

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL ESTADO DE MÉXICO



FACULTAD DE QUÍMICA

**DEGRADACIÓN FOTO-FENTON DE 4-CLOROFENOL UTILIZANDO
ARCILLAS PILAREADAS CON HIERRO**

TESIS

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE
INGENIERO QUÍMICO

PRESENTA:

KALID JONATAN VELÁZQUEZ VÁZQUEZ

DIRECTOR DE TESIS:

M. en C.Q. EDUARDO MARTIN DEL CAMPO LOPEZ



TOLUCA, MÉXICO 15 DE NOVIEMBRE DE 2013



Toluca, México, 11 de octubre de 2013

P. I.Q. KALID JONATAN VELÁZQUEZ VÁZQUEZ
FACULTAD DE QUÍMICA, UAEM
P R E S E N T E

La Dirección de la Facultad de Química de la UAEM, comunica a Usted que el Jurado de su Evaluación Profesional, en la modalidad **TESIS**, estará formado por:

Dr. CÉSAR PÉREZ ALONSO
PRESIDENTE

César Pérez A.

Dra. REYNA NATIVIDAD RANGEL
VOCAL

Reyna Natividad Rangel

M. en C. Q. EDUARDO MARTÍN DEL CAMPO LÓPEZ
SECRETARIO

Eduardo Martín del Campo López

Dra. RUBÍ ROMERO ROMERO
SUPLENTE

Rubí Romero Romero

Sin más por el momento le envío un respetuoso saludo.

ATENTAMENTE
PATRIA, CIENCIA Y TRABAJO
"2013, 50 Aniversario Luctuoso del Poeta Heriberto Enríquez"

Guadalupe Ofelia Santamaría González
M. en A. P. GUADALUPE OFELIA SANTAMARÍA GONZÁLEZ
DIRECTORA



C.c.p. Archivo

"Imposible" es sólo una palabra que usan los hombres débiles para vivir fácilmente en el mundo que se les dio, sin atreverse a explorar el poder que tienen para cambiarlo. "Imposible" no es un hecho, es una opinión. "Imposible" no es una declaración, es un reto. "Imposible" es potencial. "Imposible" es Temporal, "Imposible" no es nada

Muhammad Ali

“Jamás dejes que las dudas paralicen tus acciones. Toma siempre todas las decisiones que necesites tomar, incluso sin tener la seguridad o certeza de que estás decidiendo correctamente”

Paulo Coelho

DEDICATORIAS

A Dios

A mi familia a mis papas y hermana, a mis tíos, primos y abuelos.

A mis amigos

Magaly, Omar, Rubén, Liz, Ever, Lalo, Claudia, Gabriel, Gina, Marco, Roberto, Fher, Pipo, Yhony, Toño, Luis, Diana, Dianis, Alex, Mike, Irais, Carlos, Kary, Anahí, Jorgi, Jorge, Eliaz, Lupita, Nadia, Ruth, Ale, Diego, Nancy, Erik, Elba, Lore, Beka, Belen, Rick, Miri, Anye, Chío, Tere, Ari, y a todos los chavos del 95.

AGRADECIMIENTOS

A Dios por la Vida.

A mis papás y mi hermana por darme al apoyo y su comprensión que me brindaron a lo largo de la carrera y a través del tiempo.

A la UAEM, a la Facultad de Química y a la Prepa 4 por formarme académicamente y brindarme un lugar para realizar mis estudios.

A mis profesores desde el inicio de mi formación académica y por brindarme siempre un poco de su tiempo y conocimientos.

A la Dra. Reyna, Dra. Rubí, Dra. Roa y al Dr. Cesar por su apoyo y por fijarse en mí para poder realizar este proyecto, y además darme la oportunidad de trabajar con ellos y por apoyarme a pesar de todo.

A mis amigos y consejeros del CCIQS gracias por su apoyo y sus palabras de aliento en momentos difíciles gracias Lalo, Gabriel, Lulú, Clau, Marco y Ever, y también a los chicos de laboratorio Eliaz, Lupita, Ruth, Nadia, Ale, y Alfredo por regalarme su amistad y prestarme su material. Y sobre todo a Lalo por su amistad, su apoyo en la realización de los experimentos y por ser un guía para lograr esto.

Al Dr. Erick, a Sandra, Panchito y a la Profa. Esther por brindarme su apoyo y palabras de aliento a lo largo de la carrera, así como en el laboratorio de orgánica y en el concurso del emprendedor.

A los chavos de Henkel que me apoyaron en todos momentos Diana, Dianis, Alex, Chucho, Paty, Vicky, Irais, Anita y Mike.

A todos los que directa o indirectamente han contribuido al logro de este esfuerzo, gracias amigos inigualables, compañeros y colegas

CONTENIDO

Relación de Figuras	VIII
Relación de Tablas	X
Resumen	XI
Introducción	XII
Objetivos	XIII
Hipótesis	XIV
Capítulo 1 Marco Teórico	
1.1. Contaminación del agua.	2
1.1.1. Principales contaminantes del agua.	2
1.1.2. Niveles permisibles de contaminantes	4
1.1.3. Contaminación de agua por compuestos fenólicos	5
1.2. 4-clorofenol	6
1.2.1. Toxicidad y efectos sobre la salud	6
1.3. Procesos de Oxidación Avanzada	8
1.3.1. Proceso Fenton	10
1.3.1.1. Propiedades y características del proceso fenton	12
1.3.1.2. Ventajas del proceso fenton	13
1.3.2. Proceso foto-Fenton	13
1.3.2.1. Propiedades y características del proceso foto-fenton	15
1.3.2.2. Ventajas.	15
1.4. Arcillas Pilareadas	16
1.4.1. Propiedades	17
1.4.2. Procesos de pilareamiento	18
1.4.3. Aplicaciones actuales	19
Justificación	20
Capítulo 2 metodología experimental	
2.1. Materiales	24
2.2. Equipos	
2.2.1. Espectrofotómetro UV/VIS	25

2.2.2. Espectroscopio de absorción atómica	27
2.2.3. Difractómetro de rayos-x polvos (dxr)	28
2.2.4. Espectroscopia fotoelectrónica de rayos X	30
2.3. Arcillas pilareadas con hierro	32
Capítulo 3 Resultados y Discusión	
3.1. Arcillas pilareadas con hierro	36
3.2. Oxidación foto-Fenton de 4-clorofenol	41
Conclusiones	57
Recomendaciones	58
Referencias	59

Relación de figuras

Figura 1.4.1. Esquema de degradación por proceso Foto-Fenton.	15
Figura 2.2.1. Espectrofotómetro de luz UV-VIS	26
Figura 2.2.2. Equipo de absorción atómica de flama	28
Figura 2.2.3. Equipo de difracción de rayos X de polvos	30
Figura 2.2.4. . Espectroscopio fotoelectrónico de rayos X	31
Figura 2.3.1. Preparación de solución pilareante	32
Figura 2.4.1. Sistema de reacción	34
Figura 3.1.3. Estructura de la Montmorillonita. Representación tridimensional de una lámina de Montmorillonita	37
Figura 3.1.4 Estructura de las arcillas sin pilarear	37
Figura 3.1.5. Representación del proceso de pilareamiento. Representación esquemática de una arcilla pilareada.	38
Figura 3.1.6. Difractograma de Rayos X	39
Figura 3.1.7. Difractograma XPS	40
Figura 3.2.1 Grafico de curva de calibración para UV-VIS	41
Figura 3.2.2. Efecto del tipo de proceso sobre la degradación del 4-clorofenol	42
Figura 3.2.3. Esquema de degradación de 4-clorofenol	43
Figura 3.2.4. Efecto del tipo de proceso sobre el pH	43
Figura 3.2.5. Gráfico de Absorción en Catalizador AP-Fe	44
Figura 3.2.6. Grafico Comparativo de concentraciones entre reacciones Fenton y foto-Fenton	45
Figura 3.2.7. Grafico comparativo de pH entre reacciones Fenton y Foto-Fenton	47
Figura 3.2.8. Efecto del pH sobre la oxidación foto-Fenton de 4-clorofenol.	48

Figura 3.2.9. Efecto de la cantidad del agente oxidante sobre la degradación del 4-clorofenol	49
Figura 3.2.10. Efecto de la carga de catalizador sobre la oxidación foto-Fenton de 4-clorofenol	51
Figura 3.2.11. Gráfico de perfil de pH para diferentes cargas del catalizador sobre la oxidación foto-Fenton de 4-clorofenol	52
Figura 3.2.12. Reacción foto-Fenton carga de .5 g/L y .650 ml de H ₂ O ₂	53
Figura 3.2.13. Ajuste de Polinomio	54
Figura 3.2.14. Orden de Reacción	55

Relación de tablas.

Tabla 1.1.3. Norma Oficial Mexicana NOM-127-SSA1-1994	4
Tabla 1.4.Potencial redox de algunos agentes oxidantes en medio acido.	8
Tabla 1.4.1. Diferentes procesos avanzados de oxidación	9
Tabla1.4.2.Analisis de reacciones de algunos procesos fotoquímicos	10
Tabla 3.1.1.Comparacion de diferentes lotes de arcillas	36
Tabla 3.2.1. Tabla comparativa de constantes de reacción	56

RESUMEN

El objetivo de este trabajo fue estudiar la oxidación de 4-clorofenol mediante el proceso foto-Fenton empleando arcillas pilareadas con hierro (AP-Fe) como catalizador, en un sistema por lotes. Para llevar a cabo dicha degradación, en primer lugar se sintetizaron las arcillas pilareadas con hierro y se llevó a cabo su caracterización por medio de difracción de rayos X (DRX), espectroscopia fotoelectrónica de rayos X (XPS) y absorción atómica (AA), en segunda instancia se realizaron pruebas de degradación a diferentes condiciones de reacción así como condiciones iniciales, comprobando el avance de reacción por medio de un espectrofotómetro de luz UV-Vis.

En la primera etapa se prepararon arcillas pilareadas con hierro mediante un proceso de intercambio iónico, posteriormente, dichas arcillas se caracterizaron por difracción de rayos X, espectroscopia fotoelectrónica de rayos X y por espectroscopia de Absorción Atómica. Se obtuvieron arcillas pilareadas con un contenido en masa de hierro entre 7 y 12.1 %.

En la segunda etapa del trabajo, se realizaron pruebas catalíticas del material sintetizado, degradando 4-clorofenol por medio de un proceso foto-Fenton, en el cual el hierro es proporcionado por parte de las arcillas. Los experimentos se llevaron a cabo a presión atmosférica y a temperatura de 19 °C, así mismo, se analizaron diferentes condiciones de reacción. Se alcanzó el mayor porcentaje de remoción (≈ 53 %) cuando las condiciones de reacción fueron las siguientes: pH sin ajuste, carga del catalizador de 0.5 g/L y 10 veces la cantidad estequiométrica del agente oxidante (H_2O_2).

Se efectuó un análisis cinético de los datos experimentales, y se determinó que la oxidación foto-Fenton del 4-clorofenol, utilizando las condiciones de reacción de este trabajo, se ajustaban a una ley de velocidad de pseudo primer orden, lo cual es congruente con lo reportado en la literatura.

INTRODUCCIÓN

El agua es un compuesto formado por dos átomos de hidrógeno y uno de oxígeno, tiene una hibridación sp^3 y se considera como el solvente polar por excelencia, ya que es barato y muy fácil de conseguir, a temperatura ambiente es líquido, incoloro, inodoro e insípido. Es esencial para la existencia de la humanidad y la vida en general.

Por su polaridad y por sus características, el agua se puede contaminar de manera fácil, y en muchas ocasiones producir daños graves al medio ambiente y a los seres vivos.

A través de los años las industrias han descargado sus aguas residuales en los sistemas de alcantarillado, así como en aguas y bienes nacionales, muchas de las sustancias contenidas en dichas aguas son componentes variados, los cuales van desde sustancias orgánicas, hasta metales pesados.

Debido a su uso común en la industria, es altamente probable encontrar sustancias orgánicas en el agua, las cuales pueden o no ser recalcitrantes, pero a causa de sus grupos funcionales, y sus derivados al ser tratadas, pueden causar graves problemas para su tratamiento.

Entre los contaminantes orgánicos presentes en el agua residual destacan los compuestos fenólicos, ya que su estabilidad hace difícil su tratamiento, además, durante su degradación se pueden producir compuestos más tóxicos o problemáticos para su remoción, tal es el caso de los clorofenoles. Estos compuestos tienen un olor fuerte y sabor a medicina, comúnmente están presentes en aguas de desecho provenientes de intermediarios o subproductos químicos de las industrias petroquímica, papelera, de plásticos, de pesticidas e insecticidas y también de la desinfección convencional de agua potable.

Entre los clorofenoles, el 4-clorofenol se distingue debido a que se considera como un compuesto recalcitrante, entre sus características destacan: masa molecular de 128.6 g/mol, punto de fusión de 43 °C y una densidad de 1.3 g/ml.

Con el paso del tiempo se han desarrollado técnicas para el tratamiento de estos compuestos recalcitrantes, como es el caso de los procesos de oxidación avanzada (POA), en los cuales se generan radicales oxidantes los cuales se encargan de degradar las moléculas, entre los procesos se encuentran ozonización, fotólisis, fotocatalisis, oxidación reductiva, ultrasonido, solo por mencionar algunos, pero destacan sobre todos ellos los procesos fotoquímicos debido a su alto porcentaje de degradación.

Uno de los procesos químicos más efectivos es el método fenton, en el cual las soluciones contaminadas son tratadas con sulfatos de hierro y peróxido de hidrógeno, pero a pesar de esto los lodos generados por dicho proceso tienen hierro y en ocasiones el tratamiento de estos lodos suele ser más problemático. Debido a ello se incorporó el uso de luz UV, convirtiéndolo en un proceso fotoquímico, con lo cual se incrementa su porcentaje de degradación y se reduce el problema de formación excesiva de lodos. A pesar de esto es deseable tener el hierro “atrapado” o contenido en un material de tal manera que su recuperación y re-utilización sea factible. Así pues en el presente trabajo se propone el uso de arcillas para retener dicho material. En este sentido, este trabajo de investigación tiene como objetivos generales y específicos los siguientes:

OBJETIVO GENERAL

Evaluar la actividad catalítica de arcillas pilareadas con hierro para la oxidación foto-Fenton del 4-clorofenol.

OBJETIVOS ESPECIFICOS

Sintetizar arcillas pilareadas con hierro mediante un proceso de intercambio iónico.

Caracterizar los sólidos obtenidos en el intercambio iónico mediante difracción de rayos X y espectroscopia de absorción atómica.

Determinar las condiciones óptimas de reacción para la degradación foto-Fenton del 4-clorofenol.

Con lo anterior se pretende demostrar la siguiente hipótesis:

HIPÓTESIS

La degradación de 4-clorofenol en solución acuosa será posible a través del sistema de reacción foto-Fenton, utilizando arcillas pilareadas con hierro como catalizador heterogéneo.

Capítulo 1

Marco Teórico

1.1. CONTAMINACIÓN DEL AGUA

A través del tiempo y con la creciente demanda de bienes y servicios para lograr la comodidad del ser humano, han surgido una serie de problemas relacionados con la contaminación, y uno de los más graves es la contaminación del agua, el cual es proporcional al nivel de avances tecnológicos y científicos, ya que estos traen consigo una serie de compuestos químicos, los cuales al ser descargados en los efluentes producen una contaminación masiva.

Por otro lado, hay que considerar que en nuestro país cerca del 10% del agua es tratada de una manera idónea para ser descargada en efluentes, sin embargo hay que tener en cuenta que las aguas residuales, así como las de uso doméstico se caracterizan por tener una gran variedad de contaminantes, tales como gasolina, plaguicidas, solventes, detergentes, metales pesados, colorantes, biocompositos, solo por mencionar algunos, los cuales contaminan el agua debido a sus componentes y en algunas ocasiones estos compuestos son recalcitrantes, por lo que son difíciles o nulos de tratar por medio de microorganismos. (Blanco 2009).

1.1.1. PRINCIPALES CONTAMINANTES DEL AGUA

Los principales contaminantes del agua son los siguientes:

 **Agentes patógenos.** Bacterias, virus, protozoarios y gusanos que entran al agua provenientes del drenaje doméstico y de los desechos animales, la Organización Mundial de la Salud recomienda una cuenta de 0 colonias de dichas bacterias por 100 ml de agua para beber, y para nadar un máximo de 200 colonias por 100 ml de agua. Las fuentes de estos agentes pueden ser el excremento, tanto humano como animal (Tyler, 1994).

✚ **Desechos que requieren oxígeno:** Estos son los desechos que pueden ser descompuestos por las bacterias aeróbicas, que a su vez, utilizan oxígeno para degradarlos. Las fuentes de contaminación pueden ser las aguas negras, los escurrimientos agrícolas, el procesado de animales y la fabricación de papel (Nebel, Wright 1996).

✚ **Sustancias químicas inorgánicas solubles en agua.** Dichas sustancias se refieren a ácidos, sales y compuestos de metales tóxicos (como el mercurio y el plomo). Niveles altos de estos sólidos disueltos pueden hacer al agua no potable, dañar a los peces y demás vida acuática, e incluso afectar la vida agrícola y acelerar la corrosión del equipo que usa agua. Las fuentes principales son las industrias (Tyler, 2004).

✚ **Nutrientes vegetales inorgánicos.** Estos nutrientes son los nitratos y fosfatos solubles en agua, que pueden ocasionar el crecimiento exagerado de algas y plantas acuáticas, que mueren y se descomponen, lo que tiene como resultado el agotamiento del oxígeno que se encuentra en el agua y la muerte de peces y otros seres vivos que dependen de ella (Tyler, 1994).

✚ **Sustancias químicas orgánicas.** Las sustancias químicas orgánicas que pueden contaminar el agua son el petróleo, gasolina, plásticos, plaguicidas, solventes y detergentes, entre muchos otros productos químicos hidrosolubles y no hidrosolubles que amenazan la salud humana y dañan a la vida acuática.

✚ **Sedimentos o materia suspendida.** Estos se refieren a partículas insolubles en el suelo y otros materiales sólidos, tanto orgánicos como inorgánicos que llegan a quedar suspendidos en el agua. Esta materia enturbia el agua, reduce la aptitud de algunos organismos para encontrar alimento, reduce la fotosíntesis hecha por plantas acuáticas, altera las redes alimenticias acuáticas y

es un transportador de plaguicidas, bacterias y otras sustancias nocivas (Jiménez, 2001).

✚ **Sustancias radioactivas.** Las sustancias radioactivas son isótopos hidrosolubles capaces de ser amplificadas biológicamente a concentraciones más altas conforme pasan a través de las cadenas alimenticias. Esta radiación puede causar efectos congénitos y cáncer, entre otras enfermedades. Las fuentes principales de estas sustancias son la minería, las plantas generadoras de las plantas de producción de armamento (Tyler, 1994).

✚ **Contaminación térmica.** Ingresos de agua caliente que disminuyen el contenido de oxígeno y hace a los organismos acuáticos muy vulnerables.

1.1.2. Niveles permisibles de contaminantes

Los niveles permisibles de contaminantes se definen como la concentración considerada como segura para el ser humano, de acuerdo a los países y a las leyes en dichos países estos niveles pueden variar, e incluso en algunos países hay listas de sustancias prohibidas.

La Norma Oficial Mexicana NOM-127-SSA1-1994, "Salud ambiental, agua para uso y consumo humano-límites permisibles de calidad y tratamiento a que debe someterse el agua para su potabilización", considera un límite permisible para fenoles de 0.001 mg/L

Tabla 1.1.3. Norma Oficial Mexicana NOM-127-SSA1-1994

CARACTERISTICA	LIMITE PERMISIBLE (mg/L)
Cloro residual libre	0.2-1.50
Cloruros (como Cl-)	250.00
Fenoles o compuestos fenólicos	0.001
Hierro	0.30

pH (potencial de hidrógeno) en unidades de pH	6.5-8.5
Plaguicidas en microgramos/l: Aldrín y dieldrín (separados o combinados)	0.03
Hexaclorobenceno	0.01
Heptacloro y epóxido de heptacloro	0.03
Sólidos disueltos totales	1000.00
Sulfatos (como SO ₄ ⁼)	400.00
Sustancias activas al azul de metileno (SAAM)	0.50
Trihalometanos totales	0.20
Zinc	5.00

1.1.3. Contaminación de agua por compuestos fenólicos

Los clorofenoles de por lo menos 2 cloros han sido utilizados ya sea directamente como pesticidas o han sido convertidos en pesticidas. Asimismo, los clorofenoles, especialmente el 4-clorofenol, han sido usados como antisépticos. Además de su producción comercial, se pueden formar cantidades pequeñas de clorofenoles, especialmente los mono y los diclorosustituídos, cuando se desinfecta con cloro el agua residual, o el agua para beber. Así mismo se producen de manera semejante durante la cloración de la pulpa de madera en los procesos para la elaboración del papel (García, 2009).

Los clorofenoles pueden entrar al medio ambiente durante su producción, o cuando se aplican como pesticidas. La mayoría de los clorofenoles liberados en el medio ambiente van al agua, y en muy pocas cantidades al aire. Estos se adhieren al suelo y a sus sedimentos en el fondo de los lagos, ríos y arroyos.

1.2. 4-CLOROFENOL

El 4-clorofenol es un compuesto orgánico, el cual está formado por un anillo aromático di-sustituido por un cloro y un grupo hidroxilo, se encuentra en forma de cristales incoloros a amarillos de olor penetrante y desagradable, tiene un peso molecular de 128.6 g/mol, tiene usos como antiséptico, pesticida, para producción de pinturas textiles, medicamentos y fungicidas. (Marín, Granada, Galeano, Ríos, Rastrepo 2007)

Debido al amplio espectro de propiedades antimicrobianas de los clorofenoles, se les ha utilizado para preservación de la madera, pinturas, fibras vegetales, cuero, y como desinfectantes. También tienen aplicaciones como herbicidas, fungicidas e insecticidas, así como agentes intermediarios en la fabricación de productos farmacéuticos y pinturas (CES, 2013).

1.2.1. Toxicidad y efectos sobre la salud

 **Seres humanos /mamíferos:** Los clorofenoles pueden ser absorbidos por los pulmones, por el tracto gastrointestinal y por piel, aproximadamente el 80 % es expulsado por los riñones sin haber sufrido ninguna transformación. La toxicidad de los clorofenoles depende del grado de cloración, de la posición de los átomos de cloro y de la pureza de la muestra. Los clorofenoles irritan los ojos y las vías respiratorias, cabe destacar que las dosis tóxicas de clorofenoles producen convulsiones, jadeo, coma y finalmente la muerte. Después de repetidas administraciones, las dosis tóxicas pueden afectar los órganos internos (en primer lugar el hígado) y posteriormente a la médula ósea (CES, 2013).

✚ **Comportamiento en el medio ambiente.** En el medio acuático, los clorofenoles pueden disolverse y quedar libres o formar compuestos. También pueden adsorberse en partículas en suspensión. Se eliminan del agua por foto descomposición y volatilización. Finalmente, la adsorción de los clorofenoles en partículas en suspensión determina la cantidad de clorofenoles en el agua: los clorofenoles livianos difícilmente se fijan. La persistencia de los clorofenoles en el suelo depende de sus propiedades de adsorción-desorción. (CES, 2013)

Se puede hablar de oxidación húmeda no catalítica, un proceso clásico para el tratamiento de aguas, que ha tenido aplicación desde los años cincuenta, este proceso consiste en la oxidación con oxígeno disuelto a altas temperaturas (150-350°C). O incluso de oxidación húmeda catalítica la cual emplea catalizadores para reducir su temperatura (120-240°C), presión de operación y al mismo tiempo acelerar la degradación de compuestos orgánicos. Ambos métodos generan radicales a partir del oxígeno. Estos métodos han dado paso a investigaciones para poder así mejorar el tratamiento y desarrollar los ahora llamados POA.(Fernández, Letón, Rosal, Dorado, Villar, Sanz 2006)

Entre los POA más utilizados para la degradación de 4-clorofenol se puede mencionar la ozonización, la cual a pesar de tener altas eficiencias, para este caso en particular no presenta una buena remoción de 4-clorofenol, incluso se ha utilizado catalizadores para así aumentar su porcentaje de degradación y disminución del COT en aguas tratadas, siendo el pH un factor crucial para la degradación. (Vivero 2004)

1.3. PROCESOS DE OXIDACIÓN AVANZADA (POA)

Los POA son tecnologías de oxidación química, basados en la generación de especies altamente oxidantes, las cuales provocan cambios importantes en la estructura química de las sustancias orgánicas, ya que reaccionan de manera fácil y rápida. Debido a lo anterior, los POA resultan una opción atractiva para llevar a cabo el tratamiento de aguas residuales contaminadas con sustancias orgánicas (Bauer, Waldner, Fallmann, Hager, Klare, Krutzler, Malato, Maletzky 1999).

Una de las especies más oxidantes que se logran formar en los POA, son los radicales hidroxilo (OH^\bullet), los cuales solo son superados por el flúor en cuanto a su poder oxidativo (ver tabla 1.4)

Tabla 1.4. Potencial redox de algunos agentes oxidantes en medio ácido.

OXIDANTE	E° (V,25°C)
Flúor	3.03
Radical hidroxilo	2.80
Oxígeno atómico	2.42
Ozono	2.07
Peróxido de hidrógeno	1.78
Radical perhidroxilo	1.70
Permanganato	1.68

Un POA permite ya sea destruir completamente los contaminantes orgánicos, “mineralizándolos”, al realizarse reacciones hasta convertirlos en CO_2 y H_2O ; o producir compuestos más deseables que los compuestos originales. Estos procesos se han desarrollado a lo largo de la última década y han probado ser efectivos en la destrucción de muchos componentes orgánicos (Pavas, Cabrera, Jaramillo, 2003).

Las características más sobresalientes de los POA son las siguientes:

- ✚ Generalmente se consigue la mineralización completa (destrucción) del contaminante. En cambio, las tecnologías convencionales, que no emplean especies fuertemente oxidantes, no alcanzan a oxidar completamente la materia orgánica.
- ✚ Usualmente no generan lodos, que a su vez requieren de un proceso de tratamiento y/o disposición.
- ✚ Son muy útiles para contaminantes que resisten otros métodos de tratamiento, principalmente el biológico.
- ✚ Sirven para tratar contaminantes a muy baja concentración
- ✚ No se forman subproductos de reacción, o se forman en baja concentración.
- ✚ En muchos casos, consumen mucha menos energía que otros métodos.(Litter 2005)

Los POA pueden dividirse en dos: fotoquímicos y los no-fotoquímicos. En la tabla 1.4.1 se presentan los diferentes procesos de oxidación avanzada (Blanco 2009):

Tabla 1.4.1. Diferentes procesos avanzados de oxidación

Procesos no fotoquímicos	Procesos fotoquímicos
<ul style="list-style-type: none"> ✚ Ozonización en medio alcalino (O₃/OH⁻) ✚ Ozonización con peróxido de hidrógeno (O₃/H₂O₂) ✚ Procesos Fenton (Fe²⁺/H₂O₂) ✚ Oxidación electroquímica ✚ Oxidación sub y supercrítica ✚ Plasma no térmico ✚ Ultrasonido 	<ul style="list-style-type: none"> ✚ Fotólisis del agua en el ultravioleta de vacío (UVV) ✚ UV/H₂O₂ ✚ UV / O₃ ✚ Foto – Fenton ✚ Fotocatálisis heterogénea

Algunas de las reacciones involucradas dentro los procesos fotoquímicos que llevan a la formación de radicales hidroxilo se presentan en la tabla 1.4.2.

Tabla 1.4.2. Análisis de reacciones de algunos procesos fotoquímicos

Proceso avanzado de oxidación	Reacciones importantes	Longitud de onda óptima (nm)
UV/H ₂ O ₂	$H_2O_2 + hv \rightarrow 2OH^-$	<300
UV / O ₃	$O_3 + hv \rightarrow O_2 + O(^1D)$ $O(^1D) + H_2O \rightarrow 2OH^*$	<310
UV/H ₂ O ₂ / O ₃	$O_3 + H_2O_2 + hv \rightarrow O_2$ $+ OH^* + OH_2^*$	<310
UV/TiO ₂	$TiO_2 + hv \rightarrow TiO_2 (e^- + h^+)$ $TiO_2 (h^+) + OH^- \rightarrow TiO_2$ $+ OH^-$	<390
Foto-fenton	$H_2O_2 + Fe^{2+} \rightarrow Fe^{3+} + OH^-$ $+ OH^-$ $Fe^{3+} + H_2O + hv \rightarrow Fe^{2+} + H^+ + OH^-$	<580

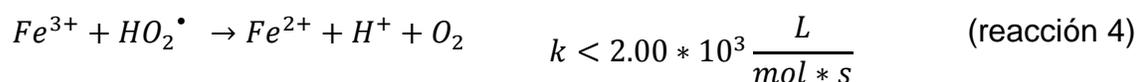
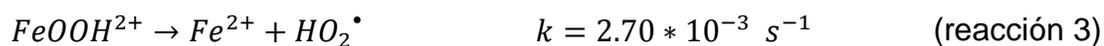
Entre los diferentes POA disponibles, los procesos Fenton y foto-Fenton son considerados los más prometedores, debido a su elevada eficacia y bajo costo en la remediación de aguas contaminadas con compuestos tóxicos y/o no biodegradables (Bauer, et al. 1997). El proceso Fenton ha resultado efectivo para degradar compuestos alifáticos, aromáticos clorados, nitroaromáticos, colorantes azo, clorobenceno y fenoles. Son muy pocos los compuestos que no pueden ser atacados por este reactivo; entre ellos la acetona, o el ácido acético (Blanco 2009)

1.3.1. Proceso fenton

Los conocidos ensayos de Fenton de fines del siglo XIX, demostraron que las soluciones de peróxido de hidrógeno y sales ferrosas eran capaces de oxidar los ácidos tartárico y málico, y otros compuestos orgánicos.

La generación de radicales hidroxilo tiene lugar al combinar peróxido de hidrogeno y una sal de hierro (II), mezcla que se denomina reactivo de Fenton (reacción 1). Se trata de una reacción térmica muy rápida que se produce en la obscuridad (Blanco 2009).

El ion Fe (III) puede reducirse por la reacción con H₂O₂ y formar un nuevo ion Fe (II) y más radicales hidroxilo. El mecanismo global resulta de carácter catalítico, por lo que es necesario que el peróxido de hidrogeno se encuentre en exceso con respecto a la cantidad de hierro añadida (reacciones 2-4) (Blanco 2009).



(Blanco 2009)

Teóricamente, la relación estequiometrica molar H₂O₂/sustrato debe oscilar entre 2 y 10, cuando se usa el reactivo para la destrucción de compuestos solubles. Sin embargo, en la práctica esta relación puede ser a veces de hasta 1.000, ya que en muestras ambientales el compuesto a destruir siempre viene acompañado de otros compuestos que también pueden ser atacados por el OH[•]. La relación peróxido/Fe/compuesto puede ser mantenida por adición intermitente del oxidante o fijada al inicio de la reacción. Obviamente, el H₂O₂ debe ser completamente eliminado antes de pasar el efluente a un tratamiento biológico (Litter 2005).

Por lo general, en la reacción de Fenton no se logra la mineralización completa; se forman intermediarios resistentes al tratamiento (ácidos carboxílicos) que reaccionan muy lentamente con el OH[•], y predomina la reacción improductiva. A veces, pueden formarse productos más tóxicos que los iniciales, como quinonas,

benzoquinonas, catecol, 4-clorocatecol solo por mencionar algunos, cuya presencia debe controlarse cuidadosamente. Por ejemplo, en el tratamiento de clorobenceno con el reactivo de Fenton, se ha encontrado la formación de clorobenzoquinona, extremadamente tóxica, en las primeras etapas de la reacción (Litter 2005)

1.3.1.1. Propiedades y características del proceso Fenton

- A pH menor de 3, la reacción es autocatalítica, ya que el Fe(III) descompone H_2O_2 en O_2 y H_2O a través de un mecanismo en cadena
- El proceso es potencialmente útil para destruir contaminantes, ya que es muy efectivo para la generación de radicales HO^\bullet , pero un exceso de iones Fe^{2+} , puede atraparlos, al igual que atrapa halógenos.
- La reacción genera 2 tipos de radicales el HO^\bullet y HO_2^\bullet , ambos radicales reaccionan indiscriminadamente con la materia orgánica, pero el segundo es menos reactivo.
- La eficiencia y la velocidad inicial de mineralización son mayores cuando se parte de Fe (II); como contrapartida, las sales de Fe (III) producen una concentración estacionaria de Fe (II).
- Se debe usar condiciones acidas con un pH menor que 3 siendo un óptimo 2.8
- El proceso Fenton ha resultado efectivo para degradar compuestos alifáticos y aromáticos clorados, bifenilos policlorados, nitroaromáticos, colorantes azo, clorobenceno, fenciclidina, fenoles, fenoles clorados, octacloro-p-dioxina y formaldehído (Litter 2005)(Blanco 2009)
- Son muy pocos los compuestos que no pueden ser atacados por este reactivo, entre ellos la acetona, el ácido acético, el ácido oxálico, y parafinas (Litter 2005)(Blanco 2009)
- El reactivo de Fenton se ha aplicado exitosamente en la reducción de DQO de aguas municipales y subterráneas.
-

1.3.1.2. Ventajas del proceso Fenton

- El Fe(II) es abundante y no tóxico.
- El peróxido de hidrógeno es relativamente fácil de manejar y ambientalmente benigno.
- No se forman compuestos clorados como en otras técnicas oxidantes.
- El diseño de reactores para la aplicación tecnológica es bastante sencillo debido a que no requiere grandes modificaciones, incluso se pueden utilizar reactores de uso común.
- A $\text{pH} > 5$ se genera Fe (III) particulado; si bien se generan lodos que obligan a su posterior gestión, es frecuente alcalinizar las aguas al final del proceso con el agregado simultáneo de un floculante para eliminar el hierro remanente (Blanco 2009). Esta es una de las razones principales para realizar el proceso Fenton bajo radiación UV, la cual promueve la regeneración de Fe^{2+} a partir del Fe^{3+} . Esto implica la disminución de desechos y el aumento de uso del Fe^{2+} .

1.3.2. Proceso foto-Fenton

Al igual que el proceso Fenton, utiliza una sal de hierro (II) y peróxido de hidrógeno, con lo que se generan radicales OH^{\bullet} y estos propician la degradación de las moléculas orgánicas, pero a diferencia del proceso Fenton, el proceso foto-Fenton tienen el agregado de la luz UV, con lo que se logra una mejor generación de radicales OH^{\bullet} , y además se mejora la regeneración del hierro por un proceso fotoreductor. El esquema de reacción propuesto es el mismo que se presenta en el caso de reacciones fenton, pero con la incorporación de las siguientes reacciones.(Blanco 2009),



En los procesos llamados foto-Fenton, se pueden usar longitudes de onda desde 250 nm hasta el visible, en contraste con el UV/H₂O₂ que requiere luz UV de longitud corta. Como es de esperarse, la irradiación con longitudes de onda por debajo de 360 nm produce la fotólisis de H₂O₂, generando también radicales OH[•]. Las concentraciones de hierro pueden ser órdenes de magnitud más bajas que en la reacción de Fenton térmica; puede usarse tanto Fe³⁺ como Fe²⁺, en el rango 5-15 mg /L, suministrado como FeSO₄, Fe(ClO₄)₃ o FeCl₃. Las sales de hierro deben ser eliminadas después del tratamiento por neutralización y precipitación de Fe(OH)₃, como en los procesos Fenton clásicos. (Litter 2005).

Los reactivos son muy solubles en agua, no existen limitaciones de transferencia de masa, el proceso es de bajo costo y el oxidante es accesible. Se utiliza para el tratamiento de hidrocarburos aromáticos y cloroaromáticos, etilenos clorados, éteres, alcoholes, cetonas y otros compuestos. De cualquier manera, la mineralización total no es fácil de alcanzar y los contaminantes se transforman en otros compuestos orgánicos. Por otra parte, los contaminantes aromáticos que se producen como intermediarios, presentan baja velocidad de destrucción. (Litter 2005)

1.3.2.1. Propiedades y características del proceso Foto-Fenton

La irradiación de Fe (III) con H_2O_2 da lugar a la formación de intermedios de hierro con alto estado de oxidación, responsables del ataque directo a la materia orgánica.

La absorción de luz visible del complejo formado entre Fe (III) y el peróxido parece ser la causa de la formación de agentes oxidantes. Aparece, por tanto, una vía alternativa de oxidación de contaminantes al margen del radical hidroxilo (Blanco 2009)

La efectividad de las reacciones de Fenton y foto-Fenton depende del pH, sobre todo en la reacción de Fenton.

El esquema mostrado en la figura siguiente pretende resumir lo anterior.

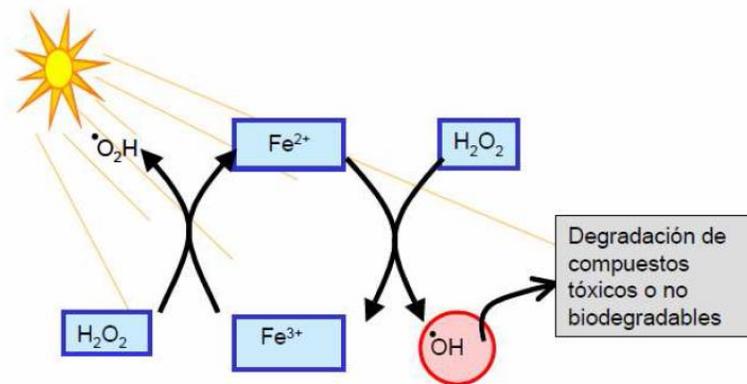


Figura 1.4.1. Esquema de degradación por proceso Foto-Fenton.

1.3.2.2. Ventajas

- Reducción de costos, riesgos para la salud y preocupaciones ambientales
- Aumenta la velocidad de reacción en comparación con la misma técnica en ausencia de luz. Esto evita el uso de tanques grandes y hace más compactos a los sistemas de tratamiento.

- Evita cambios de pH drásticos
- Aumenta la flexibilidad del sistema ya que permite el uso de una variedad de oxidantes y condiciones de operatividad.
- El Fe (II) fotogenerado de esta manera genera OH[•] adicionales y continúa el ciclo.
- Las concentraciones de Fe (II) a emplearse pueden ser órdenes de magnitud menores que en la reacción de Fenton convencional.
- Si se usan radiaciones menores de 360 nm, se puede aprovechar la producción de OH[•] por fotólisis del H₂O₂.

1.4. Arcillas pilareadas

Las arcillas son minerales naturales cristalinos que comprenden complejas estructuras de aluminosilicatos, formados básicamente por silicio, aluminio, magnesio, fierro y agua, las arcillas pilareadas son materiales bidimensionales, que son preparados por medio de conocidas propiedades de intercambio iónico y de hinchamiento que poseen las arcillas laminares del tipo esmectita (montmorillonita, saponita, beidelita, etc...). Estas propiedades permiten el intercambio de los cationes presentes en la arcilla natural por polioxocaciones de alto peso molecular, producto de la hidrólisis de ciertos metales (Al, Zr, Cr, Fe, Ti...). Tras calcinación, estos polihidroxocaciones se descomponen en los correspondientes óxidos metálicos que actúan como pilares de las láminas de la arcilla. Como consecuencia, se produce un aumento del tamaño de poro del material resultante y del área superficial. (Valverde, Romero, Romero., Garcia., Sanchez 2005).

El uso de arcillas en catálisis se debe a que por sí mismas presentan actividad catalítica, y a la capacidad que tienen para incorporar en su estructura cationes

pilareantes, es decir, pueden emplearse como material de soporte de óxidos mixtos.

Los materiales laminares han sido ampliamente utilizados como catalizadores, porque presentan las siguientes características: su diámetro y volumen de poro se puede modificar, alta superficie específica, y la posibilidad de controlar la accesibilidad a los sitios activos. Además, su bajo costo, su amplio intervalo de variables de preparación y la posibilidad de utilizarlos en grandes cantidades, hacen de ellos materiales muy interesantes. Desde 1915, se utilizaron arcillas como catalizadores (esmectitas tratadas con ácido en el craqueo del petróleo)) (Gómez, 2010)

De estos materiales, los más utilizados son las arcillas pilareadas que se consiguen por la intercalación de un complejo entre las láminas de las arcillas, permitiendo aumentar su espaciado interlaminar y su estabilidad térmica.

Una gran ventaja de estos sólidos es que si se tiene un buen control de las propiedades del proceso de pilareamiento, se pueden obtener sólidos con un área superficial muy elevada, un amplio rango de propiedades (estructurales, químicas, catalíticas, iónicas, etc..) y estructuras internas controladas con sitios activos y/o especies unidas para aplicaciones particulares. (Gómez 2010)

1.4.1. Propiedades

Las arcillas poseen una gran cantidad de propiedades físicas y químicas, entre las más importantes están:

- La estructura laminar que permite la adsorción selectiva de moléculas, basándose en su diámetro y en su forma.
- Carga negativa de las hojas de silicatos, posiblemente produzca la polarización de moléculas adsorbidas.
- Elevada acidez de Brönsted de algunos tipos de arcillas que provocan la promoción de reacciones ácidas. (Escamilla 2005)

- Es importante considerar que el área superficial, la distribución de poros y la estabilidad de las arcillas pilareadas, dependerán del método de síntesis y de las soluciones pilareantes, debido a que una serie de factores influyen en el proceso de pilareado, estos factores pueden ser: naturaleza del catión metálico, concentración, tiempo de envejecimiento, temperatura, lavado, y finalmente, temperatura de secado y calcinación. (Zurita, Vitale, Goldwasser, Rojas, Garcia 1996)
- La eficiencia y la facilidad de síntesis de una Arcilla pilareada depende en gran medida del polioxocación.

Algunas ventajas son:

- Costo bajo
- Son catalizadores no selectivos
- Cualquier oxido metálico o sal, que forme especies polinucleares, seguido de una hidrólisis puede ser insertado como pilar.

1.4.2. Procesos de pilareamiento

La síntesis convencional de AP consiste en dos etapas fundamentalmente: la síntesis de la solución pilareante, y la mezcla de este agente pilareante con una suspensión de la arcilla en agua. Actualmente, para reducir la cantidad de agua utilizada en este tipo de síntesis, se ha optado por usar una suspensión concentrada de arcilla con soluciones concentradas de agentes pilareantes, y paralelamente para reducir el tiempo de síntesis, se han usado microondas o ultrasonido obteniendo resultados semejantes a los convencionales, pero en menor tiempo. (Olaya , Moreno, Molina 2009)

En el caso de las síntesis en estado sólido, se requieren tres etapas: síntesis de una solución oligomérica, precipitación de sulfato (sin ultrasonido, ni microondas) y finalmente un intercambio de nitrato por sulfato en ultrasonido.

Para el caso del agente pilareante, se tiene que tener en consideración que se han preparado arcillas usando especies policatiónicas de Ti, Cr, Fe, Ni, Zr, Al, Ga y Si, de estos los más utilizados han sido el Al y el Zr debido a que son materiales muy porosos, con estabilidad térmica y gran área específica, pero la elección de los hidroxidaciones no está limitada a solo algunos metales, de hecho se puede usar cualquier óxido metálico o sal que forme especies polinucleares seguido de una hidrólisis para ser insertado como pilar. Como regla general, cuando los cationes usados para construir los pilares de la arcilla no polimerizan, o esta polimerización es difícil (Si, Fe, Mn), el uso de componentes de coordinación u órgano-metálicos puede considerarse una alternativa. También es necesario considerar que la polimerización de cationes es llevada a pH bajos para evitar la formación de hidróxidos y óxidos como en el caso de Ti y Zr; y en este caso los oligómeros son preparados por polimerización de $TiCl_4$, $Ti(EtO)_4$, $ZrCl_4$ o $ZrOCl_2$ en soluciones de HCl concentrado.

El tratamiento ácido en arcillas como la montmorillonita, aumenta el área superficial de la materia prima por disgregación de partículas arcillosas, eliminando impurezas de los minerales y una disolución parcial de las capas externas.

1.4.3. Aplicaciones actuales

- **Refinamiento de petróleo.** Se han utilizado en el craqueo de crudos pesados, esto debido a que presentan una mayor reactividad que las zeolitas hacia moléculas voluminosas. (Gomez, 2010)

- **Reacciones catalíticas ácidas.** Las montmorillonitas pilareadas resultan buenos catalizadores para la esterificación de alcoholes a 190°C (Gomez, 1991).
- **Deshidrogenación de ciclohexano** se utilizan arcillas pilareadas con cromo presentando una mejor actividad que los catalizadores comerciales. (Gomez, 1991)

- **Separación selectiva de gases** procedentes de vertederos municipales; depuración de efluentes gaseosos y líquidos con presencia de compuestos orgánicos mediante adsorción y oxidación catalítica (Gil, 2011)

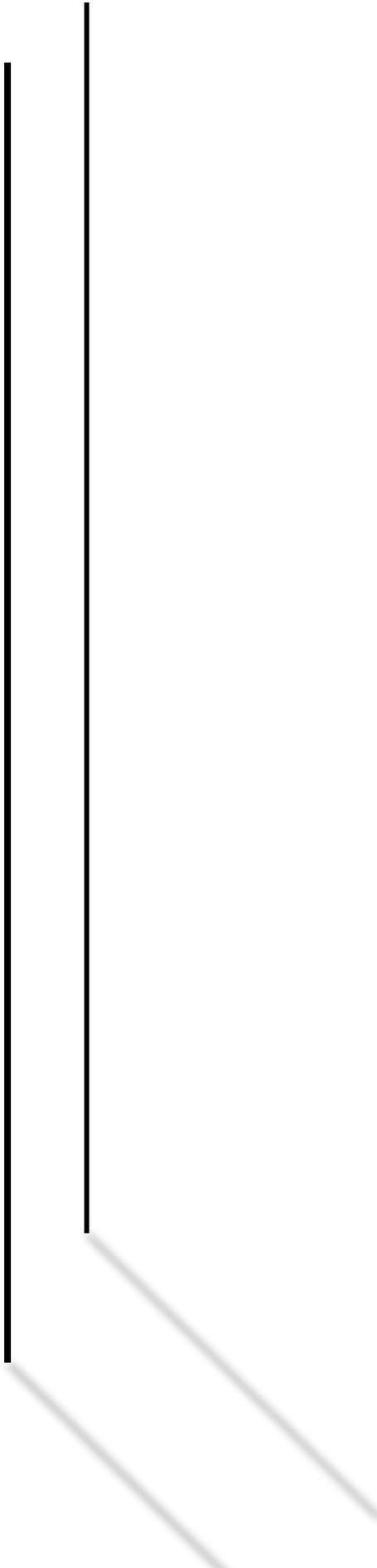
JUSTIFICACIÓN

La contaminación del agua es uno de los problemas más perjudiciales a los que se enfrenta la humanidad, entre los principales contaminantes del agua destacan los hidrocarburos aromáticos, los hidrocarburos halogenados y los compuestos heterocíclicos. Muchos de estos contaminantes se les denominan recalcitrantes debido a que son difíciles de remover, especialmente por tratamientos convencionales; además, pueden ser tan tóxicos que a un nivel de trazas causan problemas de salud graves a la humanidad.

Una desventaja de tratar agua con sustancias recalcitrantes es el costo del proceso, ya que no solamente se involucra la complejidad de la molécula a degradar, sino que también se generan compuestos más tóxicos que los originales, e incluso se forman lodos durante el tratamiento.

Para solucionar los problemas expuestos con anterioridad, los procesos de oxidación avanzada pueden ser una herramienta útil en el tratamiento de aguas residuales. La principal característica de estos procesos es la generación de radicales hidroxilo, los cuales son fuertes agentes oxidantes, y debido a su propiedad de no selectividad, son capaces de atacar cualquier molécula orgánica hasta su mineralización. Entre los diversos procesos de oxidación avanzada destaca el reactivo de Fenton, una mezcla de peróxido de hidrogeno y cationes Fe^{2+} en medio ácido que produce radicales hidroxilo; sin embargo, en presencia de energía UV este proceso puede ser mejorado sustancialmente debido a la regeneración fotolítica del Fe^{2+} a partir de los complejos de Fe^{3+} , a este proceso asistido por luz UV se le denomina foto-Fenton, y es el que se propone utilizar en este trabajo para la oxidación del 4-clorofenol.

El principal inconveniente de utilizar al Fe^{2+} en solución es la formación de complejos de Fe^{3+} , los cuales precipitan y provocan la generación de lodos con un alto contenido de hierro. Ante esta situación, en el presente trabajo se propone sintetizar un catalizador heterogéneo que inmovilice las especies activas de hierro en un soporte sólido, es decir, pilareando con hierro una arcilla natural (bentonita).



Capítulo 2

Metodología Experimental

2.1. Materiales.

- Lámpara UV marca UVP p/n 90-0012-de 4500 $\mu\text{watts/cm}^2$ (nominal) y longitud de onda de 254 nm
- Parrilla Cimarec de barnstead Thermolyne modelo: SP131325 (120 V 8.9 A)
- Balanza analítica Boeco Germany modelo BBI-31
- Centrifuga Boeco Germany modelo M240
- Micropipeta variable de 100-1000 μL Biohit proline(9068346)
- Micropipeta variable de 10-100 μL Boeco Germany(9038104)
- Micropipeta de 500 μL (transferpette)brand
- Matraces volumétricos marca Pirex grado A de 10 ml
- Matraces volumétricos marca Pirex grado B de 10 ml, 500 ml, 1000 ml
- Matraz de separación marca Corning
- Vasos de precipitado Pirex de 100 ml
- Vasos de precipitado Pirex de 2000 ml
- Agitadores magnéticos de teflón tipo barra de $\frac{1}{2}$ in y de 2 pulgadas
- Termómetro de -10 a 200 $^{\circ}\text{C}$
- Capsula de porcelana de 40 ml
- Micropipetas pasteur de plástico
- Tubos de ensaye de 10 ml
- Potenciómetro electrónico marca ficher Scientific modelo accumet XL15.

2.2. Equipos.

2.2.1. Espectrofotómetro UV-VIS.

El espectrofotómetro mide la cantidad de luz que pasa a través de un medio a una longitud de onda específica. De acuerdo a la ley de Beer, la cantidad de luz absorbida por un medio es proporcional a la concentración del soluto presente.

Un espectrofotómetro típico posee cuatro componentes básicos: una fuente de radiación que tiene intensidad constante en el rango de longitud de onda que cubre, usualmente es lámpara de tungsteno para luz visible y deuterio para ultravioleta, un compartimiento para la muestra, un monocromador que separa la banda de longitud de onda deseada del resto del espectro y la dispersa al compartimiento de la muestra, y un fotodetector que mide cuantitativamente la radiación que pasa por la muestra.

En principio los espectrofotómetros lo que miden es absorbancia (A) o % de transmitancia (%T). Este último se refiere a la cantidad de radiación que pasa a través de la muestra y alcanza el detector. A partir de estas lecturas se pueden sacar relaciones matemáticas con parámetros manejados más comúnmente como unidades de concentración (mg/L). (Skoog, West, Torija 2001)



Figura 2.2.1. Espectrofotómetro de luz UV-VIS

Se utilizó 4-Clorofenol grado reactivo 99+% de la marca Aldrich para la preparación de una solución madre de 100 ppm, a partir de la cual se tomaron alícuotas para preparar diluciones con agua desionizada a diferentes concentraciones (1, 5, 10, 20, 40, 60 y 80 ppm), las cuales se utilizar para elaborar una curva de calibración.

Para el caso de las muestras de reacción, se tomaron alícuotas de 500 μL , se centrifugaron a 10,000 RPM durante 10 minutos en una centrifuga Boeco Germany modelo M240, y posteriormente, se utilizaron 400 μL del sobrenadante para aforarlo a 10 mL, para su análisis por espectroscopia UV-Vis mediante un espectrofotómetro de luz UV-Vis Perkin Elmer lambda 25. con una celda de 10 mm de cuarzo Para el caso del 4-Clorofenol se utilizó una longitud de onda de 279 nm (Valente et al., 2011).

2.2.2. Espectroscopio de absorción atómica

En la espectroscopia de absorción atómica se utiliza comúnmente un nebulizador pre-quemador para así disipar la muestra en forma de niebla, y posteriormente esta pase a través de un quemador con forma de ranura que contiene una llama de acetileno-aire.

En absorción atómica (AA) interesa medir la absorción de una radiación resonante, al hacerla pasar a través de una población de átomos libres en estado fundamental. Estos absorberán parte de la radiación en forma proporcional a su concentración atómica de acuerdo a la ley de Lambert-Beer. Como la trayectoria de la radiación permanece constante y el coeficiente de absorción es característico para cada elemento, la absorbancia es directamente proporcional a la concentración de las especies absorbentes.

En este proyecto, absorción atómica se empleó para determinar el contenido de hierro de las arcillas después del proceso de pilareamiento. Para llevar a cabo este estudio primero se realizó una curva de calibración de hierro. Para este efecto se empleó un estándar de Hierro para ICP y se prepararon soluciones a 0, 5, 10, 15, 20, 25, 30 y 35 mg/L. Se utilizó ácido fluorhídrico concentrado para disolver la arcilla contenida en la muestra (0.003 g), y después se hizo un aforo con agua desionizada hasta 100 mL. El análisis de las muestras se realizó mediante un espectrómetro de absorción atómica de secuencia rápida marca VARIANT modelo AA240FS, acoplado con una lámpara de Fe modelo spectrAA lamp.

Se colocaron las muestras en el equipo de absorción atómica calibrado, y con la lámpara de hierro con una intensidad relativa de 70%, se programó el aparato y se obtuvieron las absorbancias de las muestras de arcilla, las cuales con el software

del equipo y con una curva de calibración, previamente hecha con estándares de Hierro, proporcionan la cantidad de hierro por mililitro de muestra.

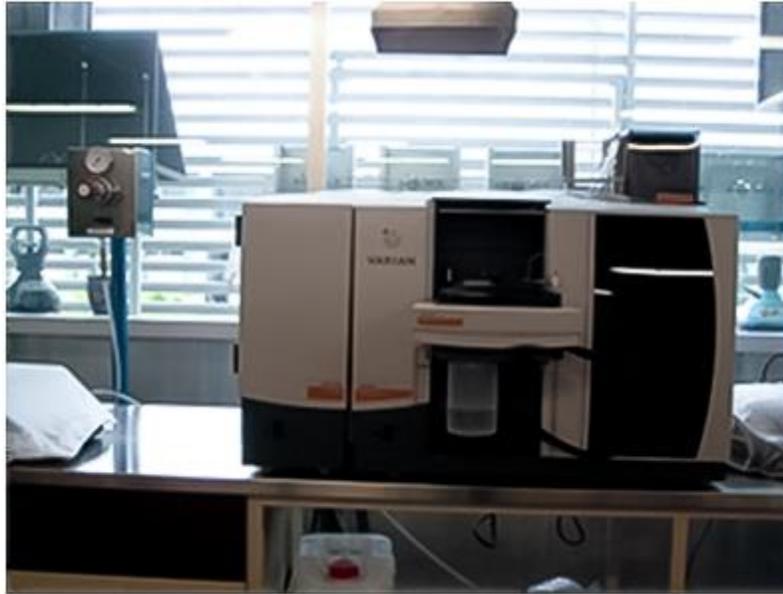


Figura 1.2.2. Equipo de absorción atómica de flama

2.2.3. Difractómetro de rayos-X polvos (DRX).

La difracción de rayos X de polvos (DRX) es una técnica no destructiva que sirve para analizar un amplio rango de materiales, tales como: minerales, polímeros, catalizadores, plásticos, compuestos farmacéuticos, cerámicos y semiconductores, entre otros.

La DRX ha llegado a ser un método indispensable para la caracterización y control de calidad de diversos materiales. Por ejemplo: análisis de fases cualitativo,

determinación de estructura por comparación con la base de datos, nanomateriales y polimorfismo.

La muestra de polvo está formada idealmente por partículas cristalinas en cualquier orientación; para asegurar que la orientación de estas pequeñas partículas sea totalmente al azar con respecto al haz incidente, la muestra generalmente se hace girar en el haz de rayos X durante la exposición. La cámara de polvo es una caja plana en forma de disco para montar la muestra.

Un fino haz de rayos X monocromáticos se hace pasar por el sistema colimador e incide sobre la muestra, que está cuidadosamente centrada en el eje corto de la cámara, de tal manera que la muestra permanece en el haz mientras gira durante la exposición. Los rayos que no han sido desviados pasan a través y alrededor de la muestra, y pasan por el obturador antes de salir de la cámara.

Para realizar este análisis las muestras se tamizaron a 0.10 mm, y posteriormente se colocaron en la celda del equipo de DRX de polvos marca BRUKER modelo D8 ADVANCE LINXEYE con Tubo de descarga con ánodo de cobre ($K\alpha_1 = 0.1540 \text{ \AA}$) como fuente de rayos X y un detector unidimensional (LinxEye fast speed) con área activa de 14 mm x 16 mm y eficiencia >98%.

El método utilizado fue el método Fe-pilc A 80 de la base de datos del equipo con una ventana de 3-12, un paso de 0.04° un haz de 35 KV con intensidad de 30 mA.



Figura 1.2.3. Equipo de difracción de rayos X de polvos

2.2.4. Espectroscopía Fotelectrónica de Rayos X (XPS)

La espectroscopia fotoelectrónica de rayos X , XPS ó ESCA (Espectroscopía Electrónica para Análisis Químico), es el método de caracterización de superficies más ampliamente utilizado hoy en día. Esta técnica se cataloga dentro de las técnicas analíticas de espectroscopías electrónicas, denominadas de este modo porque se miden electrones.

Se pueden analizar las energías de los electrones emitidos que constituye la técnica XPS (X-ray Photoelectron Spectroscopy), en la cual la radiación incidente es de gran energía lo que posibilita la ionización de un electrón interno. Midiendo la energía cinética del electrón arrancado y la energía de la radiación incidente se puede medir la energía de ligadura (energía de enlace) que depende del átomo

que se estudia. Además, un electrón de un nivel superior puede relajarse para ocupar el nivel vacío con la emisión de fotones de energía de los rayos-X

Las aplicaciones más importantes de la técnica XPS se basan en el hecho de que la interacción de los electrones con la materia es muy fuerte y las energías de los electrones emitidos son relativamente bajas (≤ 1.5 keV). La preparación de la muestra es fundamental para que lo que se mida sea representativo de la muestra bajo estudio. Las superficies se pueden contaminar o modificar por reacciones con el entorno y el resultado de un estudio XPS puede originar confusión.

Para realizar este análisis se empleó un Equipo de Espectroscopía Fotoelectrónica de Rayos X, JEOL JPS-9200 utilizando como fuente de rayos X una fuente estándar de aluminio y magnesio con fuente monocromática de aluminio con capacidad para realizar mapeos y reflectancia total.



Figura 1.2.4. Espectroscopio fotoelectrónico de rayos X .

2.3. Arcillas pilareadas con hierro.

Para sintetizar las arcillas pilareadas con hierro (AP-Fe), se utilizó bentonita en polvo (Fisher Scientific International Company) como material de partida.

Para obtener la solución pilareante, se preparó una disolución acuosa 0.2 M de FeCl_3 , y una disolución acuosa 0.2 M de NaOH, enseguida, 300 mL de la solución salina fueron agregados gota por gota a 600 mL de la solución básica (Figura No. 1) la cual se encontraba en agitación vigorosa. (Valverde, et al. 2005)



Figura 2.3.1. Preparación de solución pilareante

Para evitar la precipitación de las especies de hierro, la solución preparada se mantuvo a un pH de 1.78 durante 4 h, lo anterior se logró mediante la adición de pequeñas cantidades de una solución ajustadora 5 M de HCl. De manera paralela, se preparó una suspensión acuosa de polvos de bentonita con una concentración 0.1% en peso.

Una vez transcurridas las 4 h de envejecimiento de la solución pilareante, esta se agregó gota a gota a la suspensión de bentonita con agitación vigorosa. Una vez terminada la adición de la solución pilareante, la mezcla se agitó durante 12 h. Finalmente, las arcillas fueron lavadas con agua desionizada hasta tener una conductividad menor o igual a 17 $\mu\text{S}/\text{cm}$.

Después del lavar las arcillas, estas se secaron a 80 °C durante 12 h y después se calcinaron a 400 °C durante 2 h para fijar los pilares formados por los óxidos de polioxocaciones de hierro. Una vez calcinadas, las arcillas se tamizaron a 0,42 mm y se almacenaron.

Los polvos obtenidos con anterioridad fueron caracterizados por DRX, XPS y AA para garantizar la formación de los pilares en la región interlaminar de la arcilla y para asegurar que se había obtenido Fe^{2+} . Al confirmarse que el material sintetizado correspondía a arcillas pilareadas con hierro, se procedió a su prueba catalítica degradando 4-clorofenol mediante el proceso de reacción foto-Fenton.

El sistema de reacción consistió de un contenedor vidriado y enchaquetado de 100 mL (utilizado al 80 % de su capacidad), equipado con una lámpara de energía UV montada en la parte central. El reactor fue operado en modo Batch, con el catalizador suspendido en el medio de reacción. Para asegurar un buen mezclado de las fases, se utilizó una barra magnética de agitación. La temperatura se mantuvo constante a 19 °C, el pH no fue ajustado, excepto para la prueba del reactivo de Fenton, pero si fue monitoreado durante todo el tiempo de reacción. En todos los experimentos, la concentración inicial del contaminante modelo fue de 100 mg/L, la cantidad del peróxido de hidrógeno y del catalizador (AP-Fe) se modificó de acuerdo con los requerimientos cada experimento. Finalmente, en todos los casos el tiempo de reacción fue de 50 min, tomándose muestras cada 10

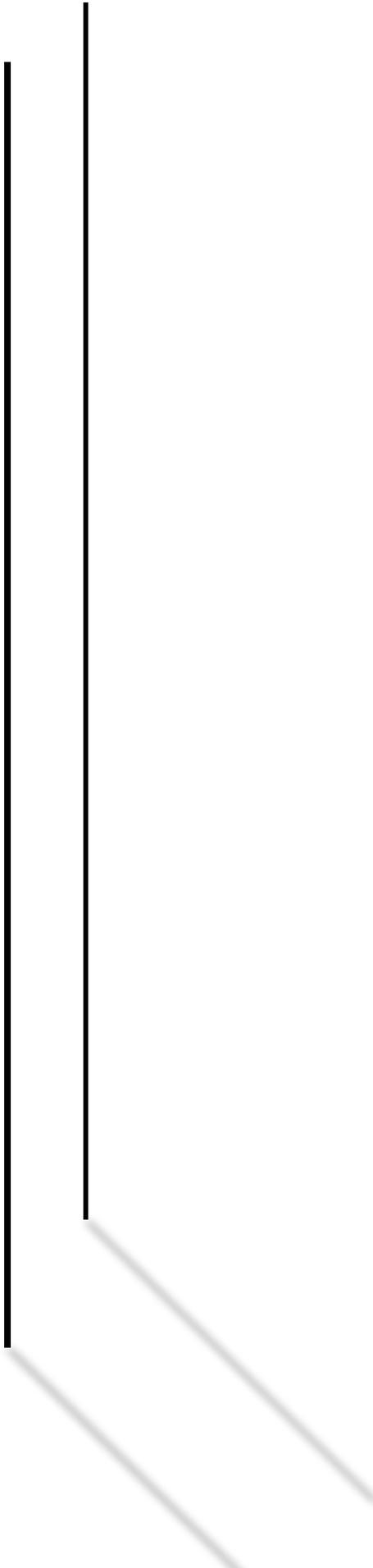
min para su posterior análisis. En el caso de muestras con catalizador, la separación de las fases se realizó por centrifugación.



Figura 2.3.2. sistema de reacción

Para justificar el estudio del proceso foto-Fenton, se llevó a cabo la oxidación del 4-clorofenol empleando diferentes procesos de reacción:

- H_2O_2 : peróxido de hidrógeno como agente oxidante.
- Fotólisis: luz UV.
- Fotólisis/ O_2 : luz UV y oxígeno.
- Fotólisis/ H_2O_2 : luz UV y peróxido de hidrógeno.
- Fotólisis/Cat: luz UV y catalizador (AP-Fe).
- Foto-Fenton: luz UV, peróxido de hidrógeno y catalizador (AP-Fe).
- Fenton: peróxido de hidrógeno y catalizador (AP-Fe).
- Fotocatálisis: luz UV, oxígeno y catalizador (AP-Fe).



Capítulo 3

Resultados y Discusión

3.1. Arcillas pilareadas con hierro.

La caracterización de las arcillas pilareadas demuestra que el proceso de pilareamiento convencional no es del todo reproducible, ya que a pesar de que no se tuvieron grandes variaciones en la síntesis, el contenido de hierro no fue el mismo para cada lote. En la siguiente tabla se demuestra dicha aseveración

Tabla 3.1.1. Comparación de diferentes lotes de arcillas

LOTE	% DE HIERRO	Rango de pH	CONDUCTIVIDAD DEL LAVADO (μS)
A	7.07	1.7-1.8	20
B	10.7	1.7-1.8	19
C	11.33	1.78-1.8	11
D	12.10	1.76-1.79	17

De los resultados mostrados en la tabla anterior se desprende que es importante tener una conductividad de al menos 17 μ S para lograr un porcentaje de hierro mayor, debido a que el grado de pilareamiento se ve fuertemente afectado tanto por el pH, como por la conductividad después del lavado, esto a causa de que en el lavado se desprenden algunos iones junto con pilares, los cuales en ese momento no están del todo bien formados (Valverde, et al. 2005).

En la figura 3.1.3 se puede apreciar la estructura de las arcillas sin pilarear.

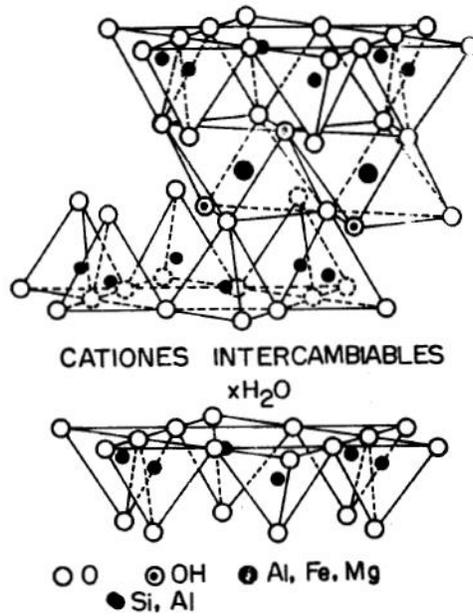


Figura 3.1.3. Estructura de la Montmorillonita. Representación tridimensional de una lámina de Montmorillonita (Gómez 1991)

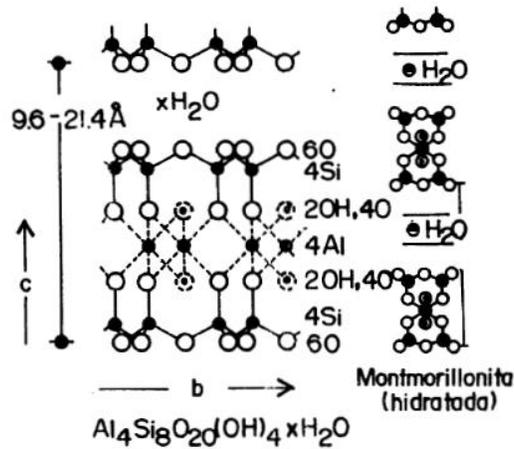


Figura 3.1.4 Estructura de las arcillas sin pilarear (Gómez 1991)

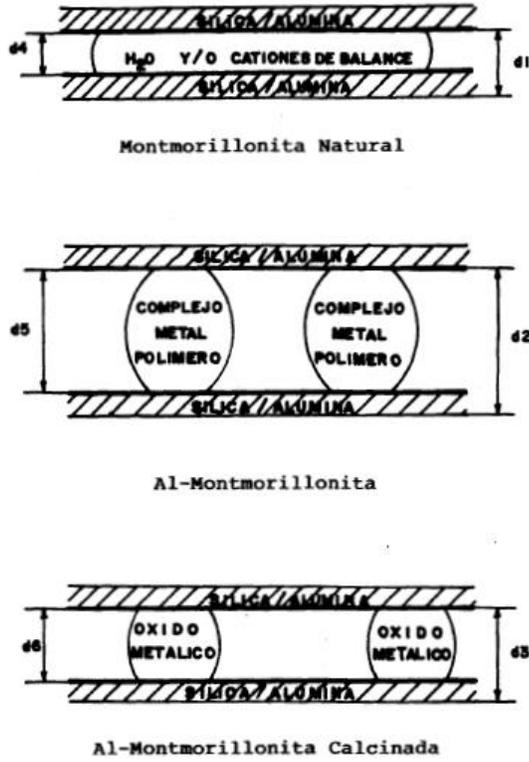


Figura 3.1.5. Representación del proceso de pilareamiento. Representación esquemática de una arcilla pilareada. (Gómez 1991)

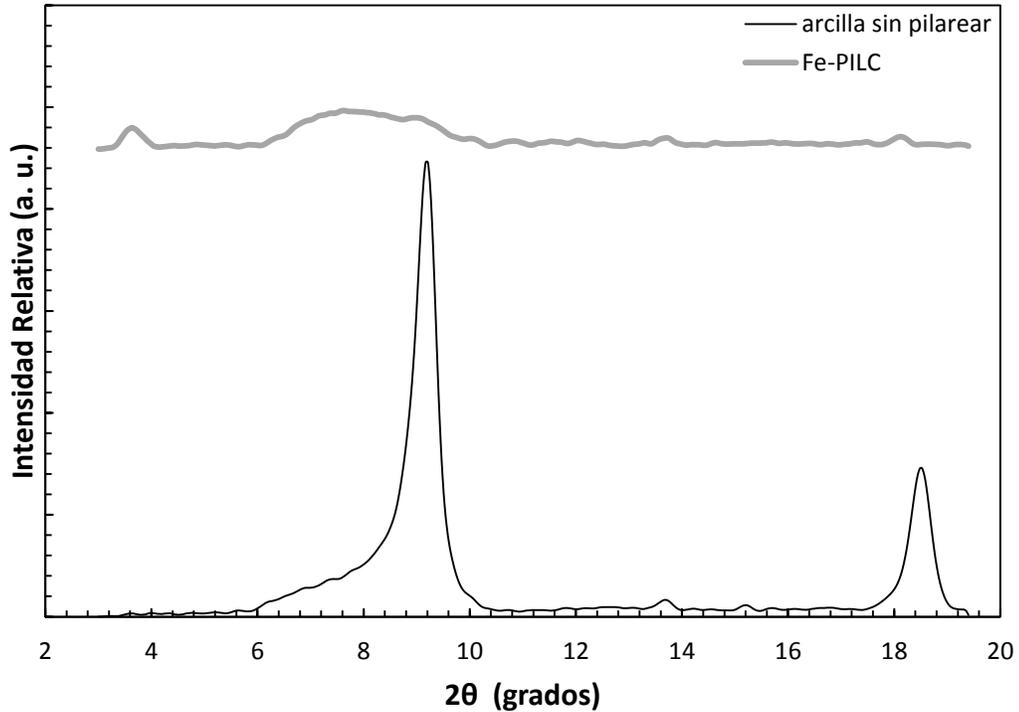


Figura 3.1.6. Difractograma de Rayos X

La figura 3.1.6 Muestra los patrones de DRX de la arcilla pilareada con hierro, y la arcilla original (bentonita). La arcilla original exhibe una señal principal a 9° en la escala 2θ , la cual comúnmente se asigna a la reflexión basal 001 (d_{001}) y que representa el espaciamiento basal, es decir, la distancia entre dos láminas de la arcilla, lo que se puede atribuir a un tamaño de poro mayor, y que es característico de arcillas deslaminadas. Por otro lado, en la arcilla resultante la señal de la reflexión basal cambio a valores menores de la escala 2θ , lo cual es indicativo de que el espaciamiento basal aumento, lo que implica una formación de pilares (Rojas, 2004). Esto corrobora la inserción del hierro como pilar.

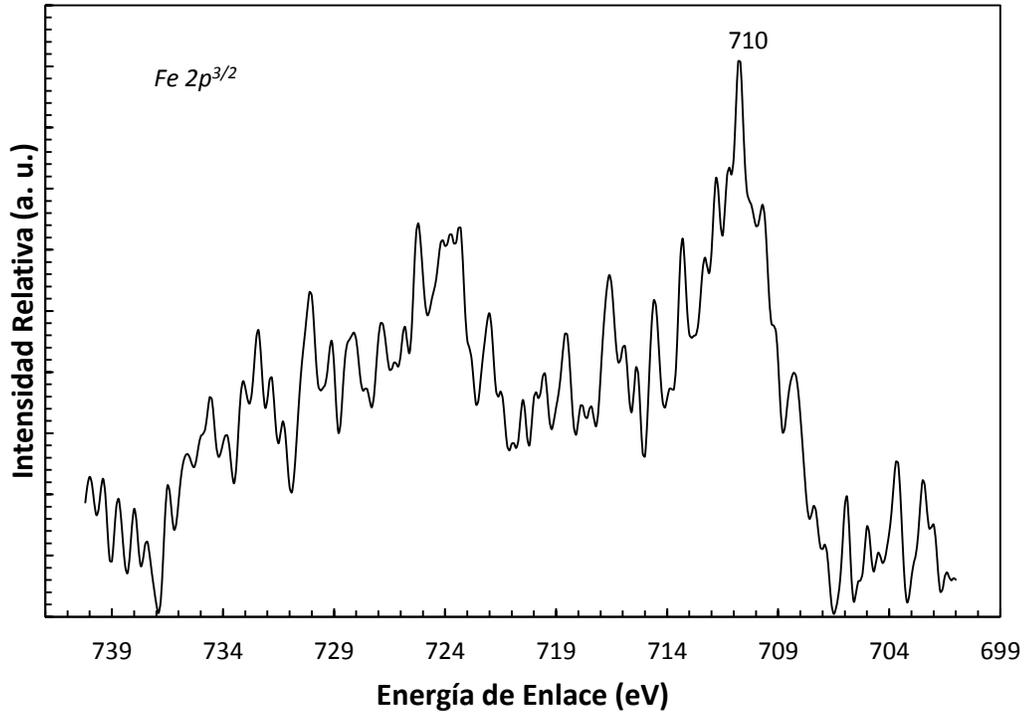


Figura 3.1.7. Difractograma XPS

En el espectro se puede observar la presencia de señales cerca del rango 700 - 713 eV las cuales corresponden a hierro con alto spin (Fe+2, Fe+3), pero ahora bien la presencia de un gran pico 2p^{3/2} por encima de la señal de 710 eV es característico en todos los espectros con Fe+2. Este pico fue atribuido a estructuras de gran superficie, así como resultado de la presencia de pequeñas cantidades de Fe+3, que pueden haberse formado ya sea durante la preparación de la muestra o mientras se está analizando la muestra, así mismo la presencia de unos picos cercanos a 710 eV dan pauta a la presencia de compuestos con nivel de valencia +2 como podría ser FeCl₂. (Grosvenor, Kobe, McIntyre 2004)

3.2. Oxidación Foto-Fenton de 4-Clorofenol.

La concentración del 4CF a diferentes tiempos de reacción, y utilizando diferentes procesos de oxidación, se determinó por espectroscopia UV/VIS. De acuerdo con la ley Lambert-Beer, siendo la concentración directamente proporcional a la absorbancia medida a una longitud de onda específica, para el 4CF dicha longitud de onda fue de 279 nm (Valente 2011). En la siguiente figura se muestra la curva de calibración construida para determinar el avance de remoción del contaminante modelo, la cual tiene un rango de concentración de 0 a 100 ppm. Cabe mencionar que dicha curva se realizó por triplicado y se obtuvo un coeficiente de determinación (r^2) de 0.9998, lo que indica un excelente ajuste de los datos experimentales a la ecuación propuesta.

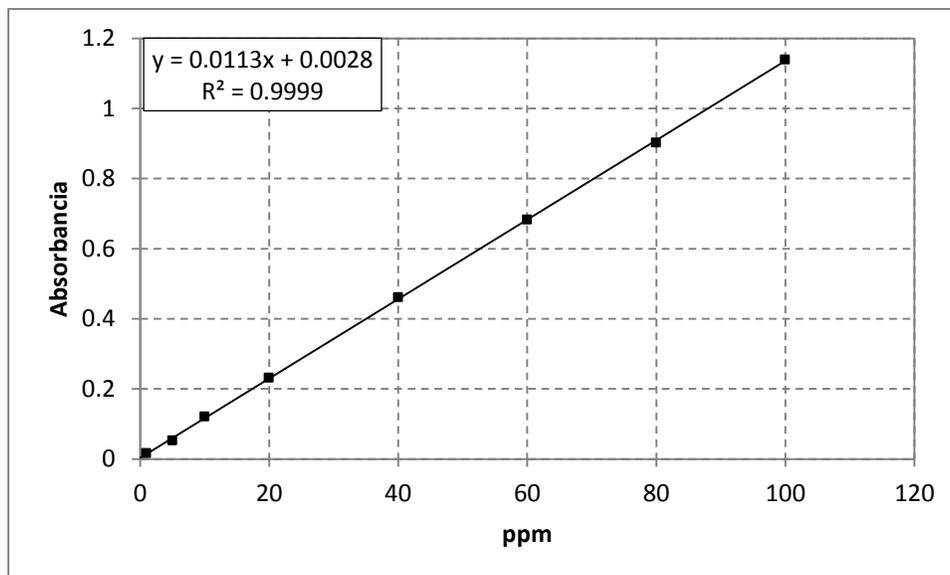


Figura 3.2.1 Curva de calibración para UV-VIS

Los resultados de degradación del 4CF utilizando diferentes procesos de oxidación (H_2O_2 , fotólisis, fotólisis/ O_2 , fotólisis/ H_2O_2 , fotólisis/Cat, foto-Fenton y fotocatalisis), se muestran en la Figura 3.2.3. Resulta evidente que el proceso foto-Fenton fue el que presentó una mayor eficiencia en la remoción del 4CF, degradando aproximadamente el 50% de dicho compuesto inicial, después de 50 minutos de reacción, por otro lado, la eficiencia del resto de los procesos para la remoción del 4CF mostró la siguiente tendencia: fotólisis/ H_2O_2 , fotólisis/ O_2 , fotólisis, fotólisis/Cat y fotocatalisis. De acuerdo a estos resultados, en esta investigación se profundizó en el estudio de la oxidación foto-Fenton del 4CF, modificando algunos parámetros de reacción, entre los cuales se encuentran: concentración inicial del agente oxidante (H_2O_2) y carga del catalizador (AP-Fe).

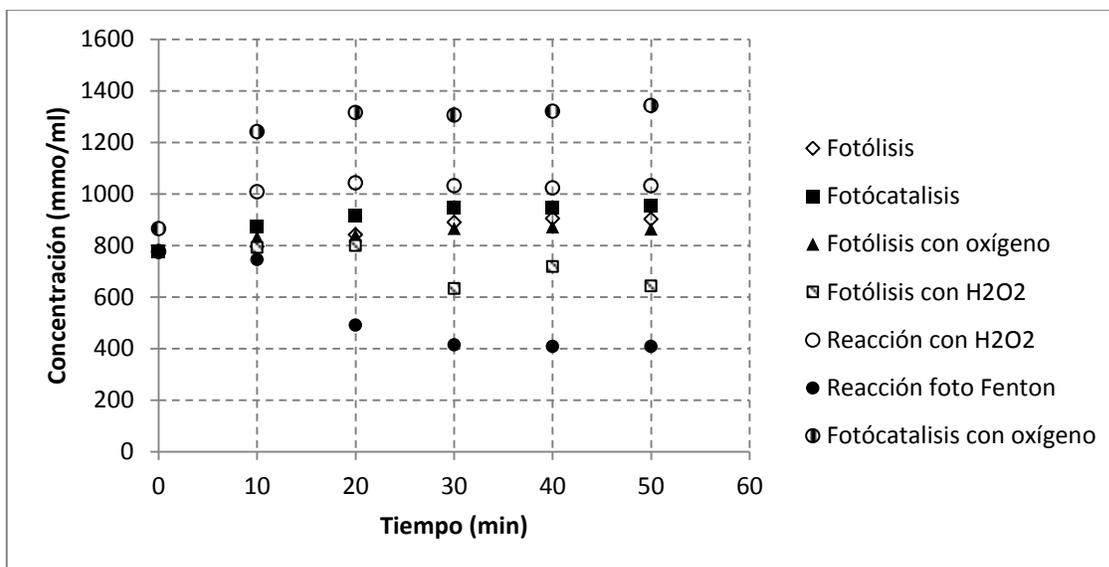


Figura 3.2.2. Efecto del tipo de proceso sobre la concentración de 4-clorofenol.

En la siguiente figura se muestra la evolución del pH durante la oxidación del 4CF utilizando diferentes procesos de reacción. En todos los casos, el pH del medio de reacción experimentó una disminución considerable en los primeros 10 min, sin

embargo, la disminución del pH fue menor al final de las reacciones. En parte este efecto se ve asociado a las propiedades de acidez del catalizador, y en el caso de la fotólisis con H₂O₂ y reacción foto-Fenton este fenómeno se puede atribuir a la generación de subproductos ácidos, que en este caso corresponde a ácidos carboxílicos como son el ácido málico.

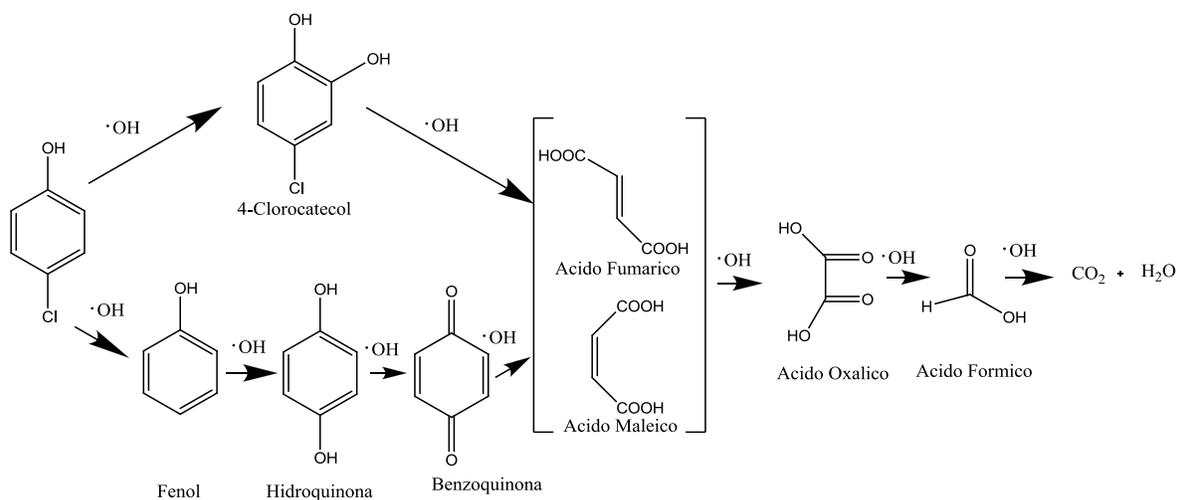


Figura 3.2.3. Esquema de degradación de 4-Clorofenol. (Duan, Ma, Yuan, Chan, Jin 2012)

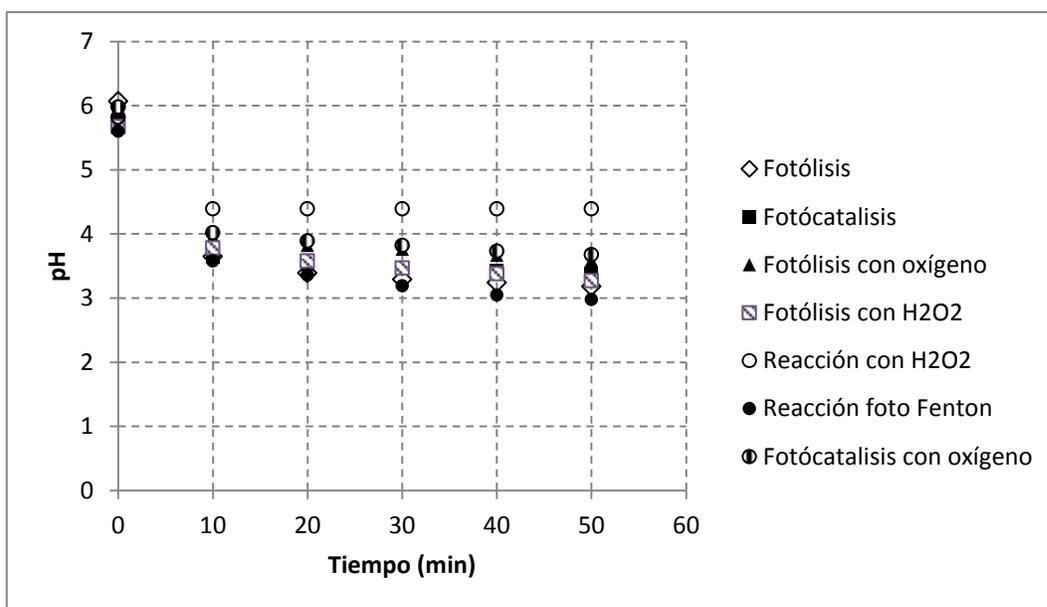


Figura 3.2.4. Efecto del tipo de proceso sobre el pH

Para descartar un simple cambio de fase del contaminante en el proceso foto-Fenton, se llevó a cabo una serie de experimentos colocando una solución acuosa de 4CF (100 ppm) en contacto con dos diferentes cargas de catalizador (0.125 y 1 g/L). Los resultados de estos experimentos se muestran a continuación.

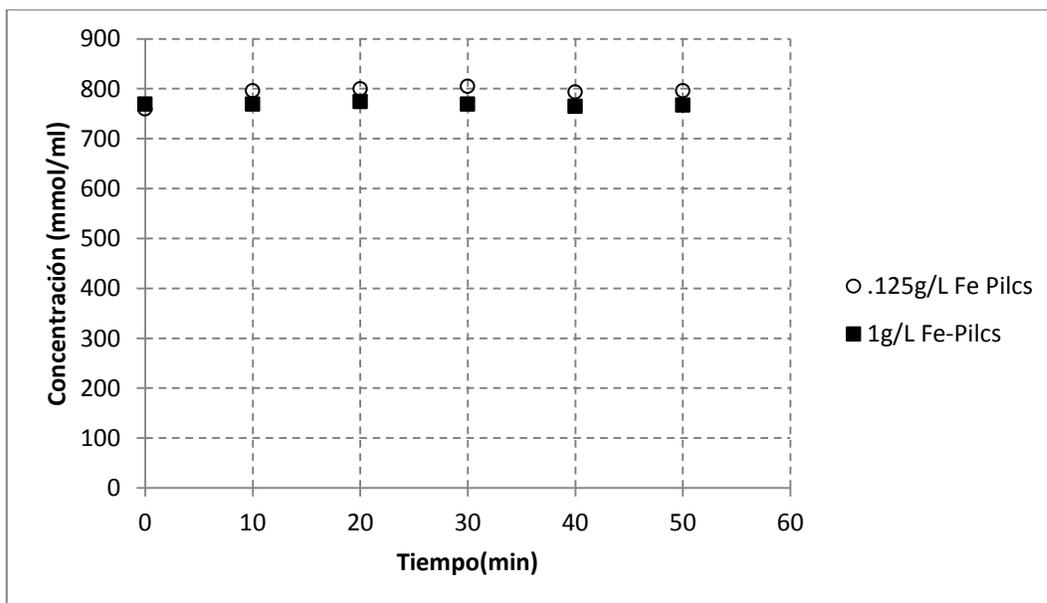


Figura 3.2.5. Gráfico de Adsorción en Catalizador AP-Fe

Como se observa en la figura número 3.2.4, la adsorción del 4CF en la AP-Fe fue prácticamente despreciable, en consecuencia, la remoción del 4CF en el proceso foto-Fenton fue resultado de la transformación química de la molécula y no de efectos de transferencia de masa.

En la Figura 3.2.5, se muestra una comparación en el cambio de concentración del 4CF con respecto a dos procesos de oxidación similares, es decir, el reactivo de Fenton y el proceso foto-Fenton.

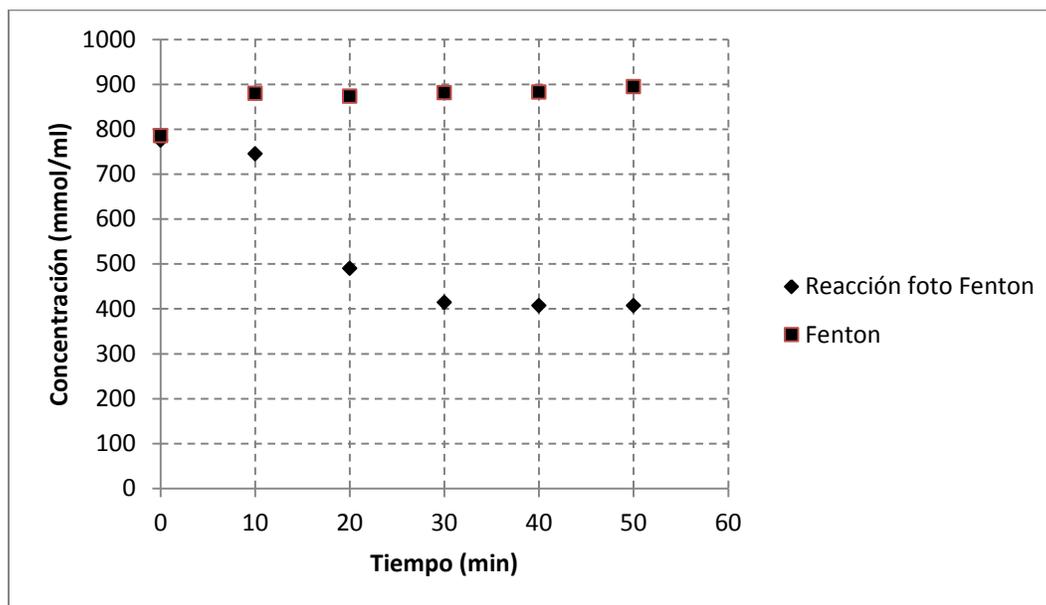


Figura 3.2.6. Grafico Comparativo de concentraciones entre reacciones Fenton y Foto-Fenton

En la reacción del reactivo de Fenton no existe una disminución en el contenido de 4CF, de hecho, se puede percibir un ligero incremento de concentración durante el tiempo de reacción. Dicho aumento en la concentración del contaminante modelo es causado por un desplazamiento hipercrómico de su espectro UV, el cual es resultado de la interacción de la molécula orgánica con las AP-Fe. A pesar de que ambos experimentos fueron realizados a las mismas condiciones (pH, temperatura y carga de catalizador), es muy notorio el efecto positivo que tiene la energía UV sobre la oxidación del 4CF. Por lo que en el proceso Fenton tradicional la regeneración del catión Fe^{2+} es lenta y está acompañada por la producción de radicales hidropéroxilo ($HO_2\cdot$) (Litter 2005); en el proceso foto-Fenton esta

regeneración es más rápida, y se acompaña de una producción adicional de radicales HO·, los cuales tienen mayor potencial redox que los radicales hidropéroxilo.

La falta de remoción del 4CF en el proceso Fenton probablemente estuvo relacionado con la presencia de iones cloruro. En reacciones Fenton, los fluoruros y sulfatos disminuyen la velocidad de remoción de materia orgánica, ya que reducen la reactividad del Fe³⁺ y promueven el secuestro de radicales HO·. En el caso de nitratos, percloratos e hidrógeno fosfatos, su presencia origina la formación de complejos insolubles con el Fe³⁺.

En este mismo sentido, la formación de ácidos orgánicos disminuye la eficiencia del proceso, ya que su presencia compleja al Fe³⁺, que se encuentra en la estructura de la arcilla, generando una menor disponibilidad para que las moléculas del peróxido de hidrógeno ingresen a los espacios catalíticos (Garrido, Theng, Mora 2010).

La Figura 3.2.6 muestra que tanto la reacción Fenton como la reacción foto-Fenton se realizaron al mismo valor de pH, es decir, de 2.8 a 3.0, que es considerado como el intervalo de pH idóneo para este tipo de reacciones. En el caso del proceso foto-Fenton, la disminución del pH se atribuye a la formación de ácidos orgánicos de cadena corta (intermedios durante la total destrucción de la molécula de 4CF) a lo largo de la reacción, sin embargo, en el caso del reactivo de Fenton, el desplazamiento del pH a valores más ácidos puede asignarse a las propiedades específicas de acidez de la arcilla pilareada con hierro debido a la existencia de sitios ácidos de Brønsted y Lewis en las arcillas, y así mismo cabe destacar que en estudios de termodesorción programada de NH₃ demuestran que la acidez se incrementa con el número de pilares, de manera paralela dicha acidez puede incrementarse también debido a la hidrólisis de los pilares (Gómez, 1991).

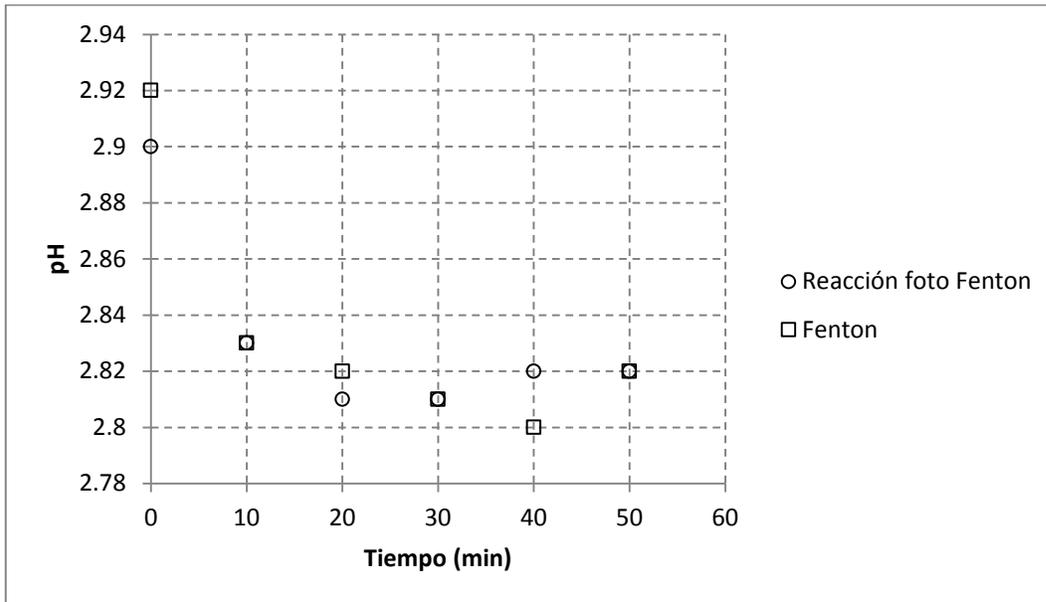


Figura 3.2.7. Grafico Comparativo de pH entre reacciones Fenton y Foto-Fenton

Aunque en la mayor parte de la bibliografía consultada se reporta que los procesos Fenton y foto-Fenton se optimizan a valores de pH próximos a 2.8 (Garrido, et al., 2010), en esta investigación los experimentos de oxidación foto-Fenton se realizaron sin un ajuste de pH a lo largo de todo el tiempo de reacción, esto debido a que en la Figura 3.2.7 se demuestra una mayor remoción del 4CF cuando el pH no se controló.

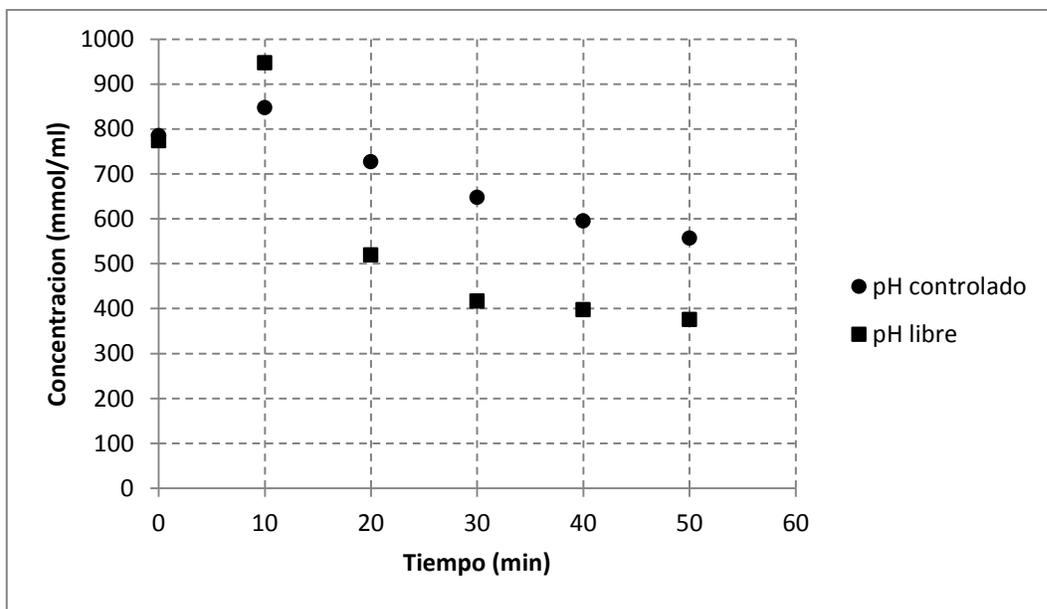
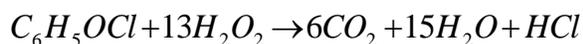


Figura3.2.8. Efecto de pH sobre la oxidación foto-Fenton de 4-clorofenol

Los resultados de la figura anterior sugieren que las AP-Fe emergen como un catalizador amigable con el medio ambiente, para el proceso foto-Fenton, ya que no requieren la presencia de agentes adicionales (ácidos o bases) para regular el pH de la reacción. Esto es muy importante para los catalizadores heterogéneos, ya que para ser considerados como buenos materiales catalíticos, deben demostrar actividad en un amplio intervalo de valores de pH.

Una vez que se llevaron a cabo los diferentes tipos de reacciones, se llegó a la conclusión de que la reacción foto-Fenton, sin ajuste de pH, es la mejor en cuanto a degradación de 4-clorofenol se refiere, por lo que a partir de dicha reacción se empezaron a variar parámetros para encontrar la mejor relación catalizador/agente oxidante.

La Figura 3.2.8 presenta los resultados de degradación del 4CF utilizando una carga fija de catalizador (0.125 g/L) mediante foto-Fenton y diferentes concentraciones iniciales del H₂O₂; las cantidades del agente oxidante se refieren a la cantidad estequiométrica (0.065 mL), 10 veces (0.650 mL) y 20 veces (1.5 mL) dicha cantidad, de acuerdo a la reacción 7.



Reacción 7

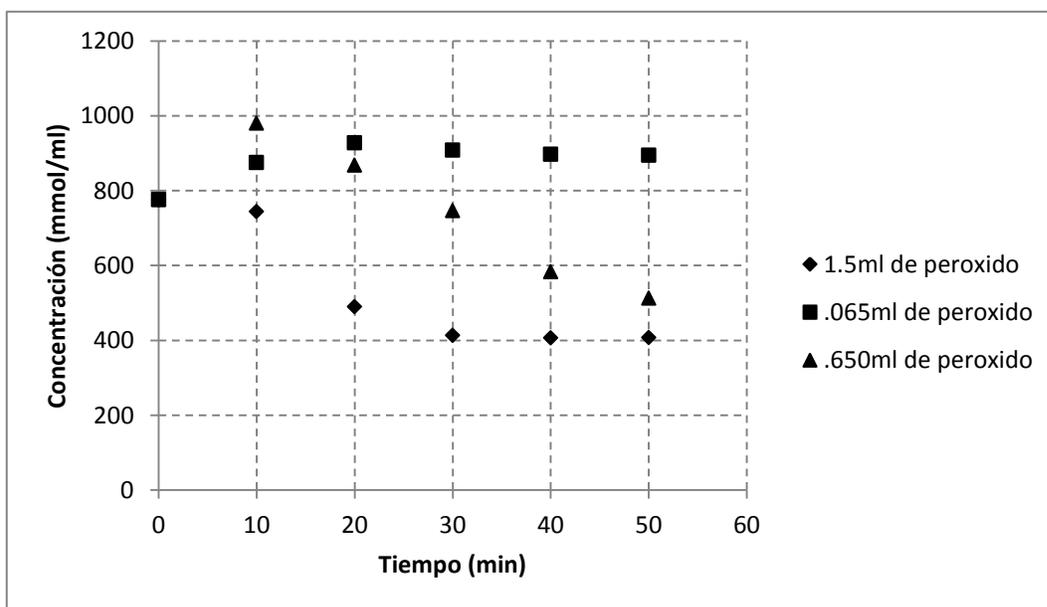


Figura 3.2.9. Efecto de la cantidad del agente oxidante sobre la degradación del 4-clorofenol

Como se puede observar en los resultados de la Figura anterior, utilizar la cantidad estequiométrica de H₂O₂ en la oxidación foto-Fenton del 4CF, no provoca una disminución en su concentración inicial, sin embargo, al utilizar 10 y 20 veces más la cantidad estequiométrica necesaria del agente oxidante, se logró la degradación del contaminante en estudio. Estos resultados son similares a los

reportados (Litter 2005), en donde se afirma que un exceso de H_2O_2 (por ejemplo 8 veces más la cantidad estequiométrica), es necesario para alcanzar una degradación aceptable del contaminante en estudio. Es importante mencionar que cuando se utilizó 20 veces la cantidad estequiométrica del agente oxidante, únicamente se logró degradar el 50% de 4CF, esto se debe a que muy probablemente ocurrió una reacción no deseada entre los radicales $HO\cdot$ y el peróxido de hidrógeno en exceso (ver Reacciones 8 y 9) (Herney-Ramirez J, Vicente MA, Madeira LM 2010 y Karci A, Arslan-Alaton I, Olmez-Hanci T, Bekbölet M 2012). Las Reacciones 8 y 9 muestran que durante el secuestro de los radicales $HO\cdot$ se forman radicales $HO_2\cdot$, sin embargo, se sabe que estos radicales son menos reactivos que los radicales hidroxilo, por lo tanto, al ir aumentando la concentración inicial del peróxido de hidrógeno, la capacidad para degradar 4CF disminuye.

$H_2O_2 + HO\cdot \rightarrow HO_2\cdot + H_2O$	Reacción 8
$HO_2\cdot + HO\cdot \rightarrow H_2O + O_2$	Reacción 9

Un aspecto a destacar es que cuando se aumentó la concentración del H_2O_2 , se incrementó la velocidad de reacción, sin embargo, se debe tener cuidado al manipular esta variable, ya que como se pudo observar se puede alcanzar una concentración del peróxido de hidrógeno que no sea favorable al proceso degradativo.

Respecto al efecto que tiene la carga del catalizador sobre la remoción del 4CF, se realizaron varios experimentos en los que se utilizó una concentración fija del agente oxidante (10 veces más la cantidad estequiométrica), y diferentes cargas

del catalizador (0.125, 0.25, 0.5, 0.8 y 1 g/L). Los resultados de estos experimentos se muestran en la Figura 3.2.9.

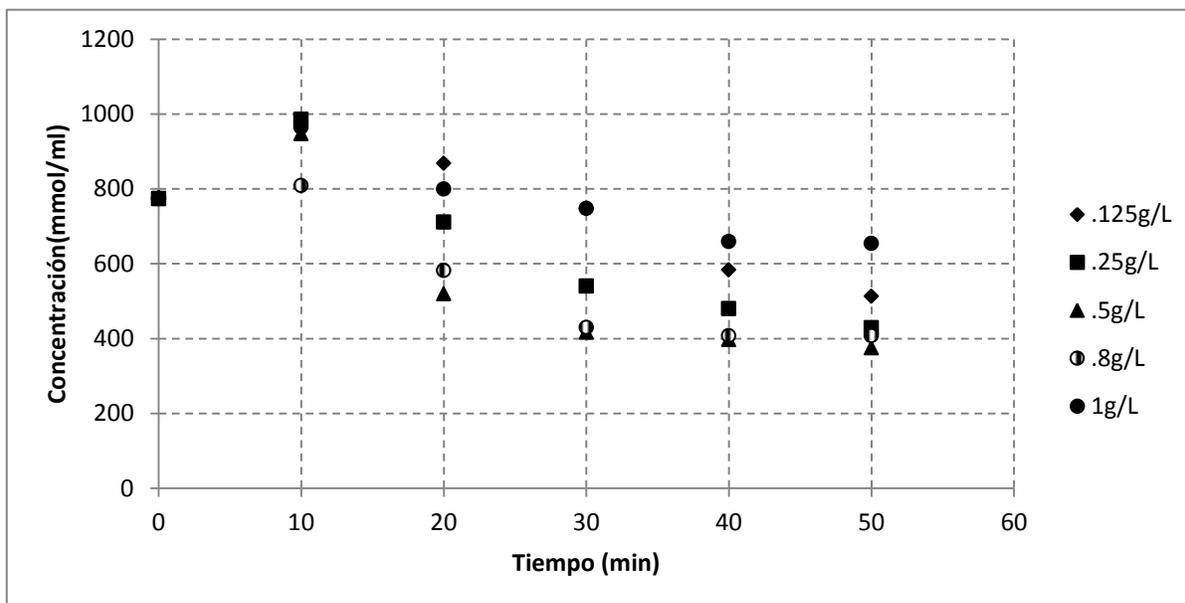


Figura 3.2.10. Efecto de la carga de catalizador sobre la oxidación foto-Fenton de 4-clorofenol

De acuerdo a la Figura 3.2.9, un incremento inicial en la carga del catalizador (AP-Fe) condujo a un aumento en la velocidad de degradación del 4CF, y a un incremento en la eficiencia de remoción, con lo que se logró degradar aproximadamente 50%. Estos resultados no sorprenden, ya que sugieren que la producción de radicales HO^\bullet se incrementó al aumentar la carga del catalizador lo que concuerda con lo propuesto (Blanco 2009); sin embargo, posterior a una carga de 0.8 g/L, esta tendencia desapareció, provocando efectos adversos a la oxidación foto-Fenton, cuando la concentración de las AP-Fe se llevó más allá de este valor, lo cual coincide con lo reportado (Litter 2005). Estos resultados pueden explicarse en términos de un aumento en la opacidad de la suspensión, provocando pérdidas de radiación por dispersión; además, un exceso de la cantidad de Fe pudo provocar la activación de reacciones secundarias no

deseadas, por ejemplo la formación de $\text{Fe}(\text{OH})_3$.(Blanco, 2009) (Garrido et al., 2010)

En la Figura 3.2.10 se muestra la evolución del pH del medio de reacción cuando se utilizaron diferentes cargas de catalizador para la degradación foto-Fenton del 4CF.

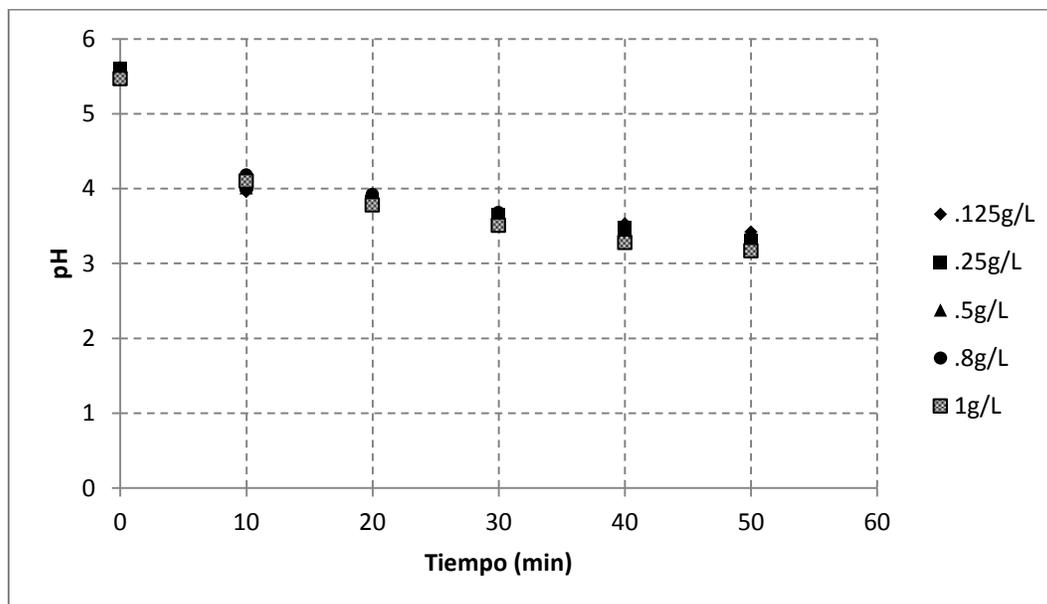


Figura 3.2.11. Gráfico de perfil de pH para diferentes cargas de catalizador sobre la oxidación foto-Fenton de 4-clorofenol.

Los resultados de la Figura anterior indican que sin importar la cantidad de AP-Fe, el pH de degradación foto-Fenton del 4CF no sufrió variaciones drásticas, de hecho, en todas las reacciones analizadas se alcanzaron valores de pH cercanos a 3, lo anterior se puede adjudicar a la formación tanto de ácido clorhídrico como de ácidos orgánicos y a la influencia tanto de la arcilla como del H_2O_2 , cuyo comportamiento en solución acuosa es ligeramente ácido (Gómez, 1991) (Litter, 2005).

Con base en los resultados mostrados con anterioridad, se realizó una serie de experimentos para obtener datos cinéticos, utilizando una carga de catalizador de 0.5 g/L y una cantidad inicial de H₂O₂ de 0.650 mL (10 veces más la cantidad estequiométrica). Los resultados fueron analizados por el método diferencial para obtener el orden y la constante de velocidad de reacción. Cabe mencionar que las condiciones de presión y temperatura fueron las siguientes: 560 mmHg y 19 °C, respectivamente.

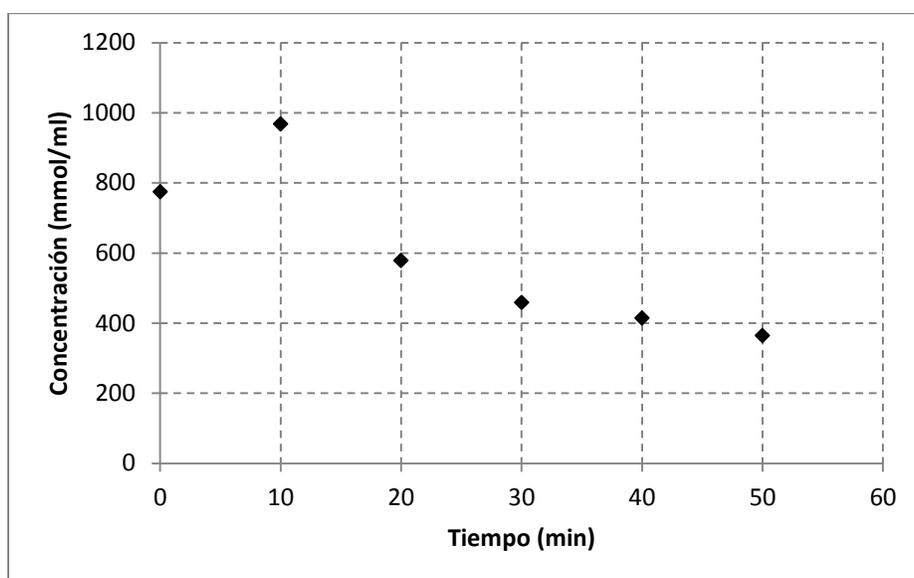


Figura 3.2.12. Reacción foto-Fenton carga de .5 g/L y .650 ml de H₂O₂

Para el experimento que se realizó, se discriminó un punto (a los 10 minutos) debido a que en los primeros minutos se aprecia un incremento en la concentración de 4-CP, pero esto es debido a que durante este lapso de tiempo la molécula sufre modificaciones electrónicas que causan un desplazamiento hipercrómico. Este desplazamiento hipercrómico da como resultado un falso incremento en la concentración (Valente 2011) por lo que se despreció este primer punto

En este método, el primer paso es obtener un polinomio el cual se ajuste con los datos concentración-tiempo, para esta parte es necesario no hacer un sobre ajuste de dicho polinomio ya que esto puede significar una tendencia la cual no sea la idónea.

En este caso el grado del polinomio fue de segundo orden

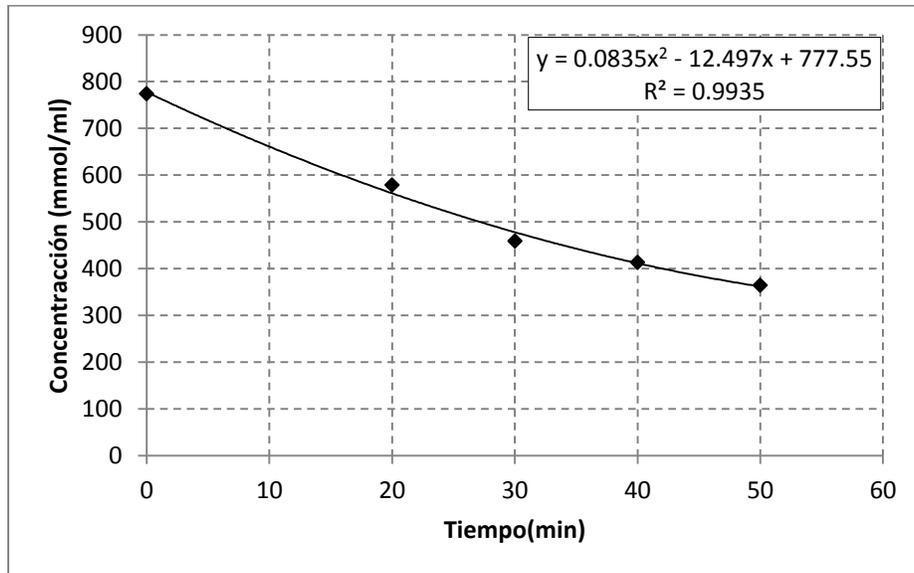


Figura 3.2.13. Ajuste de polinomio

Dando como resultado del ajuste el polinomio:

$$y = 0.0835x^2 - 12.497x + 775.55$$

$$R^2 = 0.9935$$

Posteriormente, la ecuación obtenida es derivada, para después sustituir valores de tiempo, para obtener una dCa/dt para cada punto, este resultado es multiplicado por -1, para tener un valor de velocidad de consumo del componente a (-ra), correspondiente a cada intervalo de tiempo, a cada uno de esos intervalos se le aplica logaritmo natural para obtener valores de $\ln(-ra)$ y $\ln(Ca)$, los cuales

al ser graficados y obtener su línea de tendencia, servirán para obtener tanto el orden de reacción, como la constante de reacción.

$$-ra=kCa^\alpha$$

$$\ln(-ra)=\ln(kCa^\alpha)$$

$$\ln(-ra)=\ln(k)+\alpha\ln(Ca)$$

Lo cual si se relaciona con una recta del tipo $y=mx+b$; la pendiente corresponderá al orden de reacción (α) y la intersección al origen corresponderá a la constante velocidad k .

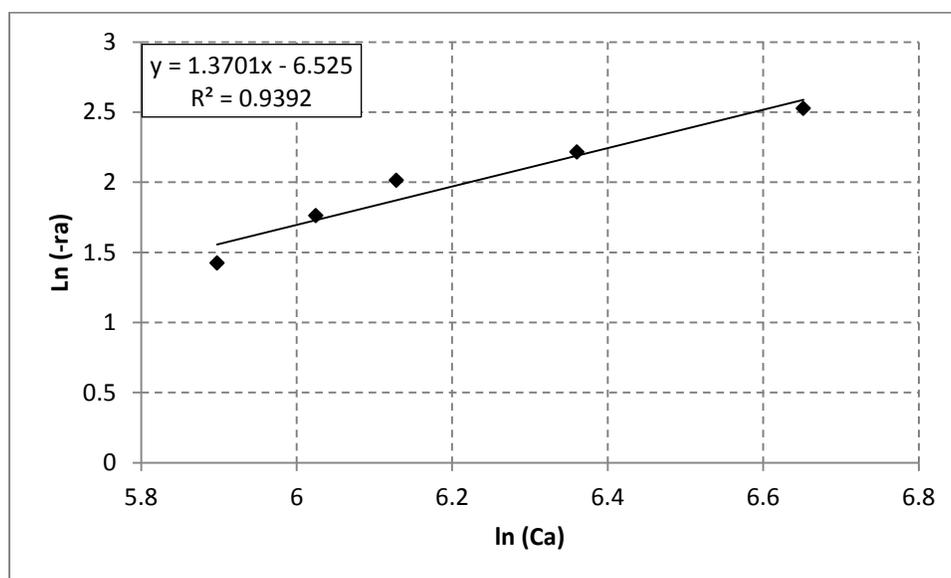


Figura 3.2.14. Orden de reacción

Como se puede apreciar en la gráfica 3.2.13. el orden de reacción de la degradación mediante foto-Fenton del 4 clorofenol es de 1.37, por lo que se

puede decir que es de pseudo primer orden, lo cual concuerda con lo reportado anteriormente (Chiu-Juang, Shu-Lung, 2007)(Wen, Li 2010).

Para obtener la constante de velocidad k es necesario elevar Euler al valor de la intersección al origen, para así matemáticamente obtener el valor de k , dando como resultado un valor de 0.0014 s^{-1} .

Tabla 3.2.1. Tabla comparativa de constantes de velocidad

Valor de K	Referencia	Sistema
0.0043	(Chiu-Juang, et al. 2007)	Fotocatálisis AP-Ag
0.0036	(Chiu-Juang, et al. 2007)	Fotocatálisis AP-Zn
0.0077	(Chiu-Juang, et al. 2007)	Fotocatálisis AP-Ti
0.0069	(Chiu-Juang, et al. 2007)	Fotocatálisis AP-Ag/Zn
0.0012	(Wen, et al. 2010)	Foto-Fenton solar
0.0027	(Jean, Matos, Jean 1999)	Fotocatálisis Ti-C

En la tabla 3.2.1 se presentan valores de constantes de reacción obtenidas por diferentes investigadores para la degradación de 4-CP, como se puede apreciar en todos los casos se tiene el mismo orden de magnitud sin importar el sistema de reacción empleado. Es de importancia destacar que la constante de reacción determinada en el presente trabajo se asemeja con lo reportando en la bibliografía, en especial con el trabajo realizado por Wen (Wen, et al. 2010). Esta semejanza en los resultados se debe a que en el trabajo citado con anterioridad se utilizaron condiciones de reacción prácticamente iguales a las empleadas en esta investigación (proceso foto-Fenton) a diferencia del resto de los procesos.

CONCLUSIONES

Se logró sintetizar arcillas pilareadas con un contenido de hierro entre 7 y 12% en peso. Durante la síntesis de estos materiales, se detectó que el proceso de pilareamiento es muy susceptible a dos factores, el primero es el valor de pH de la solución pilareante, encontrándose un valor óptimo de 1.79 y el segundo es el tratamiento que se le da al material después del periodo de envejecimiento, ya que es en ahí en donde realmente se ve reflejada la fijación del metal.

Las condiciones de pH de la solución pilareante y el tratamiento que se les dé a las arcillas después del envejecimiento, serán características particulares del metal que se quiera introducir como pilar

Las arcillas pilareadas con hierro fueron capaces de catalizar la oxidación foto-Fenton del 4-clorofenol, sin la necesidad de adicionar químicos extras para ajustar el pH. Se logró un máximo del 50% de remoción del 4-clorofenol a las siguientes condiciones de reacción: carga del catalizador de 0.5 g/L y 10 veces la cantidad estequiométrica del peróxido de hidrógeno.

Con respecto al orden de reacción y constante de velocidad de reacción se puede concluir que sin importar los sistemas empleados, los resultados de valor de reacción serán del mismo orden de magnitud, lo cual da pauta de que sin importar el sistema empleado se pueden tener valores relativamente semejantes, otro aspecto importante con respecto al orden de reacción es que a pesar de usarse un método diferencial se obtuvo un valor semejante al reportado en la bibliografía.

RECOMENDACIONES

Realizar los experimentos en un reactor de menor diámetro, en donde se reduzca la relación entre el trayecto de la luz UV a través del medio de reacción y el diámetro de la lámpara. Esta reportado que en procesos fotocatalíticos la eficiencia en el uso de la energía disminuye por absorción competitiva y/o dispersión causada por el exceso de sólidos en suspensión.

Realizar análisis de carbono orgánico total de los diferentes procesos de oxidación analizados en este trabajo, ya que una disminución en la concentración del contaminante modelo, quiere decir que se está mineralizando la materia orgánica.

Analizar el seguimiento de reacción por cromatografía de líquidos de alto desempeño (CLAD) o cromatografía de líquidos acoplado con espectroscopia de masas (CL-EM) para identificar, si es que los hubiera, los principales productos intermedios en la oxidación foto-Fenton del 4CF.

Referencias

- Bauer R., Waldner G., Fallmann H., Hager S., Klare M., Krutzler T., Malato S., Maletzky P. The photo-fenton reaction and the TiO₂/UV process for waste water treatment- novel developments. *Catalysis Today*,1999);53:131-144
- Bigda RJ. Consider Fenton's chemistry for wastewater treatment. *Chemical. Engineering Progress*, 1995; 91(12):62-66
- Blanco Jurado José. Degradación de un efluente textil real mediante procesos Fenton y Foto-fenton [tesis de maestría en ingeniería ambiental] 2009 Catalunya España.
- Centre for Ecological Sciences Indian Institute Of Science [página principal en internet] India: Centre for Ecological Sciences; 2012 [consulta noviembre 2012] disponible en:
<http://www.ces.iisc.ernet.in/energy/HC270799/HDL/ENV/envsp/Vol314j.htm>
- Chiu-Juang L., Shu-Lung K. Photocatalytic degradation of 4-clorophenol with a smectite catalyst. *Journal of the Chinese institute of chemical engineers* 2007;38:177-184
- Duan X., Ma F., Yuan Z., Chang L., Jin X., Lauryl benzene sulfonic acid sodium-carbon nanotube-modified PbO₂ electrode for the degradation of 4-chlorophenol. *Electrochimica Acta* 2012;76:333-343
- Escamilla Roa Elizabeth, Investigación mecano Cuántica de las estructuras cristalinas, propiedades espectroscópicas y reactividad de filosilicatos 2:1 Dioctaedricos[Memoria para grado de doctor en química teórica y computacional], 2005 Granada
- Esplugas S., Yue P., Pervez M., Degradation of 4-chlorophenol by photolytic Oxidation *Wat. Res.*1994;28(6):1323-1328
- Fernandez A., Letón P., Rosal R., Dorado M., Villar S., Sanz J. *Tratamientos avanzados de aguas residuales industriales Madrid CITME* 2006

- Fogler, H. Scott. Elementos de ingeniería de las reacciones químicas. México: PRENTICE HALL PEARSON, 2008
- García Zaleta David. Desarrollo de Cerámicos Nanoestructurados de TiO₂ dopados con Pd y Pt por SOL GEL y su evaluación Fotocatalítica en la degradación de 4-Clorofenol [tesis de maestría en Tecnología Avanzada] 2009 Altamira Tamaulipas
- Garrido E., Theng B., Mora M. Clays and oxide minerals as a catalysts and nanocatalysts in fenton-like reactions- A review. Applied Clay Science 2010; 47:182-192
- Gil A., Materiales porosos basados en arcillas pilareadas: control de su estructura para aplicaciones medioambientales y energéticas. Avances en Ciencias e Ingeniería 2011,3(2),137-148
- Gomez Angulo Gemma. Catalizadores basados en arcillas pilareadas para combustión catalítica de VOCs en reactor de lecho fijo [tesis para obtener el grado de master en introducción a la investigación en ingeniería química y del medio ambiente] 2010 Zaragoza España.
- Gómez Torres Sergio Antonio, Preparación y caracterización de arcillas pilareadas [tesis de maestría en ciencias] 1991 UAM, México D.F.
- Grosvenor A., Kobe B., Biesinger M., McIntyre N., Investigation of multiple splitting of Fe 2p XPS spectra and bonding in iron compounds, Surface and interface analysis 2004;36:1564-1574.
- Herney-Ramirez J, Vicente MA, Madeira LM. Heterogeneous photo-Fenton oxidation with pillared clay-based catalysts for wastewater treatment: A review. Applied Catalysis B: Environmental. 2010;98(1–2):10-26.
- Huerta L., Meyer A., Aplicaciones de arcillas pilareadas con óxido de hierro en la Deshidrogenación de etil benceno, Ciencia 2000; 8(1):70-76.
- Jean H., Matos J., Jean D. Solar photocatalytic degradation of 4-clorophenol using the synergistic effect between titania and activated carbón in aqueous suspension Catalysis Today 1999; 54:255-265
- Jiménez Cisneros, Blanca E. La contaminación ambiental en México: causas, efectos y tecnología apropiada. México: Limusa, 2001.

- Karci A, Arslan-Alaton I, Olmez-Hanci T, Bekbölet M. Transformation of 2,4-dichlorophenol by H₂O₂/UV-C, Fenton and photo-Fenton processes: Oxidation products and toxicity evolution. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*. 2012;230(1):65-73.
- Kuo W., Wu L., Fenton degradation of 4-chlorophenol contaminated water promoted by solar irradiation. *Solar Energy* 2010;84:59-65
- LITTER M. Tecnologías solares para la desinfección y descontaminación de agua San Martín: Editorial Escuela de Posgrado UNSAM, 2005
- Marín M., Granada F., Galeano L., Ríos L., Rastrope G., impregnación de TiO₂ sobre borosilicato por el método SOL-GEL Usando inmersión a velocidad controlada. *Scientia Et Technica* 2007;XIII(034):441-446
- NEBEL Bernard J. y WRIGHT Richard T. *Environmental Science: The Way the World Works*. Estados Unidos, Prentice Hall. 1996.
- Norma Oficial Mexicana NOM-127-SSA1-1994,
- Olaya A., Moreno S., Molina R., Synthesis of pillared clays with Al₁₃-Fe and Al₁₃-Fe-Ce polymers in solid state assisted by microwave and ultrasound: Characterization and catalytic activity. *Applied catalysis A: general* 2009;370:7-15
- Pavas E., Cabrera M., Jaramillo S., foto-oxidación del sistema cromo hexavalente-4-clorofenol. *Universidad Eafit* 2003;39(131):60-75
- Pavas E., Olaya L., Uribe M., Rivera D., Degradación de colorantes de aguas residuales Empleando UV/TiO₂/H₂O₂/Fe²⁺, *Universidad Eafit* 2007;43(146): 80-101
- Rojas Tamariz José L. síntesis de isobuteno de alta pureza sobre montmorillonita pilareada con TiO₂ [tesis Profesional] 2004 Puebla México.
- Rupert Bauer, Hubert Fallmann *The Photo-Fenton Oxidation — A cheap and efficient wastewater treatment method Research on Chemical Intermediates* 1997; 23(4):341-354
- Skoog D., West D., Torija E. *Química analítica*. México: McGraw Hill, 2001
- SMITH, JOE MAUK. *Ingeniería de la cinética química*. México : C.E.C.S.A., 1986

- Sum O., Feng J. Hu J., Yue P. Pillared laptonite clay-based Fe nanocomposites as heterogeneous catalysts for photo-Fenton degradation of acid black 1. *Chemical Engineering Science* 2004; 59:5269-5275.
- TYLER MILLER Jr. G. *Ecología y Medio Ambiente: Introducción a la ciencia ambiental, el desarrollo sustentable y la conciencia de conservación del planeta Tierra*. México: Grupo Editorial Iberoamérica.1994.
- Valverde J., Romero A., Romero R., Garcia P., Sanchez M., Preparation and characterization of Fe-PILCS. Influence of the Synthesis Parameters. *Clays and Clay minerals*, 2005; 53(6): 613-621
- Vivero Escoto Juan Luis, *Eliminación de fenol y sus derivados por ozonización como etapa previa a la biodegradación [tesis de maestría en ciencias con especialidad en ingeniería química]* 2004 IPN, México D.F.
- Wen K., Li W., Fenton degradation of 4-clorophenol contaminated water promoted by solar irradiation 2010;84:59-65
- Zurita M, Vitale G., Goldwasser M., Rojas D., Garcia J., Fe-pillared clays: a combination of zeolite shape selectivity and iron activity in the CO hydrogenation reaction. *Journal of Molecular Catalysis A*, 1996;107: 175-183