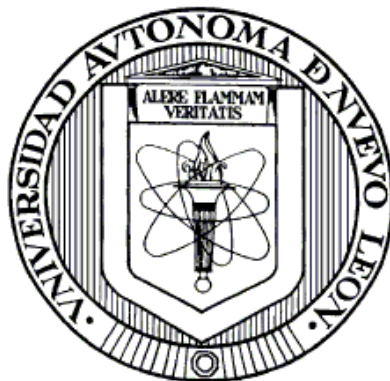


UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN
FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS



Degradación del Azul de Metileno en Solución Acuosa por los Sistemas Fenton
y foto-Fenton

Por

Q.F.B. José David Melgoza de la Fuente

Como requisito parcial para obtener el Grado de
MAESTRÍA EN CIENCIAS con orientación en
Química Analítica Ambiental

Noviembre, 2009

Degradación del Azul de Metileno en Solución Acuosa
por los Sistemas Fenton y foto-Fenton

Aprobación de la tesis:

Dr. Juan Manuel Peralta Hernández
Director de Tesis

Dra. Ma. Aracey Hernández
Secretario

Dr. Jorge Guzmán Mar
Vocal

Dra. Ma. Teresa Garza González
Subdirector de Estudios de Posgrado

RESUMEN

Q.F.B. José David Melgoza de la Fuente

Noviembre, 2009

Universidad Autónoma de Nuevo León

Facultad de Ciencias Químicas

Degradación del Azul de Metileno en Solución Acuosa

Por los Sistemas Fenton y foto-Fenton

Número de páginas:

Candidato para el grado de Maestría en
Ciencias con orientación en Química
Analítica Ambiental

Área de Estudio: Química Analítica Ambiental

Propósito y Método del Estudio: el propósito del estudio es debido a la necesidad de eliminar contaminantes orgánicos peligrosos en los cuerpos de agua, utilizando sistemas de tratamiento los cuales no generen compuestos tóxicos finales y a su vez sean económicamente viables. Los sistemas Fenton y foto-Fenton son procesos avanzados de oxidación los cuales se encuentran entre los más utilizados para la eliminación de compuestos orgánicos tóxicos. Estos sistemas se basan en la utilización de sales de hierro (II) y peróxido de hidrógeno así como de la luz UV con la finalidad de produciendo de forma eficiente radicales libres hidroxilo ($\cdot\text{OH}$), especie altamente oxidante, para lo que se requiere mantener condiciones estables de pH, temperatura, radiación Uv (foto-Fenton), agitación y concentración de peróxido de hidrógeno.

Contribuciones y Conclusiones: Los sistemas Fenton y foto-Fenton contribuyen de manera eficiente en la decoloración y mineralización del azul de metileno en solución acuosa con una concentración de 50 mg L^{-1} debido a la variación de la concentración de hierro (II) que tiene un efecto significativo en el grado de decoloración y mineralización del azul de metileno.

Estos sistemas son eficientes para llevar a cabo la decoloración de más del 90% del azul de metileno en 30 minutos y en condiciones foto-asistidas la decoloración y mineralización del azul de metileno fue a partir de los 20 minutos.

FIRMA DEL ASESOR: _____

Dr. Juan Manuel Peralta Hernández

Agradecimientos

A Dios por darme la oportunidad de terminar este proyecto que inicio y verlo realizado

A mi familia por siempre darme el apoyo que siempre necesite

A la Dra. Ma. Araceli Hernández Ramírez y al Dr. Juan Manuel Peralta Hernández por aceptarme en este proyecto, darme la oportunidad de terminar la maestría y por estar conmigo pasando juntos este proyecto que un día inicio y que gracias a dios y a ellos terminó mil gracias doctores.

A los Doctores Jesús Alberto Gómez Treviño y Maria Elena Cantú Cárdenas por siempre estar conmigo en todo momento dándome al apoyo y ánimos de que necesite y seguir adelante muchas gracias maestros.

A la Dra Mónica Sánchez, Dr. Ulrico López Chuken por darme la oportunidad de realizar una parte de la tesis en su laboratorio y pasarme sus conocimientos y brindarmen mucho apoyo.

A la Dra. Yolanda Gracia Vázquez y a la MC. Mirna Laura Yeverino Gutiérrez por sus conocimientos en estadística.

A mis amigas Verónica Almaguer y Sagrario García Ham por todo el apoyo y carisma que me dieron a lo largo de todo este proyecto mil gracias.

A mis amigos Gregorio Méndez Trujillo, Laura de la Riva Solís, Jesús Manuel Zaragoza García, Eduardo Isaac De la Rosa Moreno, Mayra Magali Escamilla Vigil, Francisco Jesús Ávila Arriaga y Rolando Granados Molina porque siempre estuvieron al pendiente de este proyecto y darme ánimos de terminar.

A mi amigo, hermano y exalumno Leonardo Daniel Mendoza Obregón por ser el amigo que siempre me proporcionó ánimos y estar conmigo a lo largo de todo este camino mil gracias leodano dios te bendiga siempre mi buen amigo.

ÍNDICE GENERAL

	Página
Capítulo 1. Generalidades	1
1.1 El Agua	1
1.1.1 El Agua en México	2
1.1.2 Colorantes	4
1.1.3 Parámetros en la Contaminación del Agua	6
1.1.3.1 Parámetros Físicos	7
1.1.3.2 Temperatura	8
1.1.3.3 Parámetros Químicos	8
1.1.3.4 Materia Orgánica	8
1.1.3.5 Nutrientes	9
1.1.3.6 pH	9
1.1.3.7 Aceites y Grasas	10
1.1.3.8 Compuestos Tóxicos	10
1.1.3.9 Parámetros Biológicos	11
1.1.4 Técnicas de Tratamiento de Contaminantes en Agua	11
1.1.5 Métodos de Eliminación de Compuestos Orgánicos en Aguas Residuales	14
1.1.5.1 Procesos de Oxidación Avanzada	15
1.1.5.2 Ventajas de los Procesos Avanzados de Oxidación	17
1.1.5.3 Sistema H_2O_2/Fe^{2+} (Fenton)	18
1.1.5.4 Sistema $H_2O_2/Fe^{2+}/UV$ (foto-Fenton)	18
Capítulo 2. Hipótesis y Objetivos	22
2.1 Hipótesis	22
2.2 Objetivo General	23
2.3 Objetivos Específicos	23
Capítulo 3. Materiales y métodos	24
3.1 Preparación de la Solución Colorante	24
3.1.2 Espectro de Absorción y Curva de Calibración	25
3.1.3 Efecto del Peróxido de Hidrógeno sobre la Solución	25
3.1.4 Degradación del Azul de Metileno aplicando el Sistema Fenton	26
3.1.6 Medición de la Variación de la Decoloración en la Solución ..	26
3.1.6 Degradación del Azul de Metileno aplicando el Sistema foto-Fenton	27
3.1.7 Determinación de Carbón Orgánico Total	27
Capítulo 4. Resultados y Discusión	28
4.1 Espectro de Absorción del Azul de Metileno	28
4.1.1 Curva de Calibración	29
4.1.2 Efecto del Peróxido de Hidrógeno sobre el Azul de Metileno	30

4.1.3 Efecto del Peróxido de Hidrógeno/Uv sobre el Azul de Metileno	32
4.1.4 Degradación del Azul de Metileno aplicando el Sistema Fenton	34
4.1.5 Degradación del Azul de Metileno aplicando el Sistema foto-Fenton	37
4.1.6 Análisis Estadístico de Resultados.....	42
Capítulo 5. Conclusiones.....	44
Bibliografía.....	45

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla		Página
1	Potenciales Redox de algunos agentes oxidantes	20
2	Condiciones experimentales a llevar a cabo en todo el estudio	37
3	Comparación de los resultados en la determinación de COT en el Sistema Fenton	40
4	Comparación de los resultados en la determinación de COT en el Sistema foto-Fenton	43
4	Comparación de las velocidades de reacción y tiempos de vida media en los Sistemas Fenton y foto-Fenton	40
5	Resultados del análisis estadístico de resultados por la prueba t para muestras apareadas	43

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura		Página
1	Estructura del Azul de Metileno	24
2	Espectro de absorción de una solución de azul de metileno a 50 mg.L ⁻¹ antes del tratamiento	28
3	Curva de calibración de una serie de estándares de azul de metileno	29
4	Efecto de la concentración del H ₂ O ₂ (5.0 × 10 ⁻² M) sobre la solución de azul de metileno	31
5	Efecto de la concentración del H ₂ O ₂ (8.0 × 10 ⁻³ M) sobre el azul de metileno	31
6	Fotólisis del azul de metileno con [H ₂ O ₂ 5.0 × 10 ⁻² M]	33
7	Fotólisis del azul de metileno con [H ₂ O ₂ 8.0 × 10 ⁻² M]	33
8	Decoloración de azul de metileno 50 mg L ⁻¹ en 0.5 L de solución, mediante el sistema Fenton, fijando la concentración de H ₂ O ₂ (8.0 × 10 ⁻³ M) y probando diferentes concentraciones de Fe ²⁺	35
9	Abatimiento del Carbón Orgánico Total (COT) de azul de metileno 50 mg L ⁻¹ en 0.5 L de solución, mediante el sistema Fenton, fijando la concentración de H ₂ O ₂ (8.0 × 10 ⁻³ M) con diferentes concentraciones de Fe ²⁺ .	37
10	Decoloración de azul de metileno 50 mg L ⁻¹ en 0.5 L de solución mediante el sistema foto-Fenton, fijando la concentración de H ₂ O ₂ (8.0 × 10 ⁻³ M) , con diferentes concentraciones de Fe ²⁺ e iluminando el sistema con una λ = 365 nm	38
11	Abatimiento del Carbón Orgánico Total (COT) de azul de metileno 50 mg L ⁻¹ en 0.5 L de solución, mediante el sistema foto-Fenton, fijando la concentración de H ₂ O ₂ (8.0 × 10 ⁻³ M), con diferentes concentraciones de Fe ²⁺ iluminando el sistema con una λ = 365 nm	39

NOMENCLATURA

°C	Grado Celsius
ONU	Organización de las Naciones Unidas
INEGI	Instituto Nacional de Estadística Geografía e Informática
g	Gramo
mg	Miligramo
kg	Kilogramo
ml	Mililitro
pH	Potencial de Hidrógeno
DBO	Demanda Bioquímica de Oxígeno
DQO	Demanda Química de Oxígeno
COT	Carbón Orgánico Total
EPA	Agencia de Protección al Medio Ambiente
PAOs	Procesos Avanzados de Oxidación
•OH	Radical Hidroxilo
O ₃	Ozono
CO ₂	Dióxido de Carbono
H ₂ O ₂	Peróxido de Hidrógeno
E°	Potencial Redox
ppb	Parte por Billón
ng	Nanogramo
L	Litro
UV y hu	Radiación Ultravioleta
nm	Nanómetro
M	Molar
N	Normal
mW	Miliwatt
cm ²	Centímetro cuadrado
Vis	Radiación visible
®	Marca registrada
rpm	Revoluciones por minuto
t	Tiempo
min	Minuto
UA	Unidades de Absorbancia
r ²	Coefficiente de Correlación
AM	Azul de metileno
C ₀	Concentración inicial
C _x	Concentración en tiempo determinado
η	Eficiencia de decoloración
ln	Logaritmo natural
COT _t	Concentración de carbón orgánico total con respecto al tiempo
COT ₀	Concentración de carbón orgánico total inicial
t _{1/2}	Tiempo de vida media
k	Constante de velocidad aparente
t	Estadístico t
\bar{d}	Diferencia de la media muestral

μ_{d_0}

Diferencia de la media poblacional
supuesta

$S_{\bar{d}}$

Desviación estándar de las medias
muestrales

$\alpha_{0.05}$

Nivel de confiabilidad al 95 %

C_0

Concentración en el tiempo cero

C_x

Concentración en el tiempo propuesto

CAPÍTULO 1

INTRODUCCIÓN

1. Generalidades

1.1 El Agua

El agua es un recurso indispensable para la vida y soporte del desarrollo económico y social de cualquier país del mundo, fundamental para los ecosistemas y requisito para la sustentabilidad del ambiente y su biodiversidad. La distribución natural del agua en el ámbito mundial y regional es desigual, mientras que en algunas regiones es abundante, en otras es escasa o inexistente. (Enkerlin y Col. 1997)

La disponibilidad del líquido depende de la dinámica del ciclo hidrológico, en el cual los procesos de evaporación, precipitación, transpiración y escurrimientos dependen del clima, las características del suelo, su vegetación y de la ubicación geográfica. (Enkerlin y Col. 1997)

El acceso al agua es un derecho en la vida de todas las personas, no obstante, gran parte de la población mundial no cuenta con esta. De 6,000 millones de personas que habitan la tierra, más de una sexta parte sufre la escasez del vital líquido y cerca de 2,500 millones no tienen acceso a un adecuado servicio de saneamiento. (Toledo, 2002)

En las últimas décadas, el agua se ha convertido en un recurso estratégico para el desarrollo económico y la supervivencia de los países debido a la escasez del agua para consumo humano y a la pérdida de su calidad original. Según expertos de Naciones Unidas, dos de cada diez personas en el mundo (más de mil millones de personas) carecen de fuentes de agua potable, lo que ocasiona que por día 3 mil 900 niños mueran por este problema, mientras que más de 2.6 mil millones no cuentan con saneamiento básico. (OMM-UNESCO, 2000)

En este sentido, uno de los problemas más serios a los que actualmente nos enfrentamos es la creciente acumulación de materiales no biodegradables que se depositan en los cuerpos de agua y que por lo tanto provocan su contaminación. La situación empeora debido a la falta de técnicas adecuadas de tratamiento que ayuden en la disminución de este tipo de contaminantes, los cuales representan un inminente riesgo para la salud de las personas que los consumen. (OMM-UNESCO, 2000)

El indiscriminado aumento en el consumo del agua por los procesos industriales y el uso doméstico están provocando la escasez de este vital líquido, por ello, la urgente necesidad de conservar la limitada cantidad de agua para consumo humano que existe en el planeta, ha llevado a la humanidad a investigar y desarrollar nuevos métodos y tecnologías para el tratamiento y manejo de este recurso. (OMM-UNESCO, 2000)

1.1.1 El Agua en México

El agua en México es de gran importancia ya que es utilizada en una amplia variedad de actividades, entre las cuales se encuentran las agropecuarias que consumen aproximadamente el 76% del agua dulce en nuestro país. (Toledo, 2007)

En términos de los usos del agua en el país, anualmente se utilizan 72 mil millones de m³. De éstos el 78% se usan en la agricultura, el uso público urbano, el uso pecuario y la industria consumen el otro 28%. Del total del agua disponible, las aguas subterráneas abastecen la tercera parte de las necesidades. El 70% de la población se abastece de aguas subterráneas. (Toledo, 2007)

El agua ha sido catalogada por la Organización de las Naciones Unidas (ONU) como un recurso finito, cuyo acceso seguro es considerado como uno de los derechos humanos fundamentales y una de las Metas del Milenio en donde se busca reducir para el año 2015 el porcentaje de personas que no tienen acceso al agua proclamándose el Decenio Internacional para la Acción: *“El Agua fuente de Vida”* por ser éste un recurso indispensable para mitigar la pobreza. (OMM-UNESCO, 2000)

El desperdicio, la falta de pago por el servicio, la contaminación del recurso, su inadecuada utilización y deficiente administración, además de la creciente población, han dado lugar a que la nación se encuentre entre los países con una baja disponibilidad del agua, ubicándose en el lugar 81 a nivel mundial. (OMM-UNESCO, 2000)

En la actualidad, uno de los sectores más representativos en cuanto a contaminación del agua es el de la industria textil, debido a que los procesos de teñido y lavado que llevan a cabo son operaciones que requieren de grandes volúmenes del líquido, el cual debe ser de buena calidad, puesto que es fundamental para garantizar el proceso en cada una de sus etapas. (ONU-UNESCO, 2000)

Las descargas de la industria textil se convierten en un serio problema ambiental, ya que son aguas que contienen una gran cantidad de colorante no fijado, surfactantes, reguladores de pH, etc. (Peralta-Hernández y Col. 2007a)

Los tintes y colorantes que se emplean en la industria textil son compuestos de una amplia variedad en cuanto a composición química; se estima que alrededor del mundo se producen cerca de 700,000 toneladas anuales de aproximadamente 10,000 tipos diferentes de colorantes, de los cuales se calcula que el 20% se desecha al ambiente sin ningún tratamiento. (INEGI, 2007)

Los tintes y colorantes sintéticos están presentes en la mayoría de los productos que usamos y consumimos cotidianamente y su aplicación está en constante crecimiento. Este tipo de productos contribuyen en el aumento de la contaminación del medio ambiente, principalmente de los cuerpos de agua. (Peralta-Hernández y Col. 2007a)

1.1.2 Colorantes

Los colorantes son compuestos químicos xenobióticos, los cuales no se encuentran en forma natural en la biosfera, si no que han sido sintetizados por el hombre. De la gran cantidad de colorantes azo sintéticos, se distinguen cuatro familias, a saber: los mono-azoicos, con un grupos azo, los di-azoicos, con dos grupos azo, los tri-azoicos, con tres grupos azo y los poli-azoicos, con cuatro o más grupos azo. Así mismo, según la estructura molecular y propiedades específicas pueden ser colorantes azo ácidos, básicos, dispersos, directos y reactivos. (Peralta-Hernández y Col. 2007b; Azbar y Col. 2004)

En la clasificación del Instituto Nacional de Estadística, Geografía e Informática (INEGI), la industria de colorantes y pigmentos se incluye dentro de la división V, Rama 35. Su producción total durante 1997 en México fue de 129,916 toneladas, correspondiendo 9,440 a colorantes, 18,552 a pigmentos y 102,093 al dióxido de titanio. El total del consumo fue de 76,286 toneladas durante 1997, de las cuales 20,406 corresponden a colorantes, 18,552 a pigmentos y 37,328 a otros compuestos (INEGI, 2006). El último registro con que cuenta el INEGI fue realizado en 2002 el cual reporta que la producción de colorantes sintéticos en México fue de 141,964 toneladas. (INEGI, 2006). De acuerdo con los datos mostrados anteriormente, es evidente que la industria textil es de gran importancia en la economía, pero en esta vorágine de desarrollo, también produce grandes cantidades de efluentes con un alto contenido de materia orgánica. (INEGI, 2006)

La mayoría de las veces las aguas residuales provenientes de esta industria van a plantas de tratamiento en donde la degradación de los colorantes no es satisfactoria y por lo tanto, su posterior descarga en los cuerpos naturales de agua, representa un serio problema de contaminación. (Safarzodeh-Amiri y Col. 1996)

El adecuado tratamiento de aguas residuales industriales y su posterior reutilización para múltiples usos contribuye a un consumo sostenible del agua y a la regeneración ambiental del dominio público hidráulico y marítimo, así como de los ecosistemas; (Deng y Col. 2006), sin olvidar que los tratamientos a los que se deben someter los efluentes tienen que garantizar la eliminación o recuperación del compuesto orgánico en el grado requerido por la legislación que regula el vertido del efluente o para garantizar las condiciones

mínimas del proceso en el caso de reutilización o recirculación de la corriente para uso interno.(Deng y Col. 2006)

El azul de metileno de fórmula $C_{16}H_{18}ClN_3S \cdot XH_2O$, peso molecular 319.85 g/mol (anhidro) es utilizado como colorante e indicador ácido-base. Es un polvo de color verde oscuro con brillo bronceado, inodoro, estable al aire, altamente soluble en agua ($1g\ ml^{-1}$ a $20^\circ C$) y en cloroformo ($1\ g\ ml^{-1}$ a $20^\circ C$) lo que da como consecuencia soluciones de color fuertemente azules, tiene grandes aplicaciones en las que se encuentran la industria química, bioquímica, toxicológica, médica, clínica y de alimentos. (Maldonado, 2000)

El azul de metileno imparte una coloración a los cuerpos de agua, además ocasiona la muerte de la vida acuática, requiriéndose una cantidad de $45\ mg\ l^{-1}/96\ h$, mientras que concentraciones mayores de $1\ g\ kg^{-1}$ se requieren para causar irritación en vías urinarias y daño hepático. (Maldonado, 2000).

1.1.3 Parámetros en la Contaminación del Agua

La situación de la contaminación del agua empeora debido a la falta de técnicas adecuadas de tratamiento que ayuden en la disminución de este tipo de contaminantes, los cuales representan un riesgo para la salud. De esta forma, se hace evidente que un manejo inadecuado de las aguas contaminadas lleva de manera inevitable al deterioro de la calidad de las fuentes de este vital recurso. (Peralta-Hernández y Col. 2007a)

El conocimiento de la naturaleza de un agua contaminada resulta esencial para poder abordar cualquier tipo de iniciativa dirigida a su tratamiento. Los parámetros que determinan la naturaleza de esta

contaminación pueden ser de tres tipos: físicos, químicos y microbiológicos.

(Peralta-Hernández y Col. 2007a)

1.1.3.1 Parámetros Físicos.

Contenido de sólidos: es una de las características físicas más importantes de un agua contaminada. La naturaleza de estos sólidos es muy variable, siendo una mezcla compleja de elementos minerales y orgánicos.

(Peralta-Hernández y Col. 2007a)

Dividiéndose entre:

- a) **Sólidos Totales:** Se definen como toda materia que queda como residuo de evaporación a una temperatura menor a 105°C.
- b) **Sólidos en Suspensión:** Incluyen los sólidos sedimentables que se depositan por gravedad y que representan una media aproximada de la cantidad de fango que se elimina mediante sedimentación en un decantador primario. Son fáciles de tratar y su presencia indica una gran contaminación.
- c) **Sólidos no Sedimentables:** Se componen de sólidos coloidales y disueltos. No se pueden eliminar por sedimentación, requiriendo una coagulación u oxidación biológica. Están compuestos por moléculas orgánicas, inorgánicas e iones que se encuentran presentes en disolución.

1.1.3.2 Temperatura: Es un factor muy importante, pues es determinante en la vida acuática, en las reacciones químicas y en la aplicación del agua a distintos procesos. Es una contaminación típica de las industrias del tipo: centrales eléctricas, siderurgia, industria química, destilerías, textil, etc.(Maldonado, 2000)

1.1.3.3 Parámetros Químicos

Los contaminantes químicos comprenden tanto productos orgánicos como inorgánicos. El aspecto fundamental resultante de la contaminación por compuestos orgánicos es la disminución del contenido de oxígeno disuelto como consecuencia de su consumo en los procesos de degradación biológica de dichos compuestos. En el caso de la contaminación por compuestos inorgánicos, el resultado más importante es su efecto tóxico.(Peralta-Hernández y Col. 2007b)

1.1.3.4 Materia Orgánica. Desde el punto de vista de la caracterización de las aguas contaminadas para su posterior tratamiento se suele evitar el estudio detallado de la materia orgánica que existe en ellas; en lugar de ello se utilizan algunas medidas que dan idea del oxígeno necesario para su estabilización entre las cuales se encuentran:

a) **Demanda Bioquímica de Oxígeno (DBO):** Es la determinación más empleada y cuantifica la cantidad del oxígeno consumido, durante un tiempo determinado y a una temperatura dada, para descomponer por oxidación bacteriana, toda la materia orgánica biodegradable contenida en el agua. (Peralta-Hernández y Col. 2007b)

b) **Demanda Química de Oxígeno (DQO):** Con este parámetro se determina la capacidad de un efluente para consumir oxígeno, debido a los elementos reductores que contiene. La DQO de un agua es mayor que la DBO debido a que es mayor el número de compuestos que pueden oxidarse por vía química que biológica. (Peralta-Hernández y Col. 2007b)

c) **Carbón Orgánico Total (COT):** Parámetro que mide la cantidad total de carbono que hay en una muestra determinada de agua residual indicando la cantidad de compuestos orgánicos presentes. (Peralta-Hernández y Col. 2007b)

1.1.3.5 Nutrientes. Son las especies químicas utilizadas como alimento para el desarrollo de los microorganismos. Aunque este nombre abarca a un gran número de especies, el nombre se utiliza casi siempre para indicar las distintas formas de nitrógeno, azufre y fósforo, que son los que se encuentran en mayor cantidad. (Peralta-Hernández y Col. 2007b)

1.1.3.6 pH. En los vertidos industriales pueden ir ácidos y bases que modifican ampliamente el pH de las aguas. La medida del pH por si misma no indica si el agua esta o no contaminada, ya que un agua residual puede estar muy contaminada y tener un pH neutro. El margen adecuado para el tratamiento biológico de un agua está en el intervalo de 6.5-8.5. Otros intervalos no son tolerados por los microorganismos. (Peralta-Hernández y Col. 2007b)

1.1.3.7 Aceites y Grasas. Su presencia en las aguas contaminadas puede deberse a restos orgánicos, sobre todo si son residuos urbanos o aceites de procedencia mineral que son los más comunes en la industria.

En su mayoría, los aceites y las grasas flotan sobre el agua extendiéndose sobre la superficie creando películas que afectan la actividad biológica en los cuerpos de agua, ya que impiden la disolución del oxígeno atmosférico en el agua y por lo tanto la respiración de los organismos que viven en ella. (Peralta-Hernández y Col. 2007b)

1.1.3.8 Compuestos Tóxicos. Por su toxicidad ciertos cationes y aniones son de gran importancia en el tratamiento y vertido de las aguas contaminadas. Entre los primeros se encuentran los metales pesados y entre los segundos, las sales de cianuro y los cromatos, presentes en ciertos vertidos industriales. (Peralta-Hernández y Col. 2007b)

a) **Metales Pesados:** Su presencia es motivo de preocupación, principalmente por su efecto tóxico y su capacidad de bioacumulación en la cadena trófica. Algunos metales son esenciales para la vida (Fe, Mn, Cu, Co, Zn) y solo son tóxicos en concentraciones altas. El resto (Hg, Cd, Cr,) son metales no esenciales para la vida y a bajas concentraciones tienen efectos negativos sobre el medio ambiente y la salud. (Peralta-Hernández y Col. 2007b)

b) **Aniones.** Este grupo de compuestos químicos es típico de contaminantes asociados a los vertidos industriales. Cabe destacar por toxicidad a los cromatos y los cianuros. (Peralta-Hernández y Col. 2007b)

c) **Materia Orgánica Biodegradable.** Son las sustancias relacionadas con la DBO, cuando existen en gran cantidad, el consumo de oxígeno disuelto es mayor que el que se pueda re-disolver de la atmósfera

y el generado por la fotosíntesis, pudiendo llegar a crearse una eutroficación. (Peralta-Hernández y Col. 2007b)

d) **Materia Orgánica Refractaria.** Es aquella que esta formada por compuestos no degradables biológicamente. La mayoría de estos compuestos son de origen industrial (disolventes, derivados policíclicos clorados, aromáticos, pesticidas, colorantes, etc). Estos compuestos además de su toxicidad directa sobre el medio, consumirán oxígeno en su degradación química ocasionando los mismos efectos que en el caso de la materia biodegradable.(Maldonado, 2000)

1.1.3.9 Parámetros Biológicos. El agua puede contener microorganismos de muchas clases, algunos de ellos perjudiciales para la salud por ser causantes de varias enfermedades. Los tipos de microorganismos más abundantes en las aguas residuales son las bacterias, virus y protozoos. (Maldonado, 2000)

1.1.4 Técnicas de Tratamiento de Contaminantes en Agua.

Es evidente que el agua es un recurso natural preciado y escaso cuyo cuidado constituye, además, una de las principales preocupaciones sociales. Como consecuencia, las normativas legales imponen criterios cada vez más estrictos para lograr un mejor tratamiento del agua. (Rodríguez y Col. 2006)

El objetivo de cualquier tratamiento de contaminantes en agua siempre es el mismo eliminar ciertos contaminantes, normalmente mezclas complejas de compuestos orgánicos e inorgánicos, presentes en un efluente de tal manera que una vez tratado cumpla las especificaciones de vertido determinadas por el organismo competente. (Rodríguez y Col. 2006; Vandevivire, 1998)

A finales de los años 70's en los Estados Unidos como consecuencia de la creciente aparición de contaminantes en aguas destinadas al consumo humano, la Agencia de Protección Medioambiental Norteamericana (EPA) centró su preocupación en 129 sustancias y elementos derivados de 65 clases distintas de contaminantes. Estos "contaminantes prioritarios" son, en su gran mayoría, sustancias orgánicas. (Rodríguez y Col, 2006).

Para estudiar los posibles tratamientos que hay que aplicar a un determinado efluente, lo primero que se debe hacer es la caracterización del mismo, tanto en las materias contaminadas que puede contener, como en los componentes mayoritarios que aunque no sean tóxicos, pueden tener influencia en la elección del tratamiento adecuado. También será necesario conocer el caudal, así como las posibles oscilaciones que puedan producirse. Para realizar una evaluación precisa se debe contar, al menos con los siguientes datos de partida (Montaño, 2007):

- Origen de los diferentes vertidos: porcentaje, procesos de producción, tiempos de operación de los mismos, etc.
- Composición de todos y cada uno de los diferentes vertidos.
- Límites de vertido del efluente.
- Disponibilidad del agua, precio y posibilidad de reutilización.

Los problemas de los efluentes contaminados pueden resolverse de varias maneras (Montaño, 2007):

- Reciclando el agua después de eliminar los contaminantes del efluente mediante las diversas técnicas existentes.

- Intercambio de residuos: Se trata de establecer una base de datos de los residuos producidos por diferentes industrias cercanas entre si, de manera que el residuo de una pueda ser materia prima en el proceso de otra.
- Minimizando los efluentes o evitar producirlos a través del cambio de las especificaciones de los productos o cambiando el proceso de producción, de tal manera que implique la generación de efluentes menos contaminantes.
- Segregando determinados efluentes con características especiales y tratándolos por separado antes de ser mezclados con el resto.
- Concentrándolos y llevándolos a una planta de tratamiento de residuos.

Los procesos y tecnologías que se disponen en la actualidad para el tratamiento de contaminantes en agua son muy diversos. Las técnicas de tratamiento de aguas residuales que se utilizan con mayor frecuencia hoy en día se pueden dividir en tres grandes grupos: Tratamientos Físicos, Químicos y Biológicos. (Montaño, 2007).

Sin embargo, y como norma general, los diferentes tratamientos existentes se subdividen en los siguientes grupos generales (Montaño, 2007):

- Naturales
- Primarios
- Secundarios
- Terciarios

Actualmente en la mayoría de los casos solo se utilizan los tratamientos primarios y secundarios, con los que se logra reducir en gran medida la contaminación de los efluentes. La tendencia es hacia el uso con mayor frecuencia de tratamientos terciarios, para lograr un mejor reciclado del agua. El nivel máximo admisible de contaminante puede conseguirse mediante la utilización de diversas técnicas tanto destructivas como no destructivas. (Toledo, 2002)

1.1.5 Métodos de eliminación de compuestos orgánicos en aguas residuales.

Los métodos para la eliminación de compuestos orgánicos en aguas hoy en día se dividen en (Rodríguez y Col. 2006):

a) Métodos no destructivos

- Adsorción (carbón activo y otros adsorbentes)
- Desorción (Stripping)
- Extracción en fase líquida con disolventes
- Tecnología de membranas (Ultrafiltración, nanofiltración)

b) Métodos destructivos

- Tratamiento biológico (aerobio y anaerobio)
- Oxidación química
- Incineración
- Oxidación húmeda catalítica y no catalítica
- Oxidación húmeda supercrítica
- Procesos avanzados de oxidación

De manera general los inconvenientes de las técnicas no destructivas y algunas destructivas como la oxidación química, incineración, oxidación húmeda catalítica y no catalítica así como la oxidación supercrítica, son el alto costo para la instalación y mantenimiento de ellas, la posible formación de compuestos aún más tóxicos como los halometanos, la generación de malos olores y la generación de subproductos que requieran de un post-tratamiento. (Rodríguez y Col. 2006)

1.1.5.1 Procesos Avanzados de Oxidación.

La aplicación de los métodos de tratamiento debe tener en cuenta la naturaleza y las propiedades fisicoquímicas de las aguas o efluentes a tratar. Las aguas contaminadas pueden en general ser tratadas por plantas de tratamiento biológico, por adsorción con carbón activado u otros adsorbentes, o por tratamientos químicos convencionales (cloración, ozonización, oxidación con permanganato de potasio, etc.) Sin embargo, en algunos casos estos procedimientos suelen ser inadecuados para alcanzar el grado de pureza requerido por ley o para el uso del efluente tratado. (Rodríguez y Col. 2006)

La creciente demanda de la sociedad en cuanto a su interés para que se lleve acabo la descontaminación eficiente de las aguas de diversos orígenes, así como las regulaciones cada vez más estrictas por parte de las autoridades, han impulsado en la última década el desarrollo de nuevas tecnologías de tratamiento. (Rodríguez y Col. 2006).

En estos casos, y de forma cada vez más frecuente, se esta recurriendo en los países industrializados al uso de los llamados Procesos Avanzados de Oxidación (PAO). En este sentido la mayoría de los PAO pueden aplicarse a

la remediación y destoxificación de las aguas especialmente contaminadas, en pequeña o mediana escala. (Rodríguez y Col. 2006)

Este tipo de métodos pueden usarse solos o combinados entre ellos o con métodos convencionales, pudiendo ser aplicados también a contaminantes de aire y suelos. La eficacia de estos procesos permite la inactivación de microorganismos. (Peralta-Hernández y Col. 2007a)

Los PAO son especialmente útiles como pretratamiento antes del tratamiento biológico, para contaminantes resistentes a la biodegradación o como proceso de postratamiento para efectuar un pulido de las aguas antes de la descarga a los cuerpos receptores. (Glaze y Col. 1987)

Los PAO se definen como el proceso capaz de producir cambios profundos en la estructura química de los contaminantes ya que involucran la generación y uso de especies transitorias poderosas, principalmente el radical libre hidroxilo ($\cdot\text{OH}$). Este radical puede ser generado por métodos fotoquímicos o por otras formas de energía, y posee alta efectividad para la oxidación de materia orgánica (Andreozzi y Col. 1999). Dicha especie posee propiedades adecuadas para atacar virtualmente a todos los compuestos orgánicos y reaccionar 10^6 - 10^{12} veces mas rápido que oxidantes alternativos como el ozono (O_3). En la Tabla 1 se presentan los potenciales de oxidación de distintas especies mostrando que el radical $\cdot\text{OH}$ es un oxidante muy fuerte. (Andreozzi y Col. 1999)

Tabla 1. Potenciales Redox de Algunos Agentes Oxidantes

<i>Especie</i>	<i>E°(V, 25°C)</i>
Radical Hidroxilo	2.80
Oxígeno Atómico	2.42
Ozono	2.07
Peróxido de Hidrógeno	1.78
Radical perhidroxilo	1.70
Permanganato	1.68
Dióxido de Cloro	1.67
Acido Hipocloroso	1.49
Cloro	1.36
Bromo	1.09
Yodo	0.54

1.1.5.2 Ventajas de los Procesos Avanzados de Oxidación.

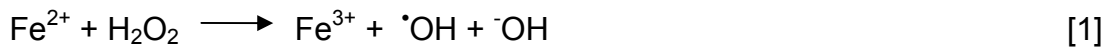
1. No solo cambian la fase del contaminante si no que lo transforman químicamente.
2. Generalmente se consigue la mineralización completa (transformación del contaminante en CO₂ y H₂O). En cambio las tecnologías convencionales, que no emplean especies fuertemente oxidantes, no alcanzan a oxidar por completo al contaminante.
3. Usualmente no generan lodos que a su vez requieren de un proceso de tratamiento y/o disposición posterior.
4. Son muy útiles para contaminantes refractarios que resisten a otros métodos de tratamiento, principalmente el biológico.
5. Sirven para tratar contaminantes en bajas concentraciones del orden de partes por billón (ppb).

6. No se forman subproductos de reacción o se forman en muy baja concentración (ppb).
7. Son adecuados para disminuir la generación de compuestos formados por pretratamiento alternativos, como la desinfección.
8. Generalmente mejoran las propiedades organolépticas del agua tratada.
9. Consumen menos energía que otros tratamientos, como la incineración.
10. Eliminan efectos sobre la salud como es el caso de los desinfectantes (oxidantes residuales como el cloro).

Algunos procesos avanzados de oxidación son la ozonización, fotólisis por medio de radiación UV, combinación de ozono y radiación UV (O_3/UV), sistema radiación UV-Peróxido de Hidrógeno (UV/H_2O_2), sistema ozono-Peróxido de Hidrógeno (O_3/H_2O_2), sistema ($O_3/H_2O_2/UV$), sistema Fenton (Fe^{2+}/H_2O_2) y sistema foto-Fenton ($Fe^{2+}/H_2O_2/UV$) y la fotocatalisis heterogénea. Sin embargo los más utilizados por su fácil aplicación y eficiencia son los sistemas Fenton y foto-Fenton. (Rodríguez y Col. 2006).

1.1.5.3 Sistema H₂O₂/Fe²⁺ (Fenton).

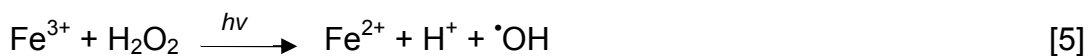
Se trata de un sistema catalítico homogéneo, descubierto en 1894 por H.J.H. Fenton (Feng y Col. 2002), en el cual una sal de hierro, habitualmente FeSO₄, genera radicales [•]OH gracias a la interacción del peróxido de hidrógeno con la forma reducida Fe²⁺, el mecanismo es el siguiente (López, 2000):



1.1.5.4 Sistema H₂O₂/Fe²⁺/UV (foto-Fenton).

El proceso Foto-Fenton es un tratamiento homogéneo fotocatalítico basado en la producción de radicales hidroxilo mediante el reactivo de Fenton (H₂O₂/Fe²⁺); sin embargo, la velocidad de degradación de contaminantes orgánicos con el sistema Fenton resulta notablemente acelerada por la irradiación con luz Ultravioleta-Visible (longitudes de onda mayores de 300 nm). (Maldonado, 2000; Ermirio y Col. 2004).

En estas condiciones, la fotólisis de complejos Fe(III), permite la regeneración de la forma reducida del catalizador favoreciendo el ciclo catalítico que se indicó en el párrafo anterior, ilustrado por las siguiente serie de reacciones (Rossetti y Col. 2002):



A continuación se enlistan algunas investigaciones realizadas aplicando los sistemas Fenton y foto-Fenton :

Rossetti y Col en el 2002, llevaron a cabo la descomposición del ácido fórmico en solución acuosa empleando el sistema foto-Fenton, utilizando un reactor de recirculación tipo bacth y ajustando a pH 3 con solución de ácido sulfúrico, obteniendo una descomposición del ácido fórmico por arriba del 80%.

Feng y Col en el 2002, realizaron la degradación del verde de malaquita por el sistema Fenton, identificando por cromatografía en capa fina, intermediarios aromáticos como fenol, benceno y anilina, que se formaron debido a la producción de radicales libres durante la reacción del peróxido de hidrógeno con Fe^{2+} .

Barbusinski y Col en el 2001, realizaron el estudio de la decoloración del colorante azo rojo 18 por el reactivo de Fenton en presencia de hierro elemental en un efluente de agua residual modelado variando concentraciones de peróxido de hidrógeno y Fe^{2+} obteniendo una decoloración total del colorante en un rango de pH de 2.3-3.5.

Peralta-Hernández y Col. en el 2007, a través de la generación electroquímica de peróxido de hidrógeno, llevaron a cabo el tratamiento de aguas contaminadas con Anaranjado II a una concentración de 50 ppm ajustando el pH de la solución a 3 y usando diferentes concentraciones de Fe^{2+} (0.2-0.5 mM); reportaron una remoción del 80% del Carbón Orgánico Total.

En el 2007 Satoh y Col. en el 2007, realizaron el estudio de la detección cualitativa mediante cromatografía en capa fina de radicales hidroxilo formados en solución acuosa mediante el sistema Fenton.

Con base en los antecedentes citados anteriormente, en este trabajo se presentan los resultados de los estudios llevados a cabo mediante los sistemas Fenton y foto-Fenton, para el tratamiento efectivo del azul de metileno (AM), un colorante azo, comúnmente utilizado en la industria textil. El objetivo del estudio se centró en evaluar la eficiencia de los dos sistemas en la degradación y mineralización del azul de metileno, analizando el efecto de la concentración de hierro y poniendo especial atención en los parámetros cinéticos de la reacción de degradación.

CAPÍTULO 2

Hipótesis y Objetivos

2.1 Hipótesis

La aplicación de los sistemas Fenton y foto-Fenton promueven de manera eficiente el 100% de la degradación del azul de metileno en solución acuosa hasta su mineralización.

2.2 Objetivo General.

Estudiar el efecto de los sistemas Fenton y foto-Fenton en la degradación y mineralización del azul de metileno en solución acuosa.

2.3 Objetivos Específicos.

- Degradar el azul de metileno en solución acuosa con el sistema Fenton y foto-Fenton probando diferentes condiciones de reacción, a saber: Concentración de H_2O_2 y Fe^{2+}
- Determinar el nivel de mineralización del azul de metileno a través de mediciones de Carbón Orgánico Total (COT).
- Estudiar la eficiencia en la degradación del azul de metileno de los sistemas Fenton y foto-Fenton.

CAPÍTULO 3

MATERIALES Y MÉTODOS

3.1 Preparación de la Solución Colorante.

El colorante azo, azul de metileno ($C_{16}H_{18}ClN_3S$) Merck grado reactivo, (Figura1) el cual se preparó en disolución acuosa a una concentración de 50 mg L^{-1} y ajustando a pH 3 con ácido clorhídrico para evitar la precipitación del hierro como Hidróxido de Hierro (III) durante los ensayos.

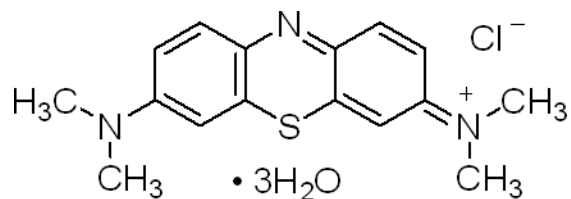


Fig. 1 Estructura del azul de metileno

3.1.2 Espectro de Absorción y Curva de Calibración.

La obtención del espectro de absorción se llevó a cabo a partir de una solución de azul de metileno con una concentración de 50 mg L^{-1} en un espectrofotómetro Perkin Elmer, modelo Lambda 12 en un intervalo de 200 a 800 nm para determinar la banda máxima de absorción en solución acuosa del colorante.

La curva de calibración se obtuvo a partir de las lecturas de absorbancia a una longitud de onda de 665 nm de una serie de estándares de concentraciones de 1 a 10 mg L^{-1} que fueron preparados a partir de una solución patrón de 100 mg L^{-1} .

3.1.3 Efecto del Peróxido de Hidrógeno.

Para estudiar el efecto de decoloración/degradación que pudiera presentarse debido al poder oxidante del H_2O_2 se propusieron dos concentraciones de H_2O_2 ($5.0 \times 10^{-2} \text{ M}$ y $8.0 \times 10^{-3} \text{ M}$). Después de obtener los resultados se seleccionó la concentración más adecuada en base a el efecto sobre la solución y ser utilizada en los sistemas Fenton y foto-Fenton. Dicho efecto se estudió en un espectrofotómetro Ultravioleta-Visible (UV-Vis) marca

Perkin Elmer, modelo Lambda 12 a una longitud de onda de 665 nm y realizando cálculos correspondientes.

3.1.4 Degradación del Azul de Metileno aplicando el Sistema Fenton.

La decoloración/degradación mediante el sistema Fenton se llevó a cabo utilizando peróxido de hidrógeno (H_2O_2) y una sal de hierro II ($FeSO_4 \cdot 7H_2O$), de la cual se evaluaron cuatro distintas concentraciones 0.5×10^{-3} M, 1.0×10^{-3} M, 1.5×10^{-3} M y 2.0×10^{-3} M, que de acuerdo con la literatura consultada, dichas concentraciones catalíticas, durante la reacción de oxidación es poco probable que produzcan compuestos secundarios tóxicos, sin embargo son suficientes para llevar a cabo una alta producción de radicales $\bullet OH$. (Liu y Col. 2007; Casado y Col. 2005).

Para evitar la irradiación de luz sobre la disolución, ésta se cubrió con una caja negra de dimensiones de 1 m de largo \times 60 cm de ancho.

3.1.5 Medición de la Variación de la Decoloración/Degradación.

La variación de color de la solución del azul de metileno por el sistema Fenton y foto-Fenton se determinó a partir de la curva de calibración anteriormente descrita tomando alícuotas periódicas cada 10 minutos en un tiempo total de 60 minutos, en un espectrofotómetro UV-Vis marca Perkin Elmer, modelo Lambda 12.

3.1.6 Degradación del Azul de Metileno aplicando el Sistema foto-Fenton.

Para el sistema foto-Fenton se utilizaron los mismos reactivos y equipos que para el sistema Fenton. Para llevar a cabo la irradiación se utilizó una lámpara ultravioleta marca UVP de longitud de onda $\lambda = 365 \text{ nm}$ y potencia $P = 75 \text{ mW/cm}^2$. (Ma y Col. 2005)

Para la irradiación de la luz se utilizó una caja negra de dimensiones de 1 m de largo \times 60 cm de ancho y una abertura en la parte superior de la caja en donde se colocó la lámpara para irradiar en el momento de la reacción.

3.1.7 Determinación del Carbono Orgánico Total (COT).

Para la determinación de Carbono Orgánico Total (COT) se utilizó el método colorimétrico HACH® rango bajo ($0.1\text{-}20 \text{ mg L}^{-1}$). Se agregan 10 ml de muestra con 0.4 ml de buffer a pH 2, en agitación a 110 rpm por 10 minutos. (Water Análisis Handbook, 2003; Brian, 2002). Posteriormente, se toman 3 ml de muestra que se colocan dentro del tubo de reacción HACH® agregándose 0.5 gramos de persulfato de sodio y colocando el indicador de COT previamente lavado con agua desionizada; se coloca en un digestor a 105°C por 2 horas. Después del tiempo transcurrido, los tubos se dejan enfriar por 20

minutos y se realizan las lecturas de las muestras en el colorímetro portátil.

(Water Análisis Handbook, 2003; Brian, 2002).

CAPITULO 4

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

4.1 Espectro de Absorción del Azul de Metileno (AM).

En la Figura se muestra el espectro de absorción de la solución de azul de metileno en una concentración de 50 mg L^{-1} y ajustando el pH 3. Se observa que presenta una señal máxima de absorción a 665 nm. Con esta longitud de onda se realizaron las lecturas de los estándares por triplicado para obtener la curva de calibración, coeficiente de correlación y después cuantificar las muestras.

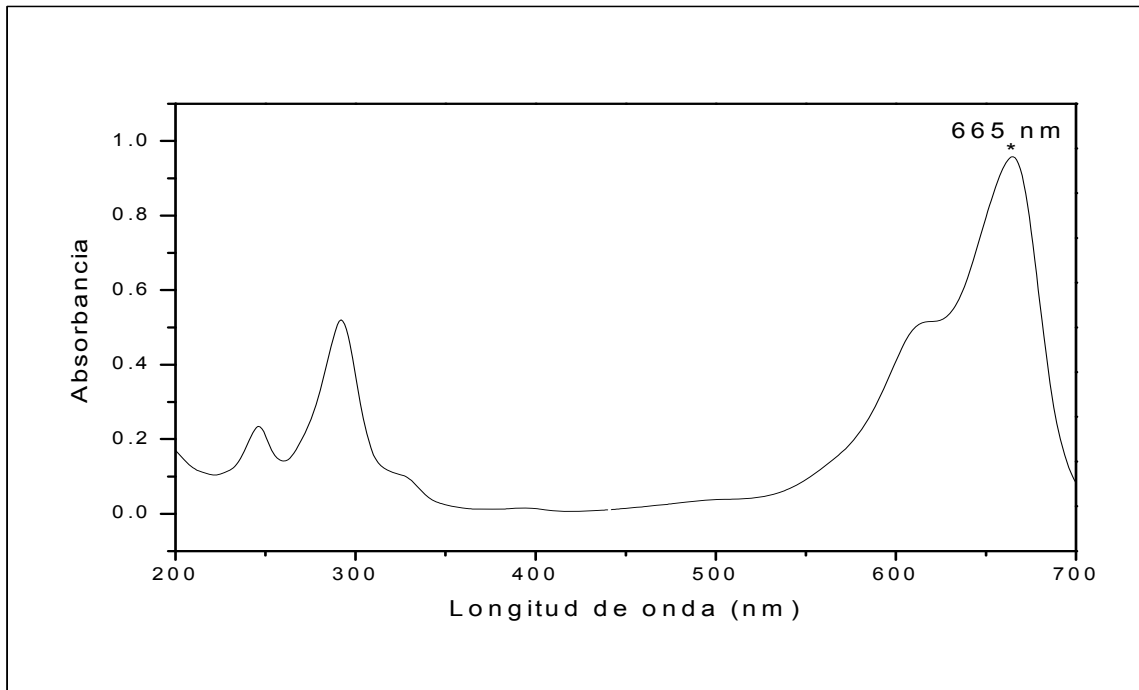


Fig. 2 Espectro de absorción de una solución de azul de metileno (50 mg L^{-1}) antes del tratamiento.

4.1.1 Curva de Calibración

En la Figura 3 se aprecia la curva de calibración que se elaboró a partir de una serie de estándares (1, 3, 5, 7 y 10 mg L⁻¹) tomando las lecturas a 665 nm.

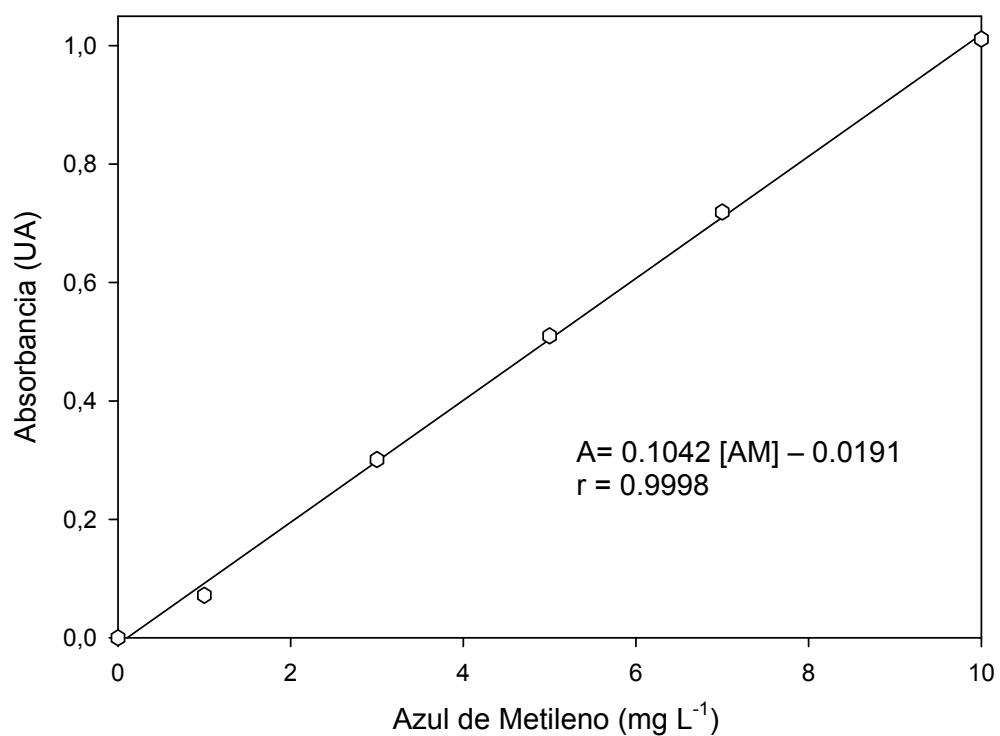


Fig.3 Curva de calibración de una serie de estándares de azul de metileno.

4.1.2 Efecto del Peróxido de Hidrógeno sobre el Azul de Metileno

Este estudio tiene la finalidad de demostrar la acción del H_2O_2 sobre el azul de metileno sin la presencia de Fe^{2+} , para lo cual se usaron las concentraciones de H_2O_2 propuestas en la parte experimental, ajustando la solución a pH 3; la concentración de azul de metileno fue de 50 mg L^{-1} y la reacción se llevó a cabo por un tiempo de 60 minutos bajo agitación constante a 110 rpm. En las Figuras 4 y 5 se presentan los resultados de estos ensayos.

Como se puede apreciar, el potencial Redox del H_2O_2 ($E^\circ_{\text{V}, 25^\circ\text{C}} 1.78$) es tan bajo comparado con el potencial del radical $\bullet\text{OH}$ ($E^\circ_{\text{V}, 25^\circ\text{C}} 2.80$) (Sawyer y Col. 1998a) que el H_2O_2 no es suficiente para oxidar al azul de metileno, por lo cual no se aprecia un cambio significativo en la decoloración del compuesto. Con este resultado se confirma que el H_2O_2 necesita la presencia de un catalizador (Fe^{2+}) para llevar a cabo la decoloración/degradación, debido a que como se mencionó anteriormente el H_2O_2 se descompone en radicales $\bullet\text{OH}$ y estos son los responsables de la oxidación del azul de metileno.

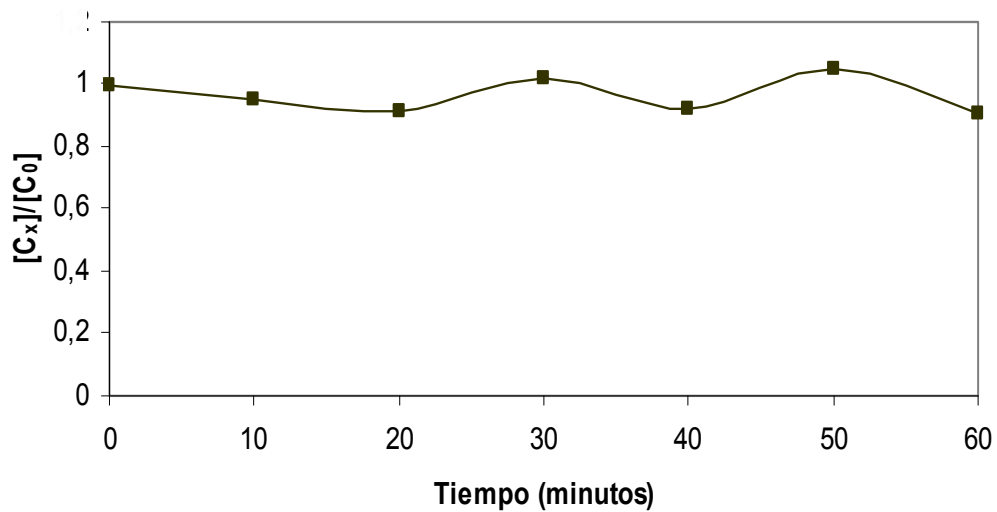


Fig. 4 Efecto de la concentración de H_2O_2 ($5.0 \times 10^{-2} \text{ M}$) sobre la solución de azul de metileno a 50 mg L^{-1}

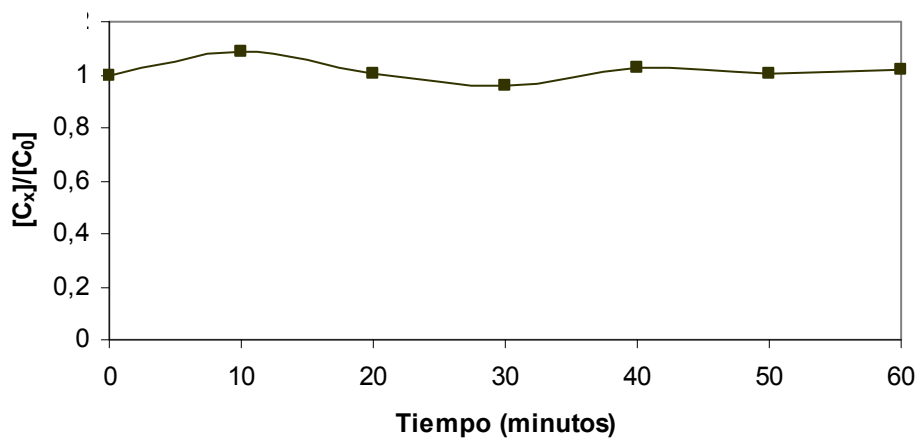


Fig. 5 Efecto de la concentración de H_2O_2 ($8.0 \times 10^{-2} \text{ M}$) sobre la solución de azul de metileno a 50 mg L^{-1}

4.1.3 Efecto del Peróxido de Hidrógeno/UV sobre el Azul de Metileno (Fotólisis del Azul de Metileno).

Entre los distintos procesos de aplicación para el tratamiento de aguas está la combinación de radiación ultravioleta y peróxido de hidrógeno (Sistema H₂O₂/UV), este sistema implica la formación de radicales hidroxilo por fotólisis del H₂O₂ como consecuencia de diferentes reacciones de propagación (Ermirio y Col. 2004; Moderachai, 2003); dicho proceso se llevó a cabo para estudiar el efecto de las dos concentraciones propuestas de H₂O₂ en presencia de radiación ultravioleta con una $\lambda = 365$ nm.

El mecanismo para la fotólisis del H₂O₂ es la ruptura del enlace Oxígeno-Oxígeno por la acción de la luz ultravioleta para formar dos radicales hidroxilo (Sawyer y Col. 1998 y 1999) poner aquí la reacción

En las Figuras 6 y 7 se observan los resultados normalizados de los ensayos en donde se aplicó la Fotólisis, (Kremer, 2003), aquí se puede apreciar que no hay una variación en cuanto a la disminución de la concentración del azul de metileno; lo que indica de manera general que la fotólisis del H₂O₂ para producir radicales •OH es tan pequeña que no se logra la decoloración de la solución.



Dichos resultados indican que la presencia de un catalizador es esencial para favorecer la formación de radicales •OH en el medio y por lo

tanto lograr una degradación más eficiente del azul de metileno. (Tanaka, 2002).

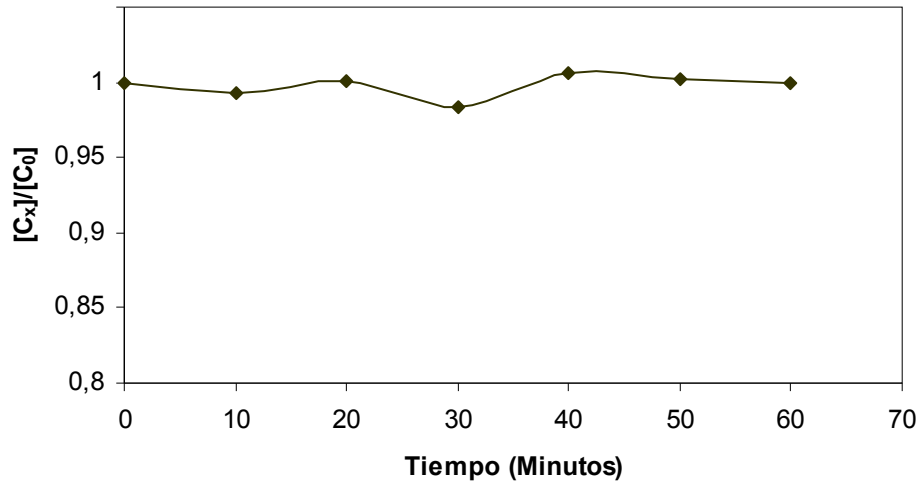


Fig. 6 Fotólisis del azul de metileno a 50 mg L^{-1} (H_2O_2 $5.0 \times 10^{-2} \text{ M}$)

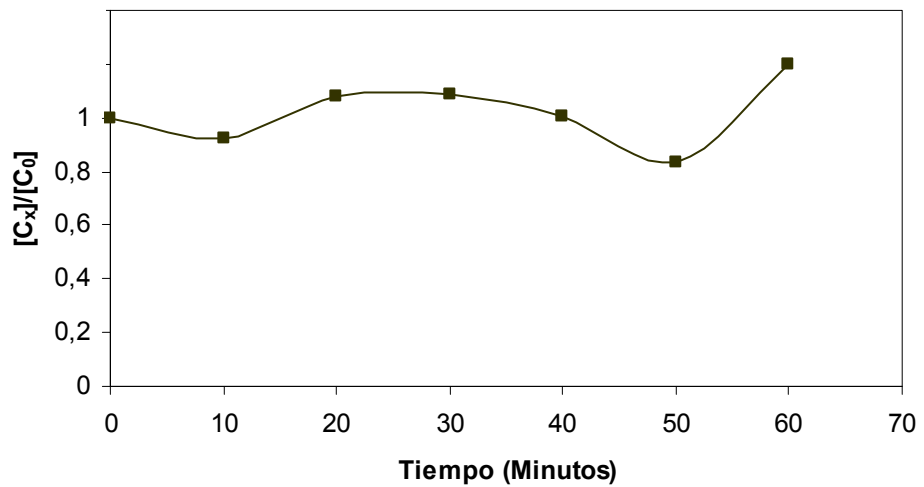


Fig. 7 Fotólisis del azul de metileno a 50 mg L^{-1} (H_2O_2 $8.0 \times 10^{-3} \text{ M}$)

4.1.4 Degradación del Azul de Metileno aplicando el Sistema Fenton.

Con base en los análisis descritos anteriormente, los ensayos de degradación se llevaron a cabo utilizando la concentración de 8.0×10^{-3} M de H_2O_2 debido a que cuando se probó con la concentración de 5.0×10^{-2} M de H_2O_2 en presencia de Fe^{2+} , los resultados no fueron reproducibles; por tal motivo dicha concentración de H_2O_2 se descartó para el resto del estudio.

En la Tabla 2 se muestran las concentraciones de Fe^{2+} que se usaron para los experimentos en ambos sistemas (Fenton y foto-Fenton).

Tabla.2 Condiciones experimentales bajo la cuales se llevó a cabo el tratamiento del azul de metileno con los sistemas Fenton y foto-Fenton.

Experimento No.	Concentración de Colorante en $mg.L^{-1}$	Concentración de Peróxido de Hidrogeno	Concentración de Hierro (II)
1	50	8.0×10^{-3} M	0.5×10^{-3} M
2	50	8.0×10^{-3} M	1.0×10^{-3} M
3	50	8.0×10^{-3} M	1.5×10^{-3} M
4	50	8.0×10^{-3} M	2.0×10^{-3} M

En este sentido, se llevó a cabo una comparación de los resultados del porcentaje de decoloración y del grado de mineralización del azul de metileno con el sistema Fenton.

Para evaluar el porcentaje de decoloración del azul de metileno se utilizó la siguiente ecuación (Maron y col. 1999; Deng 2006):

$$\eta(\%) = \frac{(C_0 - C)}{C_0} \times 100 \quad [7]$$

En donde C_0 es la concentración inicial de azul de metileno y C es la concentración de azul de metileno a un determinado tiempo durante el curso del experimento.

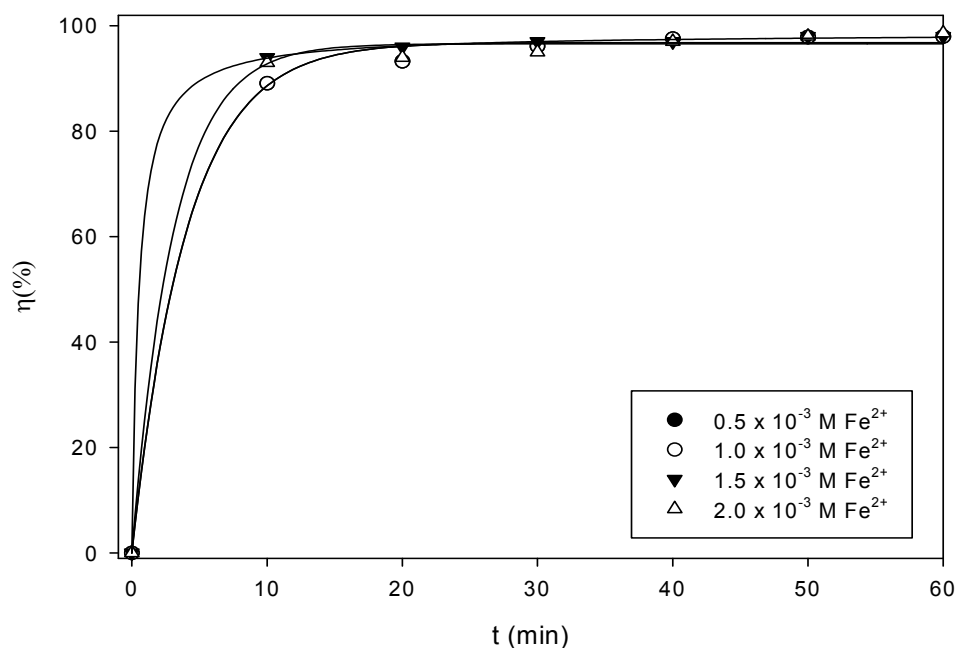


Fig 8 Decoloración de azul de metileno 50 mg L^{-1} en 0.5 L de solución, mediante el sistema Fenton, fijando la concentración de H_2O_2 ($8.0 \times 10^{-3} \text{ M}$) y probando diferentes concentraciones de Fe^{2+}

En la Figura 8 se observa la remoción de color del azul de metileno en donde la concentración de $2.0 \times 10^{-3} \text{ M}$ de Fe^{2+} es la que presentó la mejor eficiencia, debido a que promueve una mayor producción de radicales libres $\bullet\text{OH}$ debido a la concentración de Fe^{2+} utilizada, logrando durante los primeros 10 minutos de reacción el 98.6% de decoloración.

De manera general es importante destacar que las cuatro concentraciones propuestas de Fe^{2+} presentan resultados similares en cuanto a la remoción del color ya que no se aprecia una separación en cuanto a los puntos correspondientes a los resultados.

Para evaluar el grado de mineralización del azul de metileno mediante el sistema Fenton, se llevaron a cabo determinaciones de Carbón Orgánico Total (COT), obteniéndose los resultados, que se presentan en la Figura 9. En ésta se aprecia en los primeros 10 minutos de reacción la concentración de COT disminuye aproximadamente un 90% cuando se llevó a cabo el proceso con la concentración más alta de Fe^{2+} ($2.0 \times 10^{-3} \text{M}$); sin embargo continuando con la reacción, después de 60 minutos se logra un abatimiento total de la concentración de COT. Este resultado permite establecer de manera general que la concentración $2.0 \times 10^{-3} \text{M}$ de Fe^{2+} es la más adecuada para llevar a cabo, no solo la remoción del color, sino también la mineralización del azul de metileno cuando se aplica el sistema Fenton.

Carbón Orgánico Total

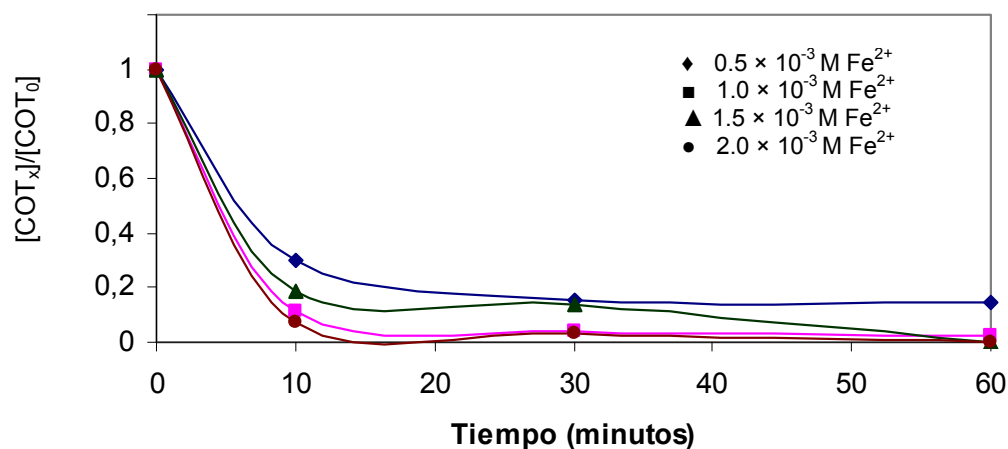


Fig 9 Abatimiento del Carbón Orgánico Total (COT) de azul de metileno 50 mg L^{-1} en 0.5 L de solución, mediante el sistema Fenton, fijando la concentración de H_2O_2 ($8.0 \times 10^{-3} \text{ M}$) con diferentes concentraciones de Fe^{2+}

Por otro lado, con la concentración menor de Fe^{2+} solo se remueve el 80 % de COT a los 60 minutos de reacción, lo que la hace poco viable para la mineralización total del azul de metileno por el sistema Fenton.

4.1.5 Degradación del Azul de Metileno Aplicando el Sistema foto-Fenton.

Anteriormente se describió el fundamento del sistema foto-Fenton como un sistema en el que por efecto de la radiación UV el Fe^{2+} oxidado a Fe^{3+} en el sistema Fenton es reducido por efecto de la radiación, mejorando la mineralización de compuestos orgánicos como el azul de metileno.

Para el sistema foto-Fenton se mantuvieron constantes los parámetros experimentales de concentración H_2O_2 y concentraciones de Fe^{2+} para la

remoción del color y la determinación de COT del azul de metileno obteniendo los siguientes resultados los cuales se presentan en la Figura 10.

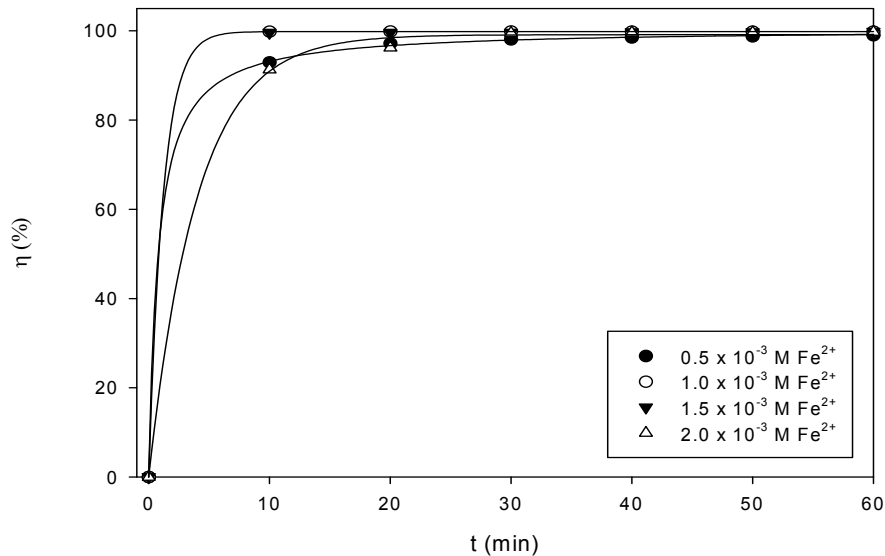


Fig 10 Decoloración de azul de metileno 50 mg L^{-1} en 0.5 L de solución mediante el sistema foto-Fenton, fijando la concentración de H_2O_2 ($8.0 \times 10^{-3} \text{ M}$), con diferentes concentraciones de Fe^{2+} e iluminando el sistema con una $\lambda = 365 \text{ nm}$

Con los resultados obtenidos aplicando el sistema foto-Fenton se observó que para las concentraciones de Fe^{2+} bajas, los valores son similares en cuanto a la remoción del color, comparados con lo reportado para el sistema Fenton, sin embargo con el proceso foto-Fenton se obtuvo una remoción cercana al 100% después de 20 minutos de reacción cuando se adicione la concentración de $2.0 \times 10^{-3} \text{ M}$ de Fe^{2+} con estos resultados comprobamos el efecto que presenta la radiación UV sobre el sistema ya que su efecto reductor sobre el hierro promueve una mayor producción de radicales $\bullet\text{OH}$ (Sawyer 1999 y 1998).

En cuanto a la determinación de COT se observó que las concentraciones de Fe^{2+} más adecuadas para la mineralización del azul de metileno son las de $1.5 \times 10^{-3} \text{ M}$ y $2.0 \times 10^{-3} \text{ M}$, ya que con ellas se logran

cantidades menores al límite de detección (siendo el valor de 0) del COT a los 30 minutos de reacción, comprobándose así la efectividad de este sistema para la decoloración y mineralización del azul de metileno. Por otro lado, a los 20 minutos de reacción se obtuvieron concentraciones de 0.25 mg L^{-1} y 0.15 mg L^{-1} de COT.

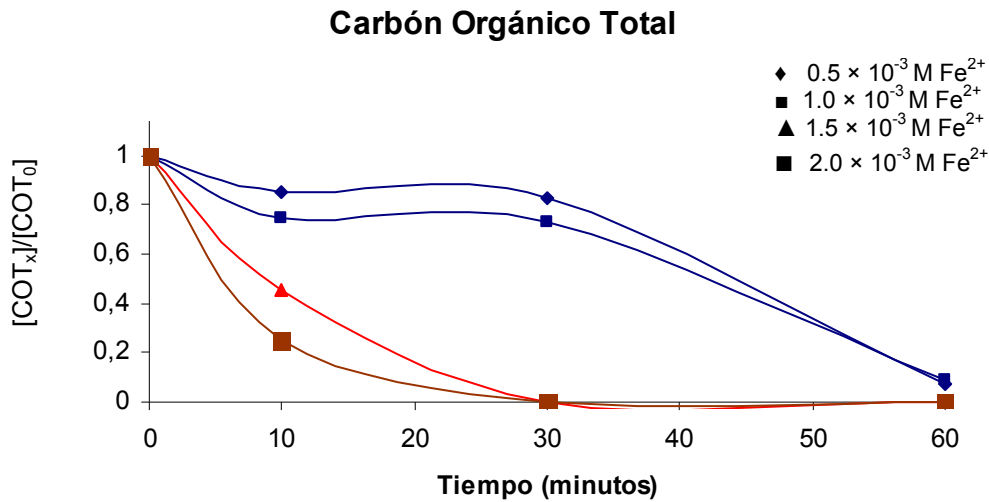


Fig.11 Abatimiento del Carbón Orgánico Total (COT) de azul de metileno 50 mg L^{-1} en 0.5 L de solución, mediante el sistema foto-Fenton, fijando la concentración de H_2O_2 ($8.0 \times 10^{-3} \text{ M}$), con diferentes concentraciones de Fe^{2+} iluminando el sistema con una $\lambda = 365 \text{ nm}$

Con base en los resultados obtenidos es posible establecer de manera general que el sistema foto-Fenton es el proceso avanzado de oxidación más adecuado no solo para efectuar la decoloración sino también la degradación de 50 mg.L^{-1} del azul de metileno, por lo que para complementar los estudios descritos anteriormente, se llevaron a cabo estudios cinéticos comparativos de ambos sistemas avanzados de oxidación. Para calcular los parámetros cinéticos de la reacción (constantes de velocidad y tiempos de vida media) se

aplicó la siguiente ecuación para una cinética de primer orden : (Maron y Col. 1999; Xu, 1999).

$$\ln(C_0/C) = k_1 t \quad [8]$$

en donde k_1 es la constante de velocidad aparente de primer orden, t es el tiempo de reacción, C_0 es la concentración inicial y C es la concentración durante la reacción.

$$t_{1/2} = \ln 2 / k_1 \quad [9]$$

en donde la $t_{1/2}$ es el tiempo de vida media de la reacción y k_1 es la constante de velocidad aparente de primer orden. (Houas y Col. 2001; Srinivasan y Col. 2007).

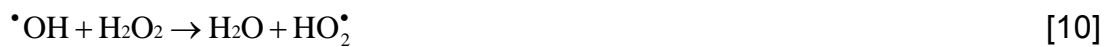
En la Tabla 4 se muestra la comparación de los sistemas Fenton y foto-Fenton tomando en cuenta los parámetros cinéticos anteriormente descritos como los valores de remoción del color, constante de velocidad aparente de primer orden (k_1) y el tiempo de vida media. ($t_{1/2}$)

Tabla 4. Comparación de velocidades de reacción y tiempos de vida media es los sistemas Fenton y foto-Fenton sobre la degradación del azul de metileno a 50 mg L⁻¹.

Sistema Fenton		
Fe²⁺ [M]	k₁ (min⁻¹)	t_{1/2} (min)
0.5 x 10 ⁻³	3.0 x 10 ⁻³	23.10
1.0 x 10 ⁻³	1.4 x 10 ⁻³	49.51
1.5 x 10 ⁻³	2.3 x 10 ⁻³	30.13
2.0 x 10 ⁻³	3.5 x 10 ⁻³	19.80
Sistema foto-Fenton		
Fe²⁺ [M]	k₁ (min⁻¹)	t_{1/2} (min)
0.5 x 10 ⁻³	3.6 x 10 ⁻³	19.25
1.0 x 10 ⁻³	4.1 x 10 ⁻³	16.90
1.5 x 10 ⁻³	2.0 x 10 ⁻³	38.50
2.0 x 10 ⁻³	7.2 x 10 ⁻³	9.62

De acuerdo a los resultados presentados en dicha tabla, se puede apreciar que las mejores condiciones para el tratamiento en ambos procesos de degradación para el colorante tipo Azo azul de metileno son cuando se adicionan al medio la concentración de 2.0x10⁻³M de Fe²⁺ y manteniendo constante la concentración de H₂O₂ de 8.0x10⁻³M. El sistema foto-Fenton se comportó de un modo mas rápido ya que se obtiene una constante de velocidad de 7.2x10⁻³ min⁻¹ y un t_{1/2} = 9.62 min, dos veces mayor con respecto al sistema Fenton.

Es importante mencionar que con las concentraciones intermedias de Fe²⁺(1.0x10⁻³M y 1.5x10⁻³M) la degradación del colorante azo es baja, debido a que el H₂O₂ en exceso actúa como “secuestrador” de •OH como lo indica la siguiente ecuación:



4.2 Análisis Estadístico de Resultados

De esta forma, observando los resultados normalizados que obtuvimos de los porcentajes de decoloración tanto para el sistema Fenton como en el foto-Fenton, surge la inquietud con respecto a que la diferencia en cuanto al efecto de las concentraciones propuestas de Fe^{2+} en los dos sistemas es a simple vista despreciable, por lo que se decidió realizar un análisis estadístico conocido como comparación por parejas o también llamado prueba t para muestras apareadas. (Daniel, 2002)

El objetivo de este análisis estadístico es utilizarlo para investigar la eficacia de un tratamiento experimental que hace uso de observaciones relacionadas que resultan de muestras no independientes, eliminando un máximo de número de fuentes de variación haciendo parejas similares con respecto a tantas variables como sea posible. (Daniel, 2002)

Los resultados de este análisis se presentan en la Tabla 5, para lo cual se utilizó la siguiente ecuación estadística:

$$t = \frac{\bar{d} - \mu_{d_0}}{S_{\bar{d}}} \quad [11]$$

Donde: \bar{d} es la diferencia de la media muestral, μ_{d_0} es la diferencia de la media poblacional supuesta y $S_{\bar{d}}$ es la desviación estándar de las diferencias muestrales.

Tabla 5. Resultados del análisis estadístico de resultados por la prueba t para muestras apareadas

Sistemas Fenton y foto-Fenton	Estadístico t	Valor crítico de t
$0.5 \times 10^{-3}M$	-1.319	2.228
$1.0 \times 10^{-3}M$	-3.076	
$1.5 \times 10^{-3}M$	-4.029	
$2.0 \times 10^{-3}M$	-1.589	

La hipótesis propuesta de la no diferencia significativa a $\alpha_{0.05}$ de la prueba t para muestras apareadas observamos que los valores que obtuvimos en el estadístico t son menores al valor crítico o también llamado valor de la literatura.

Con estos resultados mostrados en la Tabla 5 y utilizando un nivel de confiabilidad de $\alpha_{0.05}$ podemos concluir que las concentraciones propuestas en ambos sistemas son diferentes aún y cuando hayamos obtenido resultados gráficos de porcentaje de decoloración muy semejantes por lo tanto la hipótesis de la no diferencia es rechazada.

CAPÍTULO 5

CONCLUSIONES

- La variación de la concentración de Hierro (II) tiene un efecto significativo en el grado de decoloración del azul de metileno.
- Los sistemas Fenton y foto-Fenton son eficientes para llevar a cabo la decoloración de más del 90% del azul de metileno en 60 minutos.
- El nivel de mineralización del azul de metileno se favorece con el aumento de la concentración de Hierro (II).
- Se logró una reducción de COT del 100% en 30 minutos con el sistema foto-Fenton.
- Con las concentraciones de $1.5 \times 10^{-3} \text{M}$ y $2.0 \times 10^{-3} \text{M}$ de Fe^{2+} se logró la mineralización total del azul de metileno aplicando el sistema foto-Fenton.
- De acuerdo al análisis estadístico de resultados, se concluye que las concentraciones de Fe^{2+} significativas para ambos procesos son las de 0.5×10^{-3} y 2.0×10^{-3} mM.

Bibliografía

A. Safarzodeh-Amiri, J.R. Bolton and S.R. Cater. (1996). Degradation of Remazol Black B dye and its simulated dye bath wastewater by advanced oxidation processes in heterogeneous and homogeneous media, *Journal Advanced Oxidation Technology*, 1,18.

Anuario Estadístico del Comercio Exterior de los Estados Unidos Mexicanos. (2006). INEGI.

A. Brian Schumacher. (2002). Methods for the Determination of Total Organic Carbon (TOC) in Soil and Sediments. United States Environmental Protection Agency (EPA).

A. Toledo. (2002). El agua en México y el Mundo. Gaceta Ecológica. Instituto Nacional de Ecología (INE).

C. Feng, Ma. Wanhong, He. (2002). Jianjun and Z. Jincal. Fenton Degradation of Malachite Green Catalyzed by Aromatic Additives, *Journal Physics Chemistry A*, 106, 9485.

J. Casado, J. Fornaguerra and M. Galán. (2005). Mineralization of Aromatics in Water by Sunlight-Assisted Electro-Fenton Technology in a Pilot Reactor. *Environmental Science Technology*, 39, 1843.

Y. Deng, J. Englehardt. (2006). Treatment of Landfill Leachate by Fenton Process. *Water Research*.40, 3684.

E. Enkerlin, G. Cano, R. Garza y E. Vogel. (1997). Ciencia Ambiental y Desarrollo Sostenible, México, Internacional Thomson.

J. Ermirio, F. Moraes, F. Quina, A. Nascimento, D. Silva and O. Chiavone. (2004). Treatment of Saline Wastewater Contaminated with Hydrocarbons by the Photo-Fenton Process. *Environmental Science Technology*, 38, 1183.

G. H. Rossetti and E. D. Albizzati. (2002). Decomposition of Formic Acid in a Water Solution Employing the Photo-Fenton Reaction, *Industrial Engineering Chemical Research*, 41, 1436.

H. German, D. Enrique, and M. Orlando. (2002). Descomposicion of Formic Acid in a Water Solution Employing the Photo-Fenton Reaction, *Industrial Engineering Chemistry Research*. 41,1436.

A. Houas, H. Lachheb, M. Ksibi, E. Elaloui, C. Guillard and J. Herrmann. (2001). Photocatalytic Degradation Pathway of Methylene Blue in Water. *Applied Catalysis B: Environmental*, 31, 145.

12.- Water Análisis Handbook. (2003) HACH. Method 10129, Organic Carbon, Total. Direct Method

Instituto Nacional de Geografía e Informática INEGI. (2006). México en el Mundo, México, 375.

I. Maldonado. (2000) Descontaminación de aguas de lavado de envases de plaguicidas mediante fotocatalisis solar. Universidad de Almería , Facultad de Ciencias Experimentales, Departamento de Ingeniería Química. Tesis Doctoral.

J., López and V. Nadtochenko.(2000). Mechanism and Kinetics of the OH-Radical Intervention during Fenton Oxidation in the Presence of the Significant Amount of Radical Scavenger (Cl⁻). *Environmental Science Technology*, 34, 2162.

J. G. Montaña,. (2007). *Combination of Advanced Oxidation Processes and Biological Treatments for Commercial Reactive Azo Dyes Removal*. Universitat Autònoma de Barcelona, Facultat de Ciències Department de Química. PhD Thesis

J. M. Peralta-Hernández, M.I. Maldonado, Y. Meas-Vong, F.Rodríguez, L.A. Godínez y S. Malato. (2007a). *Aplicación de los Procesos Electroquímicos de Oxidación Avanzada para la Degradación de Compuestos Orgánicos en Efluentes Acuáticos*. Centro de Investigaciones Energéticas, Medioambientales y Tecnológicas, Colección de Documentos CIEMAT.

J. M. Peralta-Hernández. (2007b). *Desarrollo de una Tecnología Empleando Procesos Electroquímicos de Oxidación Avanzada para la Remoción de Contaminantes Orgánicos en Agua*. Centro de Investigación y Desarrollo Tecnológico en Electroquímica, México.

K. Tanaka, K. Padermpole and T. Hisanaga. (2002). *Photocatalytic Degradation of Commercial Azo Dyes*. *Water Research*. 34, 327.

H. Liu, C. Wang, X. Li and H. Nan. (2007). A Novel Electro-Fenton Process For Water Treatment: Reaction-Controlled pH Adjustment and Performance Assessment. *Environmental Science Technology*, 41, 2937.

J. Ma, W. Song, C. Chen, W. Ma, J. Zhao and Y. Tang. (2005). Fenton Degradation of Organic Compounds Promoted By Dyes Under Visible Irradiation. *Environmental Science Technology*, 38, 15.

L. Moderachai. (2003). The Fenton Reaction Dependence of the Rate on pH. *Journal Physical Chemistry*. 107, 1741.

M. L. Kremer. (2003). The Fenton Reaction. Dependence of the Rate on pH. *Journal Physics. Chemistry. A*, 107, 1734.

Maron y Pruton.(1999). *Fundamentos de Fisicoquímica*, Vigésimosexta reimpresión, Editorial Limusa, México.

N. Azbar, T. Yonar, K. Kestioglu. (2004). Comparison of Various Advanced Oxidation Processes and Chemical Treatment Methods for COD and Color Removal from a Polyester and Acetate Fiber Dyeing Effluent. *Chemosphere*. 55, 35.

OMM-UNESCO. (2000). ¿Hay suficiente agua en el mundo?.

P.C. Vandevivere, R. Bianchi and W. Verstraete. (1998). Treatment and Reuse of Wastewater from the Textile Wet-Processing Industry. *Review of Emerging Technologies, Journal Chemical Technology Biotechnology*. 72, 289.

R. Andreozzi, V. Caprio, A. Insola and R. Marotta. (1999). Advanced Oxidation Processes (AOP) for Water Purification and Recovery. *Catalysis Today*, 53, 51.

A. Rodríguez, P. Letón, R. Rosal, M. Dorado, S. Villar, J. Sanz (2006). Tratamientos Avanzados de Aguas Residuales. *Vigilancia Tecnológica*, Madrid España.

Sawyer et al.(1998a). A Radical Account of Oxygenated Fenton Chemistry. *Accounts of Chemical Research*, 31, 159.

Sawyer et al. (1999b). Coments on the Mechanism of the Fenton-Like Reaction. *Accounts of Chemical Research*. 32, 547.

M. Srinivasan y T. White. (2007). Degradation of Methylene Blue by Three-Dimensionally Ordered Macroporous Titania. *Environmental Science Technology*, 41, 4405.

W. W. Daniel. (2002) Bioestadística. Base para el Análisis de las Ciencias de la Salud. México, Limusa Wiley.

W.H. Glaze, J.W. Kang, D.H. Chapin. (1987). The chemistry of water treatment processes involving ozone, hydrogen peroxide and ultraviolet radiation, *Ozone Science Engineering*, 9, 335.