización de pruebas preliminares de los soportes preseleccionados.

5.2. Los alginatos

En primera instancia se decidió trabajar con Alginatos como soporte para los iones hierro, ya que estos polisacáridos conforman estructuras gel dado el entrecruzamiento que se produce en presencia de iones di y trivalentes (Fernández et al., 2000).

Se optimizó la formulación utilizando alginatos de baja viscosidad y FeCl_3 (Mammarella y Rubiolo, 1996). Se buscó minimizar el diámetro y

maximizar la resistencia mecánica con el equipo disponible. Se obtuvieron, como mejor muestra, alginatos de 2.5mm de diámetro.

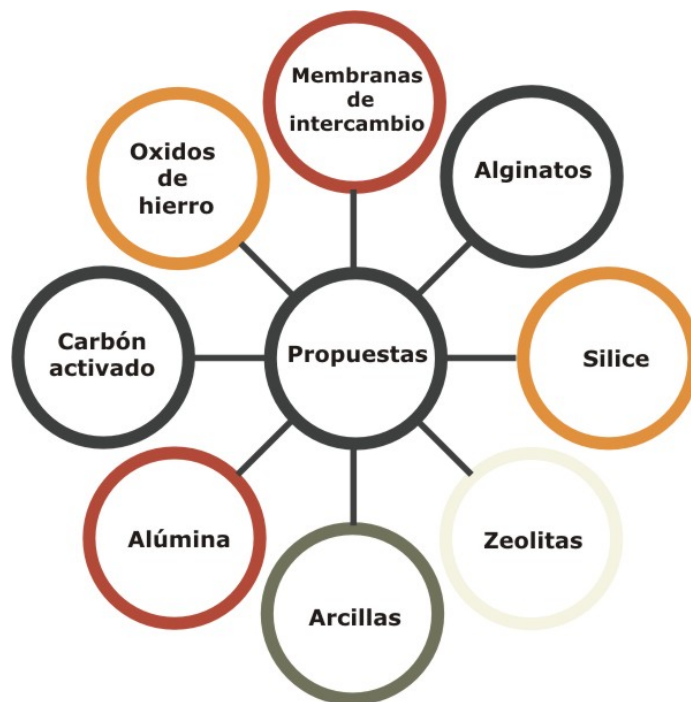


Figura 1.3- Diversos tipos de catalizadores heterogéneos usados para las reacciones de Fenton y foto-Fenton Heterogéneas.

Una vez hecho esto se procedió a realizar pruebas de flujo, lixiviado (no presentó) y contenido de hierro (0.307% en peso) mediante AA, humedad contenida (89.7%), resistencia mecánica de la matriz en agitación (con y sin peróxido) y al bombeo. Esta parte del trabajo se realizó con la colaboración del Dr. Enrique Mammarella.

Durante las pruebas se observó que la materia prima era altamente susceptible al ataque biológico, dado que el único modo de mantener la integridad de la misma era bajo refrigeración; que el comportamiento en flujo hacía imposible la suposición de mezclado perfecto, debido que a pesar de los intentos de mejorar el mezclado las partículas tendía a acumularse

en sectores del reactor; y que las partículas presentaban una resistencia mecánica por debajo de los parámetros deseados, dado que cualquier tipo de bombeo o agitación brusca rompía las esferas, disolviéndose las mismas. Debido a esto se decidió descartar el uso de alginatos como soporte.

5.3. Los óxidos de hierro

"Los óxidos de hierro han servido al hombre por centurias. Desde que los ocreos rojos y amarillos fueron utilizados por primera vez para producción de pinturas prehistóricas en cuevas como las de Lascaux, el rol de los óxidos de hierro se ha expandido enormemente. Su aplicación como pigmentos y su habilidad de catalizar reacciones químicas, su rol como precursores del hierro y el acero y su actividad como adsorbentes en la ecósfera, son solo algunos pocos ejemplos de la contribución de estos compuestos al bienestar del hombre." Cornell y Schwertmann, 2003.

Han sido investigados numerosos sólidos para su utilización en los procesos Fenton y foto-Fenton Heterogéneos. Entre los sólidos contenedores estudiados, se destaca el uso de contenedores naturales de hierro como lepidocrocita (Chou y col., 2001; Du y col., 2008), hematita (Cuzzola y col., 2002; Du y col., 2008), magnetita (Cuzzola y col., 2002; Du y col., 2008), arenas (Ravikumar y Gurol, 1994), por mencionar solo algunos trabajos, aunque la mayoría de estos estudios poseen enfoques exclusivamente empíricos.

Existen 16 tipos de óxidos, hidróxidos y oxihidróxidos de hierro, llamados genéricamente todos ellos óxidos de hierro. Su clasificación y fórmula se muestra en la Tabla 1.3.

Entre los numerosos trabajos que estudian cualitativamente reacciones Fenton Heterogéneas con óxidos de hierro, muchos de ellos realizan comparaciones entre varios óxidos (a modo de ejemplo se muestra un pequeño compilado en la Tabla 1.4). Varios de estos trabajos utilizan muy altas cargas de catalizador, ya que tienen como objetivo el estudio para

futuras extrapolaciones al saneamiento de suelos (Baclocchi y col., 2003; Kanel y col., 2003a; Teel y col., 2007).

Tabla 1.3- Óxidos de hierro (Cornell y Schwertmann, 2003).

Oxi-hidróxidos e hidróxidos	Óxidos
Goetita (α -FeOOH)	
Lepidocrocita (γ -FeOOH)	
Akaganeita (β -FeOOH)	
Schwertmanita ($\text{Fe}_{16}\text{O}_{16}(\text{OH})_y(\text{SO}_4)_z \cdot n\text{H}_2\text{O}$)	Hematita (α - Fe_2O_3)
δ -FeOOH (sintético)	Magnetita ($\text{Fe}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}\text{O}_4$)
Ferroxihita (δ' -FeOOH)	Maghemita (γ - Fe_2O_3)
FeOOH de alta presión (sintético)	β - Fe_2O_3 (sintético)
Ferrihidrita ($\text{Fe}_5\text{HO}_8 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$)	ϵ - Fe_2O_3 (sintético)
Bernalita ($\text{Fe}(\text{OH})_3$)	Wustita (FeO)
$\text{Fe}^{\text{II}}(\text{OH})_2$ (inestable)	
Óxidos Verdes $(\text{Fe}_x^{\text{III}}\text{Fe}_y^{\text{II}}(\text{OH})_{3x+2y-z}(\text{A}^-)_z)$, donde $\text{A}^- = \text{Cl}^-; 1/2\text{SO}_4^{2-}$	

Entre los óxidos estudiados se destaca la goetita, la que ha tenido una gran continuidad en el campo de estudio debido, entre otros motivos, al gran potencial de utilización como compuesto modelo para el tratamiento in situ de suelos y aguas naturales (Lin y Gurol, 1996; Lu, 2000; Gurol y Lin, 2001; Huang y col., 2001; Teel y col., 2001; Androozzi y col., 2002; He y

col., 2002a; Lu y col., 2002; Kosmulski y col., 2003; Feng y col., 2004; He y col., 2005; Lee y col., 2006; Lin y Lu, 2007; Teel y col., 2007; Du y col., 2008; Huang y Huang, 2008; Liou y Lu, 2008; Ortiz de la Plata y col., 2008; Yeh y col., 2008). Además presenta un espectro de absorción que permitiría el uso de radiación solar como fuente de radiación (Ortiz de la Plata y col., 2008).

Tabla 1.4- Óxidos de hierro en estudios Fenton Heterogéneos (solo algunos ejemplos).

Ferrihidratos	akaganeita	goetita	lepidocrocita	hematita	magemita	pirita	magnetita	Óxidos verdes	Siderita (FeCO ₃)	Suelos o arenas	
x		x		x							(Huang y col., 2001)
		x									(Kanel y col., 2003a)
x		x		x						x	(Kwan y Voelker, 2003)
x		x	x	x	x	x	x				(Matta y col., 2007)
	x	x		x							(He y col., 2002b)
		x			x						(Chun y col., 2005)
		x								x	(Kanel y col., 2003b)
		x								x	(Watts y Teel, 2005)
		x	x	x			x				(Wu y col., 2006)
		x	x	x	x		x				(Du y col., 2008)
		x	x		x				x		(Lee y col., 2008)
x		x		x							(Teel y col., 2007)

5.4. La goetita

La goetita se encuentra en rocas y en varios compartimientos del ecosistema global. Posee estructura cristalina de diáspora, que consiste en un empacamiento hexagonal compacto de los aniones (hcp). Es uno de los óxidos de hierro con mayor estabilidad termodinámica a temperatura ambiente, y es por esto tanto el primer óxido en formarse como el miembro final en muchas transformaciones. En agregados masivos presenta un color marrón oscuro o negro, mientras que es amarillo en forma de polvo y es responsable del color ocre de muchas rocas, suelos y depósitos. La goetita es además un pigmento de gran importancia industrial (Cornell y Schwertmann, 2003).

Fue nombrada de este modo en 1815 en homenaje a *Johann Wolfrang von Goethe* (1749-1832), el famoso poeta alemán, quien fue también un científico, y que ostentó como tal la posición de ministro de minas para el Duque de Weimar.

Se han realizado numerosos estudios sobre suspensiones de goetita debido a que

- los Fe(III) oxihidróxidos están entre los compuestos más reactivos químicamente de la materia suspendida en los medios acuáticos naturales.
- es considerada un catalizador ambientalmente amigable debido a su menor requerimiento de energía y su bajo precio.
- sirve como compuesto modelo para la remediación de suelos
- la goetita presenta como ventajas: alta actividad catalítica, abundancia en la naturaleza y estabilidad termodinámica.

En el presente trabajo se partió de goetita (α -FeOOH) grado catalítico marca Aldrich, 30-60 mesh. A fin de buscar un sistema con una distribución de tamaños de partículas estables que permitiera trabajar con una suspensión homogénea, se realizaron las siguientes pruebas: i) Ruptura con agitador magnético hasta llegar a una distribución considerada estable. A esta suspensión se le realizó una medición de distribución de tamaño de partículas (ver informe técnico de estos resultados e imágenes de la goetita en el Apéndice 1). En pruebas subsiguientes se observó que el fenómeno de ruptura continuaba ante mínimas variaciones en la experiencia. ii) También se estudió la estabilidad mecánica de la suspensión con diferentes bombas de circulación de la misma, llegándose a la conclusión que solo la agitación mediante agitadores de paleta y la operación con bombas peristálticas era adecuada a los fines deseados, tanto para las corridas experimentales, como para la medición de propiedades ópticas. Se observó que, ni la agitación con agitador de varilla ni la operación con bombas peristálticas, producen cambios en la granulometría de partículas pequeñas, pero no son suficientes para la sustentación de las partículas de tamaño original. Debido a esto último se seleccionó trabajar con partículas 100-200 mesh (75-150 μm), que garantizaban suspensiones de mezclado homogéneo sin acumulaciones localizadas tanto en el sistema de medición de propiedades ópticas como en el reactor, manteniendo la propiedad deseada de ser sedimentables en un lapso de un minuto.

Entre la bibliografía referida a la reacción Fenton Heterogénea utilizando goetita es muy escasa aquella que hace referencia a mecanismos de reacción. Entre los trabajos encontrados se pueden destacar: Lin y col. (1996, 1998), He y col. (2002a; 2005), Lu (2000); Lu y col. (2002).

Aunque ninguno de estos trabajos reporta un esquema que explique totalmente su comportamiento.

6. El contaminante

6.1. Los clorofenoles como contaminantes

Los clorofenoles constituyen un grupo de compuestos en los cuales el anillo aromático del fenol se sustituye con átomos de cloro (de uno a cinco). Hay cinco tipos básicos de clorofenoles: mono clorofenoles, di clorofenoles, tri clorofenoles, tetra clorofenoles, y el penta clorofenol. En total, hay 19 diferentes tipos de clorofenoles.

A excepción del 2-clorofenol, que es un líquido a temperatura ambiente, los restantes clorofenoles son sólidos. Los clorofenoles tienen un fuerte sabor y olor medicamentoso; pequeñas cantidades de estos compuestos (en el orden de las ppm o incluso las ppb) dan gusto desagradable al agua. Muy pequeñas cantidades de clorofenoles también pueden dar mal sabor al pescado. La mayoría de estos compuestos son producidos comercialmente.

Utilización: Estos compuestos presentan una gran importancia industrial debido a su amplio espectro de propiedades antimicrobianas y sus usos como fungicidas, herbicidas, insecticidas, ovicidas y alguicidas. Una mezcla de tetra clorofenoles y penta clorofenol tiene una aplicación generalizada como conservante para maderas, pegamentos, pinturas, fibras vegetales y cueros. Los di-clorofenoles suelen ser utilizados directamente como plaguicidas. Muchos de estos compuestos son ampliamente utilizados como intermediarios en síntesis de pesticidas, fármacos y colorantes.

Producción: Además de ser producidos comercialmente, pequeñas cantidades de algunos clorofenoles, especialmente los mono- y di-

clorofenoles, pueden producirse durante la desinfección con cloro de aguas residuales o de agua potable, si determinados compuestos orgánicos están presentes en el efluente original. Los clorofenoles también son producidos durante el blanqueo de pulpa de madera con cloro, en la producción de papel (Ullmann's Enciclopedia of Industrial Chemistry, 1986; Toxicological profile for chlorophenols, 1999).

El transporte y destino final de los clorofenoles en el medioambiente, están controlados por sus propiedades físicas y químicas, y por las condiciones ambientales. En general, a medida que aumenta el número de átomos de cloro en la molécula, hay una reducción en la presión de vapor, aumento del punto de ebullición y reducción de la solubilidad en agua.

Es notable el olor y el sabor impartido por la presencia de estas sustancias. Por ejemplo, el olor del 2,4-diclorofenol (2,4-DCP) se puede detectar en el agua a $0.35 \mu\text{gL}^{-1}$, y el 2,4-DCP puede ser sentido en el sabor del agua a un nivel de tan solo 8 pgL^{-1} . Para estos compuestos han sido reportados umbrales de olor muy bajos, del orden de los $0.3\text{-}9 \text{ } 15 \mu\text{gL}^{-1}$. Aunque los clorofenoles tienen bajos umbrales de olor en el agua, se ha observado que los compuestos 2-clorofenol (2-CP), 4-clorofenol (4-CP), 2,4-DCP, y 2,4,6-triclorofenol (2,4,6-TCP) son capaces de afectar el sabor de los peces en concentraciones de alrededor de 2 a 43 veces menores al umbral de olor de estos compuestos en agua (Toxicological profile for chlorophenols, 1999).

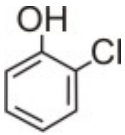
6.2. 2-clorofenol

El 2-clorofenol (2-CP), también conocido como *orto*-clorofenol, es un líquido color ámbar de fuerte olor y sabor medicinal. Es utilizado como

desinfectante / bactericida y germicida, y en la producción de otros clorofenoles, colorantes y conservantes. También es utilizado para la extracción de azufre y compuestos de nitrógeno a partir del carbón. Sus principales propiedades físicas y químicas se muestran en la Tabla 1.5. (Toxicological profile for chlorophenols, 1999).

El 2-CP se encuentra dentro de la lista de Contaminantes Prioritarios de la EPA.

Tabla 1.5- Propiedades físicas y químicas del contaminante 2-clorofenol.

Propiedad	2-clorofenol
Sinónimos	2-CP, 2cloro-1-hidroxi-benceno, 2-hidroxiclorobenceno, o-clorfenol
Estructura química	
Peso molecular	128.56
Color	Ambar claro
Estado físico	líquido
Punto de fusión	9.3 °C
Punto de ebullición	174.9 °C
Densidad	1.2634
Olor	Nauseabundo y medicinal
Solubilidad:	
en agua a 25°C	20000 ppm
Solventes orgánicos	Alcohol, acetona, benceno
Umbral de olor	
Agua 30°C	0.33 µg L ⁻¹
aire	0.0189 mg m ⁻³
Número CAS	95-57-8
EPA residuo peligroso	UO48
pKa	8.49

7. Metodología de trabajo

La metodología de trabajo utilizada en este estudio es descrita por la Figura 1.4, la cual esquematiza todas las etapas necesarias para realizar el modelado de un reactor foto-Fenton Heterogéneo.

Una vez seleccionado el catalizador se debe plantear un balance de materia para cada especie, para las condiciones de operación y la geometría del dispositivo experimental. Este balance exige una expresión para la velocidad de reacción, que es derivada a partir de un mecanismo de reacción del contaminante modelo elegido para el estudio. Este mecanismo siempre involucra al menos una etapa donde se absorbe radiación, y para cuantificarla se necesita conocer la velocidad volumétrica local de absorción de fotones (e^a , o LVRPA por sus siglas en inglés). Para la obtención de la e^a se requiere la resolución de la ecuación de transporte de radiación (RTE), para lo cual son necesarias las propiedades ópticas del sistema y la condición de contorno de radiación. Esta condición de contorno se puede obtener a partir de un modelo de emisión o de una técnica experimental como la actinometría. Dichas propiedades ópticas son en general desconocidas para los catalizadores Fenton Heterogéneos.

Una vez calculada la e^a , e introducida dentro de la expresión cinética existente, es necesario conocer los parámetros cinéticos de la reacción para resolver el balance de materia. Aquellos parámetros que sean desconocidos, han de obtenerse mediante un método de estimación de parámetros, minimizando la diferencia entre los resultados de la simulación computacional y los datos experimentales.

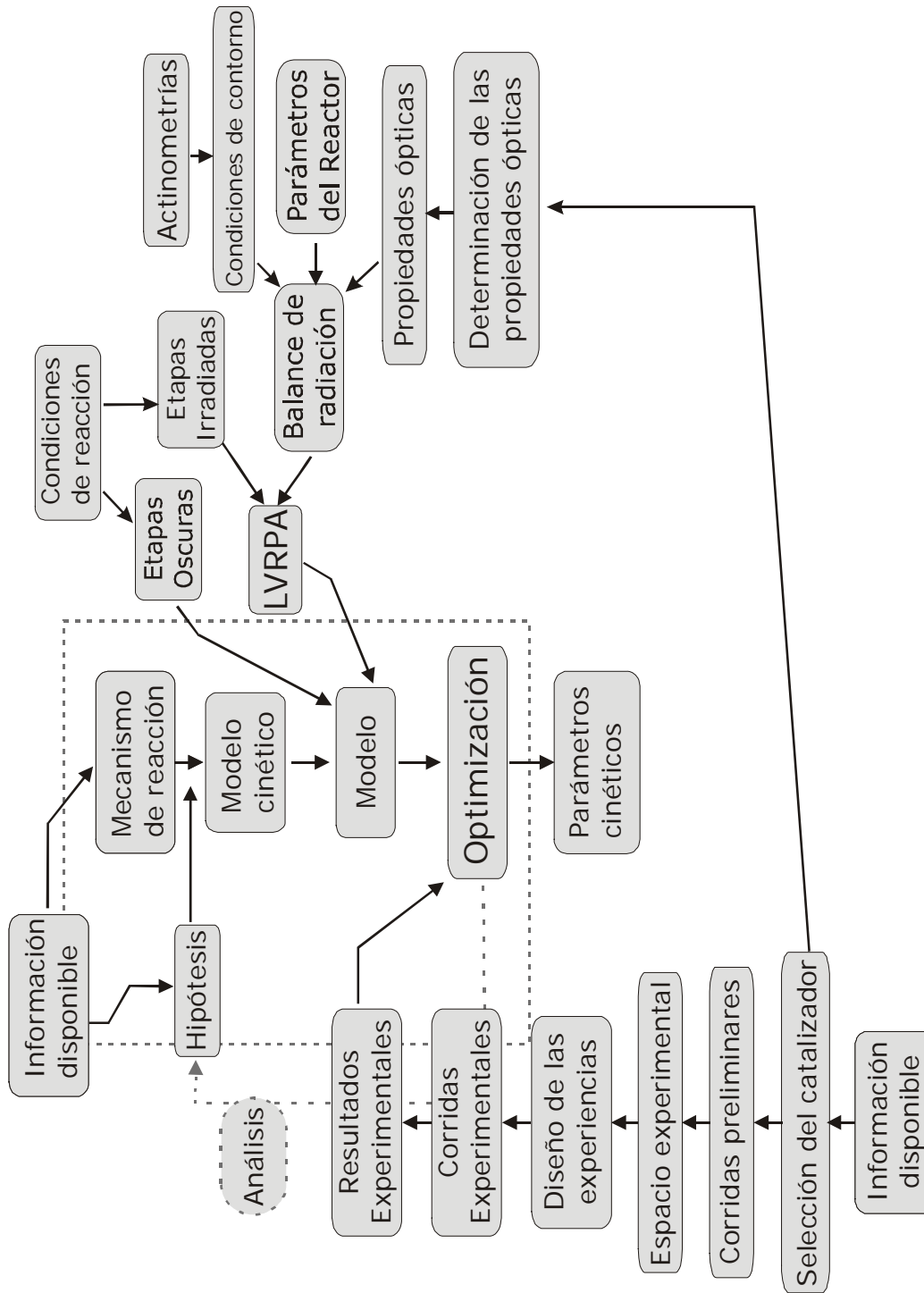


Figura 1.4- Metodología de trabajo.

Capítulo 2

Propiedades ópticas de la goetita para su uso como catalizador en reacciones fotoquímicas

Las propiedades ópticas de los sólidos catalizadores son necesarias para el modelado riguroso de la cinética de las reacciones foto-Fenton Heterogéneas y el diseño adecuado de los fotorreactores. Las mismas no han sido estudiadas hasta el momento. Dicha carencia impide totalmente llevar a cabo estudios cinéticos rigurosos, que permitan obtener información cuantitativa sobre la influencia de la radiación en el proceso.

En el presente Capítulo se describen los fundamentos para el modelado de fotorreactores heterogéneos y se da una breve explicación de la metodología utilizada para la obtención de las propiedades ópticas.

Los resultados indican que, además de su capacidad para la degradación de contaminantes mediante el proceso foto-Fenton Heterogéneo, la goetita presenta propiedades ópticas de muy baja absorción y escasa dispersión. Esto mejora su potencial para aplicaciones a reactores de gran escala, debido a la posibilidad de disponer de un mayor camino óptico utilizable.

Dicho comportamiento se ejemplifica mediante el modelado de un reactor estándar, comparando los valores obtenidos con los valores para suspensiones de dióxido de titanio, como fotocatalizador típico.

1. Introducción

La cinética de las transformaciones fotoquímicas en medios absorbentes y dispersantes ha sido escasamente estudiada. Esto principalmente se debe a la escasez de parámetros intrínsecos que permitan conocer el campo de intensidades en estos medios para la mayoría de los materiales (a excepción del dióxido de titanio), lo cual impide totalmente llevar a cabo estudios cinéticos rigurosos.

En este tipo de procesos, independientemente del mecanismo, tienen gran importancia las etapas fotoquímicas que dependen de la velocidad de absorción de fotones. Por eso mismo, si se desea obtener datos cinéticos confiables, es imprescindible la correcta evaluación de la radiación absorbida en el volumen del reactor; lo cual implica resolver la ecuación de transferencia de radiación (RTE, por sus siglas en inglés) para obtener la intensidad de la radiación en cada punto del reactor. Para este procedimiento es vital entonces, conocer los parámetros ópticos que rigen dicho balance.

Debido a que se han realizado numerosos estudios sobre suspensiones de goetita, sería de gran valor científico, más allá de las necesidades del presente trabajo, el conocer sus propiedades ópticas, dado que hasta el momento solo existen mediciones de absorción y dispersión para muestras secas al aire con el modelo muy aproximado de Kubelka-Munk (Ciani y col., 2005), estudio orientado a analizar el efecto de la penetración de luz en suelos y el modelado de la degradación fotolítica de pesticidas.

En el presente Capítulo se describe la obtención de un conjunto de propiedades ópticas de la goetita para el espectro de utilidad en

fotorreactores. Se seleccionó para ello el rango de 100-200 mesh, dado que permite simultáneamente una rápida sedimentación en medios estancos y una fácil sustentación en medios agitados. Estas propiedades serán utilizadas en los siguientes Capítulos para el modelado de un fotorreactor para la reacción de foto Fenton Heterogénea.

2. Las propiedades ópticas.

2.1. El Modelo del Campo Radiante

2.1.1 Transporte de Energía Radiante

Cualquiera fuere el tipo de catalizador empleado y el mecanismo de reacción asociado al proceso, en todos los casos de reacciones foto-Fenton existirá una etapa irradiada. De este modo, para la descripción de la cinética de reacción, la correcta evaluación de la velocidad de absorción de fotones (la velocidad volumétrica local de absorción de fotones, LVRPA, por sus siglas en inglés) será necesaria. Estos valores pueden ser conocidos a través de la resolución de la RTE.

La RTE que representa el transporte de radiación para un sistema pseudo homogéneo (partículas de sólido muy pequeñas y en baja concentración, menor a 5-10% en volumen) puede ser representada por la siguiente ecuación (Cassano y col., 1995):

$$\begin{aligned}
 \frac{dI_{\lambda, \underline{\Omega}}}{ds}(s, t) + \underbrace{\kappa_{\lambda}(s, t) I_{\lambda, \underline{\Omega}}(s, t)}_{\text{absorción}} + \underbrace{\sigma_{\lambda}(s, t) I_{\lambda, \underline{\Omega}}(s, t)}_{\text{pérdidas por dispersión}} \\
 = \underbrace{\frac{\sigma_{\lambda}(s, t)}{4\pi} \int_{\Omega'=4\pi} p(\underline{\Omega}' \rightarrow \underline{\Omega}) I_{\lambda, \Omega'}(s, t) d\Omega'}_{\text{aporte desde otras direcciones por dispersión}}
 \end{aligned} \tag{1}$$

donde:

$I_{\lambda, \underline{\Omega}}(s, t)$ es la intensidad espectral específica (intensidad de radiación) para la longitud de onda λ , en la dirección de propagación de radiación dada por $\underline{\Omega}$ en el tiempo t .

$\frac{dI_{\lambda, \underline{\Omega}}}{ds}(s, t)$ es la velocidad de cambio de $I_{\lambda, \underline{\Omega}}(s, t)$ a lo largo de la coordenada direccional s .

κ_{λ} y σ_{λ} son los coeficientes de absorción y dispersión respectivamente.

p es la función de fase que representa la probabilidad de que un fotón que se mueve en la dirección $\underline{\Omega}'$ se disperse en la dirección $\underline{\Omega}$.

Las condiciones de validez de esta ecuación son:

- Dispersión múltiple: implica que un fotón puede cambiar de dirección más de una vez.
- Dispersión elástica: implica que el fotón no varía su energía al dispersarse, por lo que mantendrá la misma longitud de onda.
- Dispersión independiente: la dispersión de una partícula no es afectada por sus partículas vecinas.

Esta última hipótesis simplificatoria es válida siempre que se trabaje con cargas bajas de catalizador. La validez de esta hipótesis se verifica mientras

se mantenga la linealidad del coeficiente de dispersión con la carga de catalizador.

Una vez conocida la distribución espectral y direccional de la intensidad de radiación por resolución de la RTE es posible calcular la radiación espectral incidente desde todas las direcciones contribuyentes ($\underline{\Omega}$) de acuerdo con la siguiente ecuación:

$$G_{\lambda}(\underline{x}, t) = \int_{\Omega=4\pi} I_{\lambda, \underline{\Omega}}(\underline{x}, t) d\Omega \quad (2)$$

De la ecuación anterior es posible obtener la velocidad espectral de absorción de fotones (LVRPA) mediante la siguiente expresión:

$$e_{\lambda}^a(\underline{x}, t) = \kappa_{\lambda, \text{React}}(\underline{x}, t) G_{\lambda}(\underline{x}, t) \quad (3)$$

Para radiación policromática

$$e^a(\underline{x}, t) = \int_{\lambda} \kappa_{\lambda, \text{React}}(\underline{x}, t) G_{\lambda}(\underline{x}, t) d\lambda \quad (4)$$

Donde el subíndice React. incluye dos posibilidades: i) todas las especies químicas absorbentes que inician la reacción en cuestión y ii) un catalizador plausible de ser activado mediante el proceso de absorción de radiación. Para mayores detalles del cálculo de esta propiedad en reactores, puede consultarse el Apéndice 3.

Para la resolución del balance de radiación es necesario conocer tres propiedades ópticas de las suspensiones de catalizador: el coeficiente volumétrico de absorción de fotones (κ), el coeficiente volumétrico de dispersión (σ) y la función de fase para la dispersión (p). Por lo que el presente sistema implica la resolución del problema inverso, a partir de las mediciones experimentales y la reproducción de las mismas obtener las propiedades ópticas.

2.1.2 La Función de Fase

En la determinación de las propiedades ópticas de suspensiones de dióxido de titanio (Cabrera y col., 1996) inicialmente se obtuvieron las propiedades realizando suposiciones respecto a la forma de la función de fase que era más conveniente utilizar. Luego, Satuf y col. (2005) demostraron que era posible diseñar nuevos experimentos de modo que no fuera necesario realizar hipótesis respecto a la forma de la función de fase, obteniéndose así mejor información respecto a la función de distribución de la dispersión.

Para el tipo de experimentos realizados, en los cuales la radiación incidente en la celda espectrofotométrica presenta simetría azimutal, es posible integrar a priori la función de fase sobre dicho ángulo de simetría:

$$\int_{\Omega'=4\pi} p_{\lambda}(\Omega' \rightarrow \Omega) I_{\lambda, \Omega}(s, t) d\Omega' = \int_{\mu'=-1}^1 I_{\lambda, \Omega}(x, \mu', t) \left[\int_{\phi'=0}^{2\pi} p(\mu_0) d\phi' \right] d\mu' \quad (5)$$

Esta operación requiere la expansión de la función de fase en término de polinomios de Legendre (Ozisik, 1973). Los términos de expansión están dados por:

$$p(\mu_0) = \sum_{n=0}^N a_n P_n(\mu_0), \quad a_0 = 1 \quad (6)$$

Donde μ_0 es el coseno del ángulo entre la radiación incidente y el rayo dispersado y P_n son los polinomios de Legendre de orden n y argumento μ_0 .

Luego, considerando la simetría azimutal e integrando:

$$\int_{\phi'=0}^{2\pi} p(\mu_0) d\phi' \cong 2\pi \sum_{n=0}^N a_n P_n(\mu) P_n(\mu') = 2\pi p(\mu, \mu') \quad (7)$$

Siguiendo el método propuesto por Satuf y col. (2005), para la representación de la función de fase se utilizó el modelo de Henyey y

Greenstein (HG) (van de Hulst, 1980) que depende de un único parámetro estimable, llamado factor adimensional de asimetría (g_λ):

$$p_{HG,\lambda}(\mu_0) = \frac{(1 - g_\lambda^2)}{(1 + g_\lambda^2 - 2g_\lambda\mu_0)^{3/2}} \quad (8)$$

Donde g_λ se define como:

$$g_\lambda = \frac{1}{2} \int_{-1}^1 p_{HG,\lambda}(\mu_0) \mu_0 d\mu_0 \quad (9)$$

Este parámetro debe ser determinado para cada caso en particular.

Para esta función de fase los coeficientes de expansión en series de Legendre están dados por (van de Hulst, 1980):

$$a_n = (2n + 1) g_\lambda^n \quad (10)$$

Debe notarse que g_λ puede variar entre -1 y 1 pasando por cero, lo cual equivale a ajustar suavemente desde una función de fase reflectiva dirigida hacia atrás, a una función de fase aguda hacia delante, pasando por la función de fase isotrópica.

2.1.3 Consideraciones para el modelado de la celda

La eq. 1 que representa la RTE general puede ser aplicada a la celda espectrofotométrica empleada para las mediciones (ver Figura 2.1). Se realizaron las siguientes hipótesis:

- i) se considera a la celda como un medio compuesto por placas paralelas separadas por un espesor L ,
- ii) dado el modo de operación del equipo, que hace llegar a la celda radiación perfectamente colimada, puede considerarse simetría azimutal para la radiación en la celda, y

- iii) las propiedades ópticas de la suspensión son independientes del tiempo y la posición.

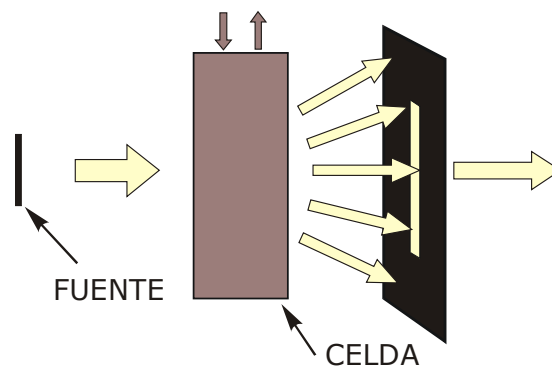


Figura 2.1- Esquema para la medición de extintancias

Realizando estas hipótesis es posible analizar el sistema mediante un modelo unidimensional en el espacio y unidireccional en el sentido de la propagación de radiación. Esta simplificación será aún mejor justificada al observar los resultados, dado que será visto en los experimentos que el coeficiente de dispersión tomará valores pequeños. Teniendo en cuenta estas suposiciones el balance de energía radiante para la celda puede expresarse como:

$$\mu \frac{dI_{\lambda, \Omega}(x, \mu)}{dx} + \beta_{\lambda} I_{\lambda, \Omega}(x, \mu) = \frac{\sigma_{\lambda}}{2} \int_{\mu'=-1}^1 I_{\lambda, \Omega}(x, \mu') p(\mu, \mu') d\mu' \quad (11)$$

donde

$$\mu = \cos \theta,$$

θ es el ángulo de propagación de la radiación luego de la dispersión, medido desde la coordenada cartesiana x .

β_{λ} es el coeficiente de extinción, fenómeno que engloba simultáneamente los fenómenos de absorción y dispersión de la luz, cm^{-1} ,

$$\beta_{\lambda} = \kappa_{\lambda} + \sigma_{\lambda} \quad (12)$$

Si se consideran las paredes de la celda espectrofotométrica de cuarzo como superficies reflejantes, las condiciones de contorno para este balance toman la forma:

$$I_{\lambda}(0, \mu) = I_0 \delta(\mu - \mu_0) + \Gamma_{\text{Scn-cuarzo-aire}} I_{\lambda}(0, -\mu) \quad (\mu > 0) \quad (13)$$

$$I_{\lambda}(L, -\mu) = \Gamma_{\text{Scn-cuarzo-aire}} I_{\lambda}(L, \mu) \quad (\mu < 0) \quad (14)$$

donde

$\Gamma_{\text{Scn-cuarzo-aire}}$ es el coeficiente de reflexión global de la pared para la radiación que llega desde la parte interna de la celda (sistema solución-cuarzo-aire).

L es la longitud de la celda, cm.

3. Metodología de estimación de parámetros

Se ha utilizado la siguiente metodología de trabajo:

i) Medición del coeficiente de extintancia espectral como función de la concentración de catalizador, $\beta_{\lambda}(C_{\text{Cat}})$. Para esto se utilizaron experiencias llamadas medición de extintancia colimada.

ii) Cálculo de los coeficientes de extinción específicos en función de la longitud de onda, β_{λ}^* , mediante una regresión lineal respecto a las concentraciones de catalizador utilizadas. La linealidad fue satisfactoriamente comprobada.

iii) Mediante el empleo de una esfera integradora, y realizando mediciones de transmitancia y reflectancia difusas, se utilizó el modelo para la resolución del problema inverso con el objetivo de obtener κ_{λ} y g_{λ} . Este modelo se utilizó a fin de producir predicciones teóricas de las diferentes

propiedades que se midieron comparándose estos con los resultados experimentales dentro del optimizador de parámetros.

iv) Cálculo de los restantes coeficientes específicos κ_{λ}^* mediante regresiones lineales análogas.

v) Cálculo de σ_{λ}^* y σ_{λ} a partir de β_{λ}^* y κ_{λ}^* .

3.1. El Coeficiente de Extinción

El coeficiente de extinción es una propiedad de las suspensiones que puede obtenerse a partir de mediciones de extintancia. Se llama extintancia espectral (EXT_{λ}) a los valores que se obtienen al realizar mediciones espectrofotométricas de absorbancia con un dispositivo que mide únicamente los haces de luz que continúan en la misma dirección y sentido que el haz de la fuente (Figura 2.1). Según la teoría de transporte de energía radiante, la suma del coeficiente de adsorción y el coeficiente de dispersión es llamada coeficiente de extinción. La medición de la extintancia en medios homogéneos, en los cuales no existe dispersión de la luz, es conocida como absorbancia.

El coeficiente de extinción puede obtenerse a partir de las mediciones para cada carga de catalizador, C_{Cat} , y cada longitud de onda (λ) mediante la expresión:

$$\beta_{\lambda} = \frac{2.303 \text{ EXT}_{\lambda}}{L} \quad (15)$$

donde

β_{λ} coeficiente de extinción volumétrico, cm^{-1} .

EXT_{λ} extintancia aparente, dada por:

$$\text{EXT}_\lambda = -\log T_\lambda = -\log \frac{I_\lambda}{I_{0\lambda}} \quad (16)$$

Se multiplica por 2.303 a fin de pasar de la base decimal a la base natural.

Una vez obtenido el coeficiente de extinción (β_λ) a partir de las mediciones de transmitancia colimada, el coeficiente específico de extinción, $\beta_\lambda^* = \beta_\lambda / C_{\text{Cat}}$ (cm^2g^{-1}), se calculó a partir de la regresión lineal de los valores obtenidos para todas las concentraciones másicas y para cada longitud de onda.

3.2. Los Coeficientes de Dispersión y Absorción y el factor de Asimetría

Una vez conocido el coeficiente de extinción es posible, a partir de mediciones independientes, la obtención del coeficiente de absorción y el factor de asimetría, calculándose el coeficiente de dispersión por diferencia ($\sigma_\lambda = \beta_\lambda - \kappa_\lambda$).

Estas mediciones, conocidas como transmitancia y reflectancia difusas, consisten en recolectar espectrofotométricamente la radiación reflejada o transmitida en todas direcciones mediante una esfera integradora, ver Figura 2.2. Nótese que la medición de la transmitancia difusa equivale a la recolección del total de la radiación que atraviesa la celda, tanto la que se transmite directamente como la que se dispersa hacia delante, por lo que es también llamada transmitancia total (Figura 2.2 A). La medición de la reflectancia difusa (Figura 2.2 B) equivale a la recolección del total de la radiación que es reflejada por la celda.

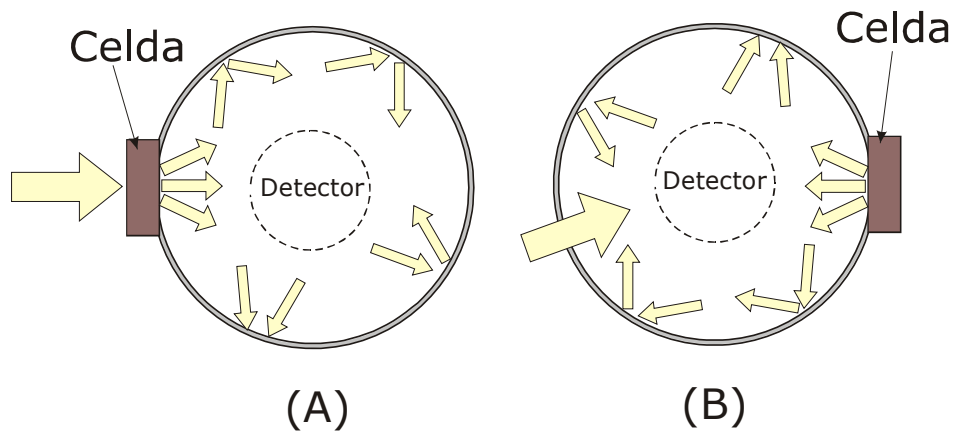


Figura 2.2- Esquema de la medición con esfera integradora (A) Transmitancia Total (B) Reflectancia difusa.

La utilización de un algoritmo de optimización multi-parámetro no lineal de Levenberg-Marquardt (Levenberg, 1944; Marquardt, 1963) permite la resolución del problema inverso para la obtención de dos de los parámetros a partir de estas dos mediciones.

A fin de comparar estas mediciones con el modelo de la celda para obtener g_λ y κ_λ o σ_λ , es necesario conocer β_λ^* y representar los resultados del modelo en términos de flujos de radiación.

La definición de flujo de radiación

$$q_\lambda = \int_{\Omega=4\pi} I_\lambda \underline{\Omega} \cdot \underline{n} \, d\Omega \quad (17)$$

queda expresada en el caso monocromático, unidimensional, unidireccional, con asimetría azimutal como:

$$q_\lambda(x) = 2\pi \int_{\mu} I_\lambda(x, \mu) \mu \, d\mu \quad (18)$$

Dada la representación gráfica que se muestra en la Figura 2.3 pueden expresarse las reflectancia y transmitancia difusas corregidas como:

$$R_{\lambda} = \frac{q_{\lambda}^{-}(-W)}{q_{\lambda}^{+}(-W)} \quad (19)$$

$$T_{\lambda} = \frac{q_{\lambda}^{+}(L+W)}{q_{\lambda}^{+}(-W)} \quad (20)$$

donde:

$$q_{\lambda}^{+}(-W) = 2\pi \int_0^1 \mu I_{\lambda}(-W, \mu) d\mu \quad (21)$$

$$q_{\lambda}^{-}(-W) = 2\pi \int_{-1}^0 \mu I_{\lambda}(-W, \mu) d\mu \quad (22)$$

$$q_{\lambda}^{+}(L+W) = 2\pi \int_0^1 \mu I_{\lambda}(L+W, \mu) d\mu \quad (23)$$

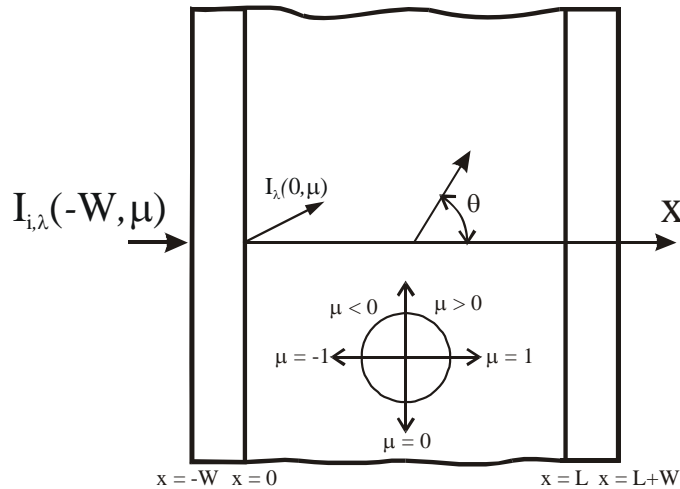


Figura 2.3- Representación esquemática de la discretización espacial y direccional en la celda.

En el modelo, los valores de reflectancia y transmitancia son calculados a partir de las intensidades que se obtienen de resolver la RTE mediante el esquema que se muestra en la Figura 2.4.

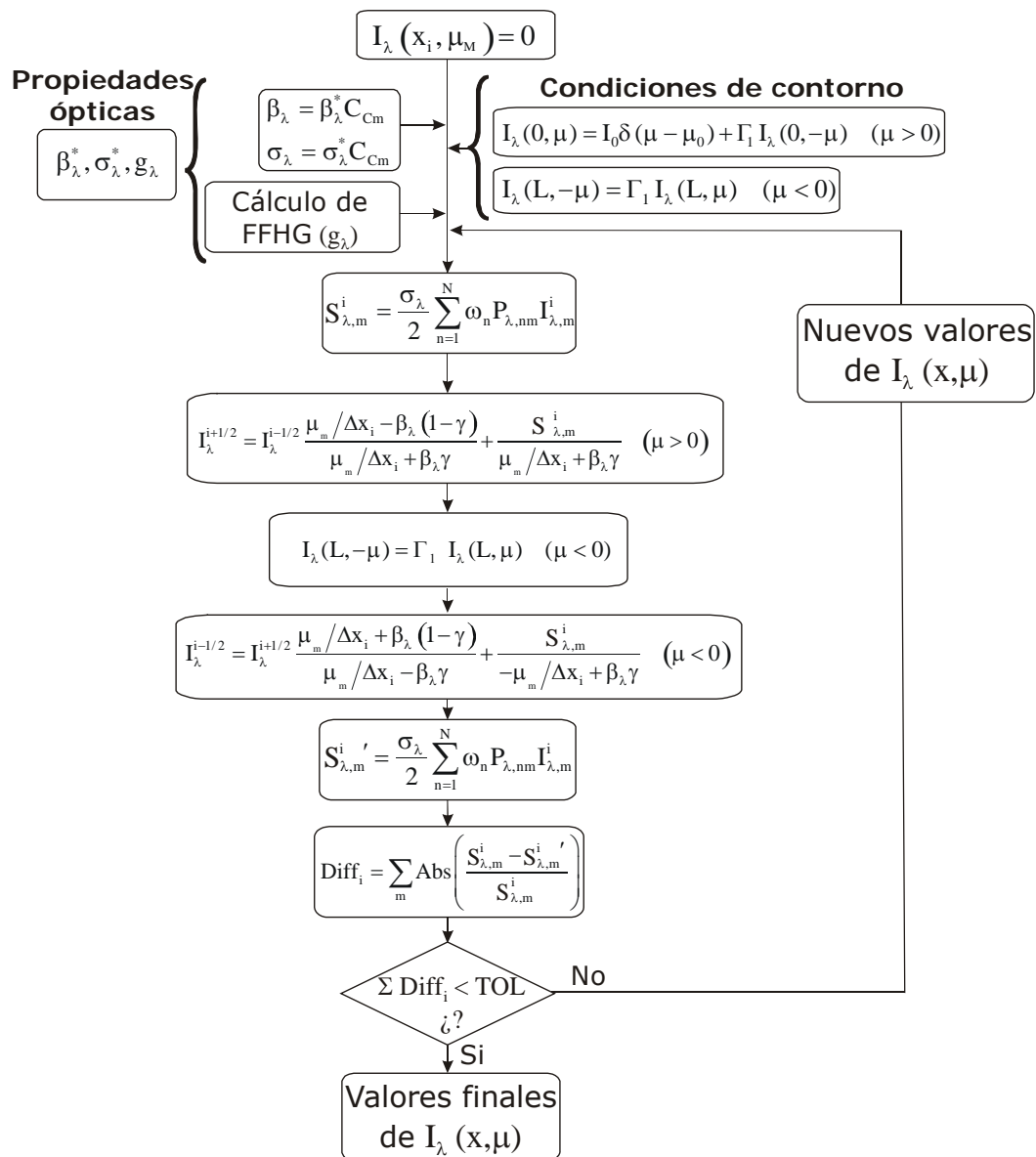


Figura 2.4- Algoritmo numérico utilizando el método de la ordenada discreta.

3.3. Resolución de la Ecuación Integro Diferencial

Para la resolución de la RTE se utilizó un método numérico especial conocido como Método de la Ordenada Discreta (DOM, por sus siglas en inglés), desarrollado originalmente para el modelado del transporte de neutrones.

A pesar de que la RTE puede ser resuelta analíticamente en casos muy restringidos (dispersión isotrópica y geometrías planas unidimensionales) y de que existen otros métodos de resolución, como por ejemplo las Técnicas de Monte Carlo (Spadoni y col., 1978; Pasquali y col., 1996; Yang y col., 2005), el DOM es reconocido ampliamente como uno de los métodos más precisos disponibles en la actualidad, a pesar de algunas dificultades en el modelado en geometrías cilíndricas. La calidad de los resultados obtenidos por este método ha sido ampliamente demostrada en la literatura (Alfano y col., 1995; Brandi y col., 1996; Cabrera y col., 1996; Romero y col., 1997; Sgalari y col., 1998; Satuf y col., 2005; Marugan y col., 2006).

A fin de la resolver el problema mediante el DOM, fue necesario realizar tres discretizaciones diferentes:

i) una discretización en la longitud de onda (el problema debe ser resuelto para cada longitud de onda separadamente)

ii) una discretización espacial en la dirección x en coordenadas cartesianas, y

iii) una discretización angular en la dirección θ (que fue representada por la variable μ a través de un cambio de coordenadas, $\mu = \cos\theta$).

A fin de comparar los resultados experimentales con los producidos por el modelo se utilizó un estimador de parámetros no lineal basado en el algoritmo de Levenberg-Marquardt.

3.3.1 Descripción del método de la ordenada discreta

El algoritmo utilizado se describe gráficamente en las Figuras 2.4 y 2.5. A fin de facilitar la notación, se utilizará la siguiente simplificación en la nomenclatura:

$$I_{\lambda} (x_{i+1/2}, \mu) \equiv I_{\lambda}^{i+1/2} \quad (24)$$

Los fotones que van hacia delante son representados por:

$$I_{\lambda}^{i+1/2} = I_{\lambda}^{i-1/2} \frac{\frac{\mu_m}{\Delta x_i} - \beta_{\lambda} (1 - \gamma)}{\frac{\mu_m}{\Delta x_i} + \beta_{\lambda} \gamma} + \frac{q_{\lambda,m}^i}{\frac{\mu_m}{\Delta x_i} + \beta_{\lambda} \gamma} \quad (\mu > 0) \quad (25)$$

Y aquellos que regresan por:

$$I_{\lambda}^{i-1/2} = I_{\lambda}^{i+1/2} \frac{\frac{\mu_m}{\Delta x_i} + \beta_{\lambda} (1 - \gamma)}{\frac{\mu_m}{\Delta x_i} - \beta_{\lambda} \gamma} + \frac{q_{\lambda,m}^i}{-\frac{\mu_m}{\Delta x_i} + \beta_{\lambda} \gamma} \quad (\mu < 0) \quad (26)$$

γ valdrá 1 si el flujo es negativo a la ida y 0 si el flujo es negativo a la vuelta.

La interpolación entre dos puntos cercanos para el cálculo de los términos fuente, se logra mediante la expresión:

$$I_{\lambda}^i = I_{\lambda}^{i+1/2} \gamma + I_{\lambda}^{i-1/2} (1 - \gamma) \quad (\gamma = 1/2) \quad (27)$$

El cálculo del término fuente se realiza utilizando cuadratura Gaussiana (Duderstadt y Martin, 1979).

$$q_{\lambda,m}^i = \frac{\sigma}{2} \sum_{n=1}^N \omega_n P_{\lambda,nm} I_{\lambda,n}^i \quad (28)$$

Y se recalcula el término fuente con las intensidades obtenidas en la iteración previa:

$$q_{\lambda,m}^{i'} = \frac{\sigma}{2} \sum_{n=1}^N \omega_n P_{\lambda,nm} I_{\lambda,n}^i \quad (29)$$

Puede verse que el método es necesariamente iterativo, por lo que se inicializa considerando todas las intensidades nulas (a excepción de las condiciones de contorno) e iterando hasta cumplir un cierto criterio de tolerancia. En este caso se seleccionó como criterio de comparación la convergencia relativa de los términos fuente para cada punto de la grilla:

$$Dif_i = \sum_m Abs \left(\frac{q_{\lambda,m}^i - q_{\lambda,m}^{i'}}{q_{\lambda,m}^i} \right) \quad (30)$$

donde $q_{\lambda,m}^i$ es el término fuente en el punto m de la iteración previa y $q_{\lambda,m}^{i'}$ es el del paso actual. Para la convergencia se tiene en cuenta la convergencia simultánea de todos los pasos de la grilla.

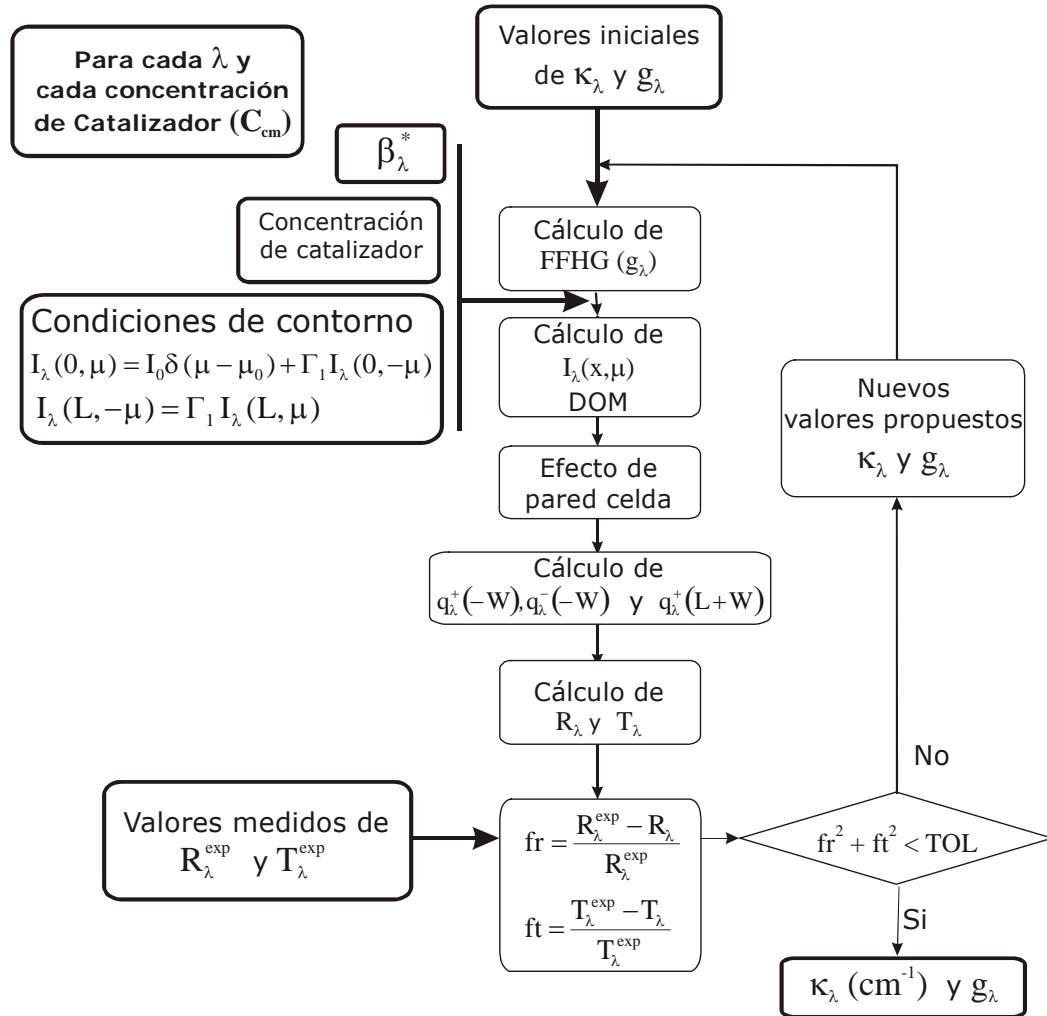


Figura 2.5- Algoritmo de estimación de parámetros.

3.4. Experimental

Se realizaron mediciones de Transmitancia Colimada, Transmitancia y Reflectancia Difusas de suspensiones de partículas de goetita ($\alpha - FeOOH$) grado catalítico, Sigma-Aldrich, de tamaño 75 - 150 μm (100-200 mesh), para cinco diferentes concentraciones de catalizador (0.5, 1, 1.5, 2 y 2.5 g L⁻¹) y 20 longitudes de onda equiespaciadas entre 310 y 500nm. Dada la rápida sedimentación de estas suspensiones, fue necesaria la utilización de un sistema de celda de flujo con un sistema de agitación por varilla, dado

que los sistemas de agitación magnéticos producen ruptura de las partículas de goetita por abrasión.

A fin de establecer la confiabilidad de las mediciones, se realizaron tres repeticiones de las mismas cada tres minutos y se realizaron ajustes independientes de los parámetros a optimizar para cada una de las cargas de catalizador y cada longitud de onda. Para cada carga de catalizador se realizó una estabilización del sistema de celda de flujo, Figura 2.6, durante un periodo de una hora.

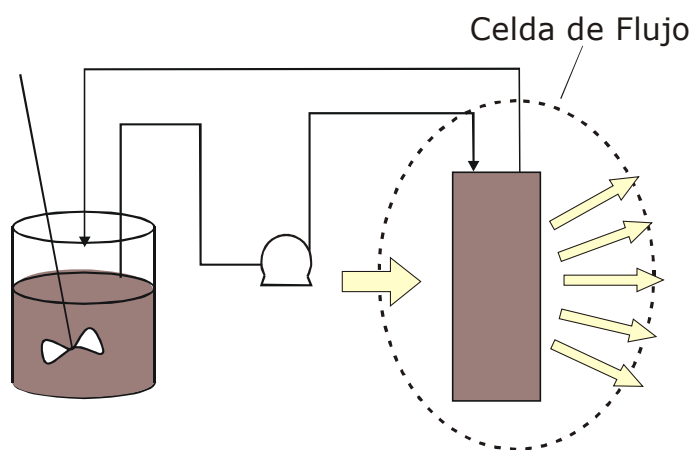


Figura 2.6- Esquema de la celda de flujo.

4. Análisis de los resultados

Una vez obtenido el coeficiente de extinción (β_λ) para cada longitud de onda y concentración de catalizador, se obtuvo el coeficiente específico de extinción, $\beta_\lambda^* = \beta_\lambda / C_{\text{Cat}}$ (cm^2g^{-1}), a partir de las mediciones de transmitancia colimada, mediante la regresión lineal de los valores obtenidos para todas las cargas para cada longitud de onda. En la Figura 2.7 se muestran a modo de ejemplo las regresiones para dos longitudes de onda. En la Figura 2.8 y

en la Tabla 2.1 se muestran los valores del coeficiente específico de extinción en función de la longitud de onda.

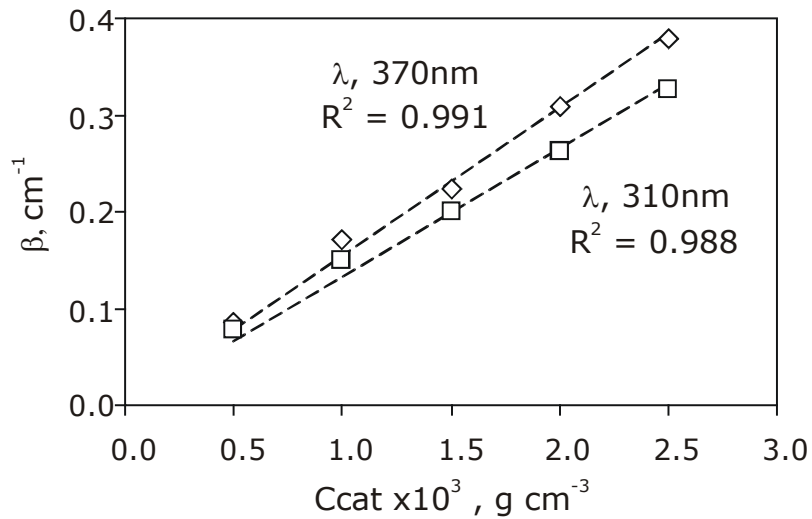


Figura 2.7- Regresión lineal del coeficiente de extinción vs. C_{cat} para dos longitudes de onda.

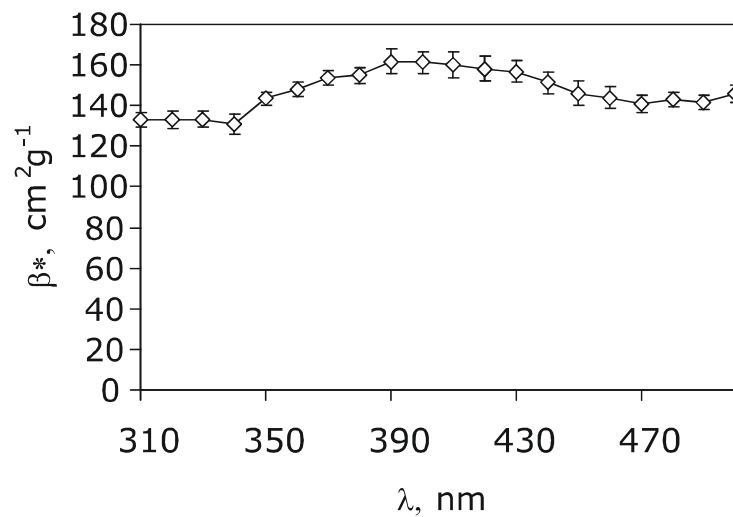


Figura 2.8- Coeficiente de extinción específico espectral.

En la Tabla 2.1 se muestran los valores obtenidos para cada longitud de onda con su correspondiente coeficiente de regresión. Debe notarse que no

se observan grandes fluctuaciones en el coeficiente de extinción específica en función de la longitud de onda.

Tabla 2-1 – Coeficientes de extinción específicos en función de la longitud de onda.

$\lambda(\text{nm})$	$\beta_{\lambda}^*(\text{cm}^2\text{g}^{-1})$	R^2
310	133	0.99
320	133	0.99
330	133	0.98
340	131	0.98
350	143	0.99
360	148	0.99
370	153	0.99
380	155	0.99
390	161	0.97
400	161	0.98
410	160	0.96
420	158	0.97
430	157	0.98
440	151	0.98
450	146	0.97
460	144	0.97
470	141	0.98
480	143	0.99
490	142	0.99
500	146	0.99

Con los resultados obtenidos, comparando las predicciones producidas por el modelo con los valores experimentales medidos de transmitancia y reflectancia difusas, se obtuvieron los valores de κ_{λ} y g_{λ} . Con los valores de κ_{λ} es posible repetir el procedimiento utilizado para la extintancia a fin de obtener los valores de absorción específicos en función de la longitud de onda, κ_{λ}^* . Conociendo estos valores y β_{λ}^* es posible obtener los valores de σ_{λ}^* por simple diferencia. Los resultados de κ_{λ}^* , σ_{λ}^* y g_{λ} se muestran en la Tabla 2.2 y la Figura 2.9. En todos los casos el valor del factor de asimetría indica una clara preferencia en la dirección hacia delante en la dispersión.

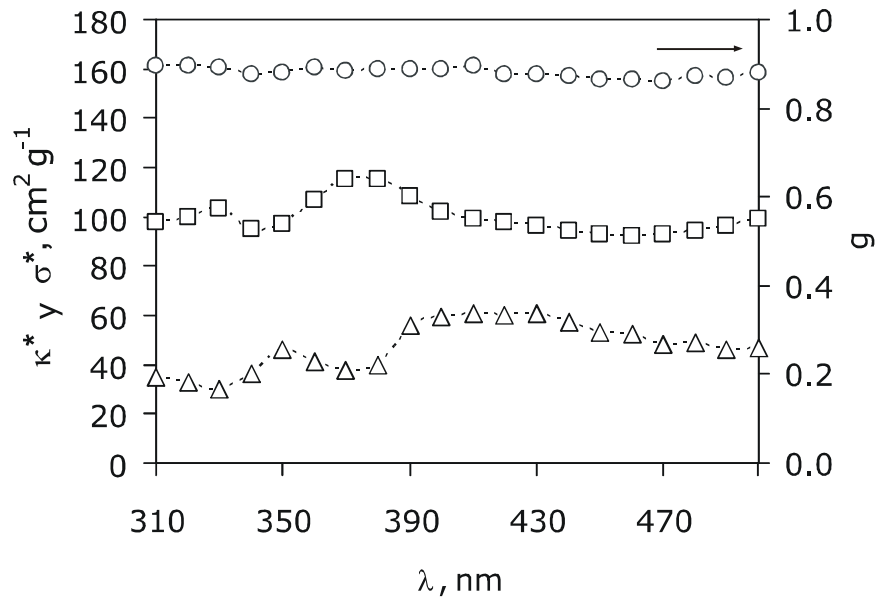


Figura 2.9- Propiedades ópticas. Factor de asimetría (○), coeficiente de extinción específico (□) y coeficiente de dispersión específico (△).

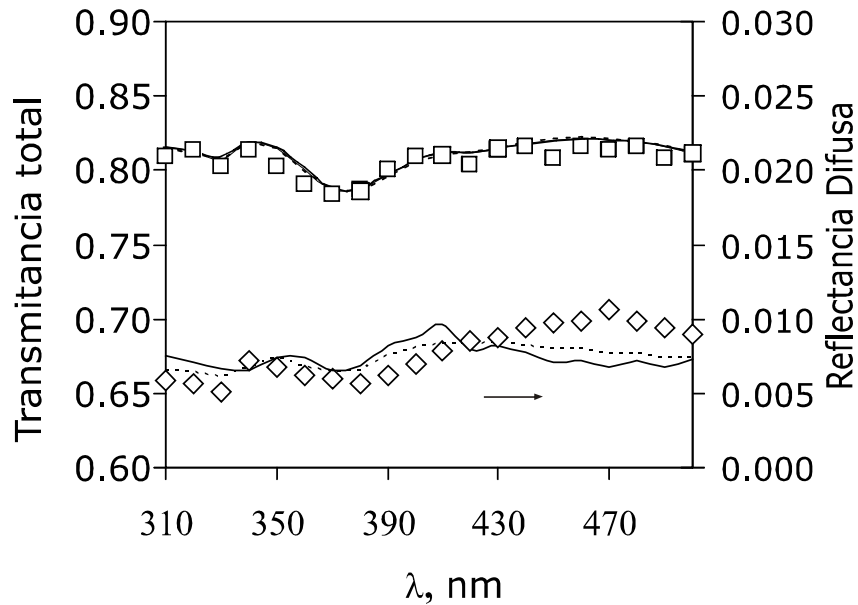


Figura 2.10- Comparación entre los valores medidos y el modelo para una carga de catalizador de 2 g/l. (□) Transmitancia Total medida, (◇) Reflectancia Difusa medida, los valores predichos por el modelo con factor de asimetría espectral se muestran en línea llena, y los predichos utilizando el valor promedio del mismo en línea punteada.

Tabla 2.2- Propiedades ópticas de la goetita

λ (nm)	κ_{λ}^* (cm ² g ⁻¹)	σ_{λ}^* (cm ² g ⁻¹)	g_{λ}	R ² (* ¹)
310	98	35	0.897	0.9894
320	100	33	0.894	0.9860
330	103	30	0.891	0.9895
340	95	36	0.875	0.9818
350	97	46	0.881	0.9901
360	107	41	0.891	0.9875
370	115	38	0.883	0.9928
380	115	40	0.887	0.9895
390	108	56	0.888	0.9729
400	102	59	0.888	0.9839
410	99	61	0.894	0.9937
420	98	60	0.875	0.9905
430	96	61	0.876	0.9801
440	94	57	0.873	0.9606
450	93	53	0.863	0.9727
460	92	52	0.866	0.9515
470	93	48	0.860	0.9209
480	94	49	0.871	0.9137
490	96	46	0.868	0.9253
500	99	47	0.878	0.9103

(*¹) El valor de R² corresponde al calculo de κ_{λ}^* .

La Figura 2.10 muestra un análisis sensible sobre la metodología empleada. En ella se comparan los valores de las transmitancias totales difusas y las reflectancias difusas medidas experimentalmente en función de la longitud de onda con los valores obtenidos del modelo empleando las metodologías que se muestran en las Figs. 2.4 y 2.5 y los valores optimizados de κ_{λ}^* , σ_{λ}^* y g_{λ} . Es claro que el programa de optimización ha llegado a los valores adecuados, ya que al utilizar los mismos es posible predecir los valores experimentales entre 310 y 440nm con un muy buen ajuste. Para valores entre 440 y 500nm, los valores de reflectancia difusa son tan bajos que la calidad de los valores experimentales se ve afectada y

las diferencias entre estos y las predicciones del modelo son menos satisfactorias.

4.1. Sobre la dependencia espectral del factor de asimetría

De la Figura 2.9 puede verse que el factor de asimetría espectral presenta variaciones muy pequeñas en función de la longitud de onda. Esta observación podría inducir al uso de un único valor promedio de g , \bar{g} , para el rango de longitudes de onda estudiado (Marugan y col., 2006). Se recalcularon los coeficientes de absorción y dispersión empleando un único valor de g , $\bar{g} = 0.887$. Al recalcular los valores de transmitancia total difusa y compararlos con los valores experimentales no se encontraron diferencias significativas. Estos resultados se muestran en línea punteada en la Figura 2.10. Como puede verse, presentan casi el mismo grado de exactitud que el modelo anterior indicado en línea continua. Los resultados obtenidos de este test indican que se ha alcanzado el primer objetivo.

5. Comparación de las propiedades ópticas de la goetita con el fotocatalizador dióxido de titanio Aldrich

A lo largo de este estudio, puede observarse una muy importante y característica particularidad de este catalizador: sus propiedades ópticas son muy diferentes a las del dióxido de titanio (TiO_2). Estas diferencias se muestran en las Tablas 2.3 y 2.4, donde se presentan los resultados para la goetita y dos tipos diferentes de catalizadores de dióxido de titanio, uno comercial (Aldrich) y el otro dióxido de titanio soportado sobre sílice. El uso de los compuestos de hierro debería permitir una gran flexibilidad de

dimensiones y configuraciones en la selección del reactor, debido a las diferencias observadas en las Tablas. Es bien sabido que en suspensión acuosa, al utilizar concentraciones eficientes de catalizador, el dióxido de titanio da lugar a importantes restricciones en el espesor útil del reactor.

Tabla 2.3 - Coeficientes de extinción espectrales para varios catalizadores

λ (nm)	Goetita	TiO ₂ Aldrich (* ¹)	40%TiO ₂ /SiO ₂ (* ²)
310	133	35754	1975
320	133	36175	1949
330	133	36901	1921
340	131	37844	1892
350	143	38876	1861
360	148	39850	1833
370	153	40538	1809
380	155	41101	1793
390	161	41839	1783
400	161	42509	1772
410	160	-	-
420	158	-	-

(*¹) Tomados de Satuf y col. (2005). (*²) Tomados de Marugan y col. (2006).

Tabla 2.4 - Coeficientes de absorción y dispersión y factor de asimetría en función de la longitud de onda.

λ (nm)	Goetita			TiO ₂ Aldrich (* ¹)			40%TiO ₂ /SiO ₂ (* ²) (* ³)	
	κ_{λ}^* (cm ² g ⁻¹)	σ_{λ}^* (cm ² g ⁻¹)	g_{λ}	κ_{λ}^* (cm ² g ⁻¹)	σ_{λ}^* (cm ² g ⁻¹)	g_{λ}	κ_{λ}^* (cm ² g ⁻¹)	σ_{λ}^* (cm ² g ⁻¹)
310	98	35	0.897	18304	17720	0.8295	570	1405
320	100	33	0.894	18307	17869	0.8296	481	1469
330	103	30	0.891	18309	18862	0.8065	381	1540
340	95	36	0.875	16645	21199	0.7491	296	1596
350	97	46	0.881	13589	25287	0.6626	218	1642
360	107	41	0.891	8489	31361	0.5569	137	1696
370	115	38	0.883	3443	37096	0.4649	69	1740
380	115	40	0.887	860	40242	0.4002	30	1763
390	108	56	0.888	183	41657	0.3735	13	1771
400	102	59	0.888	100	42410	0.3803	7	1765
410	99	61	0.894	-	-	-	-	-
420	98	60	0.875	-	-	-	-	-

(*¹) Tomados de Satuf y col. (2005). (*²) Tomados de Marugan y col. (2006) (*³) $g_{\lambda} = 0.803$ para todas las longitudes de onda.

A fin de demostrar la importancia de estas diferencias con la goetita se llevaron a cabo corridas experimentales utilizando 2-clorofenol (2-CP) como contaminante modelo. El trabajo fue llevado a cabo en un reactor discontinuo tipo tanque agitado con un fondo transparente a la radiación. El mismo fue iluminado desde su base por una lámpara tubular colocada en el eje focal de un reflector parabólico. Para las corridas experimentales ambos catalizadores fueron provistos por Aldrich. Las características del reactor pueden verse en el Capítulo 3 y las condiciones de operación en la Tabla 2.5.

Tabla 2.5 – Condiciones de operación para la comparación de la performance

	Goetita (Aldrich)	TiO ₂ (Aldrich)
Concentración de catalizador	2 g L ⁻¹	2 g L ⁻¹
Concentración inicial de 2-clorofenol	50 ppm	50 ppm
Nivel de irradiación	100%	100%
Temperatura	25 °C	25 °C
Concentración inicial de Peróxido de hidrógeno	20 mM	--

La Figura 2.11 muestra los resultados obtenidos para ambos catalizadores. Se evalúa la degradación desde dos puntos de vista: i) desaparición de 2-CP y ii) mineralización (mediante la disminución del Carbono Orgánico Total medido, TOC, en ppm de carbono). Es claro que la performance de la reacción foto-Fenton Heterogénea es superior. Se podría

argumentar que con el uso de titanio Degussa P 25 los resultados podrían mejorarse. Esto es cierto sólo hasta cierto punto, debido al grave problema de ensuciamiento de las paredes de entrada de radiación al reactor que presenta este catalizador (Romero y col., 2003). Se puede concluir, utilizando un argumento conservador, que el rendimiento de la utilización de goetita con peróxido de hidrógeno es al menos tan bueno como el del dióxido de titanio.

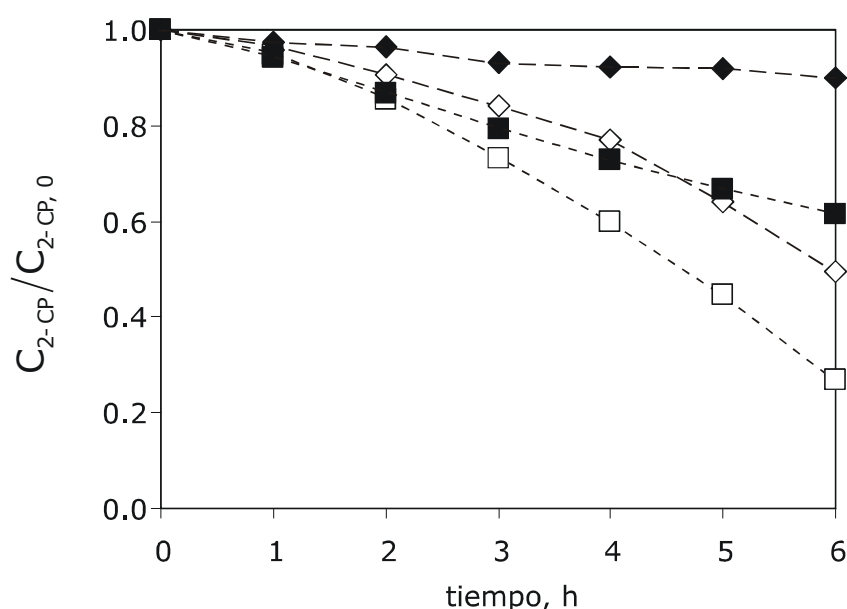


Figura 2.11- Resultados experimentales de la degradación de 2-clorofenol en función del tiempo. Diamantes: Concentración de TOC relativa a TOC inicial, Cuadrados: Concentración de 2-clorofenol referida a concentración inicial. Símbolos negros: fotocatalisis empleando TiO_2 Aldrich. Símbolos blancos: reacción foto-Fenton Heterogénea empleando goetita Aldrich.

Observando los perfiles a lo largo del reactor de la LVRPA (Figura 2.12) puede verse que la distancia de penetración de la radiación, para la cual la absorción se vuelve insignificante, varía radicalmente entre uno y otro catalizador. En el caso de reactores fotocatalíticos es solo necesaria la mínima carga de catalizador para alcanzar la máxima activación y la

necesaria área superficial; concentraciones de catalizador por sobre dicho valor son contraproducentes. Para dióxido de titanio Aldrich este límite, en condiciones de irradiación medias y condiciones de muy buen mezclado es de 2 g L^{-1} (Ballari y col., 2008a, b). La presencia de coeficientes de absorción específicos muy grandes, fuerza el uso de reactores más delgados en la dirección característica de propagación de la radiación. Un ejemplo de este tipo de equipos son los reactores de flujo en film o tipo fuente (Li Puma y Yue, 2001; Li Puma, 2003; Li Puma y Yue, 2003); algunos de estos reactores presentan una difícil operación debido a problemas de inestabilidad de flujo.

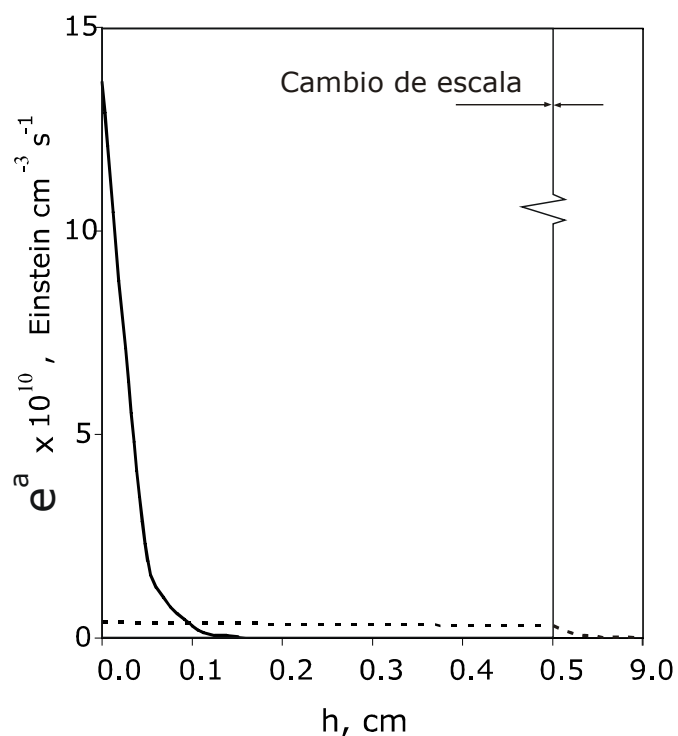


Figura 2.12- Velocidad local de absorción de fotones para: goetita, línea punteada; TiO_2 Aldrich, línea llena.

A partir de los resultados mostrados en la Figura 2.11 es posible considerar que la reacción con dióxido de titanio + UV y goetita con peróxido de hidrógeno + UV son al menos de similar magnitud. Esta consideración, incluso no tiene en cuenta la ventaja adicional de goetita, cuya absorción de la radiación se puede extender en la región visible. Los resultados obtenidos en este trabajo pueden introducir una modificación importante en los conceptos que podrían estar involucrados en el diseño de reactores. La longitud del camino de radiación (distancia a partir de la ventana del reactor a la cual se extingue prácticamente la radiación) con la goetita es mucho mayor, lo que permite llegar a distancias significativamente más largas en el espacio de reacción, donde el catalizador puede ser activado de manera eficiente.

6. Conclusiones

Se ha adaptado exitosamente un método para la medición de las propiedades ópticas de suspensiones acuosas de goetita. Dicho método fue basado en mediciones espectrofotométricas de extintancia, reflectancia difusa y transmitancia total de goetita marca Aldrich 100-200 mesh.

La obtención de las propiedades ópticas requirió la resolución de la RTE en la celda de medición, para lo cual fue necesaria la aplicación de un procedimiento de regresión no lineal multiparámetro a fin de ajustar las predicciones del modelo a los datos experimentales.

La caracterización de las propiedades ópticas completas de suspensiones de goetita en función de la longitud de onda es de gran interés, dado que permite realizar, tanto el correcto proceso de

determinación de parámetros cinéticos, como a futuro, junto con estos parámetros diseñar a priori mejores reactores óptimos.

Esta metodología, además, es de gran utilidad para futuras determinaciones de propiedades ópticas de partículas recuperables por sedimentación.

Capítulo 3

Descripción del dispositivo y del procedimiento experimental.

En el presente Capítulo se describe la metodología empleada para llevar a cabo la degradación del 2-clorofenol. En primer lugar se realiza una detallada descripción del dispositivo experimental de reacción. Se describe el procedimiento de operación del reactor utilizado para los distintos tipos de corridas realizadas, Fenton y foto-Fenton Heterogéneas. Se describe además el tratamiento de las muestras y las técnicas analíticas aplicadas para la determinación de las concentraciones. Finalmente se describe el procedimiento de obtención de las condiciones de contorno de radiación en el reactor mediante la técnica actinométrica y los resultados obtenidos.

1. El dispositivo experimental

1.1. El reactor tanque agitado discontinuo

El reactor empleado para el presente estudio se muestra en la Figura 3.1. Se trata de un reactor cilíndrico tipo tanque agitado discontinuo (TAD) perfectamente mezclado. Posee un fondo doble compuesto por una placa de acrílico transparente a los rayos UVA y un filtro de vidrio borosilicato esmerilado con una longitud de onda de corte de 300nm. La tapa posee perforaciones ajustables a modo de posicionar (i) el termómetro para mediciones de temperatura, (ii) dispositivos de intercambio de calor para control de temperatura y (iii) jeringa de toma de muestras. Además posee incorporado un sistema de posicionamiento y centrado del eje del dispositivo de agitación. El reactor se encuentra aislado externamente por una camisa de lana de Kaowool. El volumen de reacción es de 2000ml con una profundidad de funcionamiento de 9cm.

Los dispositivos de intercambio de calor se encuentran conectados a un baño termostático Lauda.

En la Figura 3.1 puede observarse la posición de los dispositivos de intercambio de temperatura. Los mismos tienen un doble propósito, ya que además funcionan como baffles alejados de las paredes a fin de evitar vórtices y la acumulación de catalizador contra las mismas. A fin de optimizar la homogeneización de la suspensión se seleccionó un agitador de paletas de flujo axial ascendente (McCabe y Smith, 1968). En la Tabla 3.1 se muestra la descripción tanto del reactor como del dispositivo de irradiación.

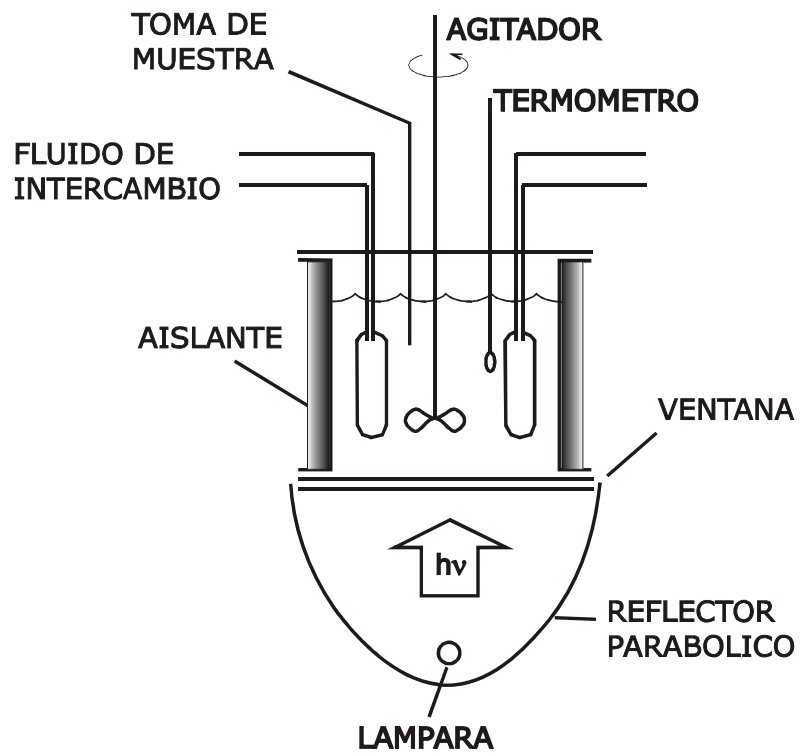


Figura 3.1- Esquema del Reactor



Figura 3.2- Fotografía del reactor

Tabla 3.1 - Características del reactor.

Tipo de reactor	Cilíndrico, discontinuo - perfectamente mezclado, de fondo transparente
Dimensión característica principal	Profundidad de operación = 9cm
Diámetro interno del reactor	17cm
Volumen de líquido	2000ml
Material de la ventana (fondo del reactor)	Acrílico transparente al UV / vidrio borosilicato
Lámpara (una)	Tubular, colocada en el eje focal del reflector parabólico
Tipo de lámpara	TL'D 18W/08
Potencia nominal de entrada	18W
Rango de emisión de la lámpara	340 – 420nm
Diámetro de la lámpara	2.6cm
Longitud de la lámpara	59cm
Reflector	Cilindro parabólico, 32 x 32 x 16cm
Radiación incidente en el fondo del reactor	5.60×10^{-9} Einstein $s^{-1}cm^{-2}$

En la Tabla 3.2 se muestra el espectro de emisión de la lámpara en forma adimensional. En la Figura 3.3 puede verse el espectro de emisión de la lámpara y su comparación con las transmitancias de los materiales utilizados para las ventanas del reactor.

Tabla 3.2- Espectro de energía relativa de la lámpara Phillips TL'D 8W/08

λ (nm)	f_λ
350	0.0089
355	0.0442
360	0.1114
365	0.1862
370	0.2105
375	0.1927
380	0.1288
385	0.0633
390	0.0244
395	0.0150
400	0.0097
405	0.0050

$f_\lambda = E_\lambda / E_{\text{Total}}$ y $\sum f_\lambda = 1$

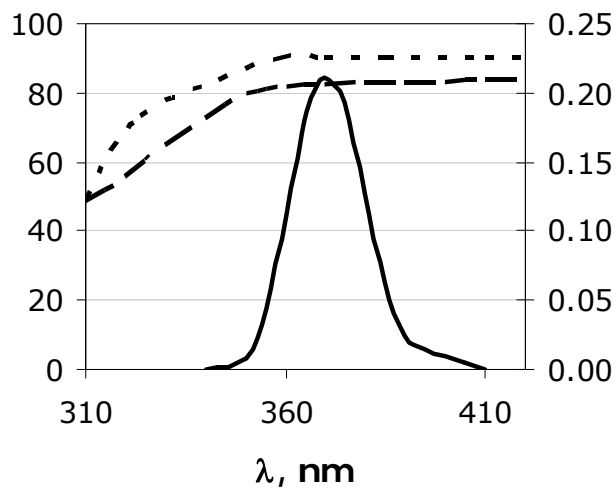


Figura 3.3- Espectro de la lámpara (— f_λ , sobre la derecha), transmitancia porcentual del vidrio de borosilicato (---), transmitancia del acrílico transparente al UV (—·—)(Cary 100 Bio)

En el Apéndice 2 pueden consultarse las características técnicas de la lámpara en el catálogo de la misma.

2. Materiales

La goetita es un oxihidróxido mineral de hierro férrico de composición: α -FeOOH. Lu (2000) estudió la influencia del tamaño de partícula en la velocidad de la reacción Fenton Heterogénea (oscura) utilizando este mineral como catalizador. Encontró que la velocidad de reacción aumentaba al pasar de un rango de tamaño de partículas de 70–80 mesh a 100–200 mesh, explicándolo como una consecuencia del cambio en la superficie específica. En el mismo estudio vio que disminuir aún más el tamaño de partícula no mejoraba la conversión. Teniendo en cuenta el deseo de extender el trabajo al estudio de reacciones foto-Fenton Heterogéneas es necesario considerar que las condiciones óptimas de operación bajo irradiación requerirían de un tamaño pequeño de partículas, para facilitar la penetración de la radiación, sobre todo teniendo en cuenta que la dispersión de luz originada por la goetita es muy baja (Ortiz de la Plata y col., 2008). Ha sido necesario tomar una decisión de compromiso entre una rápida velocidad de sedimentación (se tomó como parámetro que las partículas sedimentaran en un minuto) y las mejores condiciones de operación para la reacción. Experimentalmente se ha encontrado que una buena condición de operación, que tiene en cuenta ambas necesidades se veía satisfecha trabajando en el rango de tamaños que va de 75 a 150 μ m (100-200 mesh). Dicho rango de tamaños posee un área específica de 141 m² g⁻¹, un promedio de diámetro de poros de 61 Å^o y un volumen de poros de 0.22 ml g⁻¹ (Quantachrome Autosorb). En el Apéndice 1 puede verse un extracto de los informes técnicos de los análisis mencionados.

En la Tabla 3.3 se describen el origen y nivel de pureza de los reactivos utilizados.

Tabla 3.3- Descripción de los materiales

Compuesto	Descripción
Goetita	Aldrich (particulate, catalytic grade, Lot05002DC).
2-clorofenol (2-CP)	Aldrich 99%+
Clorobenzoquinona (CIBQ)	Aldrich 95%+
Clorohidroquinona (CIHQ)	Aldrich 85%+
Acido Perclórico	ByA, ACS, 70 %
Peróxido de hidrógeno	Cicarelli (ACS, 30 %)

3. Procedimiento de operación del reactor de laboratorio

Inicialmente se procede al llenado del reactor con un volumen de 1800ml de agua destilada y la necesaria concentración de goetita. Luego se añade la cantidad deseada de solución madre de 2-CP (2000ppm) disuelta en un volumen final de 100ml, y se ajusta a pH 3 con ácido perclórico (0.0156% p/p). Después de alcanzar la temperatura deseada, se procede al encendido de la lámpara bloqueando el paso de radiación al reactor mediante una pantalla (en los casos en que se utiliza radiación) por un período de 15 minutos para su estabilización. El inicio de la corrida está dado solo por la adición del peróxido de hidrógeno en el caso de las corridas térmicas, y por la simultánea extracción de la pantalla del reactor en las corridas foto-Fenton.

En las corridas irradiadas el funcionamiento de la lámpara se monitorea constantemente mediante las mediciones de voltaje y amperaje, y se controla este último mediante la acción de un variador de voltaje, para

mantener una corriente de 0.37mA. Esta condición garantiza la constancia en la radiación incidente al reactor a lo largo de toda la corrida, aspecto que fue verificado mediante la realización de sucesivas actinometrías en diferentes momentos.

4. Procesamiento de las muestras

La muestra extraída del reactor se divide en dos. i) 10ml se mezclan con una cantidad establecida de bifloruro de amonio a fin de complejar el hierro; esto detiene la degradación del peróxido y aísla el hierro disuelto a fin de que no intervenga en la técnica colorimétrica de medición de peróxido. ii) 15ml de la solución filtrada a través de un filtro Whatman 0.02 μ m se destinan a medición de Carbono Orgánico Total (TOC) y hierro total disuelto (Fe_T) por Espectrometría de Absorción Atómica (EAA); 2ml de esta solución filtrada son mezclados con 50 μ L de metanol calidad HPLC a fin de garantizar la preservación de las muestras y son destinados a mediciones por HPLC. Este proceso completo demora aproximadamente dos minutos. En la Figura 3.4 se muestra el esquema de procesamiento de muestras.

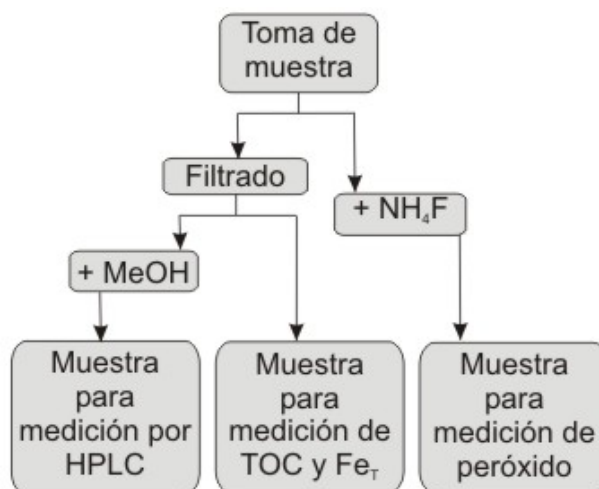


Figura 3.4- Esquema de procesamiento de muestras

5. Las técnicas analíticas

5.1. Cuantificación contaminante e intermediarios aromáticos

La cuantificación de 2-CP y de los intermediarios aromáticos se realizó empleando HPLC en un cromatógrafo marca Waters (modelo 1525) equipado con un sistema de bombas binario y un detector de absorbancia dual (modelo 2487). Se utilizó una columna analítica de fase reversa (Sipelcosil LC-18, Supelco). El eluente utilizado fue una mezcla ternaria de agua ultrapura (1% v/v de ácido acético en el volumen de agua), metanol y acetonitrilo en proporción 60:30:10 en volumen. La velocidad de flujo del eluente fue de 1 ml min⁻¹. La detección del 2-CP y la CIHQ se realizó a 280nm y la de la CIBQ a 254nm.

5.2. Grado de mineralización

El carbono orgánico total (TOC, por sus siglas en inglés) se determinó en un analizador específico Shimadzu TOC-500 A. El equipo determina el TOC a través de la sustracción de dos medidas independientes: el carbono total (TC) y el carbono inorgánico (IC) existentes en la muestra.

Para la determinación de TC el equipo cuenta con un tubo de combustión cargado con catalizador, al que se calienta a 680°C y se le suministra aire de alta pureza (gas carrier). Un inyector introduce el volumen de muestra en el tubo de combustión. La muestra se quema totalmente, transformándose el carbono presente en CO₂. El gas carrier arrastra el producto de la combustión hasta la celda de detección, que

posee un detector infrarrojo no dispersivo (NDIR). El NDIR genera una señal, a los picos formados por esta señal en función del tiempo se les calcula el área mediante un procesador de datos incorporado. Estas mediciones se realizan al menos por triplicado, reinyectándose más veces de ser necesario a fin de cumplir una máxima de 2% de coeficiente de variación.

Para realizar la determinación de IC, la muestra se introduce por medio de un inyector dentro de otro reactor, donde el gas carrier burbujea en una solución acidificada de ácido fosfórico al 25 %. Solamente el IC (carbonatos, bicarbonatos) de la muestra se descompone para dar CO_2 , que es detectado por el NDIR.

Para la cuantificación TC e IC, el área calculada de los picos se compara automáticamente con curvas de calibración construidas a partir de estándares.

5.3. Determinación colorimétrica de peróxido de hidrógeno

Los reactivos para la determinación se preparan mezclando partes iguales de las siguientes soluciones

Solución A: 1g NaOH + 33g KI + 0.2g $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot \text{H}_2\text{O}$ en 1L

Solución B: 20g de ftalato ácido de potasio en 1L

La solución alcalina de ioduro es estable, pero el ioduro es lentamente oxidado por el oxígeno disuelto al pH del reactivo mezclado, donde el peróxido reacciona rápidamente con el ioduro en presencia del catalizador de molibdato para dar el triioduro que se medirá espectrofotométricamente.

Se prepara en matraces color caramelo 25ml de A+B, 12.5ml de cada una; se agrega el volumen de muestra y se enrasa con agua destilada. Es

necesario tener en cuenta las concentraciones estimadas para mantener el color final dentro del rango lineal de absorbancia. La técnica recomienda un tope mínimo de 0.5 mM de peróxido.

Las muestras se analizaron utilizando celdas espectrofotométricas de cuarzo de paso 1cm. Se midieron las absorbancias a 350nm(Cary 100 Bio), que es la longitud de onda de máxima absorción del ion triioduro:

$$\varepsilon_{\lambda=350\text{nm}} = 0.7573 \text{ ppm}_{\text{H}_2\text{O}_2}^{-1} \text{ cm}^{-1}$$

5.4. Determinación de hierro total disuelto por EAA

En la espectroscopía de absorción atómica por aspiración directa (EAA, también llamada comunmente AA), la muestra es succionada y atomizada directamente en la llama (en este caso dicha llama es originada por la combustión de aire y acetileno). Un haz de luz de una lámpara de cátodo hueco, el mismo está hecho del elemento que se desea determinar, se dirige a través de un monocromador hacia la llama, y un detector mide la cantidad de luz absorbida.

La absorción depende de la presencia de átomos libres en estado no excitado en la llama. Dado que la longitud de onda del haz de luz es característica sólo de los metales que se determinan, la energía absorbida por la llama es una medida de la concentración de dicho metal en la muestra.

Especificaciones de la medición: Absorción atómica por llama/Aire-acetileno (AA) Equipo utilizado Perkin Elmer A Analyst 800. Límite de detección, LOD=0.1 ppm.

5.5. Determinación de las especies de hierro por colorimetría

Medición de Fe^{2+} : se toma una alícuota de 5ml de muestra filtrada y se introduce en un matraz aforado de 50ml. Se agregan 10ml de fenantrolina y 2.5ml de buffer para medición espectrofotométrica. Se enrasa y mezcla. Se espera por lo menos media hora antes de medir. El blanco se prepara de igual forma, aunque sin solución irradiada. Se mide el complejo anaranjado rojizo formado en espectrofotómetro a 510nm (Cary 100 Bio).

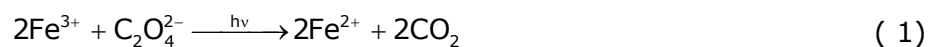
Medición de Hierro total disuelto por técnica colorimétrica (Fe_T): se mezclan 10ml de muestra filtrada con una pequeña cantidad de ácido ascórbico (agente reductor) agitar, esperar 5 minutos y se procede como en la medición de Fe^{2+} . Se calcula el Fe^{3+} por diferencia.

6. Determinación experimental de las condiciones de contorno de radiación. Actinometría

Para la estimación de la radiación incidente al reactor existen varias vías. En este caso se decidió optar por la estimación experimental de la misma a partir del empleo de la técnica analítica de actinometría con ferrioxalato de potasio.

La actinometría es un procedimiento experimental que permite evaluar la cantidad de fotones provenientes de una fuente luminosa, que ingresan a un espacio de reacción.

Al utilizar ferrioxalato de potasio como actinómetro se mide el producto producido por la reacción global:



La cantidad de fotones absorbidos guardan proporción con la cantidad de ferroso producida, dicha proporcionalidad es conocida para cada longitud de onda a través del rendimiento cuántico espectral (ϕ_λ). El conocimiento de las características del actinómetro, la fuente de emisión y el reactor, permiten el modelado en el espacio de reacción y el cálculo de la condición de contorno.

6.1. Teoría del cálculo

Debido a las características de la lámpara utilizada en este estudio puede comprobarse que la totalidad de la radiación emitida por la lámpara se extingue en el largo del reactor. Por tanto es posible el cálculo de la radiación incidente en el reactor mediante la siguiente simple ecuación:

$$G_{\lambda,W} = \frac{2L_R f_\lambda}{\Phi} \left\{ \lim_{t \rightarrow 0} \frac{\Delta C_{Fe^{+2}}}{\Delta t} \right\} \quad (2)$$

Donde

L_R es el largo del reactor, cm

Φ es el rendimiento cuántico promediado en las longitudes de onda, mol Einstein⁻¹, calculado como:

$$\Phi = \sum \Phi_\lambda f_\lambda \quad (3)$$

Dado que el dispositivo de irradiación del reactor emite entre los 340 y los 410nm, este es el rango de longitudes de onda a tenerse en cuenta para el cálculo del rendimiento cuántico promedio a utilizar (además el f_λ vale cero fuera del rango de emisión de la misma). Si el complejo no absorbiera en el total del espectro de irradiación, este rango se vería reducido.

Una demostración que justifica el uso de la ec. 2 puede verse en el Apéndice 3. En la Tabla 3.4 se muestran los rendimientos cuánticos y absorbancias espectrales para el complejo Fe³⁺-oxálico.

Tabla 3.4- Datos complejo Fe-oxálico (Murov y col., 1993).

λ (nm)	$\Phi_{\lambda}^{\text{Act}}$ (mol Einstein ⁻¹)	$\kappa_{\lambda}^{*\text{Act}}$ (L mol ⁻¹ cm ⁻¹)
275	1.24	99.83
305	1.24	99.83
310	1.24	99.83
324	1.23	79.408
359	1.14	38.066
370	1.14	28.122
385	1.14	19.078
410	1.09	6.776
423	1.04	3.244
436	1.01	2.072
490	0.94	0.0488
523	0.59	0.0098
545	0.15	0.0054
580	0.013	0.011

6.2. Filtros para la variación de la radiación incidente

A fin de variar el nivel de irradiación, se utilizó como filtro láminas de base de poliéster, de 0.1mm de espesor, transparentes a la radiación UVA, las cuales fueron impresas con diferentes tonalidades de gris generadas mediante el programa Corel Draw (Esterkin y col., 2005). Para lograr un filtro lo más cercano posible al 50% de transmitancia inicialmente se fabricaron dos filtros, de 25 y 83% de negro. En función de la transmitancia real obtenida por actinometría para estos filtros, se fabricó el filtro que se utilizaría en las corridas. El mismo tiene un 48% de transmitancia real para el reactor utilizado.

En la Figura 3.5 se muestra una comparación gráfica entre el espectro de la lámpara y el espectro de transmitancia del filtro utilizado. Este último

se obtuvo por medición en el espectrofotómetro Cary 100Bio de una pequeña pieza de recorte del mismo filtro.

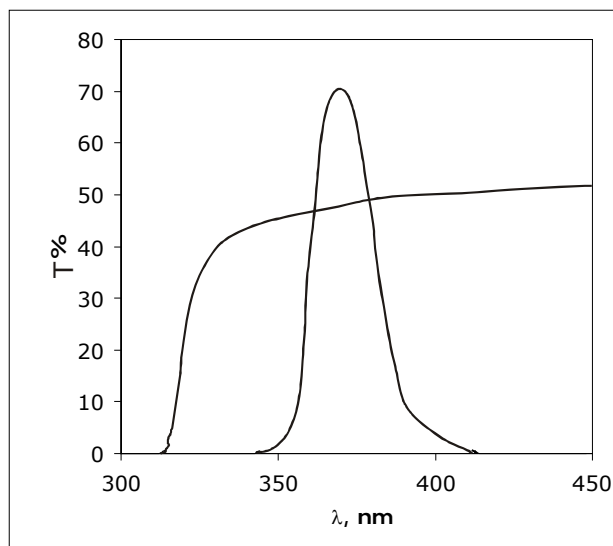


Figura 3.5- Comparación entre el espectro de la lámpara y el filtro de 48% de transmitancia real.

En la Tabla 3.5 se muestran los valores obtenidos de G_w para los distintos niveles de irradiación y su correspondiente valor de transmitancia real para el dispositivo experimental.

Tabla 3.5- Resultados de las actinometrías.

% de negro	G_w obtenido (Einstein $\text{cm}^{-2}\text{s}^{-1}$)	% real de transmitancia
Sin filtro	5.60×10^{-9}	-
25	3.55×10^{-9}	63.5
83	6.94×10^{-10}	12.4
41	2.65×10^{-9}	48.0

Los detalles del procedimiento experimental pueden verse en el Apéndice 4.

Capítulo 4

Modelo Cinético de la reacción Fenton Heterogénea

En el presente Capítulo se estudia el mecanismo que describe la degradación del 2-clorofenol (2-CP) mediante la reacción de Fenton Heterogénea. Para esto fue necesaria, la selección de las condiciones de operación del reactor de acuerdo a los estudios preliminares que se mostrarán en este Capítulo, el estudio minucioso de los resultados obtenidos y su contrastación, en lo que fue posible, con la información disponible en bibliografía.

1. Introducción

Si bien existen en bibliografía numerosos trabajos que utilizan goetita como catalizador, todas estas contribuciones al conocimiento de la reacción suelen ser esencialmente solo descriptivas de los resultados experimentales abordando, en el mejor de los casos, aspectos parciales de la reacción química o proponiendo representaciones muy simplificadas de la cinética. Esta afirmación es válida para la mayoría de la literatura existente, ya sea en lo que se refiere a materiales soportados o a aquellos que usan directamente óxidos de hierro. En comparación con los estudios en sistemas homogéneos Fenton y foto-Fenton, no existe una contribución equivalente en la información disponible referida a la propuesta de un mecanismo para los procesos heterogéneos, y esto es también cierto para sus aplicaciones a la degradación de contaminantes (Pignatello y col., 2006).

En el presente Capítulo se propone estudiar la descomposición de 2-CP empleando goetita como fuente de hierro a pH 3, ya que según Lin (1997) es la condición más favorable de funcionamiento para reducir la velocidad de descomposición del peróxido de hidrógeno en presencia de goetita. En estas condiciones son estudiados el efecto de la temperatura, la relación molar de peróxido de hidrógeno a 2-CP ($R = C_{\text{H}_2\text{O}_2,0}/C_{2\text{-CP},0}$), la carga de catalizador (C_{cat}), la influencia de la lixiviación de hierro en la solución y los efectos autocatalíticos de algunos productos intermedios de degradación, a fin de llegar a una propuesta de un mecanismo tentativo de reacción.

2. Resultados experimentales

Procedimiento: El reactor fue llenado con agua pura y la concentración deseada de goetita. A continuación, se añadió el volumen necesario de una solución madre de 2-CP para llegar a una concentración inicial de 0.39 mM (50ppm). Después de alcanzar la temperatura deseada, se incorporó al sistema el peróxido de hidrógeno necesario, se llevó a un volumen de 100ml y se termostató. Se ajustó el pH con ácido perclórico (0.0156% p/p), que permite acidificar minimizando la disolución de la goetita (Cornell y col., 1976).

Condiciones de operación: Rango de trabajo de las variables: (1) concentración de goetita: de 0 a 2 g L⁻¹ (cuatro niveles), (2) relación molar R: de 0 a 70 (cinco niveles), (3) temperaturas: de 25°C a 50°C (tres niveles).

Los resultados se presentan en primer término, seguido de la explicación de los experimentos observados y, por último, la propuesta de un mecanismo de reacción posible. La reproducibilidad de los datos experimentales se puso a prueba en condiciones en las que productos intermediarios de reacción pueden ser medidos (véase Tabla 4.1, ensayos R11T y R12T).

Entre las corridas exploratorias se realizaron corridas de blanco. Dichas pruebas no mostraron degradación de 2-CP al trabajar solo con el catalizador por sí mismo, tanto a bajas como a altas temperaturas. Del mismo modo, la adsorción de 2-CP en el catalizador fue indetectable (tanto a 25 como a 50°C). La degradación térmica fue nula, al menos hasta la máxima temperatura de trabajo utilizada, 50°C. Se realizaron además corridas con peróxido a ambas temperaturas. Estas corridas tampoco

presentaron variaciones significativas estadísticamente en la concentración de 2-CP, descartándose así también la oxidación directa del contaminante por acción del peróxido.

2.1. Efectos de la concentración de catalizador y temperatura

En la Figura 4.1 y la Tabla 4.1 se presentan resultados que muestran algunos de los aspectos más destacados de la reacción.

A alta concentración de catalizador (todos los símbolos de negro de la Figura 4.1) las condiciones de funcionamiento son desfavorables, ya sea porque la conversión de 2-CP o la de TOC es más bien pequeña. Por el contrario, el consumo de peróxido de hidrógeno es muy alto (Corridas R1T a R4T). Estos resultados parecen ser independientes de la proporción molar inicial de peróxido de hidrógeno a 2-CP, R. Estos resultados no han mejorado al aumentar la concentración de peróxido, incluso a relaciones de $R = 70$ (corrida R10T).

A baja concentración de catalizador y alta temperatura se obtuvieron resultados muy distintos (R7T y R8T). Las diferencias son realmente significativas: no sólo las conversiones de 2-CP son mucho mayores (98.3% y 98.7% respectivamente), sino que la conversión de TOC también muestra un importante aumento (68.6% y 74.6%). Lamentablemente, la descomposición del peróxido de hidrógeno sigue mostrando valores elevados (98.6% y 86.0% respectivamente). En consecuencia, la baja concentración de catalizador y la alta temperatura son importantes para una buena degradación de 2-CP y un razonable grado de mineralización. Comparando los resultados de las corridas R7T y R8T, se observa que el

valor de R no representa una variable muy influyente, y la existencia de una mayor concentración residual de H₂O₂ en la corrida R8T es sólo el resultado de partir con un mayor valor de R. Siempre, cualquiera que sea el resultado final con respecto a la conversión de 2-CP, alta temperatura y, sobre todo, alta concentración de catalizador, conducen a una descomposición casi total de peróxido de hidrógeno, en algunas ocasiones, en un corto periodo de tiempo con respecto a la duración programada de la experiencia (véase la Figura 4.2 d). En la Tabla 4.1, se puede también observar que la descomposición del peróxido de hidrógeno en valores por debajo del 60% sólo se obtiene a T = 25°C y con la menor concentración de catalizador empleada.

Tabla 4.1 -Resultados de Corridas Típicas ^a

Corrida	$C_{\text{Cat.}} \times 10^{-3}$ g cm ⁻³	R	Temp. °C	X _{2-CP} (%)	X _{TOC} (%)	X _{H₂O₂} (%)	Observ.
R1T	2	50	25	19.1	10.0	94.7	-
R2T	2	30	25	7.9	5.7	97.9	-
R3T	2	50	50	38.5	27.9	99.0	-
R4T	2	30	50	15.4	10.4	97.9	-
R5T	0.5	50	25	7.3	6.9	47.4	-
R6T	0.5	30	25	5.9	3.4	53.1	-
R7T	0.5	30	50	98.3	68.6	98.6	-
R8T	0.5	50	50	98.7	74.6	86.0	-
R9T	0.5	10	25	0.1	2.0	54.7	-
R10T	2	70	25	21.5	12.1	92.7	-
R11T	1.25	40	25	12.4	9.0	83.6	-
R12T	1.25	40	25	12.0	9.0	82.4	-
R13T	1.25	40	37.5	47.9	29.8	98.2	-
R14T*	0.5	50	50	98.8	60.1	59.3	CIHQ
R15T*	0.5	50	50	99.2	59.6	65.2	CIBQ

^a Todos los resultados son luego de 6 h de reacción excepto indicado. (*) Resultados a 3 h reacción.

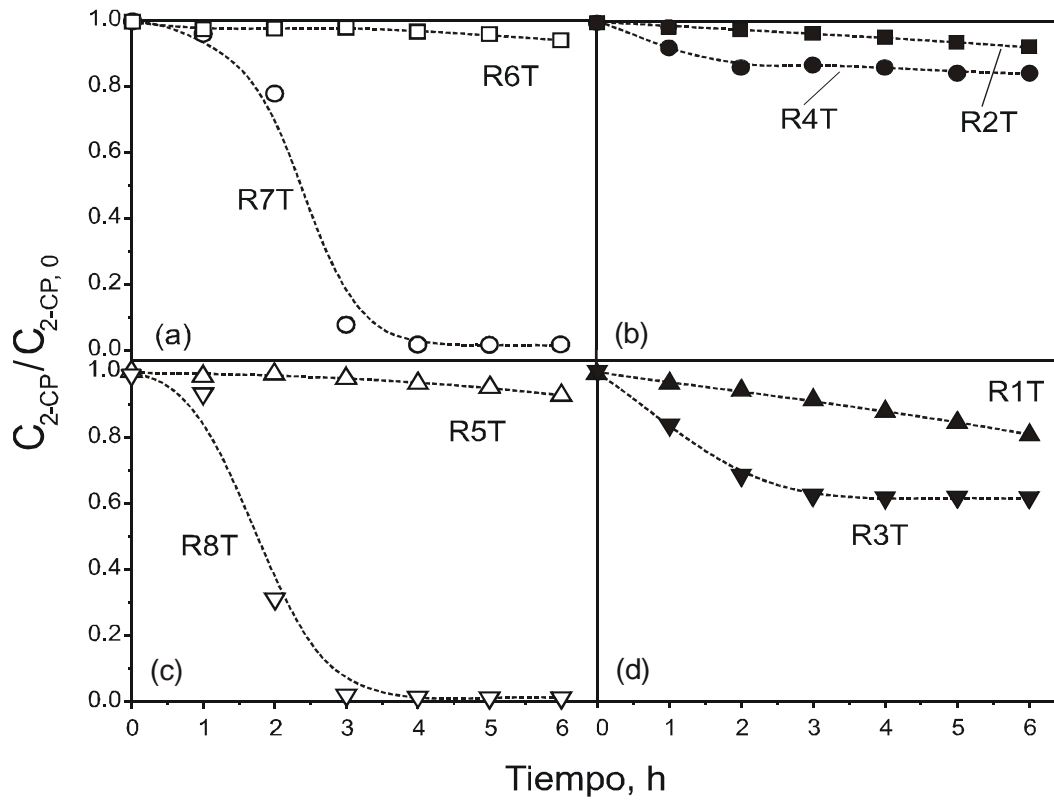


Figura 4.1- $C_{2-CP}/C_{2-CP,0}$ adimensional versus tiempo. (a): $C_{Cat} = 0.5 \text{ g L}^{-1}$, $R = 30$ y $T = 25$ y $50 \text{ }^\circ\text{C}$. (b): $C_{Cat} = 2 \text{ g L}^{-1}$, $R = 30$ y $T = 25$ y $50 \text{ }^\circ\text{C}$. (c): $C_{Cat} = 0.5 \text{ g L}^{-1}$, $R = 50$ y $T = 25$ y $50 \text{ }^\circ\text{C}$. (d): $C_{Cat} = 2 \text{ g L}^{-1}$, $R = 50$ y $T = 25$ y $50 \text{ }^\circ\text{C}$. Símbolos: $\square, \triangle, \blacksquare, \blacktriangle$: $25 \text{ }^\circ\text{C}$; $\circ, \nabla, \bullet, \blacktriangledown$: $50 \text{ }^\circ\text{C}$.

2.2. Efecto de la concentración de hierro en la solución

Tanto a 25°C como a 50°C, en aquellas corridas que emplean 2g L^{-1} de catalizador, la concentración de hierro en la solución nunca fue superior a 1ppm. En aquellas corridas a 25°C, el hierro homogéneo es apenas detectable por EAA (límite de detección de 0.1 ppm, máxima concentración detectada 0.15 ppm). Del mismo modo, con 0.5g L^{-1} a 25°C la concentración de hierro es también baja y la conversión de 2-CP y el TOC son insuficientes (ver Tabla 4.1).

Con una carga de catalizador de 0.5g L^{-1} , al variar la temperatura a 50°C la conversión de 2-CP y el TOC alcanzaron resultados favorables y la concentración de hierro aumenta hasta 1.4ppm después de 3h de reacción. Sólo después de alcanzar una significativa conversión de 2-CP (después de 3h de funcionamiento) la concentración de hierro en la solución aumenta hasta 4.3ppm. Esta es una observación importante al considerar los procesos de postratamiento, debido a que estas concentraciones están próximos a los límites máximos permitidos en legislaciones tan exigentes como la de la Comunidad Europea.

La Figura 4.2 muestra ambos fenómenos para $R = 50$, $T = 50^\circ\text{C}$ y $C_{\text{Cat}} = 0.5\text{g L}^{-1}$ (izquierda) y 2g L^{-1} (derecha) respectivamente. Comparando los resultados del análisis del contenido total de hierro utilizando EAA y la medición del ión ferroso mediante la técnica de la fenantrolina, se concluyó que la mayor parte de la concentración de hierro en solución es Fe^{2+} entre las 3 y las 4h de reacción (Figura 4.3). El balance de masa para hierro total

concuenda con solo un 10% de margen máximo de diferencia entre ambas técnicas.

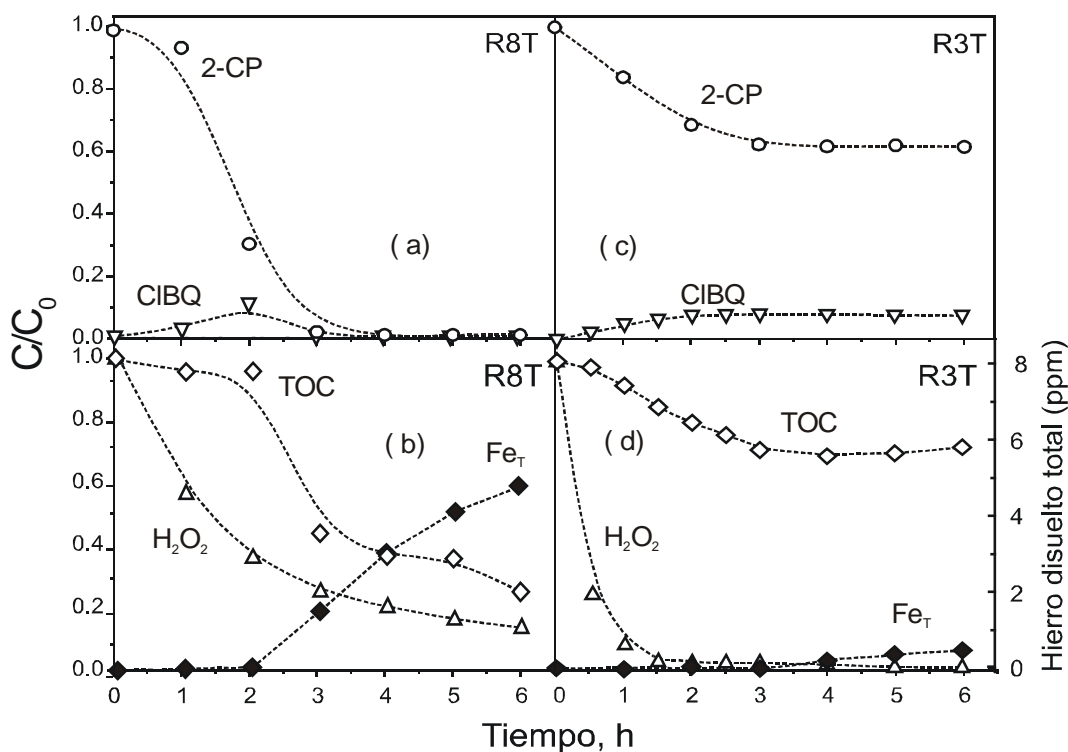


Figura 4.2- Concentraciones adimensionales de reactivos y productos en función del tiempo. Izquierda, corrida R8T: $C_{\text{Cat.}} = 0.5 \text{ gL}^{-1}$, $R = 50$ y $T = 50$ °C; (a) $\circ C_{2\text{-CP}}/C_{2\text{-CP},0}$, $\nabla C_{\text{CIBQ}}/C_{2\text{-CP},0}$. (b) $\diamond \text{TOC}/\text{TOC}_0$, $\triangle C_{\text{H}_2\text{O}_2}/C_{\text{H}_2\text{O}_2,0}$, \blacklozenge Hierro disuelto total, ppm. Derecha, corrida R3T: $C_{\text{Cat.}} = 2 \text{ gL}^{-1}$, $R = 50$ y $T = 50$ °C; (c) $\circ C_{2\text{-CP}}/C_{2\text{-CP},0}$, $\nabla C_{\text{CIBQ}}/C_{2\text{-CP},0}$. y (d) $\diamond \text{TOC}/\text{TOC}_0$, $\triangle C_{\text{H}_2\text{O}_2}/C_{\text{H}_2\text{O}_2,0}$, \blacklozenge Hierro disuelto total, ppm.

La Figura 4.2 ilustra lo antes mencionado en el análisis del efecto de la temperatura y la concentración de catalizador en la descomposición del peróxido de hidrógeno. Se puede ver claramente que en el primer caso (R8T) después de 6h de reacción, todavía hay peróxido de hidrógeno presente. Por el contrario, en el segundo caso (R3T), poco después de 2h, el peróxido de hidrógeno es casi indetectable (con una conversión del 99%). A partir de este momento se detiene tanto la descomposición del 2-CP como la variación en la concentración de los intermediarios (Figura 4.2, derecha). En este punto es posible afirmar que para reacciones oscuras la presencia de cantidades detectables de hierro es indispensable para alcanzar altas conversiones de 2-CP.

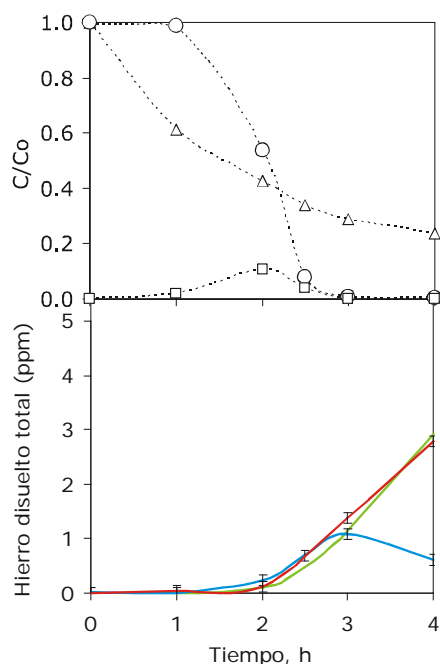


Figura 4.3- Medición de especies de hierro en forma especiada para una corrida. $C_{Cat.} = 0.5 \text{ g L}^{-1}$, $R = 50$ y $T = 50^\circ\text{C}$. ○ $C_{2-CP}/C_{2-CP,0}$, □ $C_{CIBQ}/C_{2-CP,0}$, △ $C_{H_2O_2}/C_{H_2O_2,0}$. El Hierro disuelto se indica en: azul, Fe^{2+} , determinado por fenantrilina; verde, Fe_T , determinado por fenantrolina y rojo, Fe_T , determinado por AA.

2.3. Resultados experimentales adicionales

De los resultados que se muestran en las Figuras 4.1 y 4.2, hay observaciones adicionales sobre el desempeño de esta reacción. La conversión de 2-CP en las corridas R1T y R2T muestra un resultado que puede ser interpretado en términos de tiempos de inducción, para iniciar la reacción de descomposición. Este tiempo de inducción es mucho menos importante en las corridas R3T y R4T. Esto podría ser una indicación de que este es el tiempo necesario para crear la suficiente concentración de hierro en la solución, proceso que no es instantáneo. Esta observación es menos evidente a mayores cargas de catalizador, siendo la causa la antes mencionada rápida desaparición de peróxido de hidrógeno. Estos resultados están parcialmente relacionados con la parte heterogénea de este proceso, es decir, la transferencia de hierro de la superficie de la goetita a la solución.

También en la Figura 4.2 se puede observar que a altas y bajas concentraciones de catalizador, se encontraron e identificaron pequeñas cantidades de productos de reacción intermedios como clorobenzoquinona (CIBQ) y clorohidroquinona (CIHQ) (detectada esta última sólo por GC-MS). Casi inmediatamente después del momento en que estos productos intermedios se detectaron, la acumulación de hierro disuelto se aceleró, así como la velocidad de descomposición de 2-CP. De este modo, la aparición de hierro en solución, para esta reacción particular, también parece depender de la existencia de estos productos intermedios.

Se realizaron otras dos corridas a efectos de comparación, en las mismas condiciones de la corrida R8T (Tabla 4.1) con la adición de una concentración inicial de 5% p/p de CIBQ o CIHQ respecto a $C_{2-CP,0}$. Los resultados para el segundo caso se muestran en la Figura 4.4. El efecto autocatalítico de la CIHQ muestra los siguientes beneficios después de 3h de reacción: (i) el tiempo que transcurre para el inicio de la reacción se reduce, (ii) la conversión de 2-CP es de casi el 100%, (iii) el consumo de H_2O_2 se redujo del 86.0% al 59.3%, (iv) el contenido de hierro alcanza un valor de 2.1 ppm (con un valor por debajo de 1ppm cuando la conversión de 2-CP es cercana al 98%) y, como consecuencia de la reducción del tiempo de reacción, algunos de los productos no alcanzan el mismo grado de mineralización y la conversión del TOC se reduce a 60.1%. Los experimentos con CIBQ produjeron resultados similares (R15T).

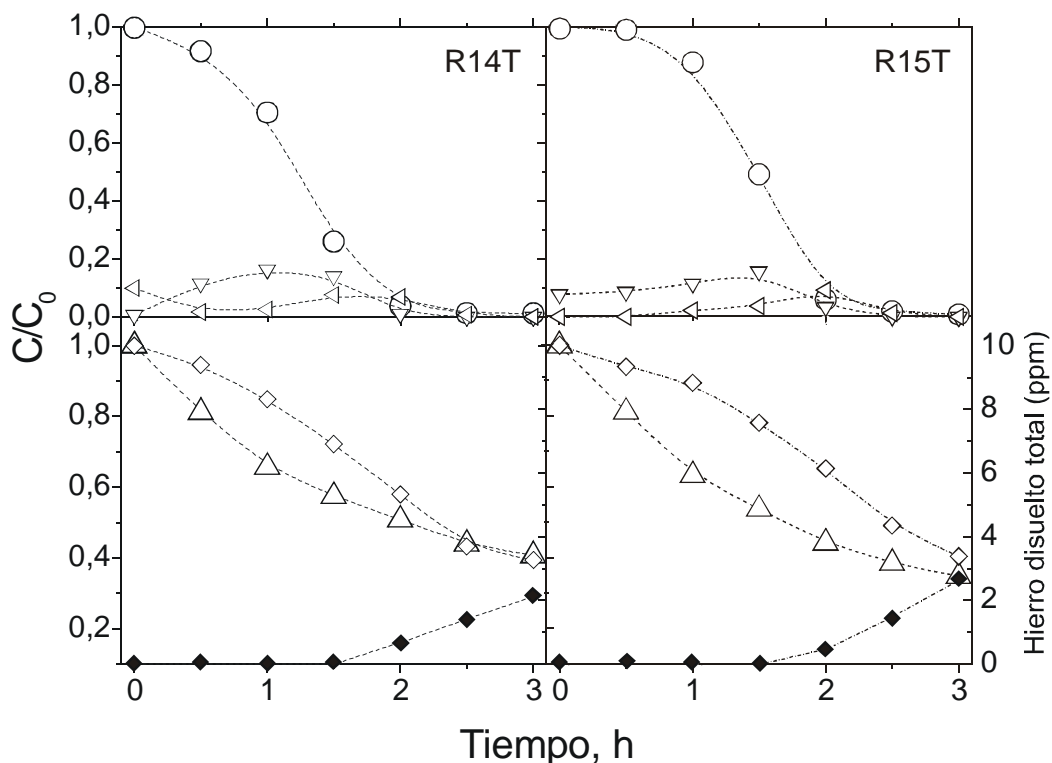


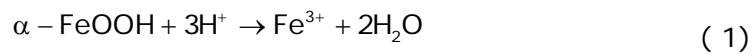
Figura 4.4- Agregado de CIHQ (R14T) o CIBQ (R15T) 5% p/p respecto a $C_{2-CP,0}$. $C_{Cat.} = 0.5 \text{ g L}^{-1}$, $R = 50$ y $T = 50^\circ\text{C}$. Arriba: $\circ C_{2-CP}/C_{2-CP,0}$, $\nabla C_{CIBQ}/C_{2-CP,0}$, $\triangleleft C_{CIHQ}/C_{2-CP,0}$. Abajo: $\diamond \text{TOC}/\text{TOC}_0$, $\triangle C_{H_2O_2}/C_{H_2O_2,0}$, \blacklozenge Hierro disuelto total, ppm.

3. Discusión de los resultados

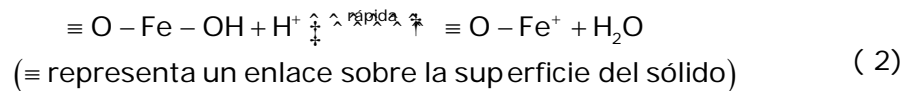
3.1. Lixiviación de Hierro

Existen dos tipos de fenómenos superficiales capaces de explicar el pasaje del hierro a la solución. El primero de ellos es llamado disolución ácida, y es necesario para iniciar la reacción; su lentitud es responsable de los observados tiempos de inducción. El segundo, es llamado proceso de disolución reductiva, y comienza a participar en el proceso con la aparición de intermediarios quinónicos. La presencia de protones resultantes de

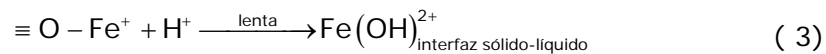
un pH de alrededor de 3 es la condición óptima para ambos procesos (Cornell y Schwertmann, 2003). Cornell y col. (1976) han propuesto un mecanismo para el ataque del ácido perclórico a la goetita. Dicha cinética no se ve afectada por la presencia del ClO_4^- (sí lo es por la presencia de cloruros en altas cantidades, fosfatos y sulfatos). La reacción global está dada por:



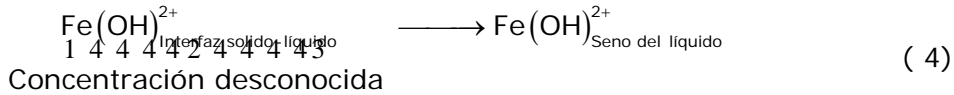
Mecanismo de reacción sugerido por Cornell y col. (1976):



El equilibrio entre la solución y la superficie se establece rápidamente, pero la siguiente reacción es lenta:



El análisis del transporte de los productos de reacción a la solución se describe a continuación. El reactor se opera en condiciones de mezclado perfecto, pero alrededor de las partículas existe un espesor de fluido estanco que se mueve junto a ellas, llamado capa límite, por lo que es necesario tener en cuenta la transferencia extra partícula. Se calculará el coeficiente de transferencia de masa con el fin de hacer una estimación del orden de magnitud de la velocidad de transporte de materia referida al tiempo de inducción. A pH 3, la superficie de la goetita se encuentra rodeada por grandes concentraciones de protones, por lo que es de esperarse que el H^+ no presente resistencias a la transferencia de materia. Por lo que se considerará la siguiente etapa:



El coeficiente de transferencia de materia ($k_s, \text{cm s}^{-1}$) puede ser calculado mediante la correlación de Caldelbrank y Moo-Young (1961) para partículas pequeñas.

$$\frac{k_s d_p}{D_{\text{mezcla}}} = 2.0 + 0.31 \left[\frac{d_p^3 (\rho_p - \rho_f) g}{\mu D_{\text{mezcla}}} \right]^{1/3} \quad (5)$$

Donde $D_{\text{mezcla}}, \text{cm}^2 \text{s}^{-1}$, es la difusividad de la mezcla; ésta será igual o mayor al de bibliografía dependiendo de las condiciones de mezclado.

Propiedades usadas:

$$\begin{aligned} \rho_p &= 3.37 \text{ g cm}^{-3} \\ \rho_f &= 1 \text{ g cm}^{-3} \quad 25^\circ\text{C} \\ g &= 980 \text{ cm s}^{-2} \quad 25^\circ\text{C} \\ \mu &= 1.0 \times 10^{-2} \text{ g cm}^{-1} \text{ s}^{-1} \quad 25^\circ\text{C} \end{aligned}$$

Aproximando el valor de la difusividad del $\text{Fe(OH)}_{\text{aq}}^{2+}$ a la del $\text{Fe}_{\text{aq}}^{3+}$ en condiciones similares de trabajo $D = 5.9 \times 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{s}^{-1}$ (Gil y col., 1996).

El coeficiente de transferencia de materia resulta $k_s = 0.007$ a 0.008 cm s^{-1} para el rango de tamaño de partículas utilizado.

La reacción heterogénea en la superficie de la goetita no puede ser más rápida que el máximo observado en la velocidad de degradación de 2-CP. Tomando como hipótesis conservadora que las velocidades son iguales, y suponiendo que a bajas concentraciones de 2-CP es aceptable estimar una cinética de pseudo-primer orden como aproximación, la pseudo constante

de velocidad en el seno del fluido puede transformarse en la constante de velocidad superficial al dividir por el área superficial por unidad de volumen a_v .

$$a_v = \frac{A_{\text{Sólido-líquido}}}{V_{\text{Suspensión}}} = S_g \times C_{\text{Cat}} \quad (6)$$

$$S_g = \frac{A_{\text{Sólido-líquido}}}{\text{masa sólido}} [=] \text{cm}^2 \text{g}^{-1} \quad (7)$$

$$k_{\text{Sup.}}^{\text{Obs.}} = \frac{k_{\text{Vol.}}^{\text{Obs.}}}{S_g \times C_{\text{Cat.}}} [=] \text{cm s}^{-1} \quad (8)$$

La máxima constante de pseudo primer orden observada es de $2.7 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ (para la corrida R8T entre las muestras 2 y 3) y el valor de a_v para una carga de catalizador de 0.5 gL^{-1} es $7.05 \times 10^2 \text{ cm}^{-1}$.

Recurriendo al Segundo número adimensional de Damköhler para reacciones superficiales (Bird y col., 2002) resulta:

$$Da^{\text{II}} = \frac{k_{\text{Vol.}}^{\text{Obs.}} \times \delta_{\text{Película}}}{S_g \times C_{\text{Cat.}} \times D} = \frac{k_{\text{Sup.}}^{\text{Obs.}}}{k_s} = 0.54 \times 10^{-4} \quad (9)$$

teniendo en cuenta que $\frac{D}{\delta_{\text{Película}}} \cong k_s$. El resultado implica que la velocidad de disolución de hierro es muy lenta comparada a la velocidad de transporte de materia del mismo al seno del fluido; por tanto el proceso se encuentra bajo control difusivo.

La siguiente reacción en el seno del fluido está dada por:

El proceso de la disolución reductiva representado por las Eqs. (11) a (14) es extremadamente lento en comparación con el proceso de difusión (LaKind y Stone, 1989). De este modo, se puede concluir que en ambos casos, existe una etapa superficial controlante en el proceso de disolución. Es muy importante señalar que concentraciones muy bajas de Fe^{2+} en solución son suficientes para llevar a cabo la reacción, y la empinada rampa de disolución producida después de 3h de corrida, al alcanzar las quinonas su máxima actividad, podría ser evitada y se podría así combinar este proceso con otro tratamiento para completar la mineralización.

3.2. Química fundamental de la reacción de Fenton

A fin de explicar la formación de radicales hidroxilo a través de las reacciones Fenton clásicas, es posible recurrir a las numerosas propuestas existentes en la literatura (Chen y Pignatello, 1997; Kang y col., 2002; Pignatello y col., 2006) solo por mencionar algunos de los trabajos más relevantes.

En el presente trabajo se ha optado por un enfoque clásico, en comparación a los mecanismos Fenton no-clásicos basados en la formación de compuestos oxigenados con hierro de alta valencia como el hierro ferril.

Según este enfoque el comportamiento del hierro como catalizador se ve regido por sus interacciones con el peróxido, según se muestra en la Figura 4.5 y en la Tabla 4.2. Esta secuencia es conocida como reacción Fenton térmica, queriendo decir con esto que son controladas por la temperatura del medio más que por energía fotoquímica (Pignatello y col., 2006).

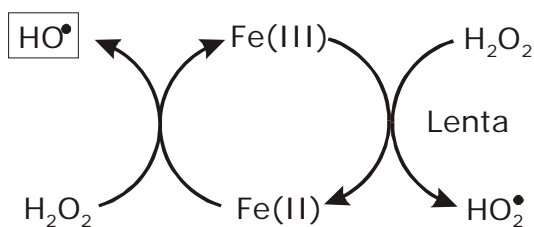


Figura 4.5- Ciclo del hierro como catalizador en la reacción de Fenton.

Como puede verse, el hierro cicla entre sus estados ferroso (Fe(II)) y férrico (Fe(III)). La primera de las etapas genera los radicales hidroxilos (HO•), que son los de mayor poder oxidante y los deseados para la degradación del contaminante; dichos radicales son atrapados en parte por el Fe(II) y el H₂O₂ (scavenging).

Tabla 4.2 –Secuencia de reacciones Fenton ^a

$Fe^{2+} + H_2O_2 \rightarrow Fe^{3+} + HO^- + HO^\bullet$	(16)
$Fe^{3+} + H_2O_2 \rightarrow Fe^{2+} + H^+ + HO_2^\bullet$	(17)
$H_2O_2 + HO^\bullet \rightarrow HO_2^\bullet + H_2O$	(18)
$H_2O_2 + HO_2^\bullet \rightarrow HO^\bullet + H_2O + O_2$	(19)
$Fe^{3+} + HO_2^\bullet \rightarrow Fe^{2+} + H^+ + O_2$	(20)
$Fe^{2+} + HO_2^\bullet + H^+ \rightarrow Fe^{3+} + H_2O_2$	(21)
$Fe^{2+} + HO^\bullet \rightarrow Fe^{3+} + HO^-$	(22)

En ausencia de cualquier otra sustancia oxidable, la reacción neta es la descomposición catalizada por hierro del H₂O₂ en oxígeno molecular y agua.



Esta reacción ocurre en cierto grado aún en presencia del contaminante, siendo un consumo estéril de oxidante (Pignatello y col., 2006).

3.2.1. Modificaciones en el ciclo Fenton producidas por intermediarios de reacción

El radical hidroxilo es generado estequiométricamente por la primer etapa de reacción. Esto genera la misma cantidad de Fe(III) que precipitaría como hidróxido férrico amorfo al aumentar el pH, generando así barros indeseables desde el punto de vista tecnológico (Pignatello y col., 2006). Con la participación de la segunda etapa la reacción, el proceso se vuelve catalizado por el ciclo del hierro, que de este modo podría ser usado en concentraciones relativamente bajas. La velocidad de reacción de la segunda etapa es órdenes de magnitud menor que la primera, por lo que puede convertirse en la etapa limitante de reacción.

Existen otros caminos de reacción por los cuales regenerar el Fe(III) en Fe(II) de las cuales se hablará más adelante.

Las reacciones del HO• con diversos contaminantes han sido ampliamente estudiadas, existiendo compendios de éstas con sustancias orgánicas e inorgánicas (Buxton y col., 1988; Radiation chemistry data center del laboratorio de radiación de la Universidad de Notre Dame, <http://www.allen.rad.nd.edu/>).

Según Kang y col (2002), la descomposición de 2-CP en medio Fenton sigue el esquema que se muestra en la Figura 4.6.

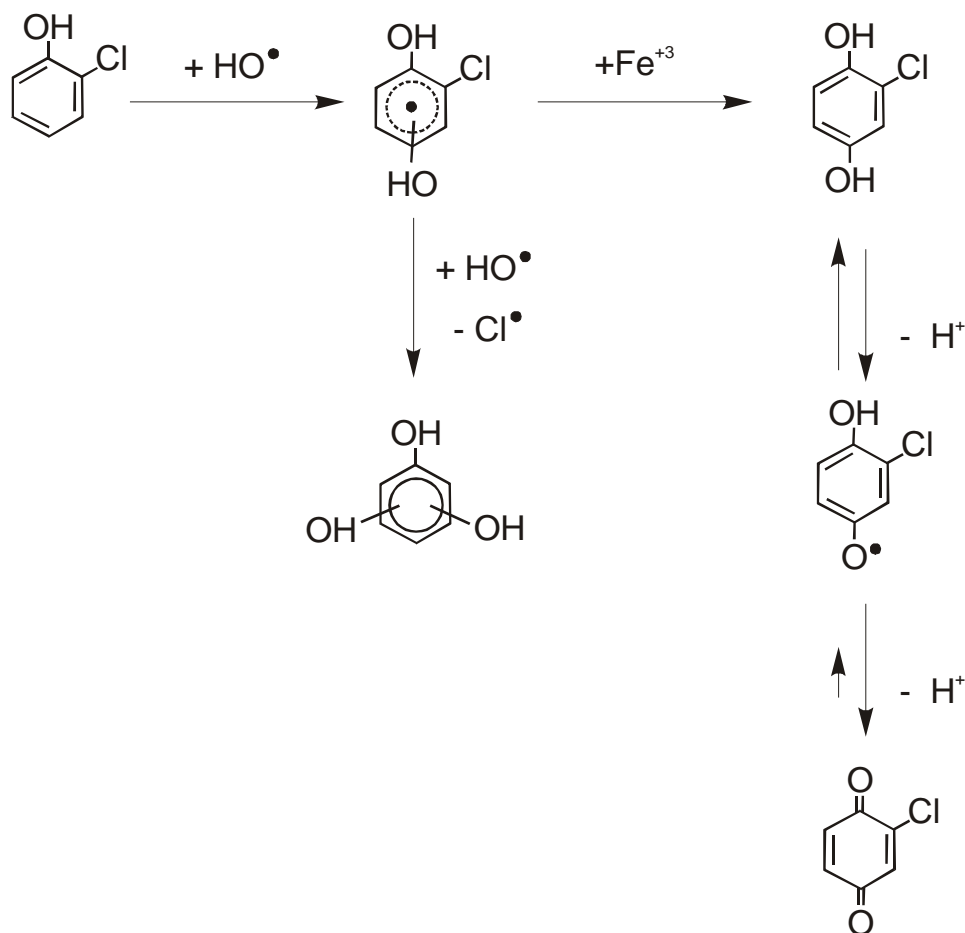


Figura 4.6- Camino de reacción de la descomposición de 2-CP en el medio de reacción Fenton.

Como ya se ha mencionado, de los tres compuestos aromáticos propuestos, solo dos de ellos fueron identificados por GC-MS en las corridas, la CIHQ y la CIBQ. Según Chen y Pignatello (1997, 1999) estos compuestos tienen la capacidad de colaborar en paralelo a la etapa lenta de la reacción Fenton, mediante la reducción del hierro. Convirtiéndola así en una reacción autocatalítica por definición, ya que los productos de degradación estarían colaborando en aumentar la velocidad de reacción. Esto se muestra gráficamente en la Figura 4.7.

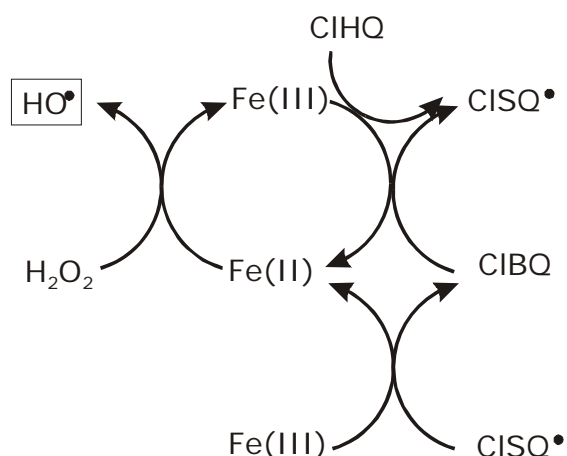


Figura 4.7- Influencia de los intermediarios de reacción en el ciclo del hierro.

Como se mostró en la sección 2.3 de este Capítulo, se ha comprobado experimentalmente que la adición de ambos intermediarios en proporciones tan pequeñas como el 5% p/p, son capaces de reducir el tiempo de inducción. Esto genera un corrimiento en el tiempo tanto en la aceleración de la reacción como en el aumento del hierro disponible en fase homogénea. Este mismo comportamiento ha sido observado por Chen y Pignatello (1997, 1999) para la degradación de fenol a cantidades totales de hierro constantes (del orden de 2 a 5 ppm).

3.3. Descomposición del peróxido de hidrógeno

La presencia de peróxido de hidrógeno en la reacción de Fenton es esencial. En la parte inferior de la Figura 4.2 se demostró que con altas cargas de catalizador y alta temperatura, cuando el H₂O₂ es totalmente descompuesto (aproximadamente 2h), la reacción de degradación de 2-CP se detiene completamente. Este resultado pone de manifiesto la razón principal del mejor rendimiento a menor concentración de catalizador, a

altas temperaturas. Sin embargo, los resultados también muestran que la alta desaparición de peróxido de hidrógeno, no tiene correlación con una posible demanda estequiométrica por la descomposición de 2-CP, ni con la cantidad de hierro disuelta, sino más bien con la carga de catalizador y la temperatura.

Lin y Gurol (1998) propusieron un mecanismo detallado de la descomposición del peróxido de hidrógeno en goetita a pH neutro. Al igual que en el caso homogéneo este mecanismo puede representarse por una única reacción global análoga, de descomposición de peróxido en oxígeno y agua.



Además, en su tesis, Lin (1997) indicó que a pH 3 la descomposición de peróxido es muy reducida en comparación con los resultados a pHs mayores (hasta pH 9). Más recientemente Teel y col. (2007) llevaron a cabo un estudio sistemático de la descomposición del peróxido de hidrógeno catalizada por siete diferentes minerales de hierro y óxidos de manganeso. A pH 3 la pirolusita, la goetita y la hematita produjeron las mayores velocidades de degradación por unidad de superficie. Ha sido demostrado también por Lin (1997) que es casi imposible que los radicales eventualmente formados en la superficie goetita, como resultado de la descomposición de H_2O_2 puedan llegar al seno del fluido, debido a que la velocidad de recombinación es mucho más rápida que la transferencia por difusión de los mismos. De este modo se puede suponer que estos radicales formados en la superficie, en lo que respecta a la reacción de degradación de 2-CP, pueden ser despreciados con seguridad en comparación con los

formados por el mecanismo Fenton homogéneo. La determinación de los parámetros de esta reacción en función de la temperatura para pH 3 se muestran en el Apéndice 5.

4. Propuesta de mecanismo de reacción

Después de la discusión presentada en la sección anterior, es posible proponer un esquema de reacción tentativo para la reacción estudiada. El mismo se presenta en la Tabla 4.3. Esta propuesta de mecanismo de reacción será de gran utilidad para otras dos aplicaciones:

i) desarrollar una cinética basada en el mecanismo de reacciones de Fenton en las condiciones de reacción del presente trabajo y

ii) extender este trabajo a la reacción de foto-Fenton Heterogénea con dos fines específicos: a) aumentar la eficiencia y la reacción y, b) ser capaz de llevar a cabo la reacción empleando la radiación solar. El uso de radiación solar permite, no sólo proporcionar la radiación para el proceso foto-activado, sino también aumentar la temperatura de reacción hasta 50°C, sin costes adicionales de energía (Sagawe y col., 2001).

Tabla 4.3 - Propuesta de esquema de reacción ^a

	Reacciones	Constante
1	$\text{Fe}^{3+} + \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{Fe}^{2+} + \text{H}^+ + \text{HO}_2^\bullet$	k_1
2	$\text{Fe}^{2+} + \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{Fe}^{3+} + \text{HO}^- + \text{HO}^\bullet$	k_2
3	$\text{H}_2\text{O}_2 + \text{HO}^\bullet \rightarrow \text{HO}_2^\bullet + \text{H}_2\text{O}$	k_3
4	$\text{H}_2\text{O}_2 + \text{HO}_2^\bullet \rightarrow \text{HO}^\bullet + \text{H}_2\text{O} + \text{O}_2$	k_4
5	$\text{Fe}^{3+} + \text{HO}_2^\bullet \rightarrow \text{Fe}^{2+} + \text{H}^+ + \text{O}_2$	k_5
6	$\text{Fe}^{2+} + \text{HO}_2^\bullet + \text{H}^+ \rightarrow \text{Fe}^{3+} + \text{H}_2\text{O}_2$	k_6
7	$\text{Fe}^{2+} + \text{HO}^\bullet \rightarrow \text{Fe}^{3+} + \text{HO}^-$	k_7
8	$\text{HO}^\bullet + 2\text{-CP} \rightarrow \text{CIDHCD}^\bullet$	k_8
9	$\text{Fe}^{3+} + \text{CIDHCD}^\bullet \rightarrow \text{Fe}^{2+} + \text{CIHQ}$	k_9
10	$\text{Fe}^{3+} + \text{CIHQ} \rightarrow \text{Fe}^{2+} + \text{CISQ}^\bullet$	k_{10}
11	$\text{Fe}^{3+} + \text{CISQ}^\bullet \rightarrow \text{Fe}^{2+} + \text{CIBQ}$	k_{11}
12	$\text{HO}^\bullet + \text{CIBQ} \rightarrow \text{Pr oductos}$	k_{12}
13	$\text{HO}^\bullet + \text{CIDHCD}^\bullet \rightarrow \text{Pr oductos}$	k_{13}
14	$\text{CIDHCD}^\bullet + \text{O}_2 \rightarrow \text{CIHQ} + \text{HO}_2^\bullet$	k_{14}
15	$\text{CIDHCD}^\bullet + \text{O}_2 \rightarrow \text{Pr oductos}$	k_{15}
16	$\text{HO}^\bullet + \text{CIHQ} \rightarrow \text{Pr oductos}$	k_{16}
17	$\text{H}_2\text{O}_2 \xrightarrow{\alpha\text{-FeOOH}} \frac{1}{2}\text{O}_2 + \text{H}_2\text{O}$	k_{17}
18	$\alpha\text{-FeOOH} + 3\text{H}^+ \rightarrow \text{Fe}^{3+} + 2\text{H}_2\text{O}$	k_{18}
19	$2\alpha\text{-FeOOH} + \text{CIHQ} \rightarrow 2\text{Fe}^{2+} + \text{CIBQ} + 4\text{OH}^-$	k_{19}

^a Unidades en $\text{M}^{-1}\text{s}^{-1}$, excepto k_{17} ($\text{L g}^{-1}\text{s}^{-1}$), k_{18} ($\text{mol g}^{-1}\text{s}^{-1}$) y k_{19} ($\text{L}^2 \text{g}^{-2}\text{s}^{-1}$).

Debe notarse que la reacción 18 solo tendrá lugar en ciertos rangos de pH y que la reacción 17 es muy influenciada por la variación de pH (Lin, 1997).

Como se esquematiza en la Figura 4.8, la ocurrencia de la reacción correspondiente a la lixiviación ácida es imprescindible para la aparición de hierro homogéneo en solución. Sin este paso fundamental no sería posible la posterior reacción Fenton homogénea. Mediante este conjunto de reacciones se da lugar en el caso de contaminantes aromáticos, a los compuestos quinónicos que colaborarán en la liberación de más hierro, generando así mayor disponibilidad del mismo para la degradación de contaminante. Estos mismos compuestos a su vez, actúan también reduciendo el hierro férrico que se encuentra disuelto, acelerando así el ciclo Fenton mediante la colaboración en paralelo a su etapa más lenta, como se mostró en la Figura 4.7.

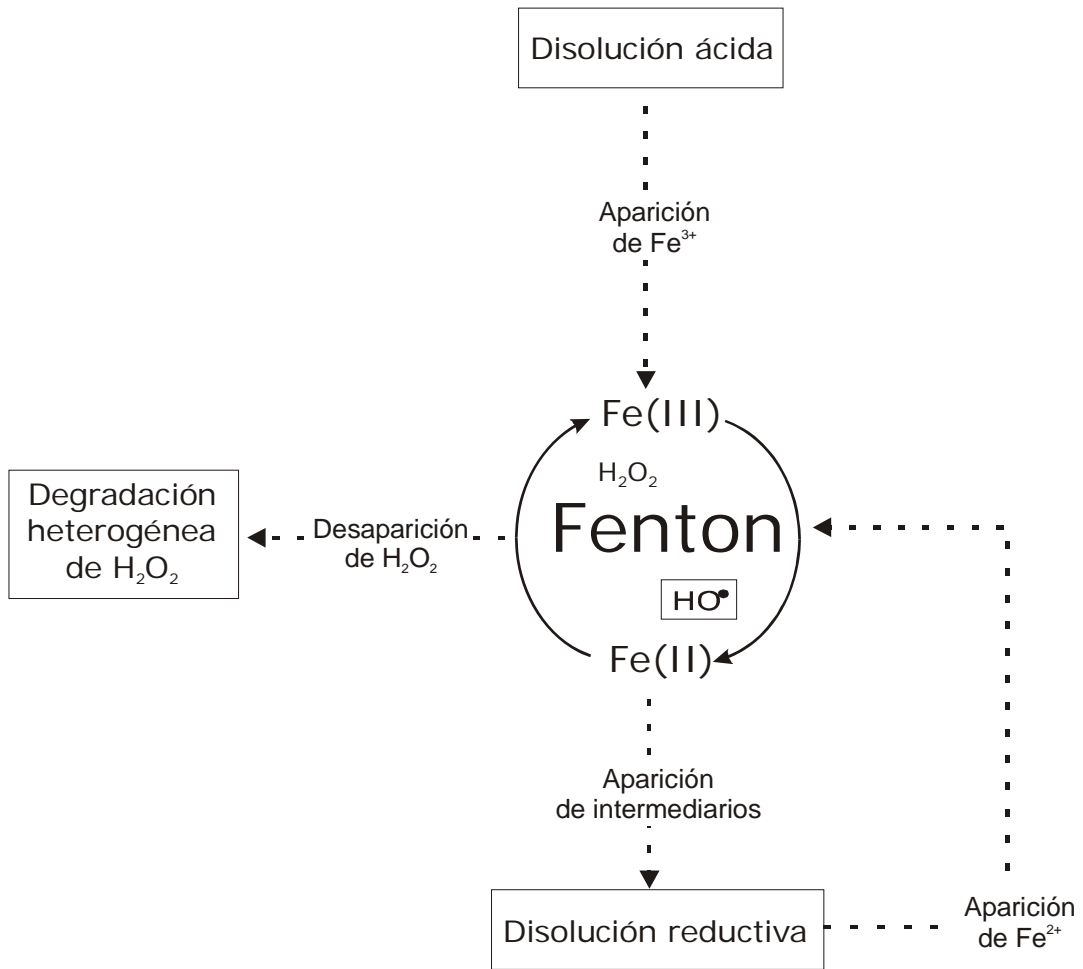


Figura 4.8- Esquema de interacción entre la fase heterogénea y el sistema de reacción homogéneo.

5. Conclusiones

Se ha realizado una descripción completa de la reacción Fenton Heterogénea aplicada a la descomposición de 2-CP, empleando partículas de goetita a pH 3. La reacción se basa en la incorporación de hierro en la solución por dos mecanismos diferentes: (i) un ataque de protones a la superficie de la goetita para iniciar la reacción de Fenton después de que los compuestos de hierro se hallan transferido a la solución y (ii) la liberación de hierro mediante la reducción catalítica del óxido por la acción de los productos resultantes de la degradación de 2-CP (clorobenzoquinona y clorohidroquinona) que fueron detectados como productos intermedios de reacción. Una concentración de catalizador de 0.5 g L^{-1} , una relación molar de peróxido de hidrógeno a 2-CP entre 30 y 50 y una temperatura de $50 \text{ }^\circ\text{C}$ se consideraron las mejores condiciones de funcionamiento dentro del rango de las variables exploradas. El grado de lixiviación de hierro en la solución es muy pequeño, pero suficiente para promover la reacción de Fenton homogénea. La descomposición del peróxido de hidrógeno por la presencia de superficies sólidas, especialmente a altas temperaturas, es altamente significativa.

Capítulo 5

Estudio Experimental de la Cinética de la Reacción Fenton Heterogénea.

En el presente Capítulo se describe el estudio experimental de la cinética de degradación del 2-clorofenol (2-CP), mediante la reacción Fenton Heterogénea en condiciones estándar de temperatura. Para esto se seleccionaron, de las condiciones de operación del reactor mostradas en el Capítulo 4, las corridas a temperatura ambiente (25°C).

A partir de esto se encontró un conjunto de expresiones matemáticas capaces de representar la evolución de las especies reaccionantes. A modo de presentar más claramente la obtención de los parámetros cinéticos, la misma se muestra en dos etapas.

En primer lugar, se muestra el conjunto de resultados para la obtención de los parámetros de las etapas térmicas a temperatura ambiente correspondientes a la reacción de Fenton Heterogénea, validándose estos resultados satisfactoriamente.

En segundo lugar se mostrarán en el próximo Capítulo, los resultados de las corridas de la reacción de foto-Fenton Heterogénea y la obtención de los parámetros para las etapas fotoquímicas.

1. Introducción

Las constantes cinéticas de las etapas de degradación del peróxido mediante hierro homogéneo y las etapas de interacción del peróxido y la cupla Fe(III)/Fe(II) con los radicales resultantes son ampliamente conocidas (Pignatello y col. 2006). Se corresponden a las etapas 1 a 7 mencionadas en el Capítulo 4. Es mucho menor el conocimiento en bibliografía de la interacción de los radicales orgánicos formados en la descomposición de compuestos aromáticos mediante la reacción Fenton y su interacción con las especies de hierro. Existen trabajos en la bibliografía que estudian la descomposición de compuestos como el fenol (Chen y Pignatello, 1997) y el 4-clorofenol (Kang y col., 2002) desde el punto de vista del modelado mecanístico. Las constantes de las etapas de interacción de las especies con la superficie de la goetita son fuertemente dependientes de las características específicas del óxido, dado que dependen de factores tales como las imperfecciones cristalinas. Por este motivo pueden llegar a cambiar incluso entre lote y lote del mismo fabricante (Cornell y Schwertmann, 2003).

Como se mencionó en el Capítulo anterior, durante el transcurso de la reacción de degradación de 2-CP, la velocidad de reacción muestra una inusual aceleración. Este comportamiento autocatalítico, con tendencias aún más fuertes a mayores temperaturas, implica un comportamiento completamente diferente al típicamente esperado.

El comportamiento autocatalítico es exitosamente explicado por la acción conjunta de dos factores. El aumento gradual durante la reacción del hierro disponible en fase homogénea (Lin y Lu, 2007) y la contribución

autocatalítica de algunos de los intermediarios (Chen y Pignatello, 1997). Las etapas del esquema de reacción propuesto fueron mostradas en el Capítulo anterior.

2. La optimización de los parámetros cinéticos térmicos

Los valores de las constantes no disponibles en bibliografía fueron obtenidas mediante un procedimiento de optimización no lineal. Se utilizó una adaptación del método de Levenberg-Marquardt (Levenberg, 1944; Marquardt, 1963), para obtener los parámetros cinéticos desconocidos. Para la optimización se seleccionaron, de las condiciones de operación del reactor mostradas en el Capítulo 4, las corridas a temperatura ambiente (25°C). Las condiciones de las mismas se muestran en la Tabla 5.1.

Tabla 5.1 - Condiciones de reacción y conversiones porcentuales de TOC, 2-CP y H₂O₂ luego de 6 h de reacción

Corrida	C _{Cat} , g L ⁻¹	R	X _{2-CP} (%)	X _{TOC} (%)	X _{H₂O₂} (%)
R1F	2	50	19.1	10.0	94.7
R2F	2	30	7.9	5.7	97.9
R3F	0.5	50	7.3	6.9	47.4
R4F	0.5	30	5.9	3.4	53.1
R5F	1.25	40	12.4	9.0	83.6
R6F	1.25	40	12.0	9.0	82.4

Los valores de las constantes correspondientes a las reacciones 8 y 18 (Tabla 5.2) se obtuvieron por optimización, donde las predicciones del modelo se compararon con los datos experimentales de concentraciones de 2-CP, peróxido de hidrógeno y clorobenzoquinona (CIBQ), con el fin de obtener los valores de los parámetros desconocidos. La función objetivo utilizada fue del tipo:

$$\sum_{i=1}^N \left(\frac{C_{\text{modelo}}^i - C_{\text{experimental}}^i}{C_{\text{experimental}}^{i,0}} \right)^2 \quad (1)$$

para la suma de todas las especies tenidas en cuenta y para todas las muestras de todas las corridas (N=126).

Tabla 5.2 - Mecanismo de reacción y resultados ^a

Reacciones	Velocidad	Constante
1 $\text{Fe}^{3+} + \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{Fe}^{2+} + \text{H}^+ + \text{HO}_2^*$	$r_1 = k_1 C_{\text{Fe}^{3+}} C_{\text{H}_2\text{O}_2}$	2.00E-02
2 $\text{Fe}^{2+} + \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{Fe}^{3+} + \text{HO}^- + \text{HO}^*$	$r_2 = k_2 C_{\text{Fe}^{2+}} C_{\text{H}_2\text{O}_2}$	5.30E+01
3 $\text{H}_2\text{O}_2 + \text{HO}^* \rightarrow \text{HO}_2^* + \text{H}_2\text{O}$	$r_3 = k_3 C_{\text{H}_2\text{O}_2} C_{\text{HO}^*}$	2.70E+07
4 $\text{H}_2\text{O}_2 + \text{HO}_2^* \rightarrow \text{HO}^* + \text{H}_2\text{O} + \text{O}_2$	$r_4 = k_4 C_{\text{H}_2\text{O}_2} C_{\text{HO}_2^*}$	3.00E+00
5 $\text{Fe}^{3+} + \text{HO}_2^* \rightarrow \text{Fe}^{2+} + \text{H}^+ + \text{O}_2$	$r_5 = k_5 C_{\text{Fe}^{3+}} C_{\text{HO}_2^*}$	1.00E+04
6 $\text{Fe}^{2+} + \text{HO}_2^* + \text{H}^+ \rightarrow \text{Fe}^{3+} + \text{H}_2\text{O}_2$	$r_6 = k_6 C_{\text{Fe}^{2+}} C_{\text{HO}_2^*}$	1.20E+06
7 $\text{Fe}^{2+} + \text{HO}^* \rightarrow \text{Fe}^{3+} + \text{HO}^-$	$r_7 = k_7 C_{\text{Fe}^{2+}} C_{\text{HO}^*}$	3.20E+08
8 $\text{HO}^* + 2\text{-CP} \rightarrow \text{CIDHCD}^*$	$r_8 = k_8 C_{2\text{-CP}} C_{\text{HO}^*}$	1.31E+09
9 $\text{Fe}^{3+} + \text{CIDHCD}^* \rightarrow \text{Fe}^{2+} + \text{CIHQ}$	$r_9 = k_9 C_{\text{Fe}^{3+}} C_{\text{CIDHCD}^*}$	6.98E+03
10 $\text{Fe}^{3+} + \text{CIHQ} \rightarrow \text{Fe}^{2+} + \text{CISQ}^*$	$r_{10} = k_{10} C_{\text{Fe}^{3+}} C_{\text{CIHQ}}$	4.40E+02
11 $\text{Fe}^{3+} + \text{CISQ}^* \rightarrow \text{Fe}^{2+} + \text{CIBQ}$	$r_{11} = k_{11} C_{\text{Fe}^{3+}} C_{\text{CISQ}^*}$	2.20E+04
12 $\text{HO}^* + \text{CIBQ} \rightarrow \text{Pr oductos}$	$r_{12} = k_{12} C_{\text{CIBQ}} C_{\text{HO}^*}$	2.40E+09
13 $\text{HO}^* + \text{CIDHCD}^* \rightarrow \text{Pr oductos}$	$r_{13} = k_{13} C_{\text{HO}^*} C_{\text{CIDHCD}^*}$	2.00E+10
14 $\text{CIDHCD}^* + \text{O}_2 \rightarrow \text{CIHQ} + \text{HO}_2^*$	$r_{14} = k_{14} C_{\text{CIDHCD}^*} C_{\text{O}_2}$	6.00E+09
15 $\text{CIDHCD}^* + \text{O}_2 \rightarrow \text{Pr oductos}$	$r_{15} = k_{15} C_{\text{CIDHCD}^*} C_{\text{O}_2}$	4.00E+09
16 $\text{HO}^* + \text{CIHQ} \rightarrow \text{Pr oductos}$	$r_{16} = k_{16} C_{\text{CIHQ}} C_{\text{HO}^*}$	1.40E+10
17 $\text{H}_2\text{O}_2 \xrightarrow{\alpha\text{-FeOOH}} \text{O}_2 + \text{H}_2\text{O}$	$r_{17} = k_{17} C_{\text{H}_2\text{O}_2} C_{\text{cat}}$	6.75E-05
18 $\alpha\text{-FeOOH} + 3\text{H}^+ \rightarrow \text{Fe}^{3+} + 2\text{H}_2\text{O}$	$r_{18} = k_{18} C_{\text{cat}}$	5.28E-11

^a Las constantes 1 a 7 y 9 a 16 fueron tomadas de la literatura (Chen y Pignatello, 1997; Kang y col., 2002; Ma y col., 2005). La unidades están dadas en $\text{M}^{-1}\text{s}^{-1}$, excepto k_{17} ($\text{L g}^{-1}\text{s}^{-1}$) y k_{18} ($\text{mol L g}^{-2}\text{s}^{-1}$). Para las reacciones 14 y 15 se consideró una concentración de oxígeno de 0.25mM.

La metodología de obtención de la constante 17 se muestra en el Apéndice 5.

A partir de este mecanismo propuesto resulta el conjunto de ecuaciones diferenciales mostrado en la Tabla 5.3, que representa los balances de masa en el reactor Tanque Agitado Discontinuo (TAD) para todas las especies reaccionantes.

Tabla 5.3 - Balances de masa para la reacción Fenton Heterogénea.

$$\begin{aligned} \frac{dC_{\text{H}_2\text{O}_2}}{dt} &= -r_1 - r_2 - r_3 - r_4 + r_6 - r_{17} \\ \frac{dC_{\text{Fe}^{3+}}}{dt} &= -r_1 + r_2 - r_5 + r_6 + r_7 - r_9 - r_{10} - r_{11} + r_{18} \\ \frac{dC_{\text{Fe}^{2+}}}{dt} &= r_1 - r_2 + r_5 - r_6 - r_7 + r_9 + r_{10} + r_{11} \\ \frac{dC_{\text{HO}^\bullet}}{dt} &= r_2 - r_3 + r_4 - r_7 - r_8 - r_{12} - r_{13} - r_{16} \\ \frac{dC_{\text{HO}_2^\bullet}}{dt} &= r_1 + r_3 - r_4 - r_5 - r_6 + r_{14} \\ \frac{dC_{2\text{-CP}}}{dt} &= -r_8 \\ \frac{dC_{\text{C}_1\text{DHCD}^\bullet}}{dt} &= r_8 - r_9 - r_{13} - r_{14} - r_{15} \\ \frac{dC_{\text{C}_1\text{HO}}}{dt} &= r_9 - r_{10} + r_{14} - r_{16} \\ \frac{dC_{\text{C}_1\text{SQ}^\bullet}}{dt} &= r_{10} - r_{11} \\ \frac{dC_{\text{C}_1\text{LBO}}}{dt} &= r_{11} - r_{12} \end{aligned}$$

Debido a la baja concentración de hierro disuelto observado en las reacciones Fenton oscuras a temperatura ambiente (en torno al límite de detección), fue necesario tomar una decisión de compromiso. Se optimizó únicamente la constante correspondiente a la etapa de disolución por protones y se limitó la cantidad final de hierro total disuelto al máximo observado experimentalmente (0.15 ppm). En una segunda etapa, se

obtuvo la constante de disolución reductiva en condiciones irradiadas, donde las cantidades de hierro disuelto e hidroquinona son mayores. Esto se mostrará en el próximo Capítulo.

En la Figura 5.1 se muestra el algoritmo utilizado para la obtención de parámetros.

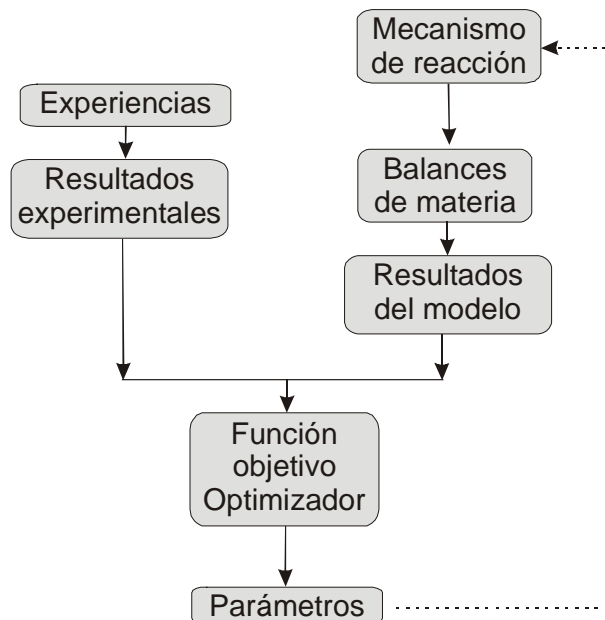


Figura 5.1- Algoritmo utilizado para la obtención de parámetros.

Como puede verse en la Figura 5.2, el ajuste es satisfactorio para la totalidad de las corridas.

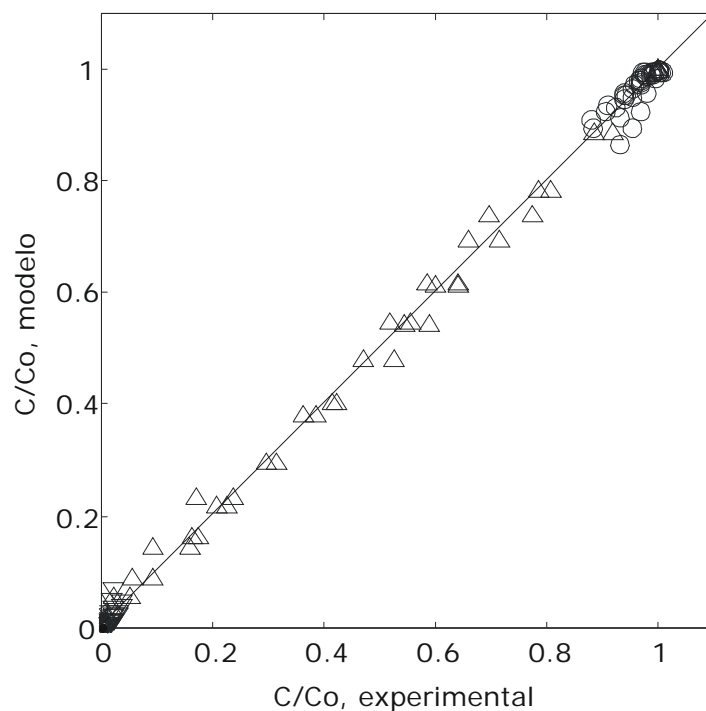


Figura 5.2- Concentraciones adimensionalizadas Experimentales vs. Predichas por el Modelo.
 (○) $C_{2-CP} / C_{2-CP,0}$, (▽) $C_{CIBQ} / C_{2-CP,0}$, (◁) $C_{ClHQ} / C_{2-CP,0}$,
 (△) $C_{H_2O_2} / C_{H_2O_2,0}$

3. Validación

En la Figura 5.3 se muestran en línea llena los valores obtenidos mediante el modelado del reactor y con símbolos los correspondientes datos experimentales.

Se presenta la concentración adimensional de 2-CP en función del tiempo para diferentes cargas de catalizador y relaciones de peróxido de hidrógeno a contaminante (R). Las referencias a las condiciones de reacción se indican en la Tabla 5.1. Se muestra además la evolución de la concentración de CIBQ, referida a la concentración inicial de 2-CP y la evolución del peróxido de hidrógeno referido a su concentración inicial para cada corrida.

La correlación entre los datos experimentales y el modelo es muy buena, obteniéndose un error medio cuadrático relativo porcentual para el 2-CP igual a 2.23%, definido como:

$$\text{Error} [\%] = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^N \left(\frac{C_{\text{modelo}} - C_{\text{experimental}}}{C_{\text{experimental}}} \times 100 \right)^2}{N}} \quad (2)$$

En la Tabla 5.4, se muestra el error medio cuadrático relativo porcentual para el 2-CP en cada una de las corridas, obteniéndose un error menor al 5% para todas ellas.

Tabla 5.4 - Condiciones de reacción y error medio cuadrático relativo porcentual.

Corrida	$C_{\text{Cat}}, \text{ g L}^{-1}$	R	Error [%] 2-CP
R1F	2	50	4.6
R2F	2	30	0.9
R3F	0.5	50	0.8
R4F	0.5	30	1.8
R5F	1.25	40	1.7
R6F	1.25	40	1.1

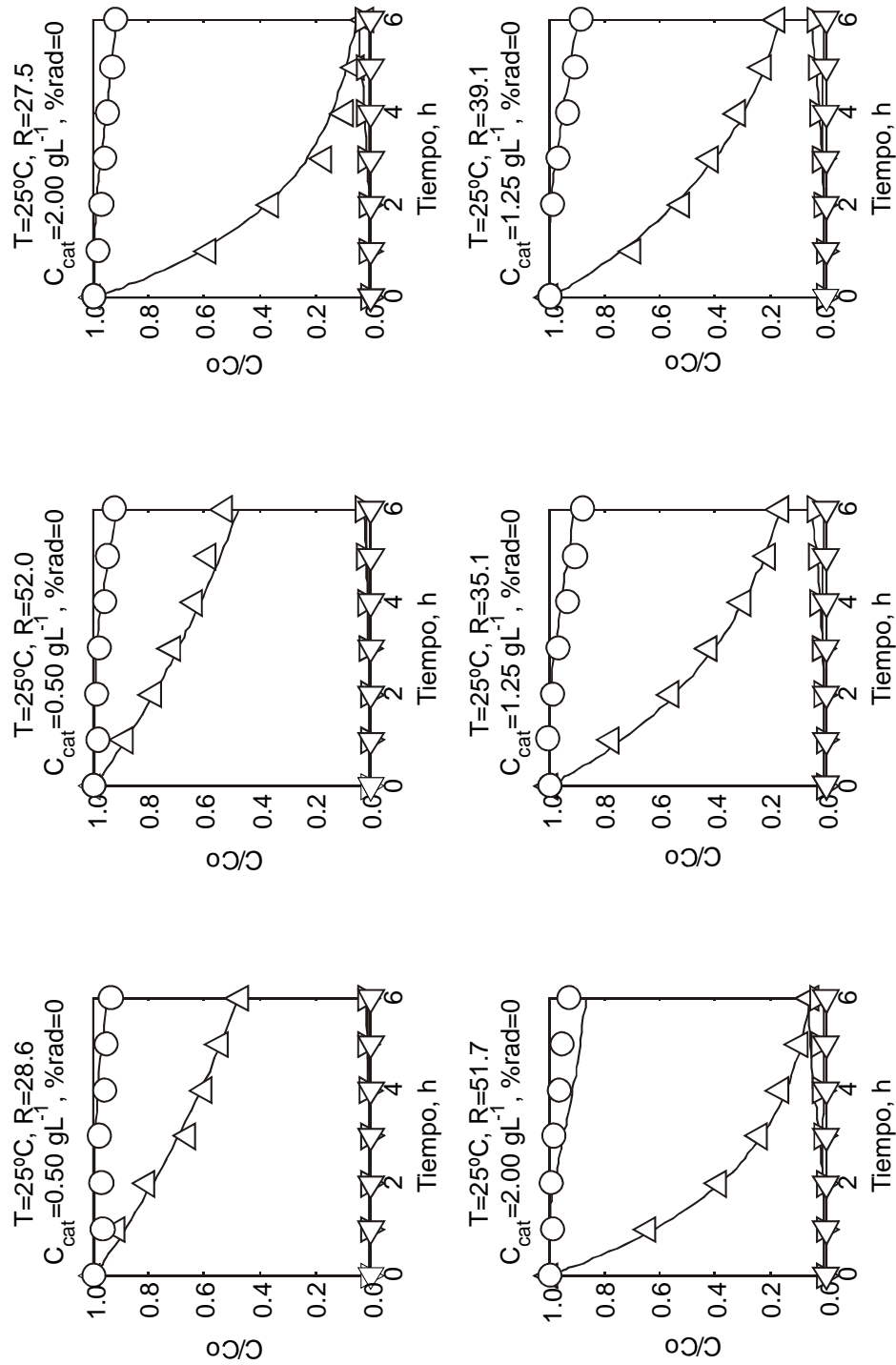


Figura 5.3- Validación del modelo. Línea llena, modelo del reactor. Símbolos de los valores experimentales: $(\circ) C_{2-CP} / C_{2-CP,0}$, $(\nabla) C_{CIBQ} / C_{2-CP,0}$, $(\triangleleft) C_{CHIO} / C_{2-CP,0}$, $(\triangle) C_{H_2O_2} / C_{H_2O_2,0}$

4. Conclusiones

Es posible concluir que bajo las condiciones empleadas una mayor carga de catalizador y una mayor proporción de peróxido de hidrógeno a 2-CP, siempre implica mayores conversiones. Además, se encuentra un buen ajuste entre el modelo y los valores experimentales.

La determinación de estos parámetros permite, dentro del ámbito del presente trabajo, el estudio de las reacciones irradiadas sobre la base de conocer cuáles son las etapas que ocurren en forma térmica y así poder asignar valor a las etapas foto-iniciadas. Pero además, el conocimiento de estas constantes es una base necesaria para la futura obtención de parámetros en función de la temperatura. Esto permitirá el modelado y la operación de reactores a temperatura variable, con las implicaciones que esto tiene desde el punto de vista de la aplicación de la radiación solar como fuente de energía.

Capítulo 6

Estudio Experimental de la Cinética de la Reacción Foto-Fenton Heterogénea

En el presente Capítulo se describe el estudio experimental de la cinética de degradación del 2-Clorofenol (2-CP) mediante la reacción de foto-Fenton Heterogénea. En primer lugar se muestra el resultado de las experiencias empleando radiación UVA, a fin de aumentar la velocidad de degradación de 2-CP. El mecanismo de reacción para las etapas oscuras ha sido descrito en el Capítulo 4 y las constantes correspondientes a la reacción Fenton Heterogénea fueron estimadas en el Capítulo 5, a excepción de la correspondiente a la disolución reductiva. Se plantea la ampliación del mecanismo mediante la inclusión de las etapas foto-iniciadas, se desarrollan las ecuaciones necesarias para el modelado de la radiación y finalmente se muestra la obtención de los parámetros cinéticos para las etapas irradiadas. Para validar los parámetros cinéticos obtenidos se realizaron simulaciones con el modelo y se evaluó su correspondencia con los datos experimentales.

1. Introducción

El potencial de mejora de los procesos Fenton mediante la aplicación de radiación UV/vis es ampliamente conocido (Pignatello y col., 2006; Farias y col., 2007). En el caso de la reacción foto-Fenton Heterogénea, son escasos los estudios en los que es posible discriminar la degradación producida por el proceso foto-Fenton en sí, del aporte de la fotólisis directa del contaminante y la degradación por fotólisis del peróxido. Sobre todo en los casos en los que se han utilizado lámparas que emiten por debajo de 300nm; por ejemplo, lámparas de media presión de Mercurio que emiten hasta llegar a 220nm como mínimo y otras (Germicidas) de baja presión de mercurio que emiten principalmente a 254nm y, dependiendo del tipo de cubierta que tengan, hasta un 10-20% a 185nm. En estos casos, es muy difícil discriminar la acción directa de otros mecanismos.

Las radiaciones de longitud de onda por debajo de 280nm, tienen alta energía y generan fenómenos simultáneos de fotólisis del peróxido, dando lugar de éste modo, a la aparición de radicales HO^{*} por mecanismos ajenos a la reacción foto-Fenton. La radiación UVC, en algunos casos, tiene la capacidad de producir fotólisis directa del contaminante, generándose de este modo, caminos de degradación, sin la necesidad de intervención del ciclo ferroso-férrico.

En el caso del reactor utilizado, tanto la lámpara como el tipo de material utilizado en la ventana, garantizan la irradiación del reactor con fotones de longitud de onda mayor a 300nm.

En el presente Capítulo se describe el estudio experimental de la cinética de degradación del 2-Clorofenol (2-CP) mediante la reacción de foto-Fenton Heterogénea. En primer lugar se mostrarán los resultados de las corridas, comparándose los valores obtenidos por la mejora con radiación con respecto a los obtenidos en condiciones oscuras, para las mismas condiciones de operación. En segundo lugar se planteará la ampliación del mecanismo de reacción mediante la inclusión de las etapas foto-iniciadas. En tercer lugar se desarrollarán las ecuaciones necesarias para el modelado de la radiación en este tipo de sistemas heterogéneos. Se mostrarán los resultados de la estimación de los parámetros cinéticos de las etapas irradiadas y finalmente se validará el modelo cinético comparando las simulaciones obtenidas con los datos experimentales.

2. Corridas Irradiadas a temperatura ambiente

El dispositivo descrito en el Capítulo 3 permite irradiar la suspensión con fotones cuya longitud de onda va de los 340 a los 380nm. Fueron realizadas, además de las corridas de degradación en sí, corridas de blanco a fin de descartar pérdidas de contaminante por mecanismos paralelos. Se descartó tanto la pérdida por fotólisis directa de 2-CP como la existencia de reacción por oxidación directa con peróxido, con y sin radiación. Se hicieron corridas con goetita y contaminante, no encontrándose variaciones de concentración entre los resultados obtenidos antes y después del agregado de catalizador, por lo que se considera que no hay pérdidas de contaminante por adsorción.

Se realizaron diferentes corridas experimentales en el laboratorio, variando los principales parámetros que influyen en la foto-reacción. Se

variaron las siguientes condiciones: la concentración másica de catalizador, 0, 0.5, 1.25 y 2 g L⁻¹; la relación molar peróxido/contaminante, 0, 26, 30, 40 y 50, y el nivel de irradiación incidente, 0, 48 y 100% referidos al máximo nivel de radiación incidente. En la Tabla 6.1 se muestran las condiciones de operación y los resultados de conversión a 6h de reacción para corridas Fenton y foto-Fenton típicas.

Puede observarse que, tanto para la degradación de 2-CP como para la mineralización, la aplicación de radiación produce efectos altamente significativos. Para la mayoría de las corridas, la aplicación de radiación (al 100% de intensidad) mejora al menos un orden de magnitud la conversión de contaminante y triplica la mineralización, a un igual consumo de peróxido. Además, como diferencias respecto a las corridas no irradiadas, se encontraron mayores cantidades de hierro disuelto y la aparición en los cromatogramas de un intermediario que se sabía de antemano debía figurar, pero que no había sido detectado por HPLC en las corridas Fenton: la clorohidroquinona (CIHQ, que fue detectada en corridas oscuras solamente en muestras sometidas a GC-MS).

Si bien la presencia de hierro en solución es mayor en estas corridas irradiadas, las cantidades de hierro total disuelto no superaron las 0.3 ppm, por lo que fue posible únicamente la medición de hierro total disuelto mediante EAA. Es decir, no pudo discriminarse de modo seguro las proporciones de hierro férrico y ferroso presentes por técnicas colorimétricas.

Los valores numéricos de las concentraciones para todas las muestras de estas corridas pueden consultarse en el Apéndice 6.

Tabla 6.1 – Condiciones de reacción y conversiones porcentuales de TOC, 2-CP y H₂O₂ luego de 6 h de reacción

	C _{cat} , g L ⁻¹	R	% Rad	X _{2-CP} (%)	X _{TOC} (%)	X _{H₂O₂} (%)
R1F	2	50	0	19.1	10.0	94.7
R2F	2	30	0	7.9	5.7	97.9
R3F	0.5	50	0	7.3	6.9	47.4
R4F	0.5	30	0	5.9	3.4	53.1
R5F	1.25	37	0	12.0	9.0	83.6
R6F	1.25	40	0	12.4	9.0	82.4
R1FF	2	50	100	88.5	73.1	90.6
R2FF	2	30	100	62.7	46.4	95.6
R3FF	0.5	50	100	41.5	21.1	43.0
R4FF	0.5	30	100	41.4	20.0	45.0
R5FF	1.25	40	48	53.9	37.7	83.2
R6FF	1.25	26	100	86.6	59.9	84.4
R7FF	1.25	40	100	88.6	58.5	79.7
R8FF	1.25	40	48	52.1	33.5	81.4

Resulta interesante observar, que las diferencias en las conversiones para cargas de catalizador bajas (R3FF a R8FF) presentan mejoras relativamente menores al aumentar la cantidad de peróxido que sus pares a 2 g L⁻¹ de carga de catalizador (R1FF y R2FF). Este efecto es similar al observado en el Capítulo 4, para bajas cargas de catalizador y altas temperaturas, cuando habiendo altas conversiones, un incremento de R de 30 a 50 no modificaba prácticamente la evolución del 2-CP en función del tiempo.

En la Figura 6.1 se muestran comparativamente los resultados obtenidos con y sin radiación para 0.5 y 2 g L⁻¹ a R=50.

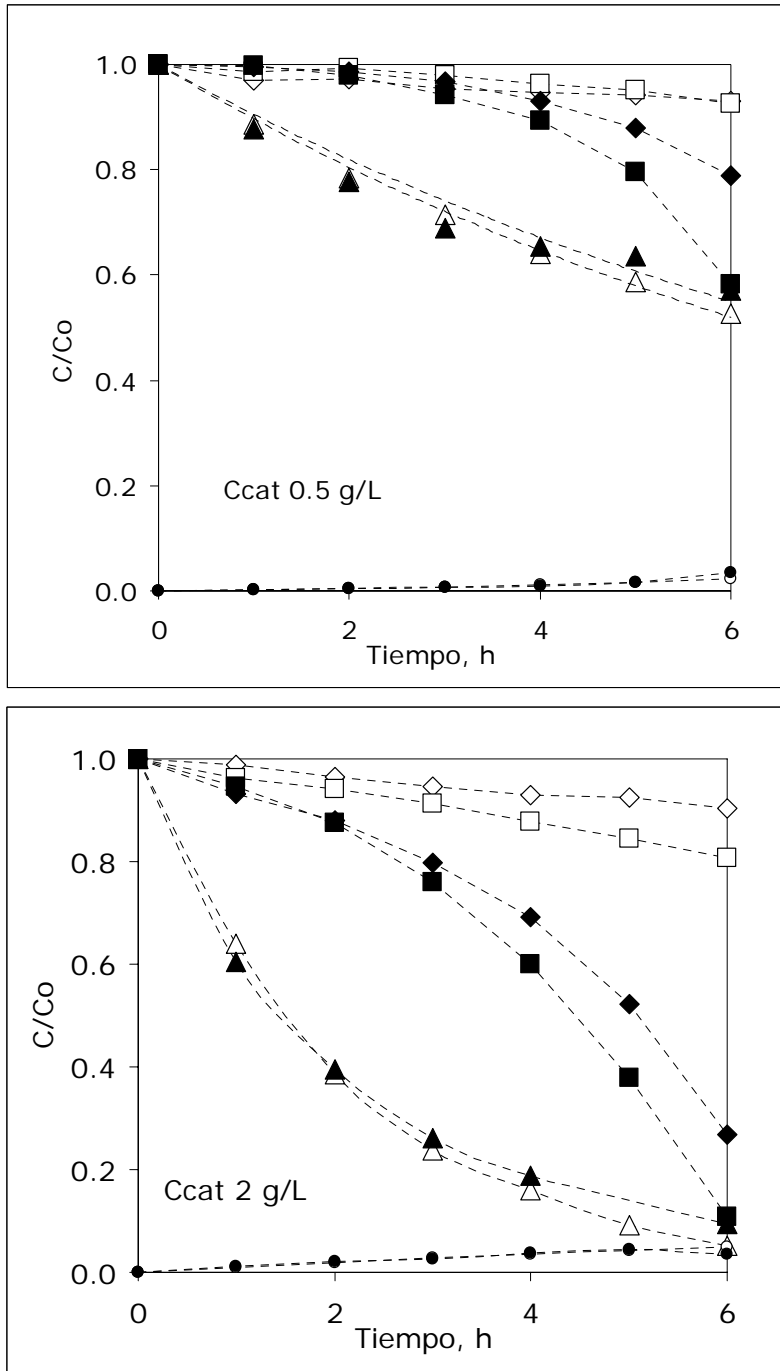


Figura 6.1- Resultados experimentales. Referencias: \blacklozenge, \diamond : TOC / TOC_0 ; \blacksquare, \square : $C_{2-CP} / C_{2-CP,0}$; $\blacktriangle, \triangle$: $C_{H_2O_2} / C_{H_2O_2,0}$; \bullet, \circ : $C_{CIBQ} / C_{2-CP,0}$. Negro: foto-Fenton; Blanco: Fenton.

En las Figura 6.2 y 6.3 se muestran los espectros de HPLC para dos corridas experimentales, en la parte inferior se muestra la evolución observada a 280nm (Canal 1 del detector) para una corrida Fenton (R2F) y en la parte superior se muestra la evolución para la misma corrida a 254nm (Canal 2).

Si se comparan estas gráficas con las correspondientes a una corrida foto-Fenton en las mismas condiciones (R2FF, en la Figura 6.3), puede observarse la aparición de un pico a tiempo intermedio entre el correspondiente al 2-CP y a la clorobenzoquinona (CIBQ) a 280nm. Este fue identificado como CIHQ, compuesto que no se había llegado a detectar por HPLC en las corridas Fenton. Se puede observar además la aparición de compuestos más polares, en concentraciones más pequeñas, a bajos tiempos de retención alrededor del pico del peróxido. Estos no fueron identificados, pero corresponden a la diferencia entre los equivalentes de carbono orgánico cuantificados por HPLC y la mineralización observada (TOC).

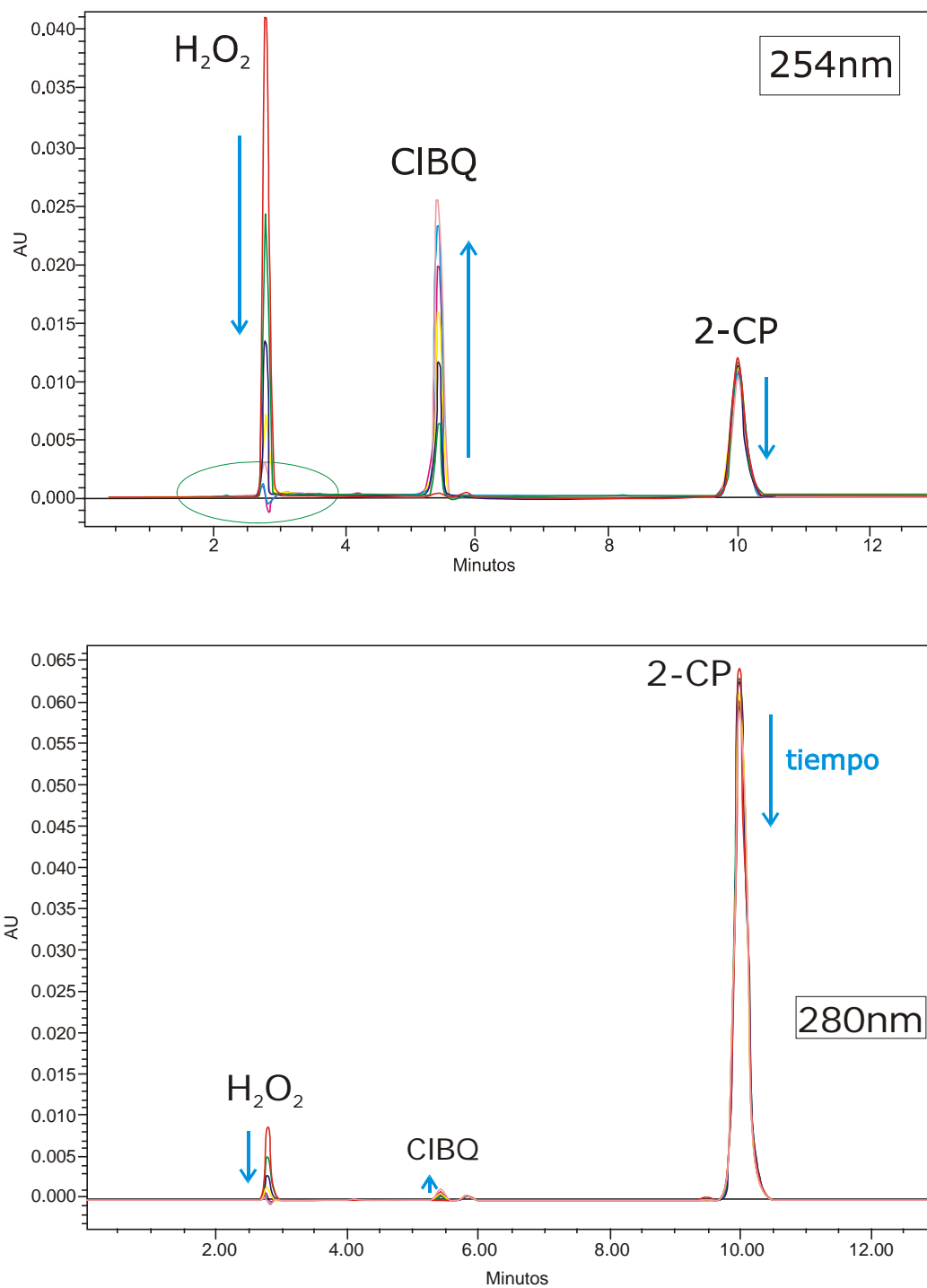


Figura 6.2- Resultados experimentales. Evolución de los espectros HPLC para una corrida Fenton Heterogénea (R2F).

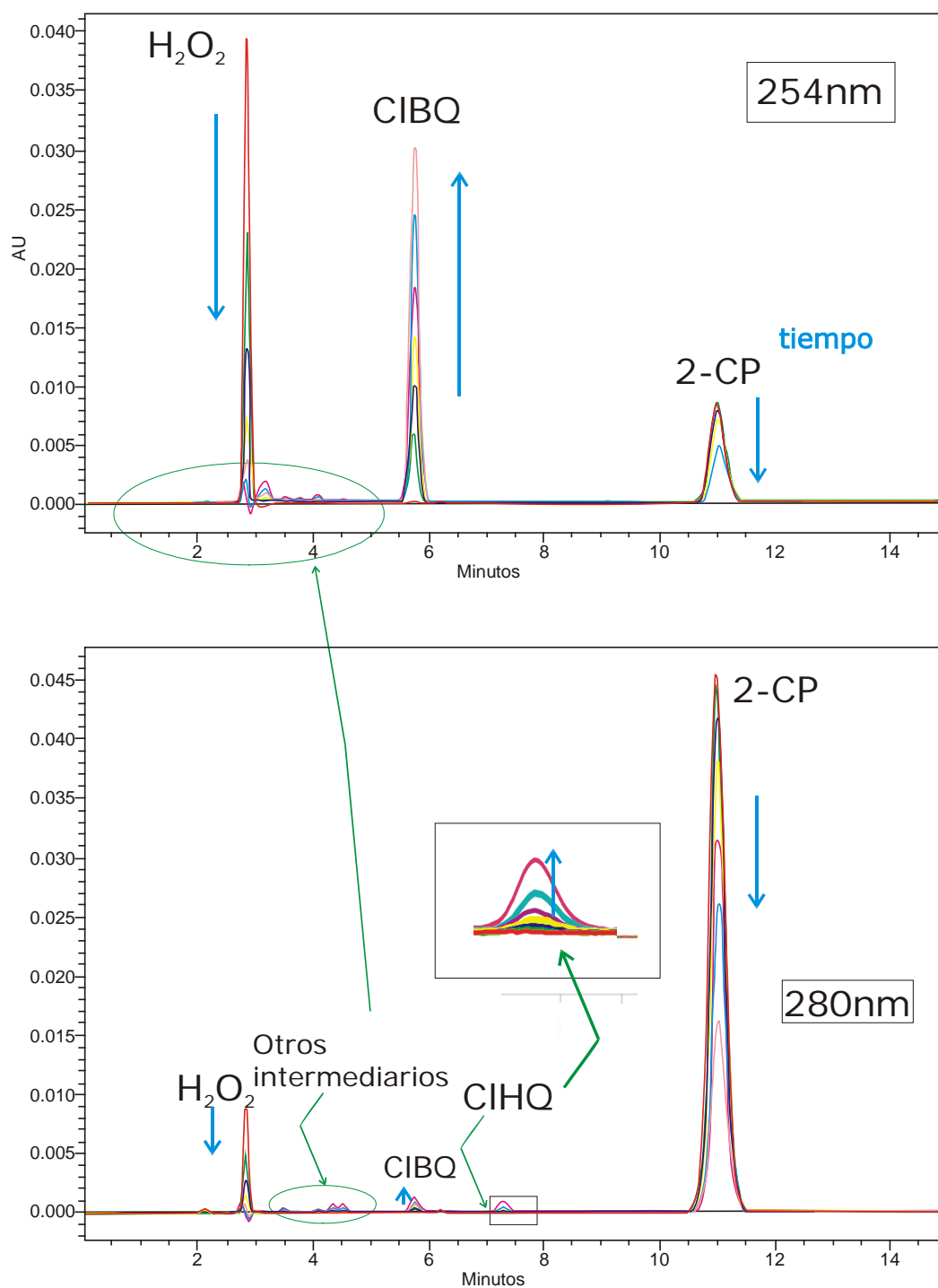


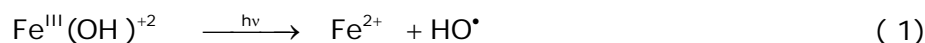
Figura 6.3- Resultados experimentales. Evolución de los espectros HPLC para una corrida foto-Fenton heterogénea (R2FF).

3. Etapas cinéticas iniciadas por radiación

3.1. Fotólisis de las especies de hidrólisis del Fe(III)

En el caso de medios Fenton homogéneos, la irradiación de soluciones con radiación UV/vis casi invariablemente conduce a mayores velocidades de reacción y conversiones; esta mejora se debe casi enteramente a la fotoquímica del Fe(III).

Los complejos de Fe(III) presentes en pHs medianamente ácidos, alrededor de pH 3, como el $\text{Fe}(\text{OH})^{2+}$ y el $\text{Fe}(\text{OH})_2^{4+}$ (Pignatello y col., 2006), absorben radiación apreciablemente tanto en la región UV como en la visible. La especie con mayor participación es el $\text{Fe}(\text{OH})^{2+}$, por su mayor coeficiente de absorción y concentración relativa mayor. Este complejo tiene la característica de absorber radiación UV/vis, fotorreduciéndose y generando a su vez radicales HO^\bullet , altamente reactivos:



Esta etapa posee doble capacidad de mejora (Figura 6.4) ya que colabora en la regeneración del hierro ferroso (la etapa lenta de la Fenton térmica), y a la vez es una fuente de radicales HO^\bullet .

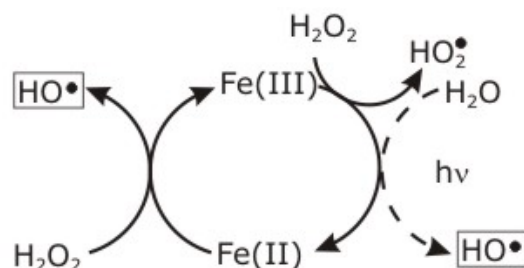


Figura 6.4- Influencia de la radiación en la reacción de foto-Fenton clásica.

Según Pignatello y col. (2006) es necesario para un óptimo desarrollo del proceso mantener el pH en un rango de $2.5 < \text{pH} < 3-4$, donde la proporción de las especies $\text{Fe}(\text{OH})^{2+}$ es mayor y el hierro en el seno del fluido permanece soluble. Por esta razón, en las condiciones de trabajo utilizadas, es factible la suposición de que todo el $\text{Fe}(\text{III})$ se encuentra como $\text{Fe}(\text{OH})^{2+}$.

3.2. Fotólisis de especies intermediarias

La inusualmente alta diferencia en la conversión entre la reacción de Fenton y la de foto-Fenton, sumado a la aparición de mayores concentraciones de CIHQ y un muy bajo aumento en la cantidad relativa de CIBQ al irradiar, confirman la sospecha de ocurrencia del tipo de reacciones descritas por Chen y Pignatello (1997) para la degradación de fenol con cantidades muy pequeñas de hierro (del orden de las 5 ppm), mediante la reacción de foto-Fenton homogénea.

Chen y Pignatello (1997) establecieron la existencia de reacciones de fotólisis de benzoquinona en el rango de longitudes de onda que van de los 300 a los 480nm. En dicha publicación se determinó el rendimiento cuántico de esta reacción mediante el seguimiento de la formación de hidroquinona. Para la CIBQ esta reacción tomaría la forma:



Ha de tenerse en cuenta que en reacciones foto-asistidas, esta etapa representa dos equivalentes de HO^{\bullet} , dado que la semiquinona (CISQ^{\bullet}) reduce el hierro (etapa 11 del mecanismo de reacción propuesto).

En la Figura 6.5 se muestran los espectros de absorción del complejo del hierro y la ClBQ, y se los compara con el espectro de emisión de la lámpara. Puede verse claramente que ambos presentan absorción significativa en la zona del espectro con la que se irradia el reactor.

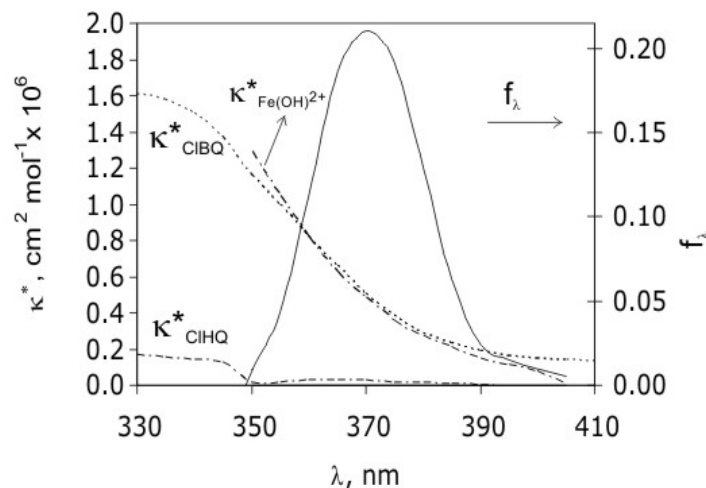


Figura 6.5- Espectro de las especies homogéneas intervinientes en las reacciones foto-activadas.

Estas dos etapas foto-iniciadas se adicionaron al mecanismo original Fenton heterogéneo, ampliándolo así a las condiciones del proceso foto-Fenton Heterogéneo. El mecanismo resultante se muestra en la Tabla 6.2.

4. Modelado de la radiación en el reactor

Al considerar estas dos etapas de reacción, será necesario durante el modelado, el cálculo de dos velocidades locales de absorción de fotones (e^a), una para cada reacción foto-iniciada. Es necesario tener en cuenta que ambas se basan en la resolución de un único balance de radiación. Dado que la absorción de las otras especies (H_2O_2 , 2-CP y ClHQ) no es significativa en la zona de emisión de la lámpara (Figura 6.5, el H_2O_2 y el 2-

CP no absorben en el rango de longitudes de onda mostrado), no fue necesario tener en cuenta estas especies en el planteo del RTE.

Tabla 6.2 – Mecanismo de reacción.

Reacciones	Velocidad	Constantes
1 $\text{Fe}^{3+} + \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{Fe}^{2+} + \text{H}^+ + \text{HO}_2^*$	$r_1 = k_1 C_{\text{Fe}^{3+}} C_{\text{H}_2\text{O}_2}$	2.00E-02
2 $\text{Fe}^{2+} + \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{Fe}^{3+} + \text{HO}^- + \text{HO}^*$	$r_2 = k_2 C_{\text{Fe}^{2+}} C_{\text{H}_2\text{O}_2}$	5.30E+01
3 $\text{H}_2\text{O}_2 + \text{HO}^* \rightarrow \text{HO}_2^* + \text{H}_2\text{O}$	$r_3 = k_3 C_{\text{H}_2\text{O}_2} C_{\text{HO}^*}$	2.70E+07
4 $\text{H}_2\text{O}_2 + \text{HO}_2^* \rightarrow \text{HO}^* + \text{H}_2\text{O} + \text{O}_2$	$r_4 = k_4 C_{\text{H}_2\text{O}_2} C_{\text{HO}_2^*}$	3.00E+00
5 $\text{Fe}^{3+} + \text{HO}_2^* \rightarrow \text{Fe}^{2+} + \text{H}^+ + \text{O}_2$	$r_5 = k_5 C_{\text{Fe}^{3+}} C_{\text{HO}_2^*}$	1.00E+04
6 $\text{Fe}^{2+} + \text{HO}_2^* + \text{H}^+ \rightarrow \text{Fe}^{3+} + \text{H}_2\text{O}_2$	$r_6 = k_6 C_{\text{Fe}^{2+}} C_{\text{HO}_2^*}$	1.20E+06
7 $\text{Fe}^{2+} + \text{HO}^* \rightarrow \text{Fe}^{3+} + \text{HO}^-$	$r_7 = k_7 C_{\text{Fe}^{2+}} C_{\text{HO}^*}$	3.20E+08
8 $\text{HO}^* + 2\text{-CP} \rightarrow \text{CIDHCD}^*$	$r_8 = k_8 C_{2\text{-CP}} C_{\text{HO}^*}$	1.31E+09
9 $\text{Fe}^{3+} + \text{CIDHCD}^* \rightarrow \text{Fe}^{2+} + \text{CIHQ}$	$r_9 = k_9 C_{\text{Fe}^{3+}} C_{\text{CIDHCD}^*}$	6.98E+03
10 $\text{Fe}^{3+} + \text{CIHQ} \rightarrow \text{Fe}^{2+} + \text{CISQ}^*$	$r_{10} = k_{10} C_{\text{Fe}^{3+}} C_{\text{CIHQ}}$	4.40E+02
11 $\text{Fe}^{3+} + \text{CISQ}^* \rightarrow \text{Fe}^{2+} + \text{CIBQ}$	$r_{11} = k_{11} C_{\text{Fe}^{3+}} C_{\text{CISQ}^*}$	2.20E+04
12 $\text{HO}^* + \text{CIBQ} \rightarrow \text{Pr oductos}$	$r_{12} = k_{12} C_{\text{CIBQ}} C_{\text{HO}^*}$	2.40E+09
13 $\text{HO}^* + \text{CIDHCD}^* \rightarrow \text{Pr oductos}$	$r_{13} = k_{13} C_{\text{HO}^*} C_{\text{CIDHCD}^*}$	2.00E+10
14 $\text{CIDHCD}^* + \text{O}_2 \rightarrow \text{CIHQ} + \text{HO}_2^*$	$r_{14} = k_{14} C_{\text{CIDHCD}^*} C_{\text{O}_2}$	6.00E+09
15 $\text{CIDHCD}^* + \text{O}_2 \rightarrow \text{Pr oductos}$	$r_{15} = k_{15} C_{\text{CIDHCD}^*} C_{\text{O}_2}$	4.00E+09
16 $\text{HO}^* + \text{CIHQ} \rightarrow \text{Pr oductos}$	$r_{16} = k_{16} C_{\text{CIHQ}} C_{\text{HO}^*}$	1.40E+10
17 $\text{H}_2\text{O}_2 \xrightarrow{\alpha\text{-FeOOH}} \frac{1}{2}\text{O}_2 + \text{H}_2\text{O}$	$r_{17} = k_{17} C_{\text{H}_2\text{O}_2} C_{\text{cat}}$	6.75E-05
18 $\alpha\text{-FeOOH} + 3\text{H}^+ \rightarrow \text{Fe}^{3+} + 2\text{H}_2\text{O}$	$r_{18} = k_{18} C_{\text{cat}}$	5.28E-11
19 $2\alpha\text{-FeOOH} + \text{CIHQ} \rightarrow 2\text{Fe}^{2+} + \text{CIBQ} + 4\text{OH}^-$	$r_{19} = k_{19} C_{\text{CIHQ}} C_{\text{cat}}^2$	5.28E-06
20 $\text{Fe}^{\text{III}}(\text{OH})^{+2} \xrightarrow{h\nu} \text{Fe}^{2+} + \text{HO}^*$	$r_{20} = \Phi_{\text{Fe}(\text{OH})^{2+}} e_{\text{Fe}(\text{OH})}^a$	0.16
21 $\text{CIBQ} \xrightarrow{h\nu} \text{CISQ}^* + \text{HO}^*$	$r_{21} = \Phi_{\text{CIBQ}} e_{\text{CIBQ}}^a$	0.997

Las constantes 1 a 7 y 9 a 16 fueron tomadas de la literatura (Chen y Pignatello, 1997; Kang y col., 2002; Ma y col., 2005). Las unidades están dadas en $\text{M}^{-1}\text{s}^{-1}$, excepto k_{17} ($\text{L g}^{-1}\text{s}^{-1}$), k_{18} ($\text{mol g}^{-1}\text{s}^{-1}$) y k_{19} ($\text{L}^2 \text{g}^{-2}\text{s}^{-1}$). Para las reacciones 14 y 15 se consideró una concentración de oxígeno de 0.25 mM.

4.1. Velocidad de reacción de las etapas foto-activadas

La velocidad de una etapa genérica foto-activada "j" para todas las longitudes de onda donde se absorbe radiación, puede ser expresada como una función de la velocidad local volumétrica de absorción de fotones:

$$r_j = \int_{\lambda} \phi_{\lambda,j} e_{\lambda,j}^a d\lambda = \Phi_j \int_{\lambda} e_{\lambda,j}^a d\lambda \quad (3)$$

Donde Φ_j es el rendimiento cuántico primario promediado sobre todas las longitudes de onda y j es la especie que absorbe radiación. Φ_j se definió como:

$$\Phi_j = \frac{\int_{\lambda} \phi_{\lambda,j} e_{\lambda,j}^a d\lambda}{\int_{\lambda} e_{\lambda,j}^a d\lambda} \quad (4)$$

Las velocidades de reacción elementales para las etapas 20 y 21 (Tabla 6.2) están dadas por las ecuaciones:

$$r_{\text{Fe(OH)}^{2+}} = \Phi_{\text{Fe(OH)}^{2+}} e_{\text{Fe(OH)}^{2+}}^a \quad (5)$$

$$r_{\text{CIBQ}} = \Phi_{\text{CIBQ}} e_{\text{CIBQ}}^a \quad (6)$$

Se hace necesario entonces el cálculo de dos velocidades globales de absorción de fotones ($e_{\text{Fe(OH)}^{2+}}^a$ y e_{CIBQ}^a); una por cada reacción foto-iniciada. Debe tenerse en cuenta que ambas velocidades se basan en la solución de un único balance de radiación, que ha de tener en cuenta la concentración de ambas especies, variable en el tiempo, y el medio heterogéneo participante.

4.2. Cálculo de la velocidad local volumétrica de absorción de fotones

Al utilizar radiación policromática, se puede considerar que se está trabajando simultáneamente con diferentes fotorreactores monocromáticos hipotéticos, correspondientes a cada longitud de onda empleada. El presente desarrollo se realizará para una longitud de onda genérica λ .

Para el cálculo de la energía absorbida por el iniciador de cualquier reacción foto-iniciada, es necesario calcular en primera instancia la radiación que llega a ese punto.

En el caso más general, dicha radiación puede llegar de todas las direcciones del espacio, más aún si se trabaja con medios dispersantes de la radiación. La integración de la Intensidad de Radiación Espectral (I_λ) en todas las direcciones posibles incidentes desde el espacio esférico, se define como Radiación Incidente Espectral, G_λ .

$$G_\lambda = \int_{\Omega=4\pi} I_\lambda(x, \Omega) d\Omega d\lambda \quad (7)$$

que en el caso de modelos de radiación unidimensionales unidireccionales con simetría azimutal, puede simplificarse a

$$G_\lambda = 2\pi \int_{\mu=-1}^{\mu=1} I(x, \mu) d\mu \quad (8)$$

La energía radiante absorbida por una especie absorbente específica en un volumen elemental está definida como la Velocidad Local Espectral Volumétrica de Absorción de Fotones ($e_{\lambda,j}^a$ ó LVRPA, por sus siglas en inglés):

$$e_{\lambda,j}^a(x) = \kappa_{\lambda,j} G_\lambda(x, \kappa_{\lambda,T}, \sigma_\lambda) \quad (9)$$

$$\kappa_{T,\lambda} = \sum_{i=1}^N \kappa_{i,\lambda} \quad (10)$$

Las ecs. 9 y 10 representan el caso de un medio donde hubiera N especies absorbentes y una especie que absorbe y reacciona, "j".

Para el cálculo de la LVRPA de cada especie de interés, j, las restantes N-1 especies actuarán a modo de filtro interno (i=1, 2, ..., N-1).

4.3. El balance de radiación

$$\begin{aligned} \mu \frac{dI_{\lambda,\Omega}(x,\mu,t)}{dx} + \underbrace{\kappa_{T,\lambda}(t)I_{\lambda,\Omega}(x,\mu,t)}_{\text{absorción}} + \underbrace{\sigma_{T,\lambda}(t)I_{\lambda,\Omega}(x,\mu,t)}_{\text{pérdidas por dispersión}} \\ = \underbrace{\frac{\sigma_{\lambda}(t)}{2} \int_{\mu'=-1}^1 I_{\lambda,\Omega}(x,\mu',t) p(\mu,\mu') d\mu'}_{\text{aporte desde otras direcciones por dispersión}} \end{aligned} \quad (11)$$

En este caso existen tres especies absorbentes en el medio heterogéneo y solo una dispersante, por lo que:

$$\begin{aligned} \kappa_{T,\lambda}(t) &= \kappa_{\text{Goet},\lambda} + \kappa_{\text{Fe(OH)}^{2+},\lambda}(t) + \kappa_{\text{CIBQ},\lambda}(t) \\ &= \kappa_{\text{Goet},\lambda}^* C_{\text{Cat}} + \kappa_{\text{Fe(OH)}^{2+},\lambda}^* C_{\text{Fe(OH)}^{2+}}(t) + \kappa_{\text{CIBQ},\lambda}^* C_{\text{CIBQ}}(t) \end{aligned} \quad (12)$$

$$\sigma_{T,\lambda} = \sigma_{\text{Goet},\lambda} = \sigma_{\text{Goet},\lambda}^* C_{\text{Cat}} \quad (13)$$

Debido a que las concentraciones de las especies homogéneas evolucionan durante el tiempo de reacción, será necesario resolver el balance de radiación, acoplado con el balance de materia, para cada diferencial de tiempo de reacción.

Dadas las bajas concentraciones de hierro y CIBQ presentes en las corridas irradiadas, puede despreciarse el aporte a la absorción de la

radiación de las especies homogéneas (ec 12). De este modo, la RTE se vuelve independiente del tiempo:

$$\kappa_{T,\lambda} \cong \kappa_{\text{Goet},\lambda}^* C_{\text{Cat}} \quad (14)$$

En las condiciones más desfavorables de aplicación de esta hipótesis, es decir concentraciones máximas de Fe_T y CIBQ, considerando que todo el hierro está como férrico, el error en el cálculo de $\langle e_{\lambda}^a \rangle_{L_R}$ es menor al 10%.

Realizada dicha simplificación, es posible resolver la RTE únicamente en función de la masa de catalizador, que es constante en el tiempo. A partir de los resultados de la RTE, se calculan las $\langle e_{\lambda,j}^a \rangle_{L_R}$ para cada conjunto de concentraciones de $\text{Fe}(\text{OH})^{2+}$ y CIBQ que se presente (los valores de $\kappa_{\text{Fe}(\text{OH})^{2+},\lambda}^*$ y $\kappa_{\text{CIBQ},\lambda}^*$ se muestran en la Tabla 6.3).

Tabla 6.3 – Coeficientes de absorción específicos en función de la longitud de onda.

λ (nm)	$\kappa_{\text{Fe}(\text{OH})^{2+},\lambda}^*$ ($\text{cm}^2 \text{mol}^{-1}$)	$\kappa_{\text{CIBQ},\lambda}^*$ ($\text{cm}^2 \text{mol}^{-1}$)
350	1289680	1159156
355	1047865	994861
360	817565	824410
365	621810	656146
370	483630	505655
375	356965	382631
380	276360	291023
385	213028	230118
390	149695	188957
395	115150	164148
400	80605	147905
405	6333	138416

$\kappa_{\text{Fe}(\text{OH})^{2+},\lambda}^*$ extraído de (Faust y Hoigne, 1990), $\kappa_{\text{CIBQ},\lambda}^*$ mediciones Cary 100Bio

En la Figura 6.6 se muestra la distribución de intensidades de radiación, en función del ángulo a distintas profundidades del reactor para una longitud de onda de 350nm.

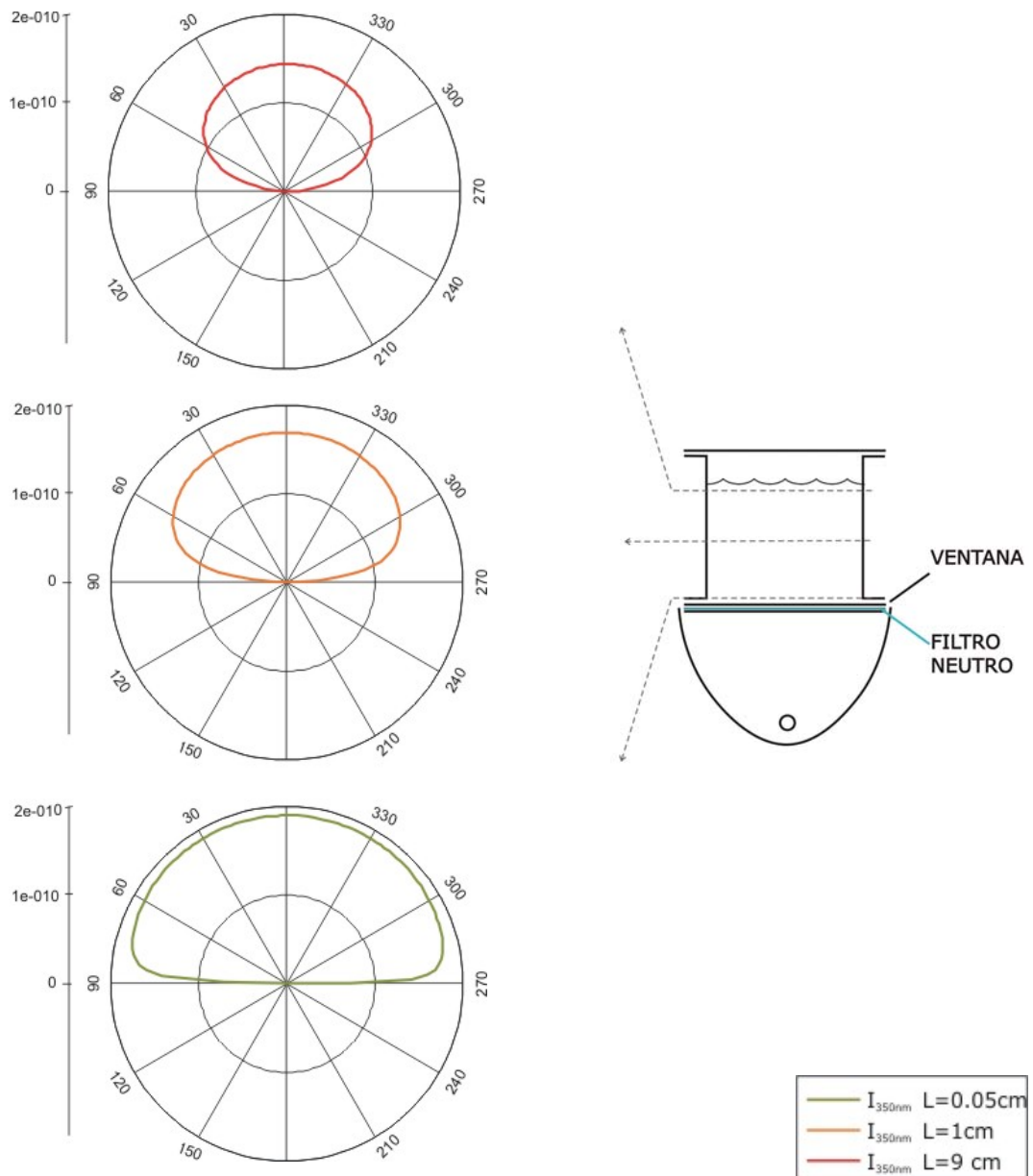


Figura 6.6- Valores de la distribución angular de intensidades de radiación, en función de la profundidad del reactor para una longitud de onda.

5. Optimización de parámetros

Los valores de las constantes correspondientes a las reacciones 19, 20 y 21 (Tabla 6.2) se obtuvieron utilizando un procedimiento de optimización no lineal del tipo Levenberg-Marquardt. Las predicciones del modelo se compararon con los valores experimentales de las concentraciones de 2-CP, peróxido de hidrógeno, CIHQ y CIBQ con el fin de obtener los valores de los parámetros desconocidos. Dado que las concentraciones de agentes reductores son menores a las de las corridas a alta temperatura, en las que sí se pudo discriminar entre las dos especies de hierro, y a la presencia durante la corrida de una mayor cantidad de hierro disuelto en promedio, es de esperar una mayor proporción de hierro en estado (III). De todos modos para el modelado no se realizó suposición alguna al respecto, y simplemente se permitió la libre evolución de las especies de hierro en solución en función de sus balances. Manteniendo siempre la restricción física de que éstas no superasen el máximo hierro total en solución observado (Fe_T).

Para la optimización se utilizó la misma función objetivo que en el Capítulo anterior, agregando ahora a la sumatoria los términos correspondientes a la CIHQ. La optimización se llevó a cabo teniendo en cuenta todos los niveles de irradiación, por lo que quedan incluidas las corridas Fenton Heterogéneas. En la Figura 6.7 se muestra el algoritmo de optimización utilizado.

En la Tabla 6.4 se muestra el conjunto de ecuaciones diferenciales que representan los balances de materia para todas las especies en el reactor.

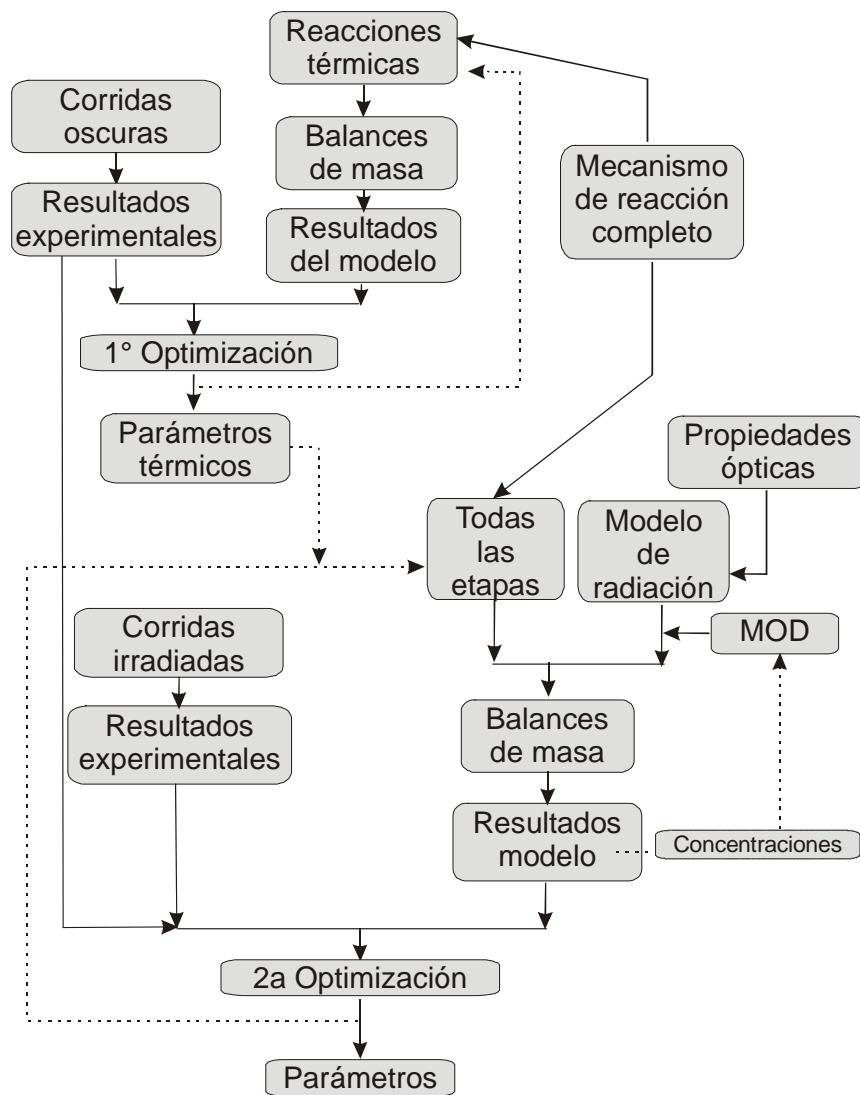


Figura 6.7- Representación esquemática del algoritmo secuencial de optimización.

Tabla 6.4 - Balances de masa para la reacción Fenton Heterogénea.

$$\begin{aligned} \frac{dC_{H_2O_2}}{dt} &= -r_1 - r_2 - r_3 - r_4 + r_6 - r_{17} \\ \frac{dC_{Fe^{3+}}}{dt} &= -r_1 + r_2 - r_5 + r_6 + r_7 - r_9 - r_{10} - r_{11} + r_{18} - r_{Fe(OH)^{2+}} \\ \frac{dC_{Fe^{2+}}}{dt} &= r_1 - r_2 + r_5 - r_6 - r_7 + r_9 + r_{10} + r_{11} + r_{Fe(OH)^{2+}} + 2r_{19} \\ \frac{dC_{HO^{\bullet}}}{dt} &= r_2 - r_3 + r_4 - r_7 - r_8 - r_{12} - r_{13} - r_{16} + r_{Fe(OH)^{2+}} + r_{CIBO} \\ \frac{dC_{HO_2^{\bullet}}}{dt} &= r_1 + r_3 - r_4 - r_5 - r_6 + r_{14} \\ \frac{dC_{2-CP}}{dt} &= -r_8 \\ \frac{dC_{CIDHCD^{\bullet}}}{dt} &= r_8 - r_9 - r_{13} - r_{14} - r_{15} \\ \frac{dC_{CIHQ}}{dt} &= r_9 - r_{10} + r_{14} - r_{16} - r_{19} \\ \frac{dC_{CISO^{\bullet}}}{dt} &= r_{10} - r_{11} + r_{CIBO} \\ \frac{dC_{CLBO}}{dt} &= r_{11} - r_{12} + r_{19} - r_{CIBO} \end{aligned}$$

6. Validación

En la Figura 6.8 se muestran los resultados de las experiencias irradiadas con el máximo nivel de irradiación. En la Figuras 6.9 muestra el efecto de la variación del nivel de irradiación y de la R, manteniendo la carga de catalizador constante.

Puede observarse que un aumento en la carga de catalizador, lleva a un aumento considerable en la conversión de 2-CP y a un aumento en el consumo de peróxido.

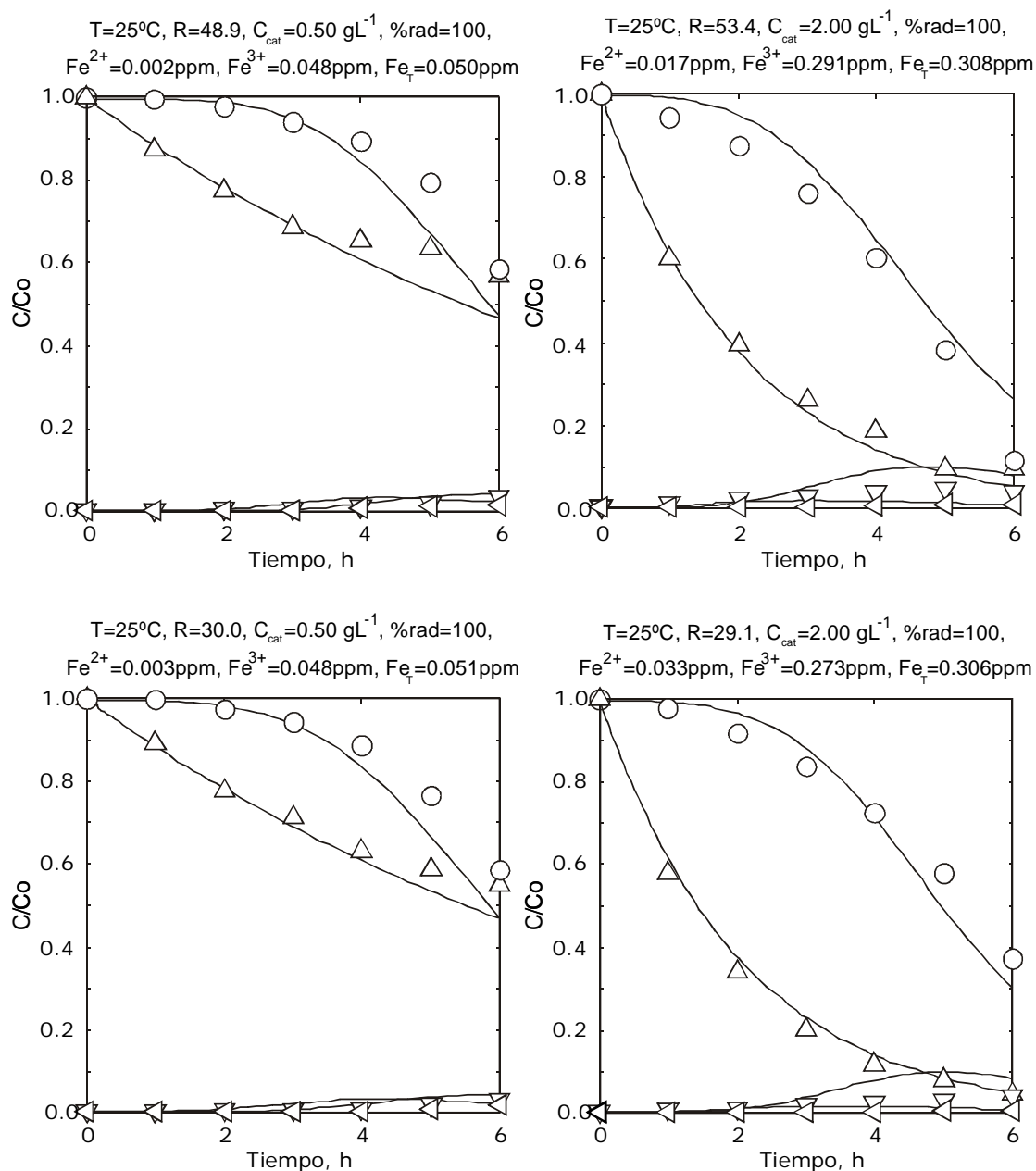


Figura 6.8- Resultados experimentales de concentraciones adimensionales y del modelo en función del tiempo. Para corridas bajo 100% de irradiación y diferentes cargas de catalizador y relaciones molares. Símbolos: $\circ C_{2\text{-CP}}/C_{2\text{-CP},0}$, $\nabla C_{\text{CIBQ}}/C_{2\text{-CP},0}$, $\triangleleft C_{\text{CIHQ}}/C_{2\text{-CP},0}$, $\triangle C_{\text{H}_2\text{O}_2}/C_{\text{H}_2\text{O}_2,0}$.

Al comparar las figuras, puede verse que el uso de cargas intermedias de catalizador reporta comportamientos mejores que a altas cargas de catalizador, a $R \sim 30$ (para 2 gL^{-1} y $R=30$, 62.7% de conversión de 2-CP y

46.4% de mineralización; y para 1.25 gL^{-1} y $R=26$, 86.6% y 59.9% respectivamente), con consumos de peróxido un poco menores (95.6 y 84.4% de conversión de peróxido respectivamente).

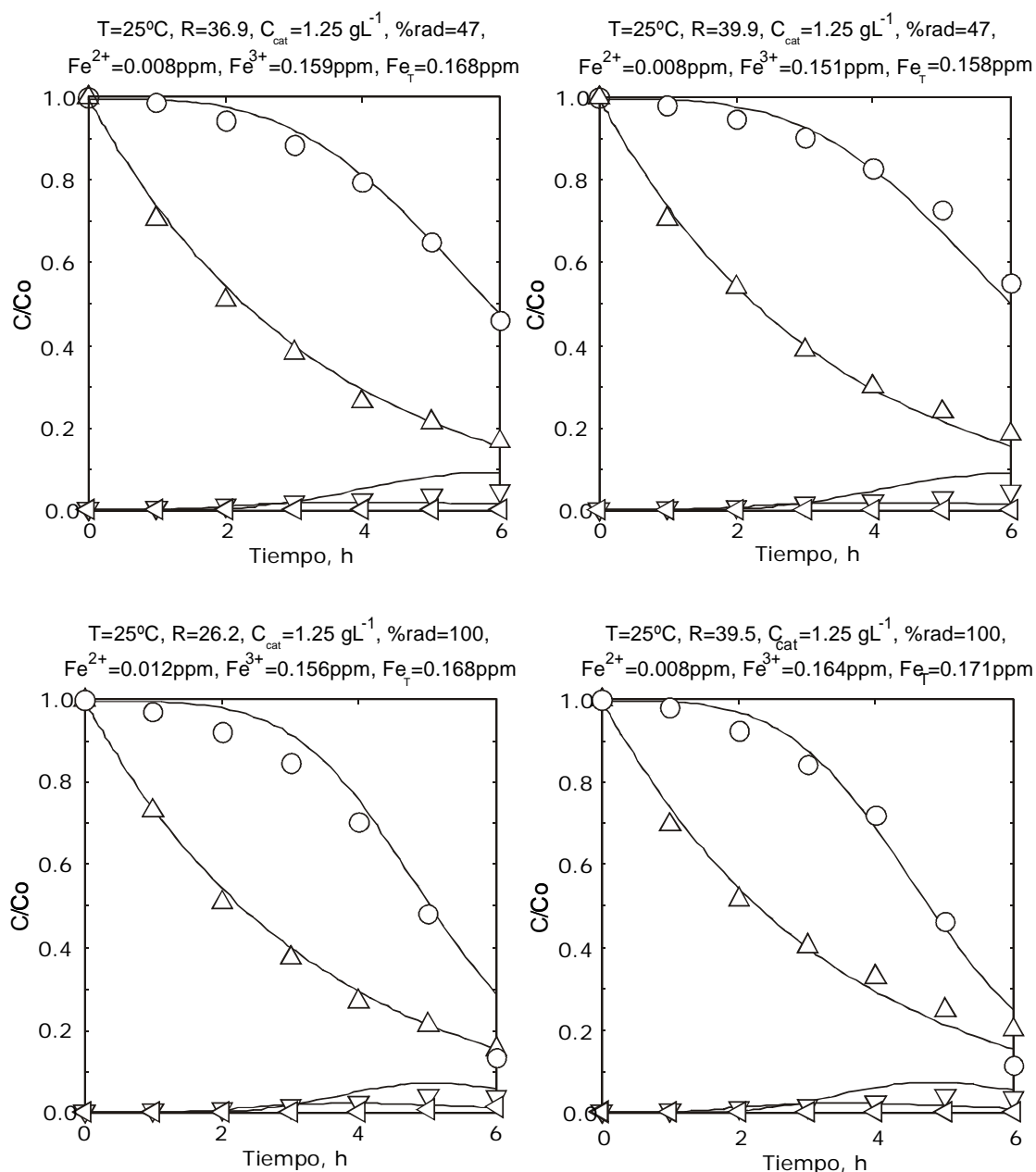


Figura 6.9- Resultados experimentales de concentraciones adimensionales y del modelo en función del tiempo. Para corridas de C_{cat} 1.25 gL^{-1} bajo diferentes condiciones de irradiación. Símbolos: \circ $C_{2-CP}/C_{2-CP,0}$, ∇ $C_{ClBQ}/C_{2-CP,0}$, \triangleleft $C_{ClHO}/C_{2-CP,0}$, \triangle $C_{H_2O_2}/C_{H_2O_2,0}$.

En las Figuras 6.10 se muestra el efecto de la variación del nivel de irradiación manteniendo R y la carga de catalizador constantes.

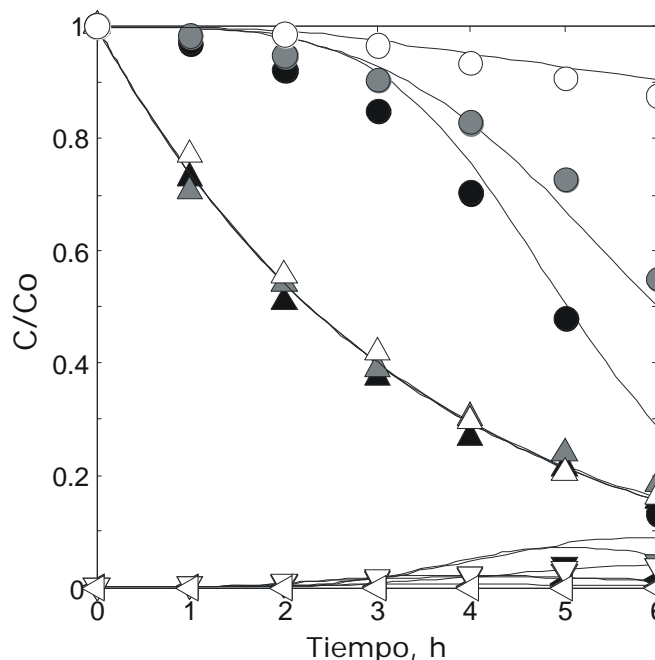


Figura 6.10- Resultados experimentales de concentraciones adimensionales y del modelo en función del tiempo. Para corridas de $R=40$ y $C_{cat} 1.25 \text{ gL}^{-1}$ bajo diferentes condiciones de irradiación. Símbolos: $\circ C_{2-CP}/C_{2-CP,0}$, $\Delta C_{H_2O_2}/C_{H_2O_2,0}$. Negro: foto-Fenton 100% rad; Gris: foto-Fenton 48% rad; Blanco: Fenton.

En todas las corridas puede observarse que un mayor nivel de irradiación se traduce en mayores conversiones, tanto de 2-CP como de TOC, manteniéndose constante el consumo de peróxido.

En la Figura 6.11 se muestra la comparación entre los resultados del modelo y los valores experimentales. Puede verse que el ajuste es satisfactorio (RSME= 24% para el 2-CP en el total de las corridas). Además, ha de notarse que el ajuste de las corridas Fenton sigue siendo bueno al tener en cuenta el lixiviado reductivo.

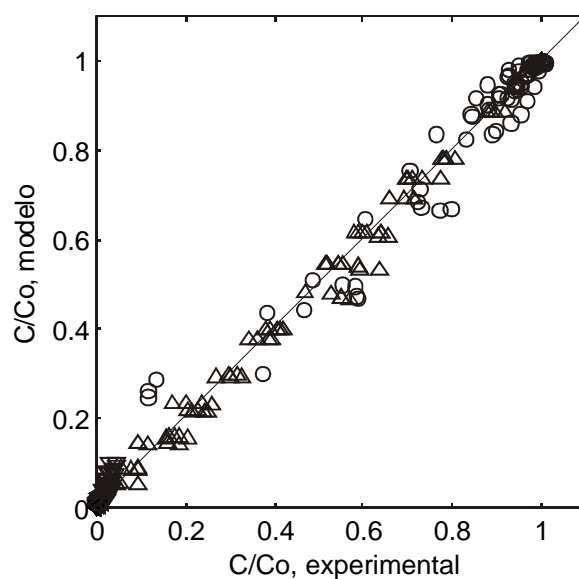


Figura 6.11- Concentraciones adimensionales experimentales vs. resultados del modelo. Símbolos: ○ $C_{2-CP}/C_{2-CP,0}$, △ $C_{H_2O_2}/C_{H_2O_2,0}$, ▽ $C_{CIBO}/C_{2-CP,0}$ y ◁ $C_{ClHO}/C_{2-CP,0}$.

7. Conclusiones

En condiciones irradiadas a temperatura ambiente se mantiene la tendencia de que mayores relaciones molares peróxido/contaminante y mayores cargas de catalizador implican mayores conversiones de 2-CP, agregándose ahora la condición de que mayores niveles de irradiación producen mayores conversiones. La mejora al irradiar el reactor es altamente significativa, obteniéndose conversiones hasta un orden de magnitud superiores para las mismas condiciones de operación.

Se obtuvieron los parámetros necesarios para completar el modelado del sistema, tanto en condiciones oscuras como irradiadas de este complejo sistema de reacción. El acuerdo entre el modelo y los experimentos de las corridas Fenton sigue siendo bueno al tener en cuenta el lixiviado reductivo. Además, en general, es muy bueno el ajuste para todas las corridas analizadas.

En condiciones de temperatura ambiente el lixiviado de hierro es lo suficientemente bajo como para poder disponer el efluente directamente cumpliéndose los límites establecidos tanto por la provincia de Santa Fe (de 2 a 5ppm de hierro, dependiendo del caudal y tipo del curso de agua al que se vierta) como los establecidos por la Comunidad Europea. Además, resulta fácil la degradación del peróxido remanente, por la acción de la goetita, sin correr el riesgo de incurrir en contenidos de hierro homogéneo excesivos, gracias a la menor proporción de agentes reductores presentes.

Capítulo 7

Conclusiones y perspectivas futuras

1. Conclusiones

Se ha logrado con éxito una primera aproximación al conocimiento de la dinámica de reacción foto-Fenton Heterogénea utilizando goetita como catalizador, que permita el modelado de reactores.

En el Capítulo 2 se determinaron los parámetros ópticos de suspensiones de goetita con el fin de utilizarlos en el modelado de un reactor de lecho suspendido. Se adaptó exitosamente un método modificado para la medición de las propiedades ópticas de suspensiones acuosas de goetita. Dicho método estuvo basado en mediciones espectrofotométricas de extintancia, reflectancia difusa y transmitancia total de goetita marca Aldrich 100-200 mesh.

La obtención de las propiedades ópticas requirió la resolución de la RTE en la celda de medición, para lo cual fue necesaria la aplicación de un procedimiento de regresión no lineal multiparámetro a fin de ajustar las predicciones del modelo a los datos experimentales. Esta metodología, además, es de gran utilidad para futuras determinaciones de propiedades ópticas de partículas recuperables por sedimentación.

En el Capítulo 3 se presentó la descripción del dispositivo experimental especialmente diseñado y construido para realizar el estudio de la reacción foto-Fenton Heterogénea con partículas rápidamente sedimentables en

condiciones de homogeneidad en la suspensión de las partículas. Se describió el procedimiento de operación del reactor de laboratorio y las técnicas analíticas empleadas en el procesamiento de las muestras. Además se explicó cómo se determinaron las condiciones de contorno de irradiación mediante una actinometría con ferrioxalato de potasio, a fin de resolver la ecuación de balance de radiación en el reactor.

En el Capítulo 4 se ha realizado una descripción completa de la reacción Fenton Heterogénea aplicada a la descomposición de 2-clorofenol (2-CP), empleando partículas de goetita a pH 3. La reacción se basa en la incorporación de hierro en la solución por dos mecanismos diferentes: (i) Un ataque de protones a la superficie de la goetita para iniciar la reacción de Fenton después de que los compuestos de hierro se hallan transferido a la solución y (ii) la liberación de hierro mediante reducción catalítica del óxido por la acción de los productos resultantes de la degradación de 2-CP (clorobenzoquinona y clorohidroquinona), que fueron detectados como productos intermedios de reacción. Se observó que la descomposición del peróxido de hidrógeno por la presencia de superficies sólidas, especialmente a altas temperaturas, es altamente significativa y pudo ser explicada. En este Capítulo se mostró por primera vez un mecanismo completo para la reacción de Fenton Heterogénea

En el Capítulo 5 se propuso el mecanismo de reacción y se desarrolló un modelo del reactor para condiciones Fenton Heterogéneas a 25°C. Se obtuvieron por optimización los parámetros cinéticos no disponibles en bibliografía. Para esto fue necesaria la aplicación de un procedimiento de regresión no lineal multiparámetro a fin de ajustar las predicciones del modelo a los datos experimentales. Bajo condiciones oscuras e isotérmicas a 25°C, al comparar los valores de conversión de 2-CP a diferentes

condiciones de funcionamiento, fue posible concluir que: una mayor carga de catalizador y una mayor proporción de peróxido de hidrógeno a 2-CP, siempre implica mayores conversiones. El grado de lixiviación de hierro en la solución es muy pequeño, pero suficiente para promover la reacción de Fenton homogénea.

En el Capítulo 6 se modeló el reactor para condiciones foto-Fenton Heterogéneas. Se completó el mecanismo propuesto mediante la inclusión de las etapas foto-iniciadas; estas fueron la etapa de fotorreducción del complejo de hidrólisis $\text{Fe}(\text{OH})^{2+}$ y la fotólisis del intermediario clorobenzoquinona. Se desarrollaron las ecuaciones necesarias para el modelado de la radiación y finalmente se estimaron los parámetros cinéticos para las etapas irradiadas.

La mejora por radiación resultó ser altamente significativa, obteniéndose en general conversiones, un orden de magnitud mayores al aplicar radiación, para las mismas condiciones de operación.

Los parámetros obtenidos, tanto para las reacciones oscuras como para las irradiadas, lograron predecir el comportamiento de este complejo sistema de reacción. El ajuste para todas las corridas resultó satisfactorio, obteniéndose una raíz cuadrada del error medio cuadrático relativo porcentual igual a 1.88% para las corridas Fenton Heterogéneas, y a 3.28% para el total de las corridas. Los parámetros obtenidos para las reacciones foto-Fenton Heterogéneas resultaron válidos también para las Fenton Heterogéneas sin necesidad de realizar nuevos ajustes.

El lixiviado de hierro es lo suficientemente bajo como para poder disponer el efluente directamente cumpliéndose los límites establecidos tanto por la provincia de Santa Fe (de 2 a 5ppm de hierro, dependiendo del curso de agua al que se vierta) como los establecidos por la Comunidad

Europea. Además, resulta fácil la degradación del peróxido remanente, por la acción de la goetita.

2. Perspectivas Futuras

Debido al incipiente desarrollo del tema foto-Fenton Heterogéneo, escasamente explorado desde el punto de vista del modelado, se presentan numerosos caminos a seguir a partir de este punto inicial.

Líneas posibles:

1.- Ampliación del estudio del uso de la goetita como catalizador Fenton y Foto-Fenton Heterogéneo:

i) Extensión del trabajo desde el punto de vista del modelado a los Procesos con diferentes temperaturas. Generación de un esquema cinético reducido y determinación de la dependencia con la temperatura de los parámetros cinéticos de la reacción Fenton Heterogénea, 2-clorofenol (2-CP) como contaminante modelo. De lograrse esto se abriría la posibilidad del modelado de un reactor solar a temperatura variable.

ii) Estudio de la influencia del pH en las reacciones Fenton y Foto-Fenton Heterogéneas.

iii) Estudio de la viabilidad de la utilización de la goetita en procesos continuos. Para esto se podrían utilizar reactores de lecho fluidizado.

2.- Estudio de catalizadores alternativos:

i) Exploración del comportamiento de otros catalizadores de hierro soportado, que por cuestiones de tiempo no pudieron ser evaluados en el transcurso del trabajo de tesis. Por ejemplo hematita, magnetita o partículas de hierro cerivalente.

ii) Adaptación y/o desarrollo de una metodología de comparación, inspirada en la utilizada para la comparación de otros Procesos Avanzados

de Oxidación, a fin de comparar los diferentes soportes o condiciones utilizados. Puntos de vista a tener en cuenta: eficiencia cuántica, pH de operación óptimo, consumo de energía y de peróxido de hidrógeno, grado de mineralización, biodegradabilidad, etc.

Apéndice 1

A1.1. Extracto del informe del SECEGRIN del CCT Santa Fe: distribución de tamaño de partículas

SERVICIO CENTRALIZADO DE GRANDES INSTRUMENTOS
Laboratory in the Proficiency Testing Program Canadian Association for Environmental Analytical Laboratories (CAEAL)

Preinforme

Nº DE INFORME:	ÁREA: Materiales Sólidos	FECHA DE EMISIÓN: 08/07/05
Nº ORDEN DE TRABAJO: 20-008 -05		

SOLICITADO POR:

Nombre: Dr. Orlando Alfano – INTEC PICTO 14-13211-BID 1201/OC-AR	Dirección: Bv. Pellegrini 2750 (3000) – Santa Fe
---	---

OBJETO DEL TRABAJO: Análisis de distribución de tamaños de partículas a través de micrografías por microscopía óptica y métodos informáticos de análisis de imágenes.

DESCRIPCIÓN DE MUESTRAS RECIBIDAS: Se recibieron dos (2) muestras sólidas dispersas en agua, rotuladas respectivamente como: "Muestra 1" y "Muestra 2"

TRABAJO REALIZADO: Se prepararon las muestras para su observación y registro fotográfico montando alícuotas entre porta y cubre objetos.. Se procedió luego a efectuar una serie de foto-micrografías con una cámara digital marca Minolta, modelo Dimage 7i, acoplada a un microscopio Universal Zeiss. Las foto-micrografías se efectuaron con un aumento total de x 200 para la Muestra 1 y x 320 para la Muestra 2, en modo luz transmitida y con una resolución de 1280 x 960 pixels en la cámara digital. Las mediciones y conteo automático de objetos fueron realizados con el software Imagetool 3.0 de la UTHSCSA - Universidad de Texas - EE UU y con el software Scion Image Versión 4 de Scion Corp. Se empleó como elemento de calibración una grilla con valor de la menor división de 10 micrones.

Se adjuntan al presente informe técnico, los gráficos de las curvas de distribución de frecuencias porcentuales en volumen y en número, los gráficos de las curvas de distribución de frecuencias acumuladas porcentuales en volumen y en número y las respectivas tablas de datos.

Fecha de ejecución: desde 24/06/05 hasta 08/07/05

Firma del responsable del ensayo

*El SECEGRIN no se responsabiliza por el uso indebido de los resultados de los servicios prestados en sus laboratorios y solo autoriza la reproducción total y fiel de los informes respectivos.
La copia de este documento es solo válida con la autorización del firmante.
Los resultados informados están relacionados a las muestras ensayadas.*

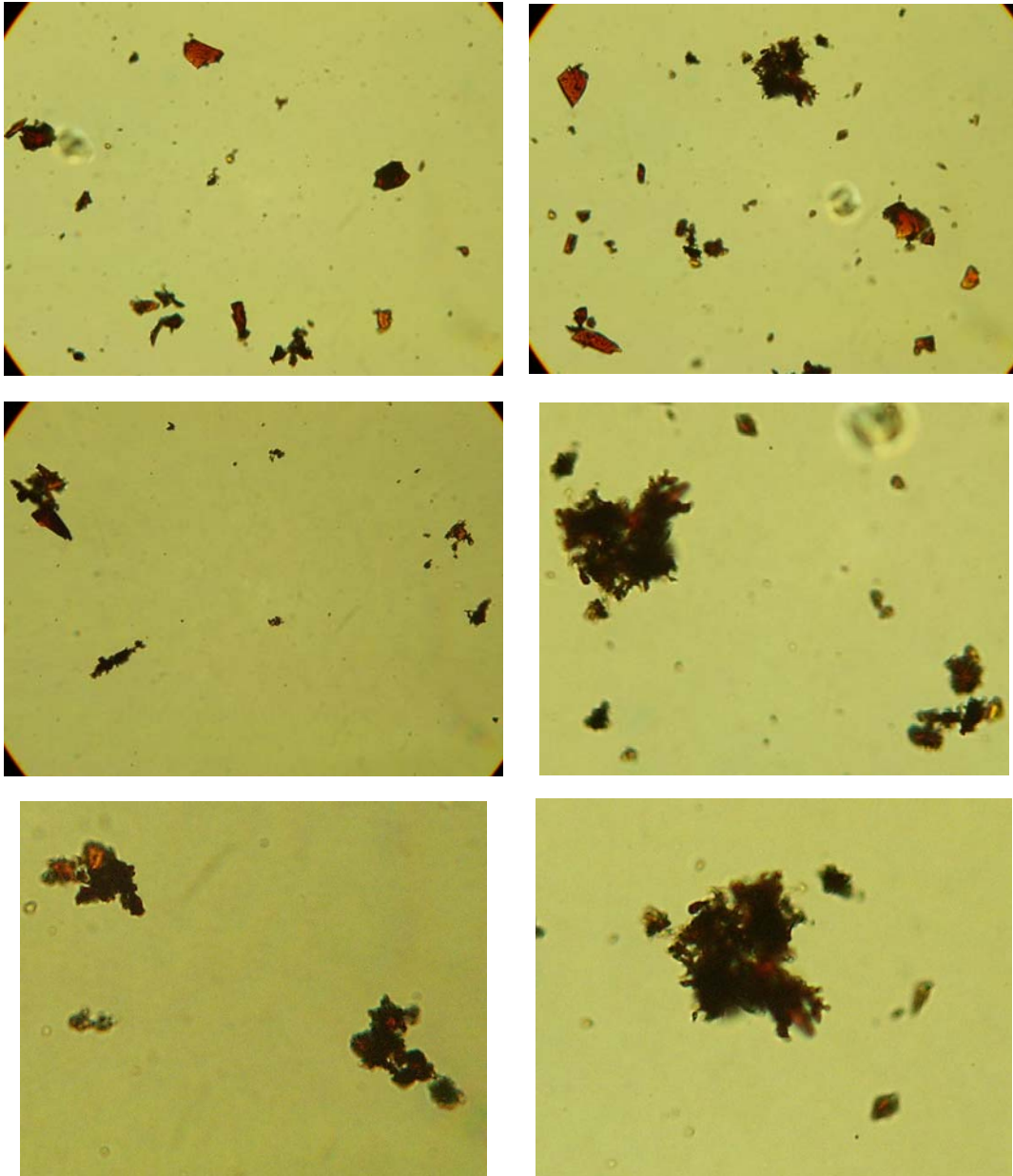
Página 1 de 1

Tabla A1.1 - Condiciones de reacción y conversiones porcentuales de TOC, 2-CP y H₂O₂ luego de 6 h de reacción

Muestra	Intervalo de máxima frecuencia	Media μm	Mediana μm	Moda μm	Desviación estándar μm
1	63-70	18	54	67	15
2	79-87	35	65	85	30

De la tabla puede verse que las partículas de tamaños menores a 75 μm permanecen en suspensión luego de 1 minuto de sedimentación, por lo que se decidió trabajar con tamaños mayores a éste. Se trabajó con los tamices disponibles de tamaño más próximos entre sí, correspondiendo a 100 y 200 mesh, equivalentes a 75-150 μm. El rango de tamaños de partícula mayor a 150 μm presentó tendencias a sedimentar y acumularse en las pruebas de recirculación y agitación.

A1.2. Fotos de la Goetita



Tomadas de las pruebas preliminares de concentración para el análisis de distribución de tamaño de partículas.

A1.3. Extracto del informe INCAPE (Universidad Nacional del Litoral - Facultad de Ingeniería Química y CONICET) de medición del área BET de partículas 100-200 mesh

Quantachrome Instruments
Quantachrome Autosorb Automated Gas Sorption System Report
Autosorb 1 for Windows 1.51

File name: C:\QCDATA\PHYSDATA\GOETITA ALDRICH - G ORTIZ - ALFANO.raw
Sample ID: **GOETITA ALDRICH - G Ortiz-Alfano** Description: gw 0.0079 100-200 mesh- SL - ST
Comments:
Operator: MONICA Sample weight: 0.1178 g
Analysis gas: Nitrogen X sect. area: 16.2 Å²/molec Non-ideality: 6.58e-05
Adsorbate (DRP): Nitrogen Bath Temp.: 77.30
Outgas Temp: 80.0 °C Outgas Time: 3.0 hrs Analysis Time: 147.8 min
P/Po tolerance: 2 Equil. time: 3 End of run: 07/02/2008 15:23
Station #: 1 PC sw. version: 1.51 TempComp: On

AREA-VOLUME-PORE SIZE SUMMARY

SURFACE AREA DATA

Multipoint BET..... 1.423E+02 m²/g
Langmuir Surface Area..... 1.000E+03 m²/g
BJH Method Cumulative Adsorption Surface Area..... 1.477E+02 m²/g
DH Method Cumulative Adsorption Surface Area..... 1.507E+02 m²/g

PORE VOLUME DATA

Total Pore Volume for pores with Diameter
less than 14.5 Å at P/Po = 0.07823..... 4.922E-02 cc/g
BJH Method Cumulative Adsorption Pore Volume..... 2.178E-01 cc/g
BJH Interpolated Cumulative Adsorption Pore Volume for pores
in the range of 5000.0 to 0.0 Å Diameter..... 2.178E-01 cc/g
DH Method Cumulative Adsorption Pore Volume..... 2.163E-01 cc/g

PORE SIZE DATA

Average Pore Diameter..... 1.384E+01 Å
BJH Method Adsorption Pore Diameter (Mode)..... 6.137E+01 Å
DH Method Adsorption Pore Diameter (Mode)..... 6.137E+01 Å

Apéndice 2

A2.1. Catálogo Lámpara Phillips TL-D 18W/08

Última modificación : Agosto 28, 2006

[Volver](#) | [Descarga](#) | [Vista preliminar de impresión](#) | [Buscar](#)

TL-D 18W/08 SLV



+ [General](#) + [Imágenes](#) [Textos](#)

Lámpara:

Lámparas fluorescentes de vapor de mercurio a baja presión con ampolla interna recubierta con polvo fluorescente que emite una radiación UV de onda larga para excitar la luminiscencia

Características:

Las lámparas de luz azul TL-D/08 Blacklight tienen una ampolla externa recta

Aplicaciones:

Detección y análisis en la industria química y textil
Arqueología
Banca
Medicina forense
Industria alimentaria
Medicina
Mineralogía
Filatelia
Efectos especiales en pubs, discotecas y teatros
Señalización

Equipo:

Las lámparas TL-D/08 funcionan con corriente alterna mediante balasto y un cebador

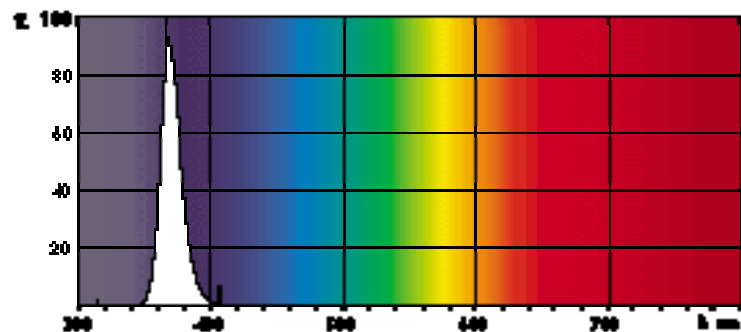
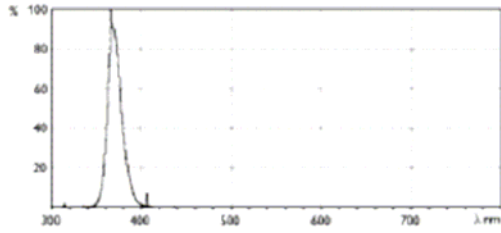


Diagrama espectral B/N

TL-D/08/108

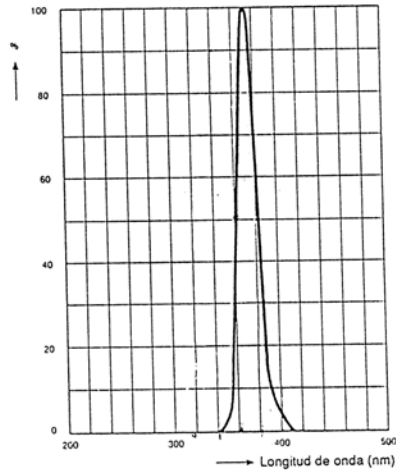


Características eléctricas de las lámparas TL/08

Tipo de lámpara	Longitud máxima	Tensión de lámpara	Corriente de lámpara	Depreciación
Denominación	cm	V	A	%
TL'D 18W/08	61	57	0,37	15
TL'D 36W/08 RS ¹⁾	122	103	0,43	15

NOTA: Estas lámparas tienen las mismas características eléctricas que las fluorescentes normales, razón por la que utilizan los mismos equipos auxiliares de funcionamiento, para igual potencia nominal de lámpara.

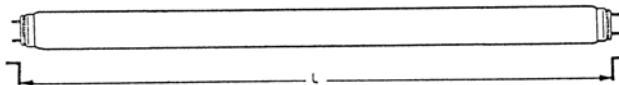
Distribución espectral
TL'D 18-30-36W/08



Dimensiones de montaje:

Tipo de lámpara	Distancia entre caras internas de portalámparas - mm 1)		Diámetro del tubo mm	Casquillo 2)
	L. máx.	L. mín.		
TL'D 18W/08	591,6	590,0	26	G13
TL'D 36W/08	1.201,2	1.199,6	26	G13

1) Según IEC - Publicación N° 61 7005-50-1
2) Casquillo G13 - 2 pins - normal.



Especificaciones técnicas sujetas a cambios sin previo aviso.

Apéndice 3

A3.1. Demostración de la fórmula empleada para el cálculo de las condiciones de contorno por actinometría

Para el cálculo de la energía absorbida por el iniciador de cualquier reacción es necesario calcular en primera instancia la radiación que llega a la ventana irradiada del reactor (Brandi y col., 2003).

Balance de materia para el reactor (hipótesis de reactor perfectamente mezclado)

$$\langle R^{\text{Act.}}(x, t) \rangle_{L_R} = \left. \frac{dC_{\text{Fe}^{2+}}(t)}{dt} \right|_{\text{Reactor}} \quad (\text{A3.1})$$

Velocidad de reacción para el actinómetro

$$\langle R^{\text{Act.}}(x, t) \rangle_{L_R} = \sum_{\lambda} \left[\phi_{\lambda}^{\text{Act}} \langle e_{\lambda}^a(x, t) \rangle_{L_R} \right] \quad (\text{A3.2})$$

Ecuación de transporte de radiación unidimensional para un medio pseudo-homogéneo

$$\begin{aligned} \frac{dI_{\lambda, \Omega}}{ds}(s, t) + \underbrace{\kappa_{\lambda}(s, t) I_{\lambda, \Omega}(s, t)}_{\text{absorción}} + \underbrace{\cancel{\sigma_{\lambda}(s, t) I_{\lambda, \Omega}(s, t)}}_{\text{out-scattering}} \\ = \underbrace{\frac{\sigma_{\lambda}(s, t)}{4\pi} \int_{\Omega'=4\pi} p(\Omega' \rightarrow \Omega) I_{\lambda, \Omega}(s, t) d\Omega'}_{\text{in-scattering}} \end{aligned} \quad (\text{A3.3})$$

$$\mu \frac{dI_{\lambda, \Omega}}{dx}(x, t) + \kappa_{\lambda}(x, t) I_{\lambda, \Omega}(x, t) = 0 \quad (\text{A3.4})$$

La intensidad de radiación en $x = 0$ es $I = I_{\lambda}^0$

Despejando del balance e integrando

$$I_{\lambda,\Omega}(x,t) = I_{\lambda}^0 e^{-\frac{\kappa_{T,\lambda}x}{\mu}} \quad (A3.5)$$

Por definición

$$e_{\lambda}^a(x,t) = \kappa_{\lambda}^{Abs.} G_{\lambda}(x,t) \quad (A3.6)$$

$\kappa_{\lambda}^{Abs.}$ es el coeficiente de absorción de la especie que absorbe radiación e inicia la etapa de interés.

En este caso Abs. corresponde al complejo Fe^{3+} – oxalato (los valores de $\kappa_{\lambda}^{Fe^{3+}-oxalico}$ y su correspondiente rendimiento cuántico se indican en la Tabla 3.4 del Capítulo 3).

$$G_{\lambda}(x,t) = \int_{\phi} \int_{\mu} I_{\lambda}(x,t) d\mu d\phi = 2\pi \int_{-1}^1 I_{\lambda}(x,t) d\mu \quad (A3.7)$$

$$= 2\pi \int_{-1}^1 I_{\lambda}^0 e^{-\frac{\kappa_{T,\lambda}x}{\mu}} d\mu$$

$$2\pi \int_{-1}^1 I_{\lambda}^0 e^{-\frac{\kappa_{T,\lambda}x}{\mu}} d\mu = 2\pi \int_0^1 I_{\lambda}^0 e^{-\frac{\kappa_{T,\lambda}x}{\mu}} d\mu + \cancel{2\pi \int_{-1}^0 I_{\lambda}^0 e^{-\frac{\kappa_{T,\lambda}x}{\mu}} d\mu} \quad (A3.8)$$

Donde puede identificarse la función integro exponencial de orden 2 (primer término) (Ozisik, 1973; Siegel y Howell, 2002); el segundo término se desprecia debido a que se trata de un medio homogéneo.

$$E_n(z) = \int_0^1 \mu^{n-2} e^{-\frac{z}{\mu}} d\mu \quad (A3.9)$$

Reemplazando resulta

$$G_{\lambda}(x,t) = 2\pi I_{\lambda}^0 E_2(\kappa_{T,\lambda}x) \quad (A3.10)$$

Para reemplazar en el balance de materia es necesario promediar la LVRPA en el volumen del reactor, o lo que es lo mismo en este caso, en el

largo del reactor, debido a que la sección transversal del reactor es uniforme.

$$\langle e_{\lambda}^a(x, t) \rangle_{L_R} = \frac{1}{L_R} \int_0^{L_R} e_{\lambda}^a(x, t) dx \quad (A3.11)$$

$$\frac{1}{L_R} \int_0^{L_R} \kappa_{\lambda}^{Act} G_{\lambda}(x, t) dx = \frac{1}{L_R} \int_0^{L_R} \kappa_{\lambda}^{Act} 2\pi I_{\lambda}^0 E_2(\kappa_{T,\lambda} x) dx \quad (A3.12)$$

De acuerdo a una de las propiedades de las funciones integro exponenciales

$$\int E_n(z) dz = -E_{n+1}(z) \quad (A3.13)$$

Reemplazando

$$\langle e_{\lambda}^a(x, t) \rangle_{L_R} = -\frac{\kappa_{\lambda}^{Act} 2\pi I_{\lambda}^0}{\kappa_{T,\lambda} L_R} E_3(\kappa_{T,\lambda} x) \Big|_0^{L_R} \quad (A3.14)$$

Para el largo del reactor el valor E_3 para la concentración de actinómetro de 0.02mM es 4×10^{-6} y es constante dado que en todas las longitudes de onda de emisión de la lámpara la absortividad del actinómetro es suficiente para extinguir la radiación dentro del largo del reactor. $E_3 E$ a la entrada es igual a 0.5. Reemplazando

$$\langle e_{\lambda}^a(x, t) \rangle_{L_R} = -\frac{\kappa_{\lambda}^{Act} 2\pi I_{\lambda}^0}{\kappa_{T,\lambda} L_R} (4 \times 10^{-6} - 0.5) \cong \frac{\kappa_{\lambda}^{Act} \pi I_{\lambda}^0}{\kappa_{T,\lambda} L_R} \quad (A3.15)$$

Valor de la radiación incidente en la pared del reactor

$$G_{w,\lambda} = 2\pi \int_{\mu=0}^{\mu=1} I_{\lambda}^0(\mu) d\mu \quad (A3.16)$$

El empleo de una ventana de entrada esmerilada permite la utilización de una condición de contorno isotrópica. Por condición de isotropía

$$G_{w,\lambda} = 2\pi I_{\lambda}^0 \quad (A3.17)$$

Por lo tanto

$$I_{\lambda}^0 = \frac{G_{w,\lambda}}{2\pi} \quad (\text{A3.18})$$

Reemplazando en eq. A3.15

$$\langle e_{\lambda}^a(x, t) \rangle_{L_R} = \frac{\kappa_{\lambda}^{\text{Act.}} \pi}{\kappa_{T,\lambda} L_R} I_{\lambda}^0 = \frac{\kappa_{\lambda}^{\text{Act.}} \cancel{\pi}}{\kappa_{T,\lambda} L_R} \frac{G_{w,\lambda}}{2\cancel{\pi}} \quad (\text{A3.19})$$

$$\langle e_{\lambda}^a(x, t) \rangle_{L_R} = \frac{\kappa_{\lambda}^{\text{Act.}} G_{w,\lambda}}{2\kappa_{T,\lambda} L_R} \quad (\text{A3.20})$$

Igualando eq. A3.1 y A3.2, y reemplazando por la eq. A3.20 se obtiene

$$\sum_{\lambda} \left[\phi_{\lambda}^{\text{Act}} \langle e_{\lambda}^a(x, t) \rangle_{L_R} \right] = \frac{dC_{\text{Fe}^{2+}}(t)}{dt} \Big|_{\text{Reactor}} \quad (\text{A3.21})$$

$$\sum_{\lambda} \left[\phi_{\lambda}^{\text{Act}} \frac{\kappa_{\lambda}^{\text{Act.}} G_{w,\lambda}}{2\kappa_{T,\lambda} L_R} \right] = \frac{dC_{\text{Fe}^{2+}}(t)}{dt} \Big|_{\text{Reactor}} \quad (\text{A3.22})$$

Al comienzo de la reacción la absorción de la sal ferrosa es despreciable frente a la de la sal férrica ($t \rightarrow 0$ entonces $\kappa_{T,\lambda} \rightarrow \kappa_{\lambda}^{\text{Act.}}$):

$$\sum_{\lambda} \left[\phi_{\lambda}^{\text{Act}} \frac{G_{w,\lambda}}{2L_R} \right] = \lim_{t \rightarrow 0} \frac{dC_{\text{Fe}^{2+}}(t)}{dt} \Big|_{\text{Reactor}} \quad (\text{A3.23})$$

$$G_{w,\lambda} = f_{\lambda} G_w \quad (\text{A3.24})$$

$$\frac{dC_{\text{Fe}^{2+}}(t)}{dt} \Big|_{\text{Reactor}} = \sum_{\lambda} \left[\phi_{\lambda}^{\text{Act}} \frac{f_{\lambda} G_w}{2L_R} \right] = \frac{G_w}{2L_R} \sum_{\lambda} \left[\phi_{\lambda}^{\text{Act}} f_{\lambda} \right] = \frac{G_w}{2L_R} \Phi^{\text{Act}} \quad (\text{A3.25})$$

Donde $\Phi^{\text{Act}} = \sum_{\lambda} \left[\phi_{\lambda}^{\text{Act}} f_{\lambda} \right]$ es el rendimiento cuántico promediado en la longitud de onda para el actinómetro.

$$G_w = \frac{2L_R}{\Phi^{\text{Act}}} \left\{ \lim_{t \rightarrow 0} \frac{\Delta C_{\text{Fe}^{2+}}}{\Delta t} \right\} \quad (\text{A3.26})$$

$$G_{\lambda,w} = \frac{2L_R f_{\lambda}}{\Phi^{\text{Act}}} \left\{ \lim_{t \rightarrow 0} \frac{\Delta C_{\text{Fe}^{2+}}}{\Delta t} \right\} \quad (\text{A3.27})$$

Apéndice 4

Todas las actinometrías realizadas tuvieron una duración de una hora. En las mismas se extrajeron muestras cada 10 minutos. En cada muestra se determinó el ión ferroso mediante colorimetría.

A4.1. Preparación de soluciones y reactivos

Se deben preparar las siguientes soluciones y reactivos, necesarios para realizar la actinometría:

- i) Fenantrolina 0.2% en peso. Disolver 2g de fenantrolina en agua y llevar a 1L de solución.
- ii) Buffer para medición espectrofotométrica. En un matraz con agua ultrapura agregar 10ml de H₂SO₄ concentrado, disolver 82g de acetato de sodio trihidratado, y llevar a 1L de solución.
- iii) Solución de Fe₂(SO₄)₃ 0.2M. Disolver 55ml de H₂SO₄ concentrado en un matraz de 1L que previamente contenga al menos 0.6L de agua ultrapura, es conveniente agregarlo de apoco con el matraz sumergido en un baño con agua corriente para que no se caliente tanto, una vez agregado el ácido pesar. 111.74g de Fe₂(SO₄)₃ · nH₂O, y agregar, si no se agrega el ácido primero no se disolverá, enrasar cuando el matraz esté a temperatura ambiente.
- iv) Solución de K₂C₂O₄ 1.2 M. Disolver 221.09 g de K₂C₂O₄ (oxalato de potasio) en agua y llevar a 1 L de solución.

A4.2. Procedimiento

- i) Solución actinométrica de ferrioxalato de potasio ($\text{K}_3\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3$)
- ii) 0.02M. Mezclar 50 ml de solución de $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ 0.2 M con 50 ml de solución de $\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 1.2 M por cada litro de volumen de reactor. Para un reactor de 2 litros se prepara el doble, se añade al reactor convenientemente cubierto.
- iii) Prender la lámpara para estabilizarla.
- iv) Tomar la muestra 0.
- v) Retirar la pantalla.
- vi) Tomar muestras cada 10 minutos.

A4.3. Medición actinométrica

Irradiar la solución actinométrica de ferrioxalato de potasio. Para cada muestra tomada tomar una alícuota de 5ml e introducirla en un matraz aforado de 50ml. Agregar 10ml de fenantrolina y 2.5ml de buffer para medición espectrofotométrica. Enrasar y mezclar. Esperar por lo menos media hora. El blanco se prepara de igual forma, aunque sin solución irradiada. Medir el complejo anaranjado rojizo formado en espectrofotómetro a 510nm.

A4.4. Resultados experimentales de las Actinometrías

Se utilizará la fórmula

$$G_{\lambda, W} = \frac{2L_R f_{\lambda}}{\Phi} \left\{ \lim_{t \rightarrow 0} \frac{\Delta C_{\text{Fe}^{+2}}}{\Delta t} \right\} \quad (\text{A4.1})$$

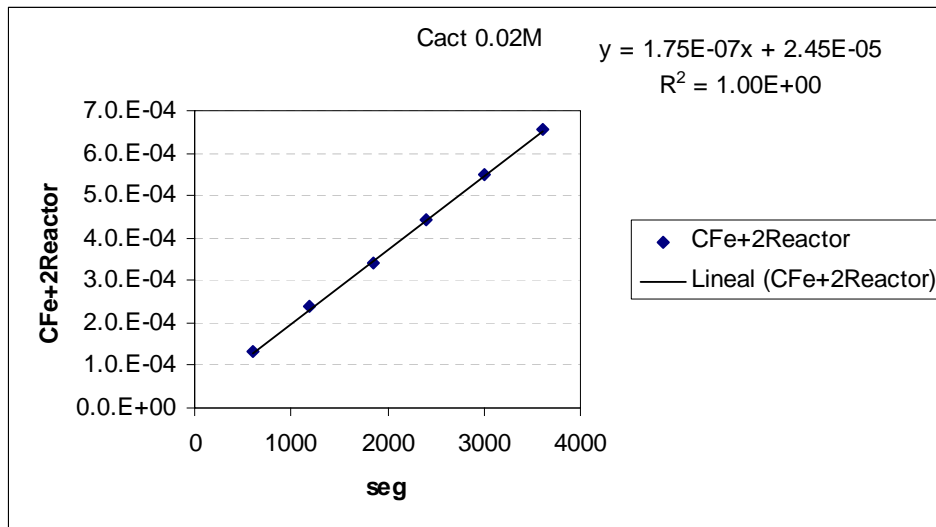
Análisis de unidades

$$L_R [=] \text{cm}; \Phi = \sum \Phi_{\lambda} f_{\lambda} [=] \frac{\text{mol}}{\text{eins}}; \frac{\Delta C_{\text{Fe}^{+2}}}{\Delta t} [=] \frac{\text{M}}{\text{seg}} = \frac{\text{mol}}{\text{Litro seg}}$$

Por lo tanto

$$G_{\lambda, w} [=] \frac{\frac{\text{mol}}{\text{Litro seg}} \text{cm}}{\frac{\text{mol}}{\text{eins}}} = \frac{\text{eins cm}}{\text{Litro seg}}$$

Muestra	T(min)	T(seg)	Abs	CFe+2matraz	CFe+2Reactor
0	0	0	0.0661	5.95E-06	5.95E-05
1	10	600	0.1461	1.32E-05	1.32E-04
2	20	1200	0.2632	2.37E-05	2.37E-04
3	31	1860	0.3811	3.43E-05	3.43E-04
4	40	2400	0.4899	4.41E-05	4.41E-04
5	50	3000	0.6082	5.48E-05	5.48E-04
6	60	3600	0.7297	6.57E-05	6.57E-04



Pendiente 1.75E-07 MFe+2/seg

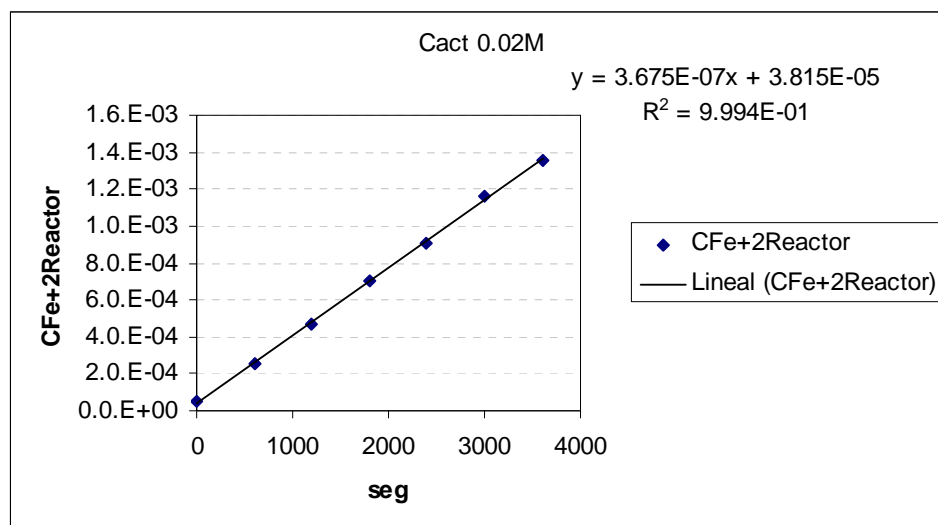
Gw 2.65E-06 eins*cm/lt*seg

Gw 2.65E-09 eins/cm²*seg

Si 100% es 5.56E-09 eins/cm²*seg

filtro 41% de transmite el 47.61 %

Muestra	T(min)	T(seg)	Abs	CFe+2matraz	CFe+2Reactor
0	0	0	0.0555	5.00E-06	5.00E-05
1	10	600	0.2838	2.56E-05	2.56E-04
2	20	1200	0.5206	4.69E-05	4.69E-04
3	30	1800	0.7757	6.99E-05	6.99E-04
4	40	2400	1.0037	9.04E-05	9.04E-04
5	50	3000	1.2872	1.16E-04	1.16E-03
6	60	3600	1.5100	1.36E-04	1.36E-03



Pendiente 3.68E-07 MFe+2/seg

Gw 5.56E-06 eins*cm/lt*seg

Gw 5.56E-09 eins/cm2*seg

Si 100% es 5.58E-09 eins/cm2*seg

sin filtro transmite el 99.71 %

Se encontró menos del 1% de variación en la intensidad incidente entre las condiciones al inicio de las experiencias y al final de ellas

Apéndice 5

La degradación heterogénea del peróxido de hidrógeno

A5.1. Mecanismo

Lin (1997) propuso un mecanismo detallado de la descomposición del peróxido de hidrógeno en goetita a pH neutro. Las principales reacciones del mismo se muestran a continuación:

Reacción	Velocidad de la etapa elemental (mol g ⁻¹ s ⁻¹)	Unidades de las constantes
$\equiv \text{Fe}^{\text{III}} - \text{OH} + \text{H}_2\text{O}_2 \xrightarrow{k_{1a}} (\text{H}_2\text{O}_2)_s$	$r_1 = k_1 C_{\equiv \text{Fe}^{\text{III}} - \text{OH}} C_{\text{H}_2\text{O}_2}$ $r_{1a} = k_{1a} C_{(\text{H}_2\text{O}_2)_s}$	L mol ⁻¹ s ⁻¹ s ⁻¹
$(\text{H}_2\text{O}_2)_s \xrightarrow{k_{2a}} (\equiv \text{Fe}^{\text{II}} \cdot \text{O}_2\text{H}) + \text{H}_2\text{O}$	$r_2 = k_2 C_{(\text{H}_2\text{O}_2)_s}$ $r_{2a} = k_{2a} C_{\equiv \text{Fe}^{\text{II}} \cdot \text{O}_2\text{H}}$	s ⁻¹ s ⁻¹
$(\equiv \text{Fe}^{\text{II}} \cdot \text{O}_2\text{H}) \rightarrow \equiv \text{Fe}^{\text{II}} + \text{HO}_2^\bullet$	$r_3 = k_3 C_{\text{HO}_2^\bullet}$	s ⁻¹
$\equiv \text{Fe}^{\text{II}} + \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \equiv \text{Fe}^{\text{III}} - \text{OH} + \text{OH}^\bullet + \text{H}_2\text{O}$	$r_4 = k_4 C_{\equiv \text{Fe}^{\text{II}}} C_{\text{H}_2\text{O}_2}$	L mol ⁻¹ s ⁻¹
$\equiv \text{Fe}^{\text{II}} + \text{O}_2 \rightarrow \equiv \text{Fe}^{\text{III}} - \text{OH} + \text{HO}_2^\bullet$	$r_{4a} = k_{4a} C_{\equiv \text{Fe}^{\text{II}}} C_{\text{O}_2}$	L mol ⁻¹ s ⁻¹

A5.2. Cálculo de la expresión cinética

Suposiciones:

Estado pseudo estacionario para:

- Peróxido adsorbido, [(H₂O₂)_s]
- Radicales, [OH[•]], [HO₂[•]], [O₂^{•-}] y [≡Fe^{II}•O₂H]
- ≡Fe^{II}

Debido a que el radical peróxido es muy reactivo

- k₃ >> k_{3a}

Se espera que (Lin y Gurol, 1998):

- k₄ >> k_{4a}

Planteando el balance de sitios:

$$S_T = [\equiv \text{Fe}^{\text{II}}] + [\equiv \text{Fe}^{\text{II}} \cdot \text{O}_2\text{H}] + [(\text{H}_2\text{O}_2)_s] + [\equiv \text{Fe}^{\text{III}} - \text{OH}]$$

- En el balance de sitios se desprecian los sitios $[=Fe^{II}]$ y $[=Fe^{II} \cdot O_2H]$, frente a $[(H_2O_2)_S]$ y $[=Fe^{III}-OH]$.

$$S_T = [=Fe^{III}-OH] + [(H_2O_2)_S] = C_3 + C_{Ps} \left[\frac{\text{mol}}{\text{g}} \right]$$

Aplicando estas aproximaciones se puede llegar a que el consumo de peróxido puede ser representado por una expresión del tipo Langmuir-Hinsheelwood:

$$R_p = -\frac{k_p S_T}{1 + K_H C_p} C_p \quad (A5.1)$$

donde $k_p = \frac{k_1 k_2 k_3}{k'}$, $K_H = \frac{k_1 (k_{2a} + k_3)}{k'}$ y $k' = (k_{1a} + k_2) k_3 + k_{1a} k_{2a}$

Para concentraciones bajas de peróxido $K_H C_p = 1^1$ puede reducirse esta expresión a una cinética de primer orden (Lin y Gurol, 1998).

$$R_p = -k_p S_T C_p \quad (A5.2)$$

Si $a_v = \frac{\text{cantidad de sitios}}{\text{masa de goetita}} \left[\frac{\text{mol}}{\text{g}} \right]$ entonces $S_T = a_v C_{cat}$

Puede reexpresarse la eq. A5.2 como:²

$$R_p = -k' C_{cat} C_p \quad (A5.3)$$

Donde $k = k_p S_T a_v$

¹ Concentraciones de peróxido menores a 1M (Lin y Gurol, 1998), las máximas concentraciones usadas en el presente trabajo son de 0.028M.

² Para el óxido utilizado se ha demostrado un muy buen ajuste a primer orden de en rango de temperatura de 25 a 55°C y de pH de 3 a 7, en concentraciones que van de los 5 a 28mM de peróxido.

A5.3. Cálculo de las constantes a temperatura y carga de catalizador variable

Para un reactor Tanque agitado discontinuo perfectamente mezclado el balance de materia para el peróxido se reduce a:

$$\frac{dC_p}{dt} = R_p \quad (\text{A5.4})$$

$$\frac{dC_p}{dt} = k(T)C_{\text{cat}}C_p \quad (\text{A5.5})$$

Expresando la funcionalidad de la constante en términos de la ecuación de Arrhenius:

$$k(T) = A \cdot \exp(-E/RT) \quad (\text{A5.6})$$

Donde

$R = 8.314 \text{ mol J}^{-1}\text{K}^{-1}$ es la constante de los gases ideales.

A es el factor preexponencial

E es la energía de activación, y

T es la temperatura absoluta de reacción (usualmente expresada en grados Kelvin).

A5.4. Escalado por el método de centrado de temperatura

Se aplicó el escalado por método de centrado de temperatura para evitar los problemas de correlación entre A y E y disminuir la no linealidad de la correlación. Se rescribió la expresión como:

$$k(T) = A' \cdot \exp\left(-\frac{E}{R}\left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T^0}\right)\right) \quad (\text{A5.7})$$

$$A' = A \cdot \exp\left(-\frac{E}{RT^0}\right) \quad (\text{A5.8})$$

$$T^0 = 273 + \frac{50 + 25}{2} = 310.5 \text{ K} \quad (\text{A5.9})$$

Para regresionar estos parámetros se utilizaron los valores de concentración de peroxido en función del tiempo de 8 corridas a pH 3 entre 25 y 50°C.

			$\Delta(\text{IC}_{95\%})$	$\text{IC}_{\text{inferior}}$	$\text{IC}_{\text{superior}}$	$\text{IC}_{\%}$
A	2.921E+04	$\text{L g}^{-1} \text{s}^{-1}$	1.37E+03	2.78E+04	3.06E+04	4.6
E	4.927E+04	J mol^{-1}	3.01E+03	4.63E+04	5.23E+04	6.1

$$A = (2.92 \pm 0.137) \times 10^4 \text{ L g}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

$$E = (4.92 \pm 0.301) \times 10^4 \text{ J mol}^{-1}$$

El orden de magnitud de E está dentro de lo esperable (Wojciechowski y Rice, 2003).

Calculando el valor de la constante a 25°C (298K)

$$k = 6.75 \times 10^{-5} \text{ L g}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

Apéndice 6

Resultados de las Corridas

Tabla A6.1 - Valores corridas irradiadas

C_{cat}, gL^{-1}	1.25	0.5	2	0.5	1.25	2	1.25	1.25
%Radiación	48	100	100	100	100	100	100	48
R	40	30	30	50	26	50	40	40
Tiempo, s	$C_{\text{H}_2\text{O}_2}, \text{M}$	$C_{\text{H}_2\text{O}_2}, \text{M}$	$C_{\text{H}_2\text{O}_2}, \text{M}$	$C_{\text{H}_2\text{O}_2}, \text{M}$	$C_{\text{H}_2\text{O}_2}, \text{M}$	$C_{\text{H}_2\text{O}_2}, \text{M}$	$C_{\text{H}_2\text{O}_2}, \text{M}$	$C_{\text{H}_2\text{O}_2}, \text{M}$
0	1.499E-02	1.113E-02	1.947E-02	1.839E-02	9.817E-03	1.098E-02	1.463E-02	1.470E-02
3600	1.061E-02	9.977E-03	1.176E-02	1.612E-02	7.187E-03	6.383E-03	1.021E-02	1.042E-02
7200	7.635E-03	8.696E-03	7.703E-03	1.429E-02	5.020E-03	3.752E-03	7.553E-03	7.979E-03
10800	5.745E-03	7.942E-03	5.063E-03	1.269E-02	3.709E-03	2.206E-03	5.932E-03	5.742E-03
14400	3.961E-03	7.028E-03	3.645E-03	1.204E-02	2.644E-03	1.286E-03	4.804E-03	4.449E-03
18000	3.203E-03	6.571E-03	1.832E-03	1.171E-02	2.102E-03	8.661E-04	3.615E-03	3.535E-03
21600	2.525E-03	6.123E-03	1.832E-03	1.048E-02	1.530E-03	4.816E-04	2.964E-03	2.728E-03
Tiempo, s	C_{2-CP}, M	C_{2-CP}, M	C_{2-CP}, M	C_{2-CP}, M	C_{2-CP}, M	C_{2-CP}, M	C_{2-CP}, M	C_{2-CP}, M
0	4.057E-04	3.706E-04	3.645E-04	3.760E-04	3.746E-04	3.770E-04	3.707E-04	3.683E-04
3600	4.019E-04	3.736E-04	3.448E-04	3.753E-04	3.641E-04	3.692E-04	3.637E-04	3.624E-04
7200	3.841E-04	3.614E-04	3.193E-04	3.686E-04	3.463E-04	3.469E-04	3.434E-04	3.491E-04
10800	3.590E-04	3.505E-04	2.778E-04	3.544E-04	3.184E-04	3.167E-04	3.133E-04	3.332E-04
14400	3.229E-04	3.297E-04	2.199E-04	3.365E-04	2.637E-04	2.734E-04	2.666E-04	3.054E-04
18000	2.638E-04	2.847E-04	1.400E-04	2.995E-04	1.806E-04	2.189E-04	1.717E-04	2.685E-04
21600	1.868E-04	2.170E-04	4.189E-05	2.200E-04	5.009E-05	1.406E-04	4.208E-05	2.026E-04

Tiempo, s	C_{CIBQ}, M	C_{CIBQ}, M	C_{CIBQ}, M	C_{CIBQ}, M	C_{CIBQ}, M	C_{CIBQ}, M	C_{CIBQ}, M	C_{CIBQ}, M
0	6.562E-08	6.471E-08	4.308E-08	4.623E-11	4.623E-11	6.384E-08	1.750E-08	2.341E-08
3600	1.829E-06	6.435E-07	4.063E-06	7.975E-07	1.744E-06	2.606E-06	2.035E-06	1.911E-06
7200	4.317E-06	1.297E-06	7.312E-06	1.550E-06	3.097E-06	4.452E-06	3.567E-06	3.203E-06
10800	6.362E-06	1.964E-06	9.576E-06	2.281E-06	4.858E-06	6.451E-06	5.489E-06	4.695E-06
14400	9.406E-06	2.975E-06	1.353E-05	3.754E-06	8.374E-06	8.520E-06	8.808E-06	7.160E-06
18000	1.307E-05	5.975E-06	1.622E-05	6.079E-06	1.442E-05	1.137E-05	1.469E-05	1.058E-05
21600	1.847E-05	1.111E-05	1.258E-05	1.274E-05	1.322E-05	1.424E-05	1.250E-05	1.665E-05

Tiempo, s	C_{CIHQ}, M	C_{CIHQ}, M	C_{CIHQ}, M	C_{CIHQ}, M	C_{CIHQ}, M	C_{CIHQ}, M	C_{CIHQ}, M	C_{CIHQ}, M
0	4.559E-11	4.760E-10	4.760E-10	4.760E-10	4.760E-10	4.760E-10	4.559E-11	4.559E-11
3600	7.841E-08	3.322E-07	6.419E-07	2.589E-07	4.160E-07	2.666E-07	2.154E-08	4.559E-11
7200	1.889E-07	5.229E-07	7.947E-07	6.062E-07	7.485E-07	3.841E-07	3.708E-08	2.696E-08
10800	2.512E-07	6.238E-07	6.397E-07	7.892E-07	5.859E-07	7.954E-07	1.122E-07	3.759E-08
14400	3.476E-07	1.055E-06	1.399E-06	2.590E-06	9.182E-07	8.032E-07	1.357E-07	6.592E-08
18000	5.415E-07	2.585E-06	2.978E-06	4.565E-06	2.980E-06	1.476E-06	2.907E-07	1.047E-07
21600	7.720E-07	5.851E-06	2.429E-06	5.259E-06	5.053E-06	1.941E-06	4.684E-07	2.028E-07

Tabla A6.2 - Valores Lixiviado corridas foto-Fenton a 25 °C

	R1FF	R2FF	R3FF	R4FF	R5FF	R6FF	R7FF	R8FF
Tiempo, s	C_{Fe_T} , ppm	C_{Fe_T} , ppm	C_{Fe_T} , ppm	C_{Fe_T} , ppm	C_{Fe_T} , ppm	C_{Fe_T} , ppm	C_{Fe_T} , ppm	C_{Fe_T} , ppm
0	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1
3600	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1
7200	<0,1	<0,1	0.117	<0,1	<0,1	0.104	<0,1	<0,1
10800	<0,1	<0,1	0.116	<0,1	0.125	0.139	<0,1	<0,1
14400	<0,1	<0,1	0.182	<0,1	0.139	0.145	<0,1	<0,1
18000	<0,1	<0,1	0.211	0.114	0.169	0.166	<0,1	<0,1
21600	0.124	0.108	0.286	0.145	0.244	0.225	0.175	<0,1

En ppm

Tabla A6.3 - Valores corridas oscuras a 25 °C

C_{cat}, gL^{-1}	2		2		0.5		0.5		1.25		1.25	
R	50		30		50		30		40		40	
Tiempo, s	$C_{H_2O_2}, M$	$C_{H_2O_2}, M$	$C_{H_2O_2}, M$	$C_{H_2O_2}, M$	$C_{H_2O_2}, M$	$C_{H_2O_2}, M$	$C_{H_2O_2}, M$	$C_{H_2O_2}, M$	$C_{H_2O_2}, M$	$C_{H_2O_2}, M$	$C_{H_2O_2}, M$	$C_{H_2O_2}, M$
0	1.059E-02	1.974E-02	1.147E-02	1.988E-02	1.328E-02	1.482E-02						
3600	6.206E-03	1.265E-02	1.053E-02	1.762E-02	1.026E-02	1.032E-02						
7200	3.824E-03	7.618E-03	9.265E-03	1.562E-02	7.374E-03	7.674E-03						
10800	1.794E-03	4.676E-03	7.559E-03	1.421E-02	5.588E-03	6.126E-03						
14400	1.000E-03	3.176E-03	6.882E-03	1.271E-02	3.956E-03	4.674E-03						
18000	5.882E-04	1.824E-03	6.235E-03	1.168E-02	2.735E-03	3.350E-03						
21600	2.353E-04	1.029E-03	5.382E-03	1.047E-02	2.179E-03	2.603E-03						
Tiempo, s	C_{2-CP}, M	C_{2-CP}, M	C_{2-CP}, M	C_{2-CP}, M	C_{2-CP}, M	C_{2-CP}, M	C_{2-CP}, M	C_{2-CP}, M	C_{2-CP}, M	C_{2-CP}, M	C_{2-CP}, M	C_{2-CP}, M
0	3.844E-04	3.820E-04	4.008E-04	3.820E-04	3.781E-04	3.789E-04						
3600	3.781E-04	3.773E-04	3.891E-04	3.773E-04	3.805E-04	3.797E-04						
7200	3.750E-04	3.797E-04	3.906E-04	3.797E-04	3.734E-04	3.727E-04						
10800	3.703E-04	3.742E-04	3.922E-04	3.742E-04	3.656E-04	3.664E-04						
14400	3.656E-04	3.688E-04	3.867E-04	3.688E-04	3.539E-04	3.547E-04						
18000	3.602E-04	3.641E-04	3.836E-04	3.641E-04	3.430E-04	3.422E-04						
21600	3.539E-04	3.547E-04	3.766E-04	3.547E-04	3.313E-04	3.336E-04						
Tiempo, s	C_{CIBQ}, M	C_{CIBQ}, M	C_{CIBQ}, M	C_{CIBQ}, M	C_{CIBQ}, M	C_{CIBQ}, M	C_{CIBQ}, M	C_{CIBQ}, M	C_{CIBQ}, M	C_{CIBQ}, M	C_{CIBQ}, M	C_{CIBQ}, M
0	1.403E-07	0.000E+00	0.000E+00	0.000E+00	2.806E-08	4.911E-08						
3600	2.224E-06	6.945E-07	6.033E-07	6.945E-07	1.607E-06	1.761E-06						
7200	4.195E-06	1.487E-06	1.263E-06	1.487E-06	3.592E-06	3.964E-06						
10800	5.725E-06	2.785E-06	2.266E-06	2.785E-06	5.893E-06	6.167E-06						
14400	7.121E-06	4.609E-06	3.360E-06	4.609E-06	8.727E-06	8.805E-06						
18000	8.278E-06	6.588E-06	5.009E-06	6.588E-06	1.151E-05	1.133E-05						
21600	9.036E-06	9.169E-06	6.679E-06	9.169E-06	1.392E-05	1.408E-05						
CIHQ	no detectada											

Nomenclatura	
2-CP	2-clorofenol
a_n	Coeficiente de expansion Legendre de orden n
a_v	Coeficiente de área volumétrica, cm^{-1}
CIBQ	Clorobenzoquinona
CIDHCD \cdot	Radical Clorodihidroxiciclohexadienil
CIHQ	Clorohidroquinona
CISQ \cdot	Radical Clorosemiquinona
C_i	Concentración del componente i, mol L^{-1}
C_{cat}	Concentración de catalizador, g L^{-1}
$C_{2\text{-CP},0}$	Concentración inicial de 2-clorofenol, M (mol L^{-1})
Da^{II}	Segundo número adimensional de Damköhler, adimensional
D_{mezcla}	Difusividad de la mezcla, $\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$
Diff	Diferencia
e^a	Velocidad local de absorción de fotones (LVRPA), Einstein $\text{cm}^{-3} \text{s}^{-1}$
EXT	Extintancia aparente, adimensional
$\equiv \text{Fe}^{\text{III}} - \text{OH}$	Sitio superficial de la goetita
$\alpha - \text{FeOOH}$	Fórmula de la goetita
fr	Residuos relativos a la medición de reflectancias
ft	Residuos relativos a la medición de transmitancia
g	Factor de asimetría, adimensional
\bar{g}	Factor de asimetría promediado en la longitud de onda
G	Radiación incidente, Einstein $\text{cm}^{-2} \text{s}^{-1}$
h	Coordenada axial del reactor, cm

I	Intensidad de radiación específica, Einstein $\text{sr}^{-1}\text{cm}^{-2} \text{s}^{-1}$
k_s	coeficiente de transferencia de materia, cm s^{-1}
$k_{\text{Sup.}}^{\text{Obs.}}$	Constante cinética observada por unidad de superficie, cm s^{-1}
L	Largo, cm
LVRPA	Velocidad local de absorción de fotones
MOD	Método de la ordenada discreta
\underline{n}	Vector normal
P_n	Polinomio de Legendre de orden n
P	Función de fase, adimensional
q	Flujo radiativo, Einstein $\text{cm}^{-2} \text{s}^{-1}$
Q	Velocidad de flujo, $\text{cm}^3 \text{s}^{-1}$
r_j	Velocidad de la etapa j, M s^{-1}
R	Reflectancia difusa
RTE	Ecuación de transferencia radiante
s	Coordenada lineal a lo largo de la dirección $\underline{\Omega}$, cm
S	Término fuente, Einstein $\text{sr}^{-1}\text{cm}^{-3} \text{s}^{-1}$
S_g	área superficial específica del catalizador, cm^2g^{-1}
t	tiempo, s
T	Transmitancia difusa
TOL	Tolerancia a la convergencia, adimensional
V	Volumen, cm^3
W	Espesor de la pared de la celda, cm
x	Coordenada cartesiana axial, cm

Letras Griegas

α	Orden de reacción
----------	-------------------

β	Coeficiente de extinción volumétrico, cm^{-1}
β^*	Coeficiente de extinción específico, $\text{cm}^2 \text{g}^{-1}$
δ	Función delta de Dirac, adimensional
Γ	Coeficiente de reflexión global, adimensional
θ	Coordenada esférica, rad
θ_0	Angulo entre el rayo de radiación incidente y dispersado, rad
Φ_j	Rendimiento cuántico primario promediado para la especie j, mol Einstein^{-1}
κ	Coeficiente de absorción volumétrica, cm^{-1}
κ^*	Coeficiente de absorción específico, $\text{cm}^2 \text{g}^{-1}$
λ	Longitud de onda, nm
μ	$\cos \theta$
σ	Coeficiente de dispersión volumétrico, cm^{-1}
σ^*	Coeficiente de dispersión específico, $\text{cm}^2 \text{g}^{-1}$
Ω	Angulo sólido, sr
$\underline{\Omega}$	Vector unitario en la dirección de propagación de la radiación
ρ_p	Densidad de la partícula, g cm^{-3}
ρ_p	Densidad del fluido, g cm^{-3}

Superíndice

*	Propiedad específica
+	Dirección hacia adelante
-	Dirección hacia atrás

Subíndice

0	Condición de entrada o inicial
Abs.	Especie absorbente

Celda	Relativo a la celda
cat	catalizador
HG	Función de fase de Henyey y Greenstein
λ	Dependencia de la longitud de onda
R	Relativo al reactor
React.	Relativo a la reacción
T	Relativo al tanque o Total

Referencias

- Alfano, O.M., Negro, A.C., Cabrera, M.I., Cassano, A.E., 1995. Scattering effects produced by inert particles in photochemical reactors. 1. Model and experimental verification. *Industrial and Engineering Chemistry Research* 34, 488-499.
- Amat, A.M., Arques, A., Bossmann, S.H., Braun, A.M., Gob, S., Miranda, M.A., Oliveros, E., 2004. Oxidative degradation of 2,4-xylidine by photosensitization with 2,4,6-triphenylpyrylium: homogeneous and heterogeneous catalysis. *Chemosphere* 57, 1123-1130.
- Andreozzi, R., Caprio, V., Marotta, R., 2002. Oxidation of 3,4-dihydroxybenzoic acid by means of hydrogen peroxide in aqueous goethite slurry. *Water Research* 36, 2761-2768.
- Bacocchi, R., Boni, M.R., D'Aprile, L., 2003. Hydrogen peroxide lifetime as an indicator of the efficiency of 3-chlorophenol Fenton's and Fenton-like oxidation in soils. *Journal of Hazardous materials* 96, 305-329.
- Ballari, M.d.I.M., Brandi, R., Alfano, O., Cassano, A., 2008a. Mass transfer limitations in photocatalytic reactors employing titanium dioxide suspensions. I. Concentration profiles in the bulk. *Chemical Engineering Journal* 136, 50-65.
- Ballari, M.d.I.M., Brandi, R., Alfano, O., Cassano, A., 2008b. Mass transfer limitations in photocatalytic reactors employing titanium dioxide suspensions. II. External and internal particle constrains for the reaction. *Chemical Engineering Journal* 136, 242-255.
- Bird, R.B., Stewart, W.E., Lightfoot, E.N., 2002. *Transport Phenomena*. J. Wiley, New York.
- Bozzi, A., Yuranova, T., Mielczarski, J., Kiwi, J., 2004. Evidence for immobilized photo-Fenton degradation of organic compounds on structured silica surfaces involving Fe recycling. *New Journal of Chemistry* 28, 519-526.
- Bozzi, A., Yuranova, T., Mielczarski, J., Lopez, A., Kiwi, J., 2002. Abatement of oxalates catalyzed by Fe-silica structured surfaces via cyclic carboxylate intermediates in photo-Fenton reactions. *Chemical Communications*, 2202-2203.
- Brandi, R.J., Alfano, O.M., Cassano, A.E., 1996. Modeling of radiation absorption in a flat plate photocatalytic reactor. *Chemical Engineering Science* 51, 3169-3174.
- Brandi, R.J., Citroni, M.A., Alfano, O.M., Cassano, A.E., 2003. Absolute quantum yields in photocatalytic slurry reactors. *Chemical Engineering Science* 58, 979-985.
- Cabrera, M.I., Alfano, O.M., Cassano, A.E., 1996. Absorption and scattering coefficients of titanium dioxide particulate suspensions in water. *Journal of Physical Chemistry* 100, 20043-20050.

-
- Calderbank, P.H., Moo-Young, M.B., 1961. The continuous phase heat and mass-transfer properties of dispersions. *Chemical Engineering Science* 16, 39-54.
- Cassano, A.E., Martin, C.A., Brandi, R.J., Alfano, O.M., 1995. Photoreactor analysis and design: Fundamentals and applications. *Industrial and Engineering Chemistry Research* 34, 2155-2201.
- Ciani, A., Goss, K.U., Schwarzenbach, R.P., 2005. Light penetration in soil and particulate minerals. *European Journal of Soil Science* 56, 561-574.
- Coelho, A., Castro, A.V., Dezotti, M., Sant'Anna Jr, G.L., 2006. Treatment of petroleum refinery sourwater by advanced oxidation processes. *Journal of Hazardous materials* 137, 178-184.
- Cornell, R.M., Posner, A.M., Quirk, J.P., 1976. Kinetics and mechanisms of the acid dissolution of goethite ($[\alpha]\text{-FeOOH}$). *Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry* 38, 563-567.
- Cornell, R.M., Schwertmann, U., 2003. *The iron oxides: structure, properties, reactions, occurrences and uses*. Wiley VCH, Weinheim.
- Cuzzola, A., Bernini, M., Salvadori, P., 2002. A preliminary study on iron species as heterogeneous catalysts for the degradation of linear alkylbenzene sulphonic acids by H_2O_2 . *Applied Catalysis B: Environmental* 36, 231-237.
- Chen, R., Pignatello, J.J., 1997. Role of quinone intermediates as electron shuttles in Fenton and photoassisted Fenton oxidations of aromatic compounds. *Environmental Science and Technology* 31, 2399-2406.
- Chen, R., Pignatello, J.J., 1999. Structure-Activity Study of Electron-Shuttle Catalysis by Quinones in the Oxidation of Aromatic Compounds by the Fenton Reaction. *Journal of Advanced Oxidation Technologies* 4, 447-453.
- Chou, S., Huang, C., Huang, Y.H., 2001. Heterogeneous and homogeneous catalytic oxidation by supported $\alpha\text{-FeOOH}$ in a fluidized-bed reactor: Kinetic approach. *Environmental Science and Technology* 35, 1247-1251.
- Chun, C.L., Hozalski, R.M., Arnold, W.A., 2005. Degradation of Drinking Water Disinfection Byproducts by Synthetic Goethite and Magnetite. *Environ. Sci. Technol.* 39, 8525-8532.
- Domènech, X., Jardim, W.W.F., Litter, M.I., 2001. Procesos Avanzados de Oxidación para la eliminación de contaminantes. In: Blesa, M.A. (Ed.). *Eliminación de Contaminantes por Fotocatálisis Heterogénea*. Red CYTED VIII-G, Buenos Aires.
- Du, W., Xu, Y., Wang, Y., 2008. Photoinduced degradation of orange II on different iron (Hydr)oxides in aqueous suspension: Rate enhancement on addition of hydrogen peroxide, silver nitrate, and sodium fluoride. *Langmuir* 24, 175-181.
- Duderstadt, J.J., Martin, R., 1979. *Transport Theory*. Wiley, New York.
- Esterkin, C.R., Negro, A.C., Alfano, O.M., Cassano, A.E., 2005. Air pollution remediation in a fixed bed photocatalytic reactor coated with TiO_2 . *AIChE Journal* 51, 2298-2310.
-

-
- Farias, J., Rossetti, G.H., Albizzati, E.D., Alfano, O.M., 2007. Solar degradation of formic acid: Temperature effects on the photo-fenton reaction. *Industrial and Engineering Chemistry Research* 46, 7580-7586.
- Farre, M.J., Maldonado, M.I., Gernjak, W., Oller, I., Malato, S., Domenech, X., Peral, J., 2008. Coupled solar photo-Fenton and biological treatment for the degradation of diuron and linuron herbicides at pilot scale. *Chemosphere* 72, 622-629.
- Feng, J., Hu, X., Yue, P.L., 2004. Discoloration and mineralization of Orange II using different heterogeneous catalysts containing Fe: A comparative study. *Environmental Science and Technology* 38, 5773-5778.
- Feng, J., Hu, X., Yue, P.L., 2005. Discoloration and mineralization of Orange II by using a bentonite clay-based Fe nanocomposite film as a heterogeneous photo-Fenton catalyst. *Water Research* 39, 89-96.
- Feng, J., Hu, X., Yue, P.L., Zhu, H.Y., Lu, G.Q., 2003. Degradation of azo-dye orange II by a photoassisted Fenton reaction using a novel composite of iron oxide and silicate nanoparticles as a catalyst. *Industrial and Engineering Chemistry Research* 42, 2058-2066.
- Fernandez, J., Bandara, J., Lopez, A., Albers, P., Kiwi, J., 1998. Efficient photo-assisted Fenton catalysis mediated by Fe ions on Nafion membranes active in the abatement of non-biodegradable azo-dye. *Chemical Communications*, 1493-1494.
- Fernandez, J., Dhananjeyan, M.R., Kiwi, J., Senuma, Y., Hilborn, J., 2000. Evidence for Fenton photoassisted processes mediated by encapsulated Fe ions at biocompatible pH values. *Journal of Physical Chemistry B* 104, 5298-5301.
- Gernjak, W., Fuerhacker, M., Fernandez-Ibañez, P., Blanco, J., Malato, S., 2006. Solar photo-Fenton treatment - Process parameters and process control. *Applied Catalysis B: Environmental* 64, 121-130.
- Gernjak, W., Krutzler, T., Bauer, R., 2007. Photo-fenton treatment of olive mill wastewater applying a combined fenton/flocculation pretreatment. *Journal of Solar Energy Engineering, Transactions of the ASME* 129, 53-59.
- Gernjak, W., Krutzler, T., Glaser, A., Malato, S., Caceres, J., Bauer, R., Fernandez-Alba, A.R., 2003. Photo-Fenton treatment of water containing natural phenolic pollutants. *Chemosphere* 50, 71-78.
- Gernjak, W., Maldonado, M.L., Malato, S., Caceres, J., Krutzler, T., Glaser, A., Bauer, R., 2004. Pilot-plant treatment of olive mill wastewater (OMW) by solar TiO₂ photocatalysis and solar photo-Fenton. *Solar Energy* 77, 567-572.
- Gil, A.F., Galicia, L., Gonzales, I., 1996. Diffusion coefficients and electrode kinetic parameters of different Fe(III) -sulfate complexes. *Journal of Electroanalytical Chemistry* 417, 129-134.
- Gulol, M.D., Lin, S.S., 2001. Hydrogen peroxide/iron oxide-induced catalytic oxidation of organic compounds. *Water Science and Technology: Water Supply* 1, 131-138.
-

-
- He, J., Ma, W., Song, W., Zhao, J., Qian, X., Zhang, S., Yu, J.C., 2005. Photoreaction of aromatic compounds at α -FeOOH/H₂O interface in the presence of H₂O₂: Evidence for organic-goethite surface complex formation. *Water Research* 39, 119-128.
- He, J., Ma, W., Zhao, J., Yu, J.C., 2002a. Photooxidation of azo dye in aqueous dispersions of H₂O₂/ α -FeOOH. *Applied Catalysis B: Environmental* 39, 211-220.
- He, J., Tao, X., Ma, W., Zhao, J., 2002b. Heterogeneous photo-Fenton degradation of an azo dye in aqueous H₂O₂/iron oxide dispersions at neutral pHs. *Chemistry Letters*, 86-87.
- Hincapie, M., Maldonado, M.I., Oller, I., Gernjak, W., Sanchez-Perez, J.A., Ballesteros, M.M., Malato, S., 2005. Solar photocatalytic degradation and detoxification of EU priority substances. *Catalysis Today* 101, 203-210.
- Huang, C.P., Huang, Y.H., 2008. Comparison of catalytic decomposition of hydrogen peroxide and catalytic degradation of phenol by immobilized iron oxides. *Applied Catalysis A: General*.
- Huang, H.H., Lu, M.C., Chen, J.N., 2001. Catalytic decomposition of hydrogen peroxide and 2-chlorophenol with iron oxides. *Water Research* 35, 2291-2299.
- Huling, S.G., Arnold, R.G., Sierka, R.A., Jones, P.K., Fine, D.D., 2000. Contaminant adsorption and oxidation via Fenton reaction. *Journal of Environmental Engineering* 126, 595-600.
- Kanel, S.R., Neppolian, B., Choi, H., Yang, J.-W., 2003a. Heterogeneous Catalytic Oxidation of Phenanthrene by Hydrogen Peroxide in Soil Slurry: Kinetics, Mechanism, and Implication. *Soil and Sediment Contamination* 12, 101 - 117.
- Kanel, S.R., Neppolian, B., Choi, H., Yang, J.W., 2003b. Heterogeneous catalytic oxidation of phenanthrene by hydrogen peroxide in soil slurry: Kinetics, mechanism, and implication. *Soil and Sediment Contamination* 12, 101-117.
- Kang, N., Hua, I., Rao, P.S.C., 2006. Enhanced Fenton's destruction of non-aqueous phase perchloroethylene in soil systems. *Chemosphere* 63, 1685-1698.
- Kang, N., Lee, D.S., Yoon, J., 2002. Kinetic modeling of Fenton oxidation of phenol and monochlorophenols. *Chemosphere* 47, 915-924.
- Kasiri, M.B., Aleboyeh, H., Aleboyeh, A., 2008. Degradation of Acid Blue 74 using Fe-ZSM5 zeolite as a heterogeneous photo-Fenton catalyst. *Applied Catalysis B: Environmental* 84, 9-15.
- Kiwi, J., Denisov, N., Gak, Y., Ovanesyan, N., Buffat, P.A., Suvorova, E., Gostev, F., Titov, A., Sarkisov, O., Albers, P., Nadochenko, V., 2002. Catalytic Fe³⁺ clusters and complexes in Nafion active in photo-Fenton processes. High-resolution electron microscopy and femtosecond studies. *Langmuir* 18, 9054-9066.
- Kosmulski, M., Maczka, E., Jartych, E., Rosenholm, J.B., 2003. Synthesis and characterization of goethite and goethite-hematite composite:

-
- Experimental study and literature survey. *Advances in Colloid and Interface Science* 103, 57-76.
- Kus, M., Gernjak, W., Ibañez, P.F., Rodriguez, S.M., Galvez, J.B., Icli, S., 2006. A comparative study of supported TiO₂ as photocatalyst in water decontamination at solar pilot plant scale. *Journal of Solar Energy Engineering, Transactions of the ASME* 128, 331-337.
- Kusic, H., Koprivanac, N., Selanec, I., 2006. Fe-exchanged zeolite as the effective heterogeneous Fenton-type catalyst for the organic pollutant minimization: UV irradiation assistance. *Chemosphere* 65, 65-73.
- Kwan, W.P., Voelker, B.M., 2003. Rates of hydroxyl radical generation and organic compound oxidation in mineral-catalyzed Fenton-like systems. *Environmental Science and Technology* 37, 1150-1158.
- LaKind, J.S., Stone, A.T., 1989. Reductive dissolution of goethite by phenolic reductants. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 53, 961-971.
- Lee, J.-Y., Pearson, C.R., Hozalski, R.M., Arnold, W.A., 2008. Degradation of trichloronitromethane by iron water main corrosion products. *Water Research* 42, 2043-2050.
- Lee, S., Oh, J., Park, Y., 2006. Degradation of phenol with Fenton-like treatment by using heterogeneous catalyst (modified iron oxide) and hydrogen peroxide. *Bulletin of the Korean Chemical Society* 27, 489-494.
- Levenberg, K.A., 1944. Method for the Solution of Certain Problems in Least Squares. *Q. Appl. Math.* 2, 164 -168.
- Li Puma, G., 2003. Modeling of Thin-Film Slurry Photocatalytic Reactors Affected by Radiation Scattering. *Environmental Science and Technology* 37, 5783-5791.
- Li Puma, G., Yue, P.L., 2001. A novel fountain photocatalytic reactor for water treatment and purification: Modeling and design. *Industrial and Engineering Chemistry Research* 40, 5162-5169.
- Li Puma, G., Yue, P.L., 2003. Modelling and design of thin-film slurry photocatalytic reactors for water purification. *Chemical Engineering Science* 58, 2269-2281.
- Lin, S.-S., 1997. Interaction of H₂O₂ with iron oxide for oxidation of organic compounds in water. Drexel University.
- Lin, S.S., Gurol, M.D., 1996. Heterogeneous catalytic oxidation of organic compounds by hydrogen peroxide. *Water Science and Technology* 34(9 pt 5), 57-64.
- Lin, S.S., Gurol, M.D., 1998. Catalytic decomposition of hydrogen peroxide on iron oxide: Kinetics, mechanism, and implications. *Environmental Science and Technology* 32, 1417-1423.
- Lin, Y.T., Lu, M.C., 2007. Catalytic action of goethite in the oxidation of 2-chlorophenols with hydrogen peroxide. *Water Science and Technology* 55 (12), 101-106.
- Liou, M.J., Lu, M.C., 2008. Catalytic degradation of explosives with goethite and hydrogen peroxide. *Journal of Hazardous materials* 151, 540-546.
-

-
- Litter, M.I., 2005. Tecnologías avanzadas de oxidación: tecnologías solares. In: Blesa, M.A.B., G. J. (Ed.). Tecnologías solares para la desinfección y descontaminación del agua, Buenos Aires, Argentina, pp. 67-83.
- Lu, M.C., 2000. Oxidation of chlorophenols with hydrogen peroxide in the presence of goethite. *Chemosphere* 40, 125-130.
- Lu, M.C., Chen, J.N., Huang, H.H., 2002. Role of goethite dissolution in the oxidation of 2-chlorophenol with hydrogen peroxide. *Chemosphere* 46, 131-136.
- Ma, J., Song, W., Chen, C., Cheng, M., Ma, W., Zhao, J., Tang, Y., 2005. Fenton degradation of organic compounds promoted by dyes under visible irradiation. *Environmental Science and Technology* 39, 5810-5815.
- Malato, S., Blanco, J., Maldonado, M.I., Oller, I., Gernjak, W., Perez-Estrada, L., 2007. Coupling solar photo-Fenton and biotreatment at industrial scale: Main results of a demonstration plant. *Journal of Hazardous materials* 146, 440-446.
- Malato, S., Blanco, J., Vidal, A., Alarcon, D., Maldonado, M.I., Caceres, J., Gernjak, W., 2003. Applied studies in solar photocatalytic detoxification: An overview. *Solar Energy* 75, 329-336.
- Mammarella, E.J., Rubiolo, A.C., 1996. Response surface methodology to optimize β -galactosidase immobilization using a combination of hydrocolloids as the supporting matrix. *Biotechnology Progress* 12, 612-617.
- Marquardt, D., 1963. An Algorithm for Least-Squares Estimation of Nonlinear Parameters. *SIAM J. Appl. Math.* 11, 431-441.
- 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.
- Martínez, F., Calleja, G., Melero, J.A., Molina, R., 2007. Iron species incorporated over different silica supports for the heterogeneous photo-Fenton oxidation of phenol. *Applied Catalysis B: Environmental* 70, 452-460.
- Marugan, J., Van Grieken, R., Alfano, O.M., Cassano, A.E., 2006. Optical and physicochemical properties of silica-supported TiO₂ photocatalysts. *AIChE Journal* 52, 2832-2843.
- Matta, R., Hanna, K., Chiron, S., 2007. Fenton-like oxidation of 2,4,6-trinitrotoluene using different iron minerals. *Science of the Total Environment* 385, 242-251.
- McCabe, W.L., Smith, J.C., 1968. *Unit Operations of Chemical Engineering*. Mc Graw - Hill Book Company, New York.
- McLoughlin, O.A., Fernandez Ibañez, P., Gernjak, W., Malato Rodriguez, S., Gill, L.W., 2004. Photocatalytic disinfection of water using low cost compound parabolic collectors. *Solar Energy* 77, 625-633.
- Murov, S.L., Carmichael, I., Hug, G.I., 1993. *Handbook of Photochemistry*. Marcel Dekker, Inc., New York.

-
- Neamtu, M., Zaharia, C., Catrinescu, C., Yediler, A., Macoveanu, M., Kettrup, A., 2004. Fe-exchanged Y zeolite as catalyst for wet peroxide oxidation of reactive azo dye Procion Marine H-EXL. *Applied Catalysis B: Environmental* 48, 287-294.
- Oppenländer, T., 2002. *Photochemical Purification of Water and Air. Advanced Oxidation Processes (AOPs): Principles, Reaction Mechanisms, Reactor Concepts.* Wiley-VCH, Weinheim.
- Ortiz de la Plata, G.B., Alfano, O.M., Cassano, A.E., 2008. Optical properties of goethite catalyst for heterogeneous photo-Fenton reactions: Comparison with a titanium dioxide catalyst. *Chemical Engineering Journal* 137, 396-410.
- Ozisik, M.N., 1973. *Radiative Transfer and Interactions with Conduction and Convection.* J. Wiley, New York.
- Parra, S., Guasaquillo, I., Enea, O., Mielczarski, E., Mielczarki, J., Albers, P., Kiwi-Minsker, L., Kiwi, J., 2003. Abatement of an azo dye on structured C-Nafion/Fe-ion surfaces by photo-Fenton reactions leading to carboxylate intermediates with a remarkable biodegradability increase of the treated solution. *Journal of Physical Chemistry B* 107, 7026-7035.
- Parra, S., Nadtochenko, V., Albers, P., Kiwi, J., 2004. Discoloration of Azo-Dyes at Biocompatible pH-Values through an Fe-Histidine Complex Immobilized on Nafion via Fenton-like Processes. *J. Phys. Chem. B* 108, 4439-4448.
- Pasquali, M., Santarelli, F., Porter, J.F., Yue, P.L., 1996. Radiative transfer in photocatalytic systems. *AIChE Journal* 42, 532-536.
- Perez-Estrada, L.A., Malato, S., Gernjak, W., Aguera, A., Thurman, E.M., Ferrer, I., Fernandez-Alba, A.R., 2005. Photo-Fenton degradation of diclofenac: Identification of main intermediates and degradation pathway. *Environmental Science and Technology* 39, 8300-8306.
- Pignatello, J.J., 1992. Dark and photoassisted Fe³⁺-catalyzed degradation of chlorophenoxy herbicides by hydrogen peroxide. *Environmental Science and Technology* 26, 944-951.
- Pignatello, J.J., Oliveros, E., MacKay, A., 2006. Advanced oxidation processes for organic contaminant destruction based on the fenton reaction and related chemistry. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology* 36, 1-84.
- Ravikumar, J.X., Gurol, M.D., 1994. Chemical oxidation of chlorinated organics by hydrogen peroxide in the presence of sand. *Environmental Science and Technology* 28, 394-400.
- Romero, R.L., Alfano, O.M., Cassano, A.E., 1997. Cylindrical Photocatalytic Reactors. Radiation Absorption and Scattering Effects Produced by Suspended Fine Particles in an Annular Space. *Industrial and Engineering Chemistry Research* 36, 3094-3109.
- Romero, R.L., Alfano, O.M., Cassano, A.E., 2003. Radiation field in an annular, slurry photocatalytic reactor. 2. Model and experiments. *Industrial and Engineering Chemistry Research* 42, 2479-2488.

-
- Rossetti, G.H., Albizzati, E.D., Alfano, O.M., 2002. Decomposition of formic acid in a water solution employing the photo-Fenton reaction. *Industrial and Engineering Chemistry Research* 41, 1436-1444.
- Rossetti, G.H., Albizzati, E.D., Alfano, O.M., 2004. Modeling of a flat-plate solar reactor. Degradation of formic acid by the photo-Fenton reaction. *Solar Energy* 77, 461-470.
- Sagawe, G., Lehnard, A., Lubber, M., Bahnemann, D., 2001. The insulated solar fenton hybrid process: Fundamental investigations. *Helvetica Chimica Acta* 84, 3742-3759.
- Satuf, M.L., Brandi, R.J., Cassano, A.E., Alfano, O.M., 2005. Experimental method to evaluate the optical properties of aqueous titanium dioxide suspensions. *Industrial and Engineering Chemistry Research* 44, 6643-6649.
- Sgalari, G., Camera-Roda, G., Santarelli, F., 1998. Discrete ordinate method in the analysis of radiative transfer in photocatalytically reacting media. *International Communications in Heat and Mass Transfer* 25, 651-660.
- Siegel, R., Howell, J.R., 2002. *Thermal Radiation Heat Transfer*. Hemisphere Publishing Corp. : Bristol, PA.
- Spadoni, G., Bandini, E., Santarelli, F., 1978. SCATTERING EFFECTS IN PHOTOSENSITIZED REACTIONS. *Chemical Engineering Science* 33, 517-524.
- Sun, S.P., Li, C.J., Sun, J.H., Shi, S.H., Fan, M.H., Zhou, Q., 2009. Decolorization of an azo dye Orange G in aqueous solution by Fenton oxidation process: Effect of system parameters and kinetic study. *Journal of Hazardous materials* 161, 1052-1057.
- Sun, X., Sun, T., Zhang, Q., Wang, W., 2008. Degradation mechanism of PCDDs initiated by OH radical in Photo-Fenton oxidation technology: Quantum chemistry and quantitative structure-activity relationship. *Science of the Total Environment* 402, 123-129.
- Teel, A.L., Finn, D.D., Schmidt, J.T., Cutler, L.M., Watts, R.J., 2007. Rates of trace mineral-catalyzed decomposition of hydrogen peroxide. *Journal of Environmental Engineering* 133, 853-858.
- Teel, A.L., Warberg, C.R., Atkinson, D.A., Watts, R.J., 2001. Comparison of mineral and soluble iron Fenton's catalysts for the treatment of trichloroethylene. *Water Research* 35, 977-984.
- Tekbas, M., Yatmaz, H.C., Bektas, N., 2008. Heterogeneous photo-Fenton oxidation of reactive azo dye solutions using iron exchanged zeolite as a catalyst. *Microporous and Mesoporous Materials* 115, 594-602.
- van de Hulst, H.C., 1980. *Multiple Light Scattering*. Academic Press.
- Watts, R.J., Teel, A.L., 2005. Chemistry of modified Fenton's reagent (catalyzed H₂O₂ propagations-CHP) for in situ soil and groundwater remediation. *Journal of Environmental Engineering* 131, 612-622.
- Wojciechowski, B.W., Rice, N.M., 2003. *Experimental Methods in Kinetic Studies*. ELSEVIER, Amsterdam, The Netherlands.
-

- Wu, D.Q., Diao, G.Y., Yuan, P., 2006. A study on kinetic rates of catalytic decomposition of phenol by hydrogen peroxide with iron oxides and the characteristics of the decomposing products. *Bulletin of Mineralogy Petrology and Geochemistry* 25, 293-298.
- Yang, Q., Ling Ang, P., Ray, M.B., Pehkonen, S.O., 2005. Light distribution field in catalyst suspensions within an annular photoreactor. *Chemical Engineering Science* 60, 5255-5268.
- Yeh, C.K.J., Hsu, C.Y., Chiu, C.H., Huang, K.L., 2008. Reaction efficiencies and rate constants for the goethite-catalyzed Fenton-like reaction of NAPL-form aromatic hydrocarbons and chloroethylenes. *Journal of Hazardous materials* 151, 562-569.
- Yuranova, T., Enea, O., Mielczarski, E., Mielczarski, J., Albers, P., Kiwi, J., 2004. Fenton immobilized photo-assisted catalysis through a Fe/C structured fabric. *Applied Catalysis B: Environmental* 49, 39-50.
- Zaror, C., Segura, C., Mansilla, H., Mondaca, M.A., Gonza?lez, P., 2008. Effect of temperature on Imidacloprid oxidation by homogeneous photo-Fenton processes. *Water Science and Technology*, pp. 259-265.