
UNIVERSIDAD NACIONAL DE LA PLATA

*Facultad de Ciencias Exactas
Departamento de Química*

*Fotodegradación de Compuestos Nitroaromáticos
Mediante la Técnica UV/H₂O₂*



Fernando Sebastián García Einschlag

2001

El presente trabajo de Tesis se realizó en el Instituto de Investigaciones Físicoquímicas Teóricas y Aplicadas bajo la dirección del Dr. Alberto L. Capparelli y la codirección del Dr. Mario R. Féliz. Se presenta a consideración de las autoridades de la Facultad de Ciencias Exactas, de la Universidad Nacional de La Plata a fin de acceder al Grado Académico de Doctor de la Facultad de Ciencias Exactas.

A Natalia

A mis padres

A Cecilia y a Javier

Deseo expresar mi agradecimiento a todas aquellas personas que hicieron posible la realización de este trabajo de Tesis, especialmente:

Al Dr. Alberto L. Capparelli, por toda la fisicoquímica que me ha enseñado, por su confianza, por su paciencia y por darme la libertad necesaria para el desarrollo del trabajo.

Al Dr. Mario R. Félix co-director del trabajo de Tesis por su permanente predisposición para ayudarme.

A mi esposa Natalia, por su apoyo constante, comprensión y aliento en todo momento. También quiero expresarle mi agradecimiento por su colaboración y asesoramiento en el diseño del formato utilizado en la presentación del trabajo.

A Jorge López por toda la ayuda a lo largo de más de cinco años de trabajo en conjunto.

Al Profesor André M. Braun y a la Doctora Esther Oliveros, por haberme permitido utilizar sofisticados equipos analíticos en la Universidad de Karlsruhe, y a sus colaboradores Patrick Pionneau y Nabil Shahim por su valiosa ayuda.

A Daniel Mártire, por el tiempo dedicado a la lectura del borrador y por sus valiosos consejos que han contribuido a una presentación más clara del trabajo de Tesis.

Al Dr. Andrés Thomas, al Dr. Ezequiel Wolcan y a la Dra. Adela Croce por haber probado el programa KINESIM ayudándome con sus valiosos comentarios en la depuración y perfeccionamiento del mismo.

A la Dra. Mónica González por haberme enseñado el manejo y “los secretos” del equipo de fotólisis flash convencional.

A Luciano Carlos, por haber colaborado con entusiasmo y dedicación en la realización de experimentos de fotólisis.

A mis compañeros de trabajo Andrés, Carolina, Chino, Paula, Jorge, Ezequiel, Coco, Alberto, Mario, Laura, Janina, Daniel, Mónica, Luciano, Gustavo, Franco, Carlos, Adela, Eugenia y Víctor, por el buen clima de trabajo en el primer piso del INIFTA.

Al CONICET por las becas de Iniciación y Perfeccionamiento otorgadas para iniciar el Doctorado.

A la UNLP, por el cargo de dedicación semi-exclusiva y la beca de Formación Superior que me han permitido finalizar el trabajo de Tesis.

A las autoridades de la Facultad de Ciencias Exactas y, en particular, a las del Instituto de Investigaciones Teóricas y Aplicadas (INIFTA), por haber accedido a que realizara mis actividades en esta institución.

A todos los integrantes del grupo de investigación dirigido por el Dr. Enrique Vassini y la Dra. Maria V. Mirífico del 2º piso del INIFTA, por haberme facilitado desinteresadamente el uso de sus equipos e instalaciones.

ÍNDICE

CAPITULO I: Introducción y Objetivos

1.1	Consideraciones Generales	1
1.1.1	Metodologías limpias de producción	2
1.1.2	Metodologías para el tratamiento de efluentes	3
1.2	Procedimientos de Oxidación Avanzados (AOP)	4
1.3	Eficiencia en las Técnicas AOP	6
1.4	Objetivos del Presente Estudio	9
1.5	Estructura del Trabajo de Tesis	11
1.6	Bibliografía Consultada	12

PARTE I: Estudio de la fotoquímica del H₂O₂

CAPITULO II: Instrumental Empleado

2.1	Método de fotólisis flash	15
2.2	Descripción de un equipo de fotólisis flash convencional	17
2.2.1	Especificaciones técnicas del equipo utilizado	18
2.2.2	Sistema de adquisición de datos	19
2.2.3	Parámetros de las lámparas de flash	22
2.2.4	Análisis cinético de las trazas	24
2.3	Fotólisis continua	26
2.4	Medición de oxígeno disuelto	27
2.5	Espectrofotometría UV-Visible	28
2.6	Mediciones de pH	29
2.7	Bibliografía consultada	29

CAPITULO III: Fotólisis Flash del H₂O₂

3.1	Introducción	31
3.2	Parte experimental	31
3.3	Resultados de los estudios de fotólisis flash	32
3.4	Análisis Espectral	39
3.5	Análisis Cinético	41
3.6	Dependencia con la Temperatura	46
3.7	Dependencia con el pH	49
3.8	Referencias	51

CAPITULO IV: Fotólisis Estacionaria del H₂O₂

4.1	Introducción	53
4.2	Parte experimental	53
4.3	Producción de oxígeno en función de la concentración	54
4.4	Producción de oxígeno en función de la temperatura	56
4.5	Velocidad de degradación del peróxido de hidrógeno	57
4.6	Simulación en estado estacionario	60
4.7	Referencias	61

CAPITULO V: Discusión

5.1	Experimentos de fotólisis flash	63
5.2	Experimentos de fotólisis estacionaria	64
5.3	Discusión	66
5.4	Referencias	69

PARTE II: Degradación de Compuestos Nitro aromáticos

CAPITULO VI: Introducción a las AOP

6.1	Introducción	71
6.2	Métodos fotoquímicos para el tratamiento de efluentes	72
6.2.1	Proceso UV/O ₃	73

6.2.2	Proceso UV/TiO ₂	74
6.2.3	Proceso VUV	74
6.2.4	Proceso UV/H ₂ O ₂	75
6.3	Mecanismo general asociado al proceso UV/H ₂ O ₂	76
6.4	Objetivo	77
6.5	Referencias	78

CAPITULO VII: Parte experimental

7.1	Introducción	79
7.2	Espectrofotometría UV/Visible	79
7.3	Determinaciones de carbono orgánico total (TC / IC)	80
7.3.1	Principio de operación del canal de carbono total	80
7.3.2	Principio de operación del canal de carbono inorgánico	81
7.3.3	Analizador infrarrojo	81
7.4	Determinaciones cromatográficas	82
7.4.1	Cromatografía líquida (HPLC)	82
7.4.2	Cromatografía iónica (IC)	83
7.5	Electrodos selectivos	84
7.6	Reactores fotoquímicos	84
7.7	Fuentes de radiación	86
7.7.1	Espectro de la HPK125	87
7.7.2	Actinometría de la HPK125	88
7.8	Otros instrumentos utilizados	90
7.9	Bibliografía consultada	90

CAPITULO VIII: Degradación del sustrato 1-cloro 2,4-dinitrobenceno

8.1	Ensayos preliminares	91
8.1.1	Determinación del coeficiente de reparto	92
8.1.2	Estudio de la hidrólisis alcalina	95
8.2	Fotólisis directa	97
8.3	Fotodegradación UV/H ₂ O ₂	98
8.3.A	Estudio del mecanismo. Protocolo A	99

8.3.A.1 Resultados obtenidos con el Protocolo A	100
8.3.B Estudio de la eficiencia. Protocolo B	104
8.3.B.1 Determinación de las velocidades de degradación	108
8.3.B.2 Velocidad de degradación en función de las concentraciones	119
8.4 Referencias	124

CAPITULO IX: Degradación del sustrato 2,4-dinitrofenol

9.1 Ensayos preliminares	125
9.1.1 Determinación del pK _a del DNF	126
9.1.2 Determinación del coeficiente de reparto	131
9.2 Fotólisis directa	132
9.3 Fotodegradación UV/H ₂ O ₂	134
9.3.A Estudio del mecanismo. Protocolo A	134
9.3.B Estudio de la eficiencia. Protocolo B	136
9.3.B.1 Determinación de las velocidades de degradación	139
9.3.B.2 Velocidad de degradación en función de las concentraciones	146

CAPITULO X: Degradación de los sustratos 4-nitrofenol y nitrobenceno

10.1 Ensayos preliminares	151
10.1.1 Determinación de los coeficientes de reparto	153
10.1.2 Determinación del pK _a del PNF	154
10.2 Fotólisis directa	157
10.3 Fotodegradación UV/H ₂ O ₂ del PNF	160
10.3.A Estudio del mecanismo. Protocolo A	160
10.3.B Estudio de la eficiencia. Protocolo B	163
10.3.B.1 Determinación de los perfiles cinéticos	164
10.3.B.2 Velocidad de degradación en función de las concentraciones	169
10.4 Fotodegradación UV/H ₂ O ₂ del NBE	170
10.4.A Estudio del mecanismo. Protocolo A	170

10.4.B Estudio de la eficiencia. Protocolo B	173
10.4.B.1 Determinación de los perfiles cinéticos	173
10.4.B.2 Velocidad de degradación en función de las concentraciones	177
10.5 Fotodegradación UV/H ₂ O ₂ del CDNBA	179
10.6 Referencias	179

CAPITULO XI: Experimentos de Competencia

11.1 Introducción	181
11.2 Parte experimental	184
11.3 Análisis de la información cinética	185
11.3.1 Protocolo A	185
11.3.2 Protocolo B	188
11.4 Resultados	193
11.5 Referencias	194

CAPITULO XII: Mecanismo Simplificado para la Fotodegradación

12.1 Introducción	195
12.2 Mecanismo de degradación	198
12.2.1 Cálculo de la luz absorbida por el sustrato I _s	200
12.2.2 Cálculo de la concentración de radicales HO [•]	202
12.2.3 Velocidad de degradación de los sustratos	203
12.3 Velocidad óptima de degradación de los sustratos	206
12.4 Estimación de R _{OPT}	209
12.5 Referencias	213

CAPITULO XIII: Foto degradación con fuentes policromáticas

13.1 Introducción	215
13.2 Ecuación general para v _s	218
13.3 Derivación de una expresión para k _s	219
13.4 Estimación de las constantes de velocidad	220
13.5 Referencias	225

**PARTE III: Desarrollo de herramientas para el
tratamiento matemático de la información experimental**

CAPITULO XIV: Tratamiento Matemático de Curvas Experimentales

14.1	Introducción	227
14.2	Desarrollo de filtros para el análisis de información experimental con baja relación señal/ruido	228
14.2.1	Algoritmo 1	229
14.2.2	Algoritmo 2	231
14.2.3	Algoritmo 3	233
14.2.4	Algoritmo 4	242
14.3	Referencias	247

CAPITULO XV: Algoritmos Utilizados para el Análisis de Sistemas Complejos

15.1	Introducción	249
15.2	Análisis de Factores	250
15.2.1	Método A	253
15.2.2	Método B	254
15.3	Análisis de regresión lineal múltiple	255
15.4	Análisis matricial para sistemas complejos	257
15.4.1	Procedimiento 1	258
15.4.2	Procedimiento 2	259
15.5	Simulación numérica de mecanismos de reacción	260
15.5.1	Método de Euler o Runge-Kutta de primer orden	260
15.5.2	Métodos de Runge Kutta de cuarto orden	261
15.5.3	Integraciones numéricas y estado estacionario	262
15.6	Análisis de regresión no lineal	264
15.6.1	Método del gradiente	265
15.7	Referencias	266

CAPITULO XVI: Programa KINESIM: Desarrollo de un Software Polifuncional

16.1	Introducción	269
16.2	Descripción de la estructura del programa	269
16.2.1	Menú archivos	270
16.2.2	Menú gráficos	271
16.2.3	Menú ver	272
16.2.4	Menú fitear (Ajuste de parámetros)	272
16.2.5	Menú cálculos	274
16.2.6	Menú matrices	274
16.2.7	Menú parámetros	275
16.2.8	Menú ayuda	276
16.3	Ejemplos de aplicación del programa	277
16.3.1	Ejemplo A	277
16.3.2	Ejemplo B	280
16.3.3	Ejemplo C	285
16.4	Conclusiones	290
16.4	Referencias	291

CONCLUSIONES GENERALES

Parte I	293
Parte II	294
Parte III	295

PARTE I

Estudio de la Fotoquímica del Peróxido de Hidrógeno

Capítulo II

Instrumental Empleado

2.1. Método de fotólisis flash

En el año 1948 R. G. W. Norrish y G. Porter desarrollan el método de flash fotólisis, el cual es ampliamente utilizado en la investigación de procesos fotoquímicos primarios. Este método es de gran importancia ya que ha permitido el estudio de numerosas reacciones químicas, sus mecanismos y la naturaleza de los intermediarios involucrados.

La vasta aplicación del método al estudio de reacciones rápidas se basa fundamentalmente en que la reacción a estudiar se inicia en un tiempo más corto que el tiempo total de reacción y que, además, el proceso estudiado está asociado con un cambio en alguna propiedad física mensurable, por tanto el análisis de los resultados permite obtener información sobre la cinética del proceso en estudio.

En esta técnica se crea una situación de no-equilibrio en la mezcla de reacción en un intervalo de tiempo corto, permitiendo generar intermediarios inestables en concentraciones más altas que las que pueden ser obtenidas por otros métodos y junto con la radiólisis de pulso, este es casi el único disponible para la preparación y el estudio de moléculas en estados electrónicos excitados en altas concentraciones.

Al producirse la absorción de luz por una molécula se originan especies en estados electrónicos excitados. Dichas especies pueden sufrir una transformación

química permanente -reacción fotoquímica- o volver al estado fundamental del cual partieron a través de los denominados procesos de decaimiento, ya sea por vía radiativa o no radiativa. Estos procesos de decaimiento cubren un amplio rango de tiempos desde los picosegundos -para relajación vibracional en solución-, nanosegundos -para procesos radiativos entre estados de igual multiplicidad-, microsegundos -para procesos radiativos entre estados de distinta multiplicidad- y en algunos casos hasta segundos -para algunos radicales y especies químicas de vida larga.

En el método de flash fotólisis el material en estudio es sometido a un corto e intenso flash de luz con lo que se logra formar una relativamente alta concentración de moléculas excitadas y/o radicales libres. Las especies transientes formadas son detectadas por espectroscopia de absorción o de emisión.

La información obtenida de los intermediarios formados puede ser estudiada registrando un espectro de absorción completo a un tiempo preseleccionado después del flash -*espectroscopia flash*- o bien es posible obtener, a una longitud de onda seleccionada, los cambios de absorción en función del tiempo para las especies transientes originadas por el flash -*espectroscopia cinética*-.

La resolución temporal estará limitada por la duración del flash que va desde los nanosegundos y picosegundos para láseres pulsados hasta unas decenas de microsegundos en el caso de lámparas de plasma.

La intensidad del flash debe ser suficiente para producir un cambio detectable en el sistema en estudio, pero, de muy corta duración comparado con el tiempo de las reacciones a estudiar.

Es usual que la temperatura del sistema se eleve como consecuencia de la absorción de energía del flash ya que se efectúa una alta producción de intermediarios en un corto tiempo, liberándose una considerable cantidad de calor. Excepto para reacciones lentas el cambio ocurre casi en forma adiabática y el calor liberado en la formación de intermediarios traerá como consecuencia un aumento en la temperatura de la mezcla de reacción. Esto puede afectar diferentes parámetros del sistema reaccionante tales como las constantes de velocidad de las distintas etapas, la composición de la mezcla de reacción, la concentración, el coeficiente de conductividad térmica, etc.

Este problema es resuelto en estudios en fase gaseosa con el agregado de grandes cantidades de gases que no absorben luz en la región de interés. Para estudios

en fase líquida la presencia del solvente en las soluciones modera el aumento de temperatura ya que el sistema posee una mayor capacidad térmica.

Los límites de sensibilidad del método están determinados por las propiedades inherentes de absorción del sistema en estudio y de las especies transientes formadas, por la intensidad del flash y por las características del sistema óptico y de detección.

En el caso de estudios en solución los sistemas pueden presentar varias especies reactivas y por ello es necesario realizar una fotólisis selectiva, esto puede lograrse cambiando la longitud de onda de excitación o utilizando filtros adecuados.

Entre las ventajas del método de flash fotólisis podemos mencionar su gran versatilidad, pues puede ser aplicado a gases, líquidos -soluciones- y sólidos en un amplio rango de temperaturas y concentración de la muestra y puede utilizarse en presencia o ausencia de oxígeno u otras especies desactivantes. Otro de los beneficios del método es su alta sensibilidad lo que permite el estudio de muy pequeñas concentraciones de intermediarios empleando muestras muy diluidas. Además pueden caracterizarse los intermediarios de reacción a partir de sus espectros de absorción.

Entre las limitaciones del método podemos destacar el hecho de que debe trabajarse en ausencia de partículas dispersantes y que la absorbancia de la solución deba ajustarse de manera de optimizar la intensidad de la señal observada. Por otra parte resulta difícil estudiar intermediarios con bajos coeficientes de extinción molar o aquellos cuyo rendimiento cuántico de formación sea muy bajo. Otra de las limitaciones es el análisis de espectros complejos cuando se presenta superposición de bandas de varios intermediarios.

2.2. Descripción de un equipo de fotólisis flash convencional

Un equipo convencional de fotólisis flash consta de tres partes principales: un arreglo experimental para producir un corto e intenso pulso de luz, un reactor o celda de reacción y un sistema de detección.

El *pulso de luz* se logra mediante la descarga de un banco de capacitores sobre una lámpara de flash. Las lámparas consisten, en general, en un tubo de cuarzo lleno de una moderada presión de un gas noble.

Las energías de descarga del equipo están en el intervalo de 50 a 2000 J y la duración del pulso de luz generado es del orden de entre 30 y 80 μ s dependiendo de la capacidad utilizada y de la tensión de carga de los capacitores. Definimos aquí la duración del flash como el tiempo durante el cual la intensidad de luz supera la mitad del valor máximo.

El espectro de la luz emitida por las lámparas consiste en un continuo sobre el cual se hallan superpuestas las líneas espectrales del gas noble de llenado del tubo de las lámparas. Es deseable que la irradiación de las lámparas sea reproducible entre disparos de flash, tanto en rendimiento espectral como en intensidad durante toda su vida útil.

Una fuente ideal para flash es aquella que combina alta intensidad de luz y corta duración del flash, pero en la práctica, al incrementar la energía del flash - incrementando así la intensidad del mismo- se incrementa también su duración por lo que es preciso balancear ambos factores. En el caso de requerirse tiempos de excitación menores que los que brinda un equipo convencional deben utilizarse fuentes láseres.

La *celda de reacción* está generalmente termostatazada, y presenta la posibilidad de utilizar filtros. El material para su construcción puede ser vidrio o cuarzo, dependiendo de las longitudes de onda de la luz de excitación y de análisis. Existen en el mercado celdas de distintos tamaños con diferentes caminos ópticos.

Con el *sistema de detección* pueden estudiarse las especies transientes generadas durante el flash. El método de detección adoptado es, en general, el de espectroscopia de absorción aunque, en algunos casos, es posible utilizar la espectroscopia de emisión.

En la Figura 2.1 se muestra un esquema de los componentes básicos de un equipo de fotólisis flash convencional. Puede observarse que la celda de reacción **Ce** es irradiada por una o más lámparas de flash **L**. La luz de análisis proveniente de una fuente luminosa **F** atraviesa las ventanas de la celda, pasa por un monocromador **M** y es detectada por el fotomultiplicador **P**. Para registrar los cambios en la intensidad de luz transmitida debida a la absorción de especies transientes se emplea un osciloscopio **O**.

2.2.1 Especificaciones técnicas del equipo utilizado

El equipo utilizado en este trabajo es un aparato convencional Xenon Co,

modelo 720 C, cuya óptica y electrónica fueron modificadas con el objeto de aumentar la sensibilidad de detección.

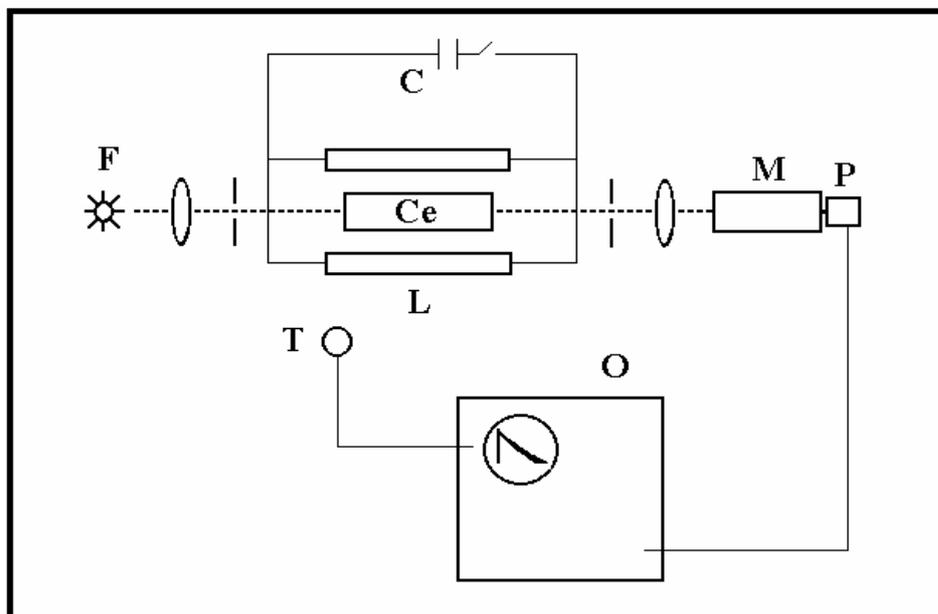


Figura 2.1: Diagrama de un equipo de fotólisis flash convencional.

Dicho equipo consta de dos lámparas de flash convencionales, Xenon Co. FP-5-100C, ubicadas a cada lado de la celda de reacción y cuyo disparo está sincronizado con el osciloscopio. Las lámparas tienen un intervalo de emisión de 210 - 600 nm, con un máximo en 400 nm. La intensidad del flash expresada en kV estuvo comprendida entre los 0,8 y 7,2.

Se emplearon lámparas de análisis HBO 100 W/2 y de Xe-halógeno XBO-75 W/1. Las mismas fueron alimentadas con una fuente regulada que entrega potencia constante para atenuar las variaciones de impedancia que se producen en las lámparas debido a las variaciones de trayectoria que experimenta el arco entre los electrodos. El haz de análisis proveniente de las lámparas fue colimado y enfocado sobre la celda de reacción que se halla ubicada entre las lámparas de flash.

La celda consiste en un reactor cilíndrico de cuarzo con una camisa concéntrica que puede ser utilizada tanto para la termostatación por circulación de agua como para el uso de filtros. Las ventanas de cuarzo de la celda son paralelas y poseen un diámetro interno de 1 cm. Para la realización del presente trabajo y de acuerdo con las

condiciones experimentales requeridas se emplearon dos celdas similares pero de diferente camino óptico (10 y 20 cm.).

En la Figura 2.2 se presenta una fotografía de una de las celdas utilizadas:

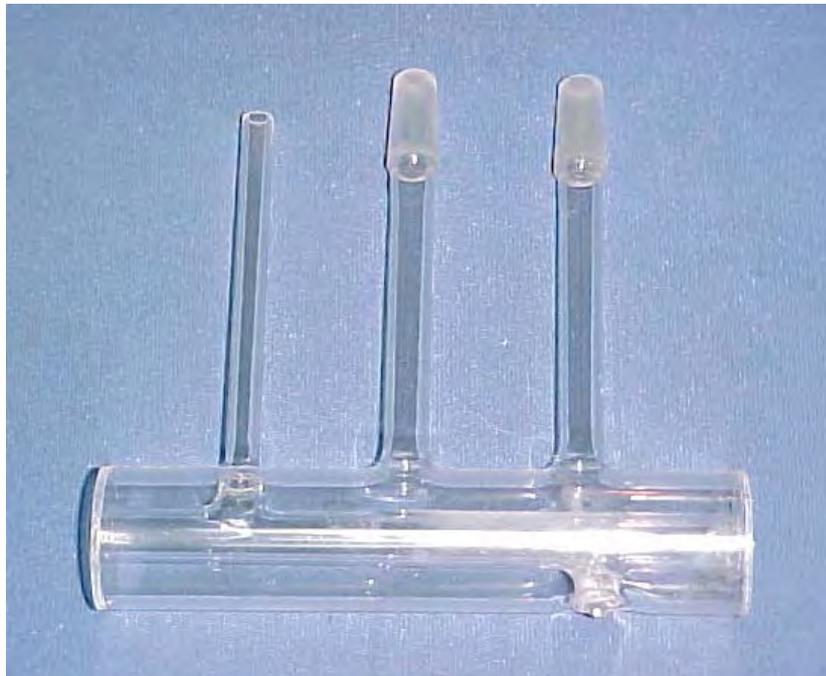


Figura 2.2: Celda de 10 cm de camino óptico utilizada en el equipo de fotólisis flash.

La luz de análisis, al salir de la celda, se hizo incidir sobre la rendija de un monocromador Bausch & Lomb. La detección de la señal luminosa se realizó mediante un fotomultiplicador RCA 1P28, alimentado mediante un divisor de tensión resistivo-capacitivo.

La señal anódica, que proviene del fotomultiplicador, fue enviada a la entrada diferencial de un osciloscopio LEADER LBO-5825 luego de pasar por un comparador diferencial que ajusta a 1 Voltio el 100% de transmitancia.

2.2.2. Sistema de adquisición de datos

En algunos experimentos las trazas obtenidas en el osciloscopio fueron graficadas por un registrador XY OMNIGRAPHIC 2000 Houston Instruments y luego

digitalizadas utilizando una Placa Genius conectada a una PC.

Debido a que el osciloscopio utilizado no puede conectarse directamente a una computadora para procesar la información registrada, fue necesario diseñar un soporte de software para “modernizar” la toma de datos. Con este fin, se ha desarrollado conjuntamente con el personal del laboratorio de electrónica del INIFTA, un programa de control para una interfase que comunica la memoria de un osciloscopio con la memoria de una PC para la adquisición de datos.

Se utilizó una interfase Keithley PIO-12 basada en el periférico programable 8255 de INTEL que posee 3 puertos (A, B y C) de 8 bits cada uno que pueden funcionar como entradas o salidas. El puerto C puede manejarse como 2 puertos independientes de 4 bits cada uno (Superior: PC4 a PC7 e Inferior: PC0 a PC3).

Las direcciones de entrada-salida, que ocupa la placa en el espacio de direcciones de la PC, se configuraron mediante jumpers que hay en la placa. En nuestro caso se han utilizado las siguientes direcciones:

H300 = Puerto A	(Entrada-Salida)	Dirección de base
H301 = Puerto B	(Entrada-Salida)	Dirección de base + 1
H302 = Puerto C	(Entrada-Salida)	Dirección de base + 2
H303 = Control	(Controla la placa)	Dirección de base + 3

La configuración de los puertos A, B y C depende de la palabra de control que se escribe en la dirección BASE + 3.

El osciloscopio LBO 5825 posee un conector DIGITAL I/O tipo TTL mediante el cual pueden transferirse datos desde y hacia la memoria interna del mismo. Los puertos A y C de la placa PIO-12 se utilizaron para intercambiar datos con la memoria del osciloscopio a través del bus del mismo. Por otra parte, el puerto B de la placa fue utilizado para controlar el funcionamiento del LEADER. El tipo de dato que se presenta o se lee en el bus de datos (pines Data 1 a Data 12) del osciloscopio es función de la palabra de control que se escriba en los pines DBC1, DBC2, DBC3 y REMOTE.

La adquisición de datos con el equipo de flash fotólisis se ha agilizado enormemente gracias a la interfase incorporada y al programa desarrollado.

2.2.3. Parámetros de las lámparas de flash

En primera aproximación puede esperarse que el perfil del pulso de luz siga el de la corriente de descarga. El circuito de descarga de la lámpara de flash puede tratarse como un circuito RCL en el cual la lámpara constituye la mayor parte de la resistencia del circuito y parte de la inductancia del mismo.

Si suponemos que la resistencia es constante para altas densidades de corriente, la siguiente expresión da la corriente fluyendo a través del circuito oscilante para cualquier tiempo t :

$$I = \frac{V_0}{L} e^{\frac{-R.t}{2.L}} \frac{1}{\omega} \text{sen } \omega.t \quad (2.1)$$

donde V_0 es el voltaje aplicado al capacitor C ; L es el valor de la inductancia, R es la resistencia del circuito y la frecuencia ω del circuito está dada por:

$$\omega = \sqrt{\frac{1}{LC} - \frac{R^2}{4L^2}} \quad (2.2)$$

La ecuación 2.2 indica que al aumentar la resistencia del circuito, la frecuencia de oscilación disminuye y el período aumenta. El caso en que $R = 2.(L/C)^{0.5}$ se denomina amortiguamiento crítico y el período de oscilación se hace infinito. Definimos al factor de amortiguación k como:

$$k = \frac{R}{2} \sqrt{\frac{C}{L}} \quad (2.3)$$

Cuando $k < 1$ la resistencia de la lámpara es muy baja, la corriente oscilará y la descarga completa tomará más tiempo que en el caso del amortiguamiento crítico. Por otra parte cuando $k > 1$ el circuito estará sobre amortiguado y el perfil de corriente

mostrará una larga cola.

Sin embargo, la resistencia de la lámpara no es constante y una expresión empírica para la resistividad ρ del plasma de xenón muestra que varía con la raíz cuadrada de la densidad de corriente (I/S):

$$\rho = \frac{1,13}{\sqrt{I/S}} \quad (2.4)$$

donde ρ es la resistividad en $\Omega \cdot \text{cm}$; I es la corriente instantánea en amperes y S es el área transversal del plasma en cm^2 . Por tanto la resistencia de la lámpara de flash está dada por:

$$R = \rho \frac{b}{S} = \frac{1,13 \cdot b}{\sqrt{I \cdot S}} \quad (2.5)$$

donde b es el camino óptico de la descarga.

Se ha encontrado experimentalmente que la potencia media disipada es proporcional a V_0^2/Z_0 y la duración del flash es proporcional a $(LC)^{1/2}$. Por lo tanto, para obtener una potencia media máxima, el voltaje del capacitor debe ser lo más alto posible y la impedancia del sistema $Z_0=(L/C)^{1/2}$ -despreciando la resistencia de la lámpara- debe ser mínima.

La energía máxima disipada por el capacitor en la lámpara es $E = \frac{1}{2}CV_0^2$, y para una energía en particular se obtienen las descargas más cortas trabajando con altos voltajes de carga y bajas capacitancias. Debe tenerse en cuenta que los problemas de aislación limitan los voltajes de trabajo a 20 ó 25 KV como máximo. La inductancia del circuito puede reducirse con la elección apropiada del capacitor, manteniendo los cables de conexión entre capacitor, interruptor y lámparas cortos, y utilizando interruptores de baja inductancia.

Tanto la inductancia como la capacidad de una lámpara particular para soportar altas energías aumentan con la longitud del arco, y en la mayoría de los casos es común fijar la distancia entre los electrodos igual a la longitud de la celda de reacción.

2.2.4. Análisis cinético de las trazas

Para realizar el estudio de las especies transientes formadas por efecto del flash deben realizarse las mediciones a longitudes de onda tales que solo absorba la especie en estudio y no se produzca absorción de otras especies (reactivos y productos de reacción).

En la Figura 2.3 se muestra una traza cinética típica obtenida con el equipo de fotólisis flash convencional.

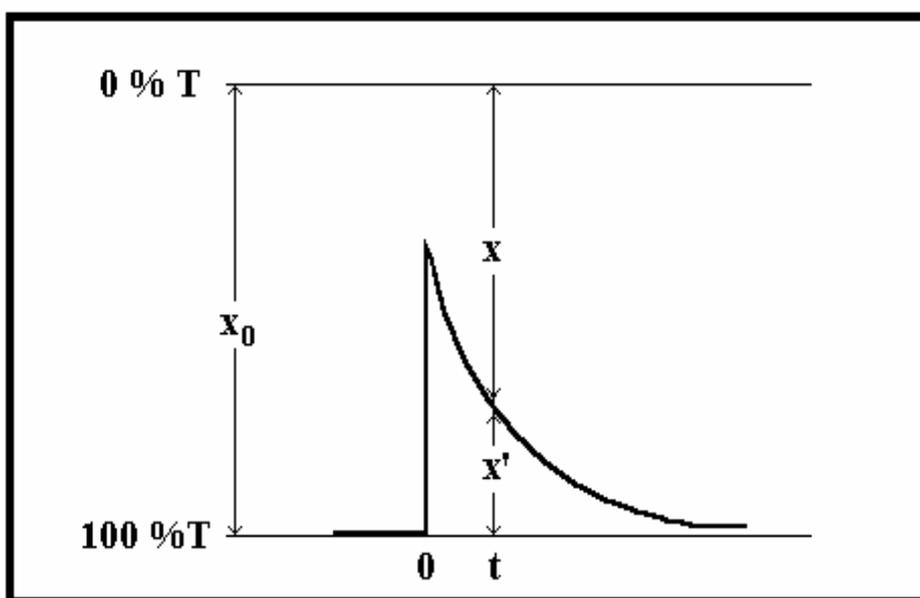


Figura 2.3: Traza cinética típica obtenida con el equipo de fotólisis flash.

Al analizar los resultados experimentales debe tenerse por seguro que se trata del decaimiento de una misma especie en todo el intervalo de longitudes de onda de análisis. Esto puede verificarse si la cinética es la misma para todas las longitudes de onda donde se estudia el proceso.

Como el transiente absorbe solo una pequeña fracción de luz, es necesario amplificar la ganancia del osciloscopio, en cuyo caso la traza correspondiente al 0% de transmitancia no aparecerá en la pantalla del osciloscopio.

La respuesta del osciloscopio x es proporcional a la intensidad luminosa. Por tanto es posible escribir las siguientes relaciones:

$$I_0 = K \cdot X_0 \quad , \quad I = K \cdot X \quad (2.6)$$

La constante **K** depende de la sensibilidad del detector. Combinando las ecuaciones 2.6 con la ley de Lambert-Beer se obtiene:

$$A = \log\left(\frac{I_0}{I}\right) = \log\left(\frac{X_0}{X}\right) = \epsilon_{\lambda} \cdot c_t \cdot b \quad (2.7)$$

donde ϵ_{λ} es el coeficiente de extinción molar del transiente a la longitud de onda λ , c_t su concentración molar al tiempo t y b la longitud de la celda de reacción en centímetros.

La determinación de las concentraciones -relativas o absolutas- depende de que se satisfagan las siguientes condiciones:

- 1) La respuesta del osciloscopio debe ser proporcional a la intensidad luminosa.
- 2) El tiempo de respuesta de los circuitos de detección debe ser menor que el correspondiente a la reacción más rápida que se quiere estudiar.
- 3) Que se cumpla la ley de Beer-Lambert.

La amplitud de la señal en el osciloscopio x está dada en unidades de voltaje. Para convertir estos valores a absorbancia o transmitancia porcentual se ajusta a un Voltio el 100% de transmitancia de la luz de análisis utilizando un comparador diferencial ad-hoc.

Como la línea correspondiente al 0% de transmitancia no es registrada en el osciloscopio, para cada intervalo de tiempo no se miden las amplitudes x sino las que fueron indicadas con el símbolo x' , siendo en cada caso $x' = x_0 - x$. Sabiendo que $x_0 = 1000$ mV y que x' está dado en mV, la expresión 2.7 puede escribirse como:

$$A = \log\left(\frac{1000}{(1000 - x')}\right) = \epsilon_{\lambda} \cdot c_t \cdot b \quad (2.8)$$

A partir de los valores de absorbancia obtenidos es posible analizar la cinética del proceso en estudio.

2.3. Fotólisis continua

En los experimentos de fotólisis estacionaria se ha utilizado un fotorreactor DEMA (Mangels, Bornheim-Roisdorf, Germany) que es anular, posee una capacidad de 750 ml y está construido en vidrio. Posee un encamisado central, por el que circula agua de refrigeración, para asegurar la disipación del calor producido por la lámpara de fotólisis empleada. El reactor posee dos conjuntos de encamisados, uno construido enteramente en vidrio y el otro construido enteramente en cuarzo. Utilizando uno u otro es posible acotar las longitudes de onda emitidas por la lámpara de fotólisis que llegan a la solución en estudio.

En la Figura 2.3 se muestran dos fotografías del reactor fotoquímico mencionado.



Figura 2.3: Fotorreactor utilizado para los experimentos de fotólisis estacionaria.

En la parte inferior del fotorreactor se encuentra colocada una placa porosa por la cual se inyecta en el sistema el gas deseado. Esto permite realizar experimentos en presencia de distintos gases -o mezcla de gases- y también favorece el mezclado de la solución dentro del reactor. La extracción de muestras del reactor se efectúa utilizando una jeringa provista de una sonda de teflón -u otro material inerte- que es ingresada a través de una de las dos bocas superiores.

Las soluciones contenidas en los reactores fueron continuamente burbujeadas con aire sintético (21% de O₂ en N₂) y la temperatura de los mismos fue mantenida a 25 ± 1 °C.

Todo el conjunto fue sujeto a una grilla metálica y colocado dentro de un Termostato MGW-LAUDA modelo NB-D8/17, que permitió el control de la temperatura de las soluciones durante los experimentos de fotólisis.

2.4. Medición de oxígeno disuelto

Para los experimentos en los que se midió la producción de oxígeno, se diseñó un fotorreactor de vidrio de forma cilíndrica de aproximadamente 125 ml de capacidad. A una distancia de un tercio de la base del reactor se colocó una ventana circular de cuarzo de aproximadamente 2 cm de diámetro para permitir el ingreso de la radiación de longitudes de onda menores a 300 nm. En la parte superior se colocó un esmeril adecuado para el montaje del soporte del electrodo de oxígeno.

El soporte del electrodo está provisto de un pequeño buzo magnético colocado aproximadamente 1 cm debajo de la membrana del electrodo. Una vez montado, el electrodo queda totalmente sumergido en la solución y la membrana sensible al oxígeno queda fuera del campo de radiación para evitar que el haz interfiera con el comportamiento de la misma.

Se utilizó una lámpara Philips modelo HPK 125W como fuente de radiación, el haz producido por la misma fue colimado y enfocado sobre la ventana del reactor mediante una lente de cuarzo. El oxígeno producido fue monitoreado con un electrodo selectivo modelo Orion 97-08-99.

En la figura 2.4 se muestra una fotografía del electrodo de oxígeno y el reactor

diseñado.

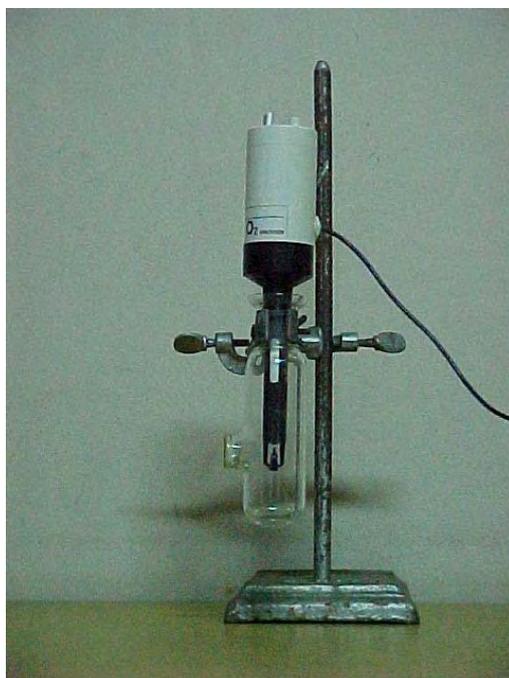


Figura 2.4: Reactor fotoquímico y electrodo utilizados para las mediciones de O_2 .

2.5. Espectrofotometría UV-Visible

El equipo utilizado para las mediciones espectrofotométricas realizadas durante el presente trabajo fue un espectrofotómetro de doble haz Cary 3 UV-Visible (Varian, Australia).

El instrumento posee dos fuentes de radiación una para luz ultravioleta y otra para luz visible. Utiliza dos redes de difracción (pre-monocromador y monocromador) para obtener un ancho de banda entre 0,2 y 4 nm de acuerdo con el ancho de rendija seleccionado. Un sistema de espejos y un par de “choppers” hacen incidir alternativamente los haces de la muestra y la referencia sobre el fototubo. Ambos “choppers” se encuentran sincronizados y su frecuencia de rotación es de 30 Hz, esto permite una velocidad de muestreo máxima de 33 mseg.

El equipo posee un compartimiento para celdas termostatizado y es capaz de obtener espectros de manera automática fijando previamente el intervalo de tiempo entre el inicio de los barridos de longitudes de onda.

Así mismo es posible colocar al instrumento en modo cinético, para la medición de la absorbancia de una muestra a longitud de onda constante como función del tiempo.

El software de manejo de este equipo no presenta la posibilidad de guardar la información de los espectros y cinéticas en un formato accesible para otros programas. Por lo tanto fue necesario desarrollar un software para la conversión de la información al formato texto, para poder analizar los datos experimentales con programas de uso comercial.

2.6. Mediciones de pH

Las medidas de pH se tomaron con un pH-metro METROHM modelo 620. Este mismo instrumento fue utilizado como voltímetro para las determinaciones de oxígeno disuelto realizadas con el electrodo selectivo Orion.

Para las determinaciones de pH de las soluciones de trabajo se utilizó un electrodo de vidrio combinado con una referencia interna de Ag/AgCl y un puente salino de KCl saturado. En la calibración se utilizaron buffers comerciales de pH 4,01; 7,00 y 10,0 de las firmas Anedra y Radiometer Copenhagen.

2.7. Bibliografía consultada

- * G. Porter, M. West, *"Techniques of Chemistry"*, Wiley Interscience, New York., **6**, Parte II, (1974).
- * E. San Román, P. Aramendía, H. Schumacher. An. Asoc. Quím. Argent. **70**, 887, (1982).
- * J. Rabek, *"Experimental Methods in Photochemistry and Photophysics"*, Wiley Interscience, New York, Parte II, (1982).
- * J. Scaiano, *"Handbook of Organic Photochemistry"*, CRC Press, Inc., USA, (1989).
- * *"Peripheral Design Handbook"*, Intel Corporation, USA, (1998).
- * *"LBO-5825, Digital Storage Oscilloscope: Instruction Manual"*, Leader Electronics

Corporation, USA.

- * *“Keithley Metrabyte PIO-12: User’s Guide”*, Keithley Instruments Inc., USA, (1994).
- * *“Data Acquisition: Catalog & Reference Guide”*, Keithley Metrabyte, USA, **27**, (1995).
- * *“ADL News: Application Development Language”*, Varian, Australia, No. 1-19, (1990).
- * A. Gray, M. Archard, *“Operation Manual for the Cary 1 and Cary 3 Spectrophotometers”*, Varian, Australia, (1990).
- * *“Instruction Manual for Oxigen Electrode Model 97-08”*, Orion Research Incorporated, USA, (1991).
- * *“Instruction Manual for pH-Meter Type pHM620”*, METRHOM Ltd., Switzerland.

Capítulo III

Fotólisis Flash del H_2O_2

3.1. Introducción

La interpretación de los resultados obtenidos en los experimentos de oxidación fotoasistida UV/ H_2O_2 , requiere del conocimiento previo del mecanismo y los parámetros cinéticos asociados a la fotólisis del peróxido de hidrógeno. En este capítulo se presentan los resultados obtenidos en estudios de fotólisis flash de soluciones acuosas de H_2O_2 en diferentes condiciones de pH y temperatura.

3.2. Parte experimental

En este estudio se empleó peróxido de hidrógeno de dos firmas: Aldrich y Merck (perhydrol). Las soluciones comerciales de H_2O_2 se mantuvieron refrigeradas en heladera a 4 °C y en oscuridad. La concentración de las soluciones stock de H_2O_2 se controló por titulación con $KMnO_4$ de acuerdo con la técnica estándar para estas determinaciones analíticas. Periódicamente también se realizaron controles mediante espectrofotometría UV.

Las soluciones para los experimentos de flash se prepararon por dilución trabajando con agua de calidad milli-Q, empleada en estudios electroquímicos que se

realizan en el INIFTA por su bajo contenido de iones y de materia orgánica ($<10^{-8}$ M).

Con el objeto de obtener la máxima relación señal/ruido, la concentración de las soluciones se varió entre $4,35 \cdot 10^{-4}$ M y $1,74 \cdot 10^{-3}$ M. Soluciones de concentración menor que $4 \cdot 10^{-4}$ M presentan señales muy pequeñas aún para tensiones de 7,2 kV aplicadas sobre las lámparas. Por otra parte soluciones de H_2O_2 de concentraciones superiores a $2 \cdot 10^{-3}$ M presentan una absorbancia muy alta e imposibilitan la detección del proceso.

El pH de las soluciones fue ajustado con ácido perclórico (Merck) a los siguientes valores iniciales: 2,5; 3,2; 4,0; 5,3 y 7,0.

La reacción se estudió en el intervalo de temperaturas comprendido entre 15 y 85°C .

Se realizaron estudios en atmósfera de oxígeno y de nitrógeno, empleando gases de calidad cromatográfica.

3.3. Resultados de los estudios de fotólisis flash

En todos los experimentos realizados se observa que, luego del disparo de flash, se generan especies con coeficientes de extinción mayores que el H_2O_2 en el intervalo de longitudes de onda comprendido entre 215 y 290 nm. La amplitud inicial de la señal y el tiempo de vida del proceso dependen de las condiciones experimentales. Todos los decaimientos fueron registrados en escalas de tiempo comprendidas entre 40 y 300 milisegundos.

En general las trazas cinéticas obtenidas son de baja amplitud. Además en la región de longitudes de onda menores a 300 nm la emisión de la lámpara de Xe y la sensibilidad del fototubo comienzan a decaer. Por otra parte a longitudes de onda menores a 240 nm, las soluciones de H_2O_2 utilizadas absorben una fracción muy importante de la luz de análisis y se requieren altas tensiones sobre el fototubo para ajustar la línea de base. Como consecuencia de las altas ganancias de trabajo, las fluctuaciones de tensión en la línea de base en algunos casos superan el 25% del valor de la señal.

Por lo tanto se obtienen relaciones señal/ruido muy bajas, particularmente con los registros correspondientes a las soluciones más ácidas. Para mejorar la calidad de las

trazas se promediaron entre dos y cuatro disparos dependiendo de la amplitud de la señal.

Las energías de descarga de las lámparas de Flash presentan pequeñas fluctuaciones. Como criterio general, aquellas señales cuya amplitud inicial difiere en más de un 10% de la amplitud inicial correspondiente al promedio no han sido utilizadas para el cálculo del mismo.

Como parte del presente trabajo de tesis se ha desarrollado un software para el tratamiento de las señales experimentales que permite obtener el promedio de las señales, efectuar correcciones en las escalas de tiempo, definir la línea de base y realizar la transformación de valores de tensión a valores de absorbancia. La descripción de los algoritmos utilizados se da en el Capítulo XIV.

En la Figura 3.1 se muestra una traza obtenida luego de promediar cuatro disparos realizados sobre una solución $1,74 \cdot 10^{-3}$ M de peróxido de hidrógeno de pH 3,2 a una temperatura de 30°C.

Figura 3.1

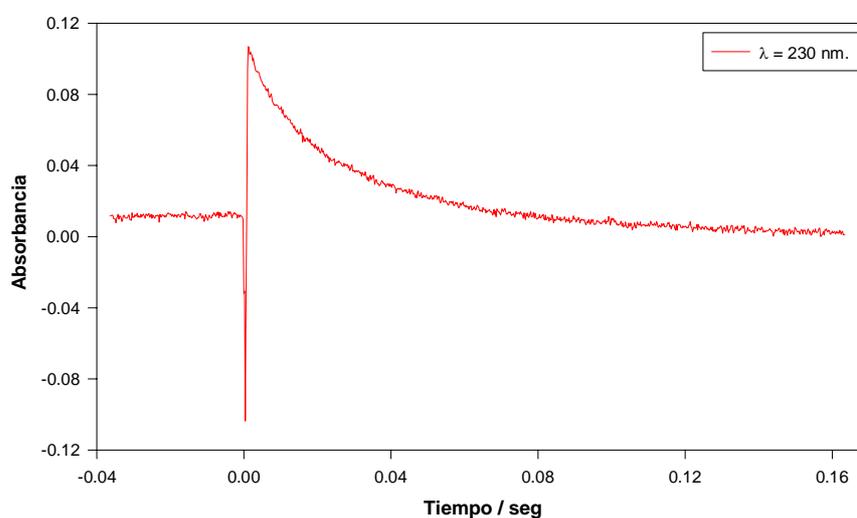


Figura 3.1: Traza promedio obtenida a 30 °C y pH 3,2. [H₂O₂] = $1,74 \cdot 10^{-3}$ M

Puede observarse que el consumo de H₂O₂ luego de un disparo de flash es despreciable. A partir de los perfiles cinéticos obtenidos a cada longitud de onda se construyeron los espectros resueltos en el tiempo.

En las Figuras 3.2 y 3.3 se observan los resultados obtenidos a pH 2,5 y pH 7,0 respectivamente.

Figura 3.2

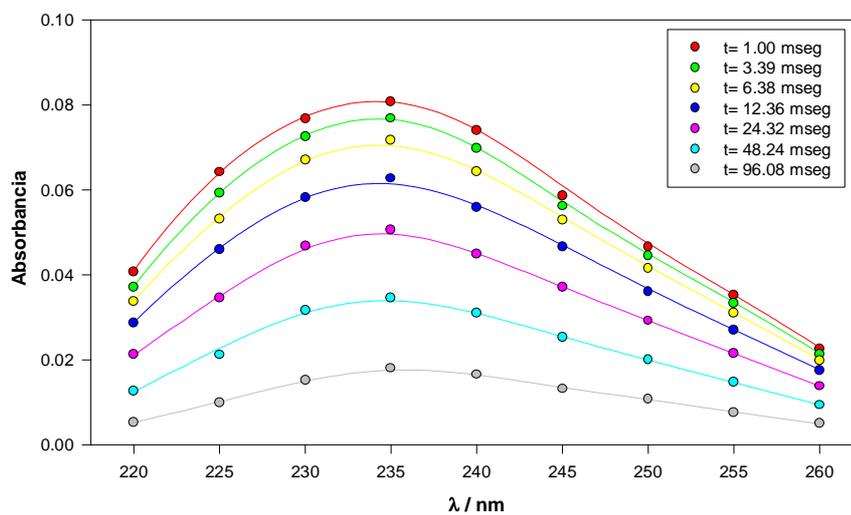


Figura 3.2: Espectros obtenidos a pH 2,5. $[H_2O_2] = 4,35 \cdot 10^{-4} M$

Figura 3.3

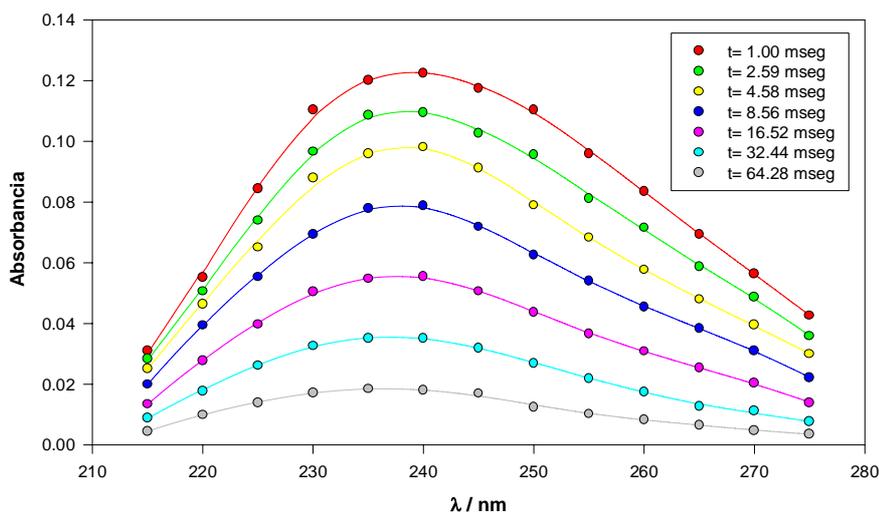


Figura 3.3: Espectros obtenidos a pH 7,0. $[H_2O_2] = 4,35 \cdot 10^{-4} M$

La amplitud inicial se incrementa desde pH 2,5 hasta pH 7,0. La posición de los máximos se corre desde aproximadamente 235 nm hasta aproximadamente 240 nm. Además la amplitud inicial a pH 2,5 es alrededor de un 40% menor que la amplitud inicial observada a pH 7,0.

Los perfiles cinéticos registrados son fuertemente dependientes de la acidez del medio. En la Figura 3.4 se muestran las trazas cinéticas obtenidas en distintas condiciones experimentales.

Figura 3.4

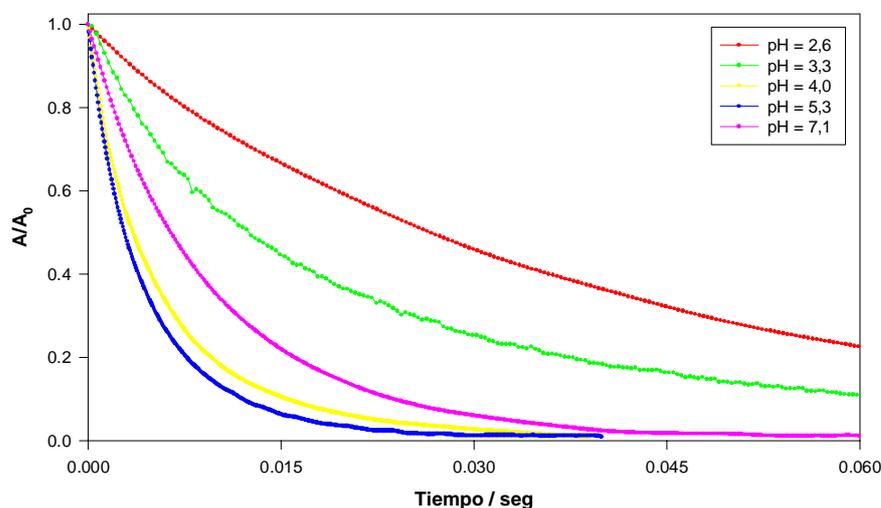


Figura 3.4: Perfiles cinéticos normalizados obtenidos a 45°C para diferentes valores de pH.

Puede apreciarse que la velocidad del proceso en el intervalo estudiado es máxima para valores de pH comprendidos entre 4,0 y 5,3.

En las Figuras 3.5 y 3.6 se muestran los espectros resueltos en el tiempo a pH 2,5 para valores de temperatura de 20 °C y 45 °C respectivamente, obtenidos empleando soluciones de la misma concentración de peróxido de hidrógeno. Puede observarse que la forma de los espectros y la posición de los máximos no cambian durante los decaimientos.

La comparación de las Figuras 3.5 y 3.6 sugiere que dentro del error experimental, los resultados obtenidos son independientes de la temperatura.

Figura 3.5

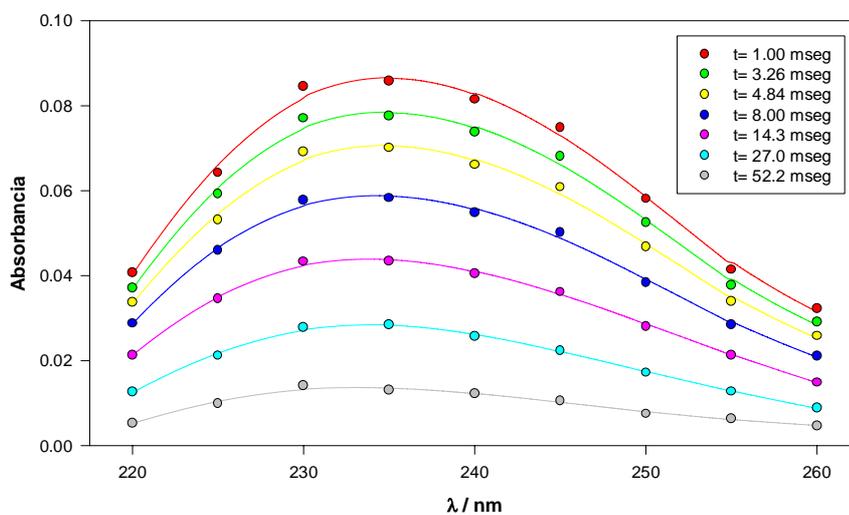


Figura 3.5: Espectros obtenidos a 20 °C y pH 2,5. $[H_2O_2] = 4,35 \cdot 10^{-4} M$

Figura 3.6

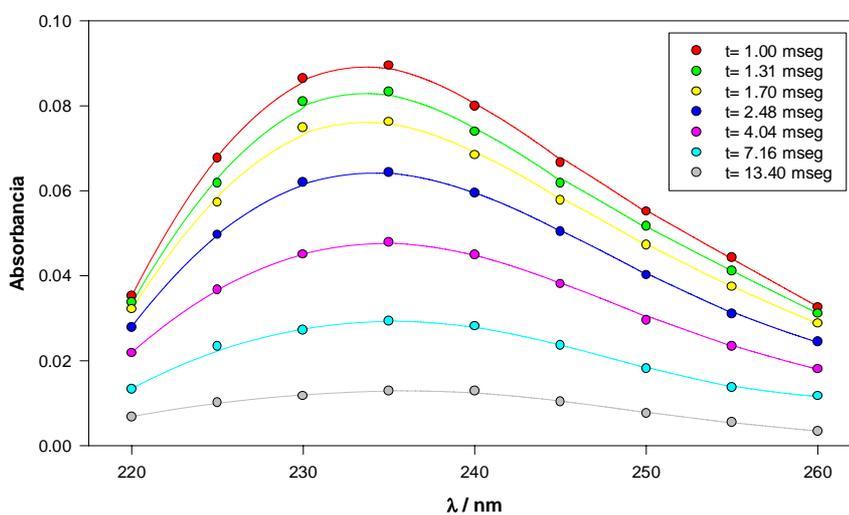


Figura 3.6: Espectros obtenidos a 45°C y pH 2,5. $[H_2O_2] = 4,35 \cdot 10^{-4} M$

El comportamiento de las trazas cinéticas en función de la temperatura a pH constante, se muestra en la Figura 3.7.

Figura 3.7

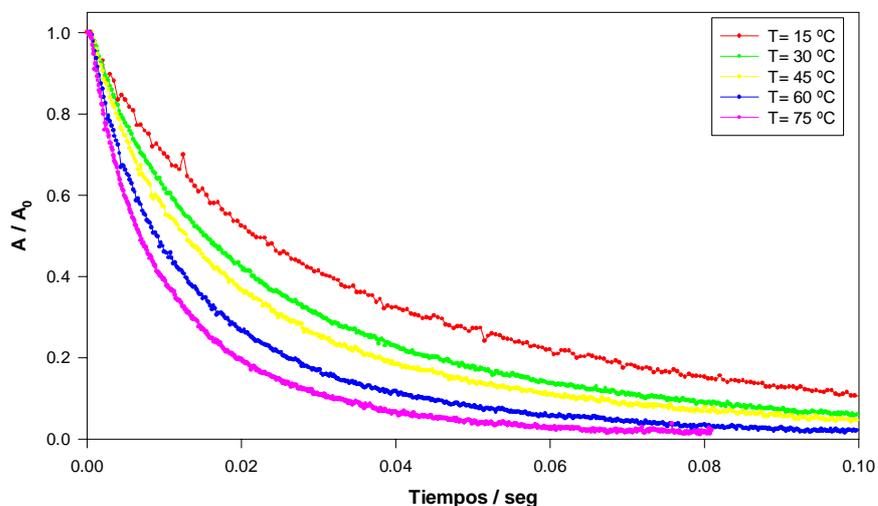


Figura 3.7: Perfiles cinéticos obtenidos a pH 3,3 para diferentes temperaturas.

Se han realizado experimentos de control utilizando soluciones libres de oxígeno obtenidas burbujando N_2 durante 20 minutos y posteriormente irradiadas en atmósfera de nitrógeno. Los perfiles de absorbancia en función del tiempo obtenidos en ausencia de oxígeno son idénticos a los observados en presencia del mismo.

Figura 3.8

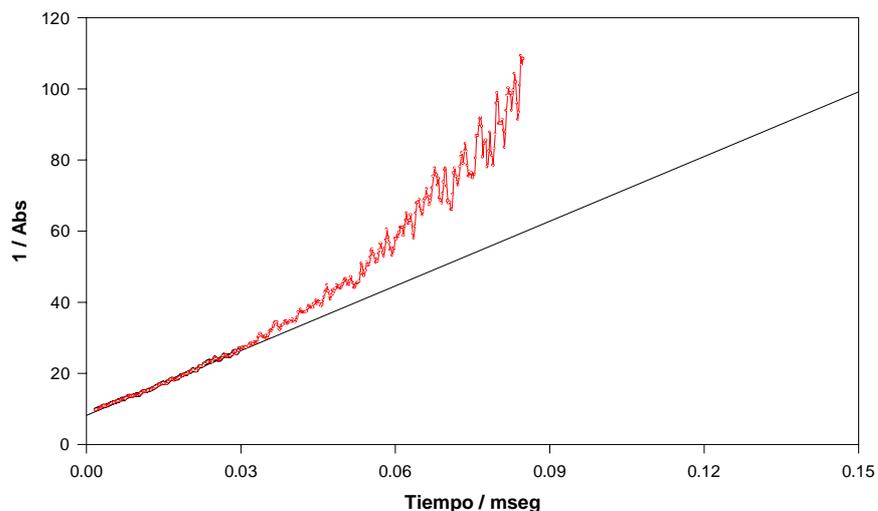


Figura 3.8: Proceso de segundo orden obtenido a 30 °C y pH 3,3. $[H_2O_2] = 1,74 \cdot 10^{-3}\text{ M}$

Experimentos realizados con diferentes tensiones de descarga sobre las lámparas de flash muestran un incremento de la absorbancia inicial al aumentar la energía de las descargas. Además, la forma de los decaimientos también depende de la intensidad del flash. Este resultado sugiere la participación de un proceso de segundo orden en los decaimientos observados.

Sin embargo el comportamiento cinético es bastante complejo y un análisis detallado de las trazas experimentales indica que es necesario considerar decaimientos de primero y de segundo orden para reproducir los perfiles observados.

La Figura 3.8 muestra como el perfil de absorbancia se ajusta a una cinética de segundo orden durante los primeros milisegundos, mientras que en la Figura 3.9 puede apreciarse que sobre el final del proceso el comportamiento del sistema sigue una ley de primer orden.

Figura 3.9

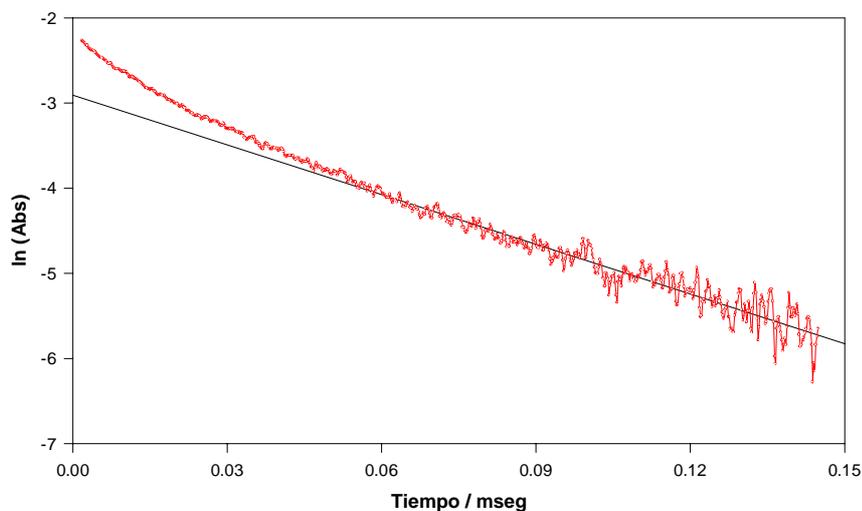


Figura 3.9: Proceso de primer orden obtenido a 30 °C y pH 3,3. $[H_2O_2] = 1,74 \cdot 10^{-3}$ M

En la Figura 3.10 se presentan las velocidades ($-dA / dt$), calculadas a diferentes tiempos, en función de la absorbancia. El cálculo numérico de las derivadas a partir de los datos experimentales se ha realizado con la ayuda de un algoritmo, desarrollado como parte del presente trabajo de tesis, cuya descripción se da en el Capítulo XIV.

Figura 3.10

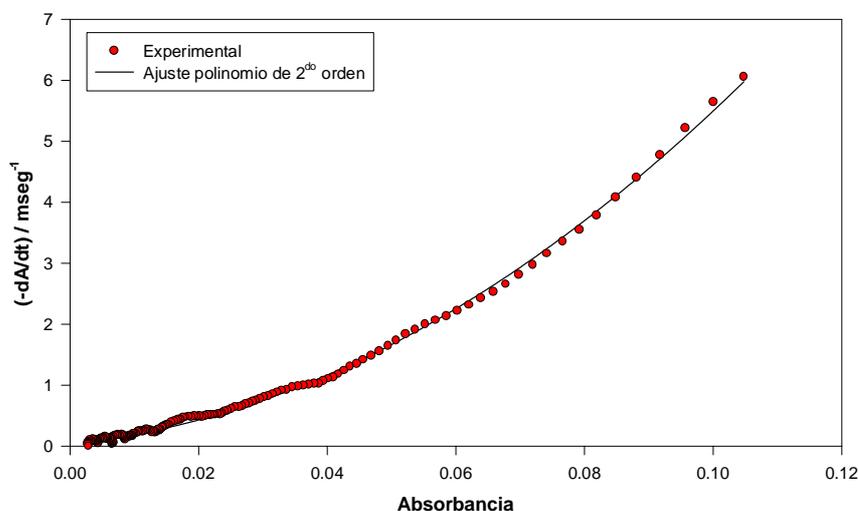


Figura 3.10: Comportamiento de la velocidad en función de la absorbancia.

El ajuste mediante un polinomio de segundo orden presentado en la Figura 3.10, sugiere que la dependencia funcional entre la velocidad calculada y la absorbancia experimental es de la forma:

$$-\frac{dA}{dt} = k_2 \cdot A^2 + k_1 \cdot A \quad (3.1)$$

donde k_2 y k_1 son cantidades positivas. Una ecuación de este tipo sugiere una competencia entre reacciones de primero y segundo orden. Sin embargo un mecanismo de este tipo es incapaz de reproducir la totalidad de las trazas cinéticas obtenidas en las diferentes condiciones experimentales.

3.4. Análisis espectral

El análisis de las Figuras 3.2 y 3.3 muestra que la forma los espectros registrados no cambia durante los decaimientos. Estos resultados sugieren que las trazas observadas

en cada condición experimental corresponden a una sola especie linealmente independiente.

La forma, la posición de los máximos y la amplitud relativa de los espectros de las Figuras 3.2 y 3.3, concuerdan con la información disponible en la literatura⁽¹⁻⁶⁾ para el radical $HO_2\cdot$ y su base conjugada el $O_2\cdot^-$. Estas especies están acopladas a través del siguiente equilibrio ácido-base:



El valor de pK_a publicado en la literatura^(2, 6) para este equilibrio es de 4,85. En consecuencia los espectros obtenidos a pH 2,5 corresponden al radical hidropéroxido, mientras que los espectros obtenidos a pH 7,0 corresponden al anión superóxido. La absorbancia a cada pH debida a la contribución de ambas especies estará dada por:

$$A = (\epsilon_{HO_2} \cdot c_{HO_2} + \epsilon_{O_2} \cdot c_{O_2}) \cdot b \quad (3.3)$$

donde ϵ_{HO_2} y ϵ_{O_2} son los coeficientes de extinción de ambos radicales y b es la longitud de la celda de análisis.

Debido a que el equilibrio ácido-base 3.2 se alcanza muy rápidamente los resultados experimentales pueden interpretarse considerando una única especie independiente. En este caso la absorbancia estará dada por la ecuación:

$$A = \epsilon_{Eff} \cdot c \cdot b \quad (3.4)$$

en donde c es la concentración total de radicales ($c_{HO_2} + c_{O_2}$) y ϵ_{Eff} es un coeficiente de extinción efectivo. A partir de la expresión de la constante de equilibrio de la reacción 3.2 y de las ecuaciones 3.3 y 3.4 puede hallarse fácilmente una expresión para el coeficiente de extinción efectivo:

$$\epsilon_{Eff} = \frac{\epsilon_{HO_2} \cdot [H^+] + \epsilon_{O_2} \cdot K_a}{[H^+] + K_a} \quad (3.5)$$

La comparación de los espectros de las Figuras 3.2 y 3.3 con los valores para ϵ_{HO_2} y ϵ_{O_2} de la literatura⁽¹⁻⁶⁾ indica que dentro del error experimental, a intensidad de descarga de flash constante y en soluciones de igual concentración de peróxido de hidrógeno, se produce la misma concentración total de radicales ($c_{\text{HO}_2} + c_{\text{O}_2}$) a pH 2,5 que a pH 7,0. Por lo tanto, suponiendo que el valor inicial de c es independiente de la concentración de protones en el intervalo considerado, puede calcularse el valor de ϵ_{Eff} para cada condición de pH a partir de los espectros experimentales.

Con los valores calculados para ϵ_{Eff} en función del pH, se ha aplicado el análisis de regresión no lineal sobre la ecuación 3.5 para evaluar los valores de K_a a diferentes temperaturas. El valor a temperatura ambiente de 4,85 para el $\text{p}K_a$ previamente mencionado coincide, dentro del error experimental, con los valores obtenidos en el presente trabajo. Algunos de los resultados obtenidos se presentan en la Tabla 3.1

Tabla 3.1

T / °C	pK_a
25	4,96 ± 0,09
45	4,85 ± 0,12
65	5,00 ± 0,11

Estos resultados muestran que el valor de $\text{p}K_a$ es independiente de la temperatura en el intervalo estudiado tal como lo sugieren los espectros presentados en las Figuras 3.4 y 3.5.

3.5. Análisis cinético

En la literatura⁽¹⁻¹⁰⁾ pueden hallarse numerosos estudios relacionados con la fotólisis y radiólisis de agua oxigenada y el mecanismo de su descomposición. Los estudios fotoquímicos están básicamente referidos a condiciones de trabajo de fotólisis continua. Los estudios de radiólisis comprenden tanto medidas en condiciones

estacionarias como experimentos resueltos en el tiempo.

El mecanismo aceptado para la fotólisis del H₂O₂ a valores de pH menores que 9 y los valores de las constantes de velocidad de cada etapa que se encuentran en la literatura se muestran en el Esquema 3.1.

Esquema 3.1

A) Reacciones				Valor (M⁻¹ s⁻¹)	Ref.
H ₂ O ₂ + hv	→	2 HO·	I _{abs}	-	
HO· + H ₂ O ₂	→	HO ₂ · + H ₂ O	k ₁	3,5.10 ⁷	7, 8
HO· + HO ₂ ·	→	O ₂ + H ₂ O	k ₂	4,85.10 ¹⁰	8
HO· + O ₂ ^{·-}	→	O ₂ + HO ⁻	k ₃	1,0.10 ¹⁰	3, 8
HO· + HO·	→	H ₂ O ₂	k ₄	5,0.10 ⁹	8
HO ₂ · + HO ₂ ·	→	O ₂ + H ₂ O ₂	k ₅	7,6.10 ⁶ -8,6.10 ⁵	6
HO ₂ · + O ₂ ^{·-}	→	O ₂ + HO ₂ ⁻	k ₆	9,7.10 ⁷	6
HO ₂ · + H ₂ O ₂	→	O ₂ + HO· + H ₂ O	k ₇	0,5-530	8, 9, 10
O ₂ ^{·-} + H ₂ O ₂	→	O ₂ + HO· + HO ⁻	k ₈	0,38-16	9
B) Equilibrios				Valor	Ref.
HO ₂ ·	⇌	H ⁺ + O ₂ ^{·-}	K _a	1,8.10 ⁻⁵	4, 6
H ₂ O ₂	⇌	H ⁺ + HO ₂ ⁻	K _b	2,4.10 ⁻¹²	11

El sistema de ecuaciones diferenciales que rige el comportamiento de los radicales hidropéroxido y superóxido en función del tiempo no tiene solución analítica. Estas especies, en experimentos de fotólisis flash, tampoco pueden considerarse en estado estacionario para simplificar el análisis cinético. Como parte del presente trabajo de tesis, se ha desarrollado un software capaz de obtener parámetros cinéticos del sistema a partir de los datos experimentales. Éste combina álgebra matricial, integración numérica de sistemas de ecuaciones diferenciales por el método de Runge Kutta y análisis de regresión lineal y no lineal. Una descripción detallada de los métodos aplicados y del funcionamiento del programa denominado KINESIM⁽¹²⁾ se da en los Capítulos XV y XVI.

A partir del mecanismo propuesto pueden obtenerse las siguientes expresiones:

$$\frac{d[C]}{dt} = -k[1,1,1] - k[1,1,2] - k[1,1,3] + k[1,2,3] \quad (3.6)$$

$$\frac{d[HO]}{dt} = -k[2,1,2] + k[2,1,3] - k[2,2,2] - k[2,2,3] \quad (3.7)$$

$$\frac{d[H_2O_2]}{dt} = k[3,1,1] - k[3,1,3] + k[3,2,2] - k[3,2,3] \quad (3.8)$$

donde:

$$[C] = [HO_2\cdot] + [O_2\cdot] \quad (3.9)$$

$$k[1,1,1] = 2 \cdot k[3,1,1] = 2 \cdot (k_5 \cdot \alpha_0^2 + k_6 \cdot \alpha_0 \cdot \alpha_1) \cdot [C]^2 \quad (3.10)$$

$$k[1,1,2] = k[2,1,2] = (k_2 \cdot \alpha_0 + k_3 \cdot \alpha_1) \cdot [HO\cdot] \cdot [C] \quad (3.11)$$

$$k[1,1,3] = k[2,1,3] = k[3,1,3] = (k_7 \cdot \alpha_0 + k_8 \cdot \alpha_1) \cdot [H_2O_2] \cdot [C] \quad (3.12)$$

$$k[1,2,3] = k[2,2,3] = k[3,2,3] = k_1 \cdot [HO\cdot] \cdot [H_2O_2] \quad (3.13)$$

$$k[2,2,2] = 2 \cdot k[3,2,2] = 2 \cdot k_4 \cdot [HO\cdot]^2 \quad (3.14)$$

con $\alpha_0 = [H^+]/(K_a + [H^+])$ y $\alpha_1 = K_a/(K_a + [H^+])$.

Las reacciones 5 a 8 del mecanismo, representadas por los términos $k[1,1,1]$ y $k[1,1,3]$, juegan un rol principal en la escala de tiempo en la que se realizaron los estudios de flash fotólisis. La información disponible en la literatura⁽⁶⁻¹⁰⁾ acerca de los valores de estas constantes de velocidad a otras temperaturas corresponde a experimentos realizados en fase gaseosa. Los valores que se indican en el Esquema 3.1 para estas constantes de velocidad se obtuvieron, en general, a partir de experimentos de radiólisis^(6, 9) (con concentraciones de peróxido de hidrógeno mucho mayores que las empleadas en nuestros estudios), no por observación directa de los intermediarios sino a partir de la cantidad de oxígeno total que se produce en condiciones de estado estacionario. Para estas reacciones algunos autores⁽¹³⁾ han propuesto que los radicales hidroperóxido y superóxido pueden formar complejos con el agua oxigenada.

La comparación de los resultados experimentales con las simulaciones realizadas aplicando el modelo cinético representado por las ecuaciones 3.6 a 3.14 y el análisis espectral descrito en la sección 3.4, permite extraer las siguientes conclusiones:

- Los valores iniciales de concentración de radicales $[C]$ ($[HO_2\cdot] + [O_2\cdot^-]$) obtenidos luego del disparo de flash son del orden de $2 \cdot 10^{-6}$ M,
- La concentración de peróxido de hidrógeno se mantiene prácticamente constante durante los decaimientos,
- Independientemente de valor inicial asignado a la concentración de radicales $HO\cdot$, la misma es al menos cuatro órdenes de magnitud menor que la de los radicales $HO_2\cdot$ y $O_2\cdot^-$ durante toda la simulación,
- Los valores publicados en la literatura⁽⁹⁾ para k_7 y k_8 no permiten reproducir los perfiles observados experimentalmente.

En la Figura 3.11 se comparan los resultados de la simulación obtenidos con las constantes k_7 y k_8 del Esquema 3.1 con el comportamiento experimental observado.

Figura 3.11

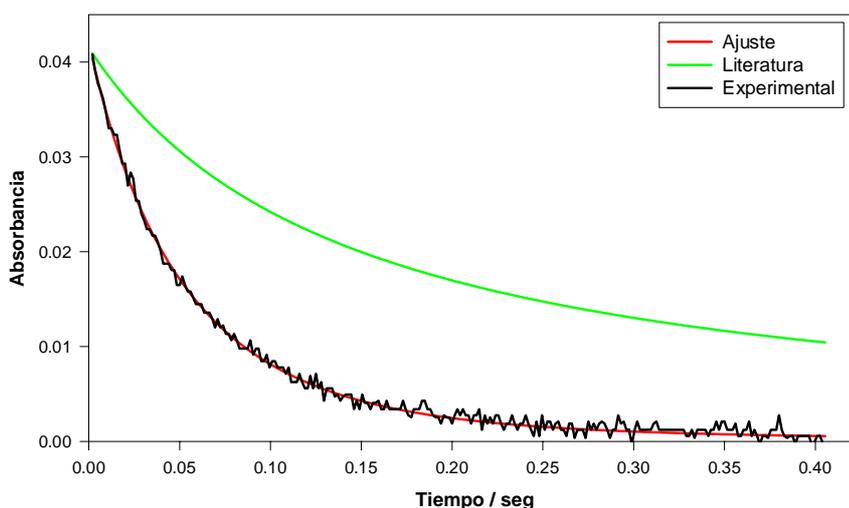


Figura 3.11: Perfil experimental vs. perfiles simulados.

Como puede apreciarse el perfil simulado para los radicales $HO_2\cdot$ y $O_2\cdot^-$, usando

los valores de k_7 y k_8 publicados en la literatura⁽⁹⁾, tiene un tiempo de vida mucho mayor que el observado experimentalmente.

Los decaimientos obtenidos experimentalmente para los radicales HO₂[·] y O₂^{·-} sugieren que los valores de k_7 y k_8 deben ser mucho mayores que los reportados en la literatura. Para simular decaimientos en las escalas de tiempo registradas es necesario utilizar valores para k_7 y k_8 del orden de 10^3 - 10^4 M⁻¹ s⁻¹. Sin embargo, aunque con estos valores pueden calcularse decaimientos cuya escala de tiempo es adecuada, el comportamiento de los residuos entre la curva experimental y la curva simulada muestra que no puede obtenerse un buen ajuste de la forma de las trazas experimentales. Estos resultados se muestran en la Figura 3.12 como mecanismo esquema 3.1 en color azul.

Figura 3.12

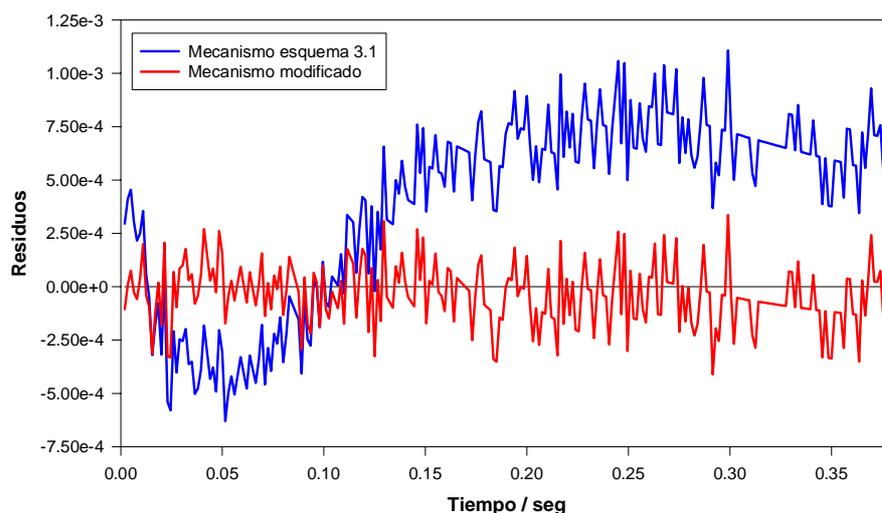
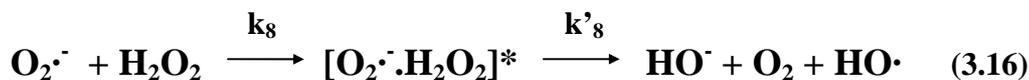
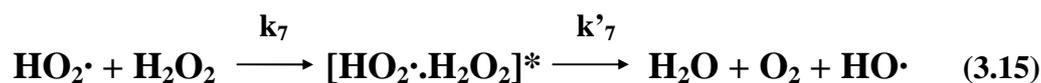


Figura 3.12: Azul: Residuos obtenidos con las reacciones del Esquema 3.1
 Rojo: Residuos obtenidos con el mecanismo modificado.

La diferencia entre los valores de k_7 y k_8 publicados en literatura obtenidos a partir de mediciones del producto (O₂) y los estimados en el presente trabajo a partir del análisis de las trazas de los reactivos (HO₂[·] y O₂^{·-}), sugiere que las reacciones 7 y 8 no pueden ser consideradas como reacciones elementales.

Considerando que se trata de procesos complejos que ocurren en más de una etapa, las reacciones 7 y 8 del mecanismo pueden representarse de la siguiente forma:



donde [HO₂·.H₂O₂]* y [O₂·⁻.H₂O₂]* representan especies intermedias. Las constantes k₇ y k₈ corresponden a las primeras etapas, mientras que las constantes k'₇ y k'₈ corresponden a las últimas etapas de los procesos representados.

Teniendo en cuenta los procesos 3.15 y 3.16, la ecuación 3.12 del sistema de ecuaciones diferenciales debe modificarse. El término k[2,1,3], que representa la producción de radicales HO· y de O₂ por las reacciones 7 y 8 debe ser diferente de los términos k[1,1,3] y k[3,1,3] asociados al consumo de HO₂· / O₂·⁻ y de H₂O₂.

En la Figura 3.11 se muestra, en color rojo, el ajuste obtenido utilizando valores para k₇ y k₈ del orden de 10³-10⁴, y para k'₇ y k'₈ los valores reportados en literatura. Con la modificación planteada en el mecanismo el modelo matemático reproduce, dentro del error experimental, el comportamiento cinético observado en todas las condiciones de pH y temperatura estudiadas.

De acuerdo con los procesos 3.15 y 3.16 si se utiliza para k[2,1,3] el mismo valor que para k[1,1,3] y k[3,1,3], la simulación sobreestima la producción de radicales HO·, que mediante el ataque al H₂O₂ regeneran radicales HO₂· y O₂·⁻. Esto produce un aumento de la longitud de la cadena que permite explicar el comportamiento de los residuos presentados en color azul en la Figura 3.12, en donde pueden apreciarse concentraciones calculadas para el final del decaimiento mayores que las observadas experimentalmente. Por otra parte, los residuos presentados en color rojo en la misma Figura, muestran que la introducción de los procesos 3.15 y 3.16 permite reproducir el perfil cinético completo.

3.6. Dependencia con la temperatura

Utilizando el software KINESIM⁽¹²⁾ y el mecanismo modificado se han calculado mediante simulación numérica y análisis de regresión no lineal, las constantes

globales de velocidad de pseudo primer orden k_{1ap} (contenida en $k[3,1,3]$) y de segundo orden k_{2ap} (contenida en $k[3,1,1]$) en las diferentes condiciones experimentales. Los valores obtenidos en cada condición experimental se listan en las Tablas 3.1 y 3.2.

Tabla 3.1 ($10^{-4} \cdot [k_7 \cdot \alpha_0 + k_8 \cdot \alpha_1] / M^{-1} s^{-1}$)

T / °C	pH 2,6	pH 3,3	pH 4,2	pH 5,3	pH 7,1
15	1,45	1,11		7,87	
20			5,54		
25	2,95		6,15	7,18	6,99
30		1,52	6,54		
35	4,85		8,44	10,2	
40			13,8		
45	4,66	1,85	13,4	11,9	24,2
50			10,7		
55	6,73				
60		2,59	13,1	16,9	
65	8,16				40,4
75	8,95	3,54		21,7	
85	9,73			27,6	43,0

Tabla 3.2 ($10^{-6} \cdot 2[k_5 \cdot \alpha_0^2 + k_6 \cdot \alpha_0 \cdot \alpha_1] / M^{-1} s^{-1}$)

T / °C	pH 2,6	pH 3,3	pH 4,2	pH 5,3	pH 7,1
15	3,10	3,25		25,3	
20			16,2		
25	3,36		18,8	24,9	1,2
30		3,77	20,7		
35	3,29		23,9	25,5	
40			25,3		
45	3,06	4,27	25,1	26,1	0,9
50			25,2		
55	3,40				
60		6,42	26,7	28,4	
65	3,47				0,7
75	4,10	7,89		28,5	
85	4,62			29,4	<0,1

El método de análisis de regresión aplicado utiliza derivadas de primer orden para optimizar los parámetros (método del gradiente) por lo que no es posible una estimación sencilla del error asociado a los valores presentados. Sin embargo, pueden utilizarse los valores de la derivada de la norma (relacionada con el error en el ajuste) respecto de las constantes k_{1ap} y k_{2ap} para hacer un análisis cualitativo.

Para el conjunto de trazas analizadas los cálculos realizados indican que, en promedio, una variación de un 1% en el valor de k_{1ap} produce un aumento en la norma del 12%, mientras que un aumento de un 1% en el valor de k_{2ap} produce un aumento en la norma del 5%. En consecuencia, el coeficiente de variación asociado a los valores presentados en la Tabla 3.1 es menor que el correspondiente a los valores de la Tabla 3.2 ya que en el primer caso, el mínimo de la norma es más pronunciado.

A partir de los valores de las Tablas 3.1 y 3.2 se analizó la dependencia con la temperatura de las constantes aparentes de velocidad. En la Figura 3.13 se muestran las dependencias de k_{1ap} en función de la temperatura a diferentes valores de pH.

Figura 3.13

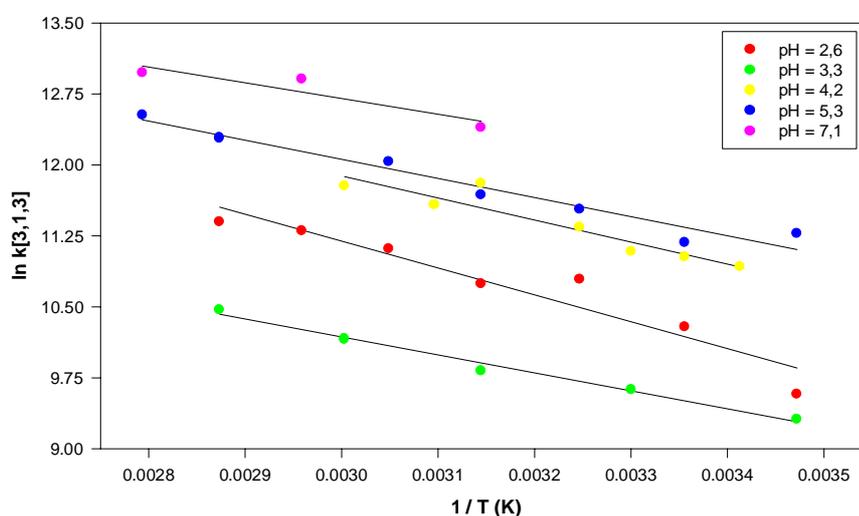


Figura 3.13: Dependencia de k_{1ap} con la temperatura.

Con las regresiones lineales obtenidas para el logaritmo de las constantes aparentes de primero y segundo orden en función de la inversa de la temperatura, se calcularon los valores de k_{1ap} y k_{2ap} en el intervalo de temperaturas estudiado.

3.7. Dependencia con el pH

Las constantes globales de velocidad de pseudo-primer orden y segundo orden a cada temperatura dependen de la concentración de protones en solución. A partir del sistema de ecuaciones diferenciales planteado se obtienen k_{1ap} y k_{2ap} en función del pH:

$$k_{1ap} = k_7 \cdot \alpha_0 + k_8 \cdot \alpha_1 \quad (3.17)$$

$$k_{2ap} = k_5 \cdot \alpha_0^2 + k_6 \cdot \alpha_0 \cdot \alpha_1 \quad (3.18)$$

donde α_0 y α_1 son las funciones de distribución de los radicales HO₂· y O₂·⁻ respectivamente.

De acuerdo con los resultados obtenidos mediante el análisis espectral, el valor de la constante de equilibrio ácido base entre ambos radicales puede considerarse constante en el intervalo de temperaturas estudiado. Por lo tanto, los valores de α_0 y α_1 son independientes de la temperatura.

De las ecuaciones 3.17 y 3.18 pueden deducirse expresiones que permiten calcular las constantes de velocidad k_5 a k_8 a partir de la dependencia de k_{1ap} y k_{2ap} con el pH:

$$k_{1ap} = \alpha_0 \cdot (k_7 - k_8) + k_8 \quad (3.19)$$

$$\frac{k_{2ap}}{\alpha_0} = \alpha_0 \cdot (k_5 - k_6) + k_6 \quad (3.20)$$

ya que $\alpha_1 = 1 - \alpha_0$. En la Figura 3.14 se representa el valor de la constante aparente de pseudo primer orden, calculada a partir de los resultados de la Figura 3.13, en función de la función de distribución α_0 .

Figura 3.14

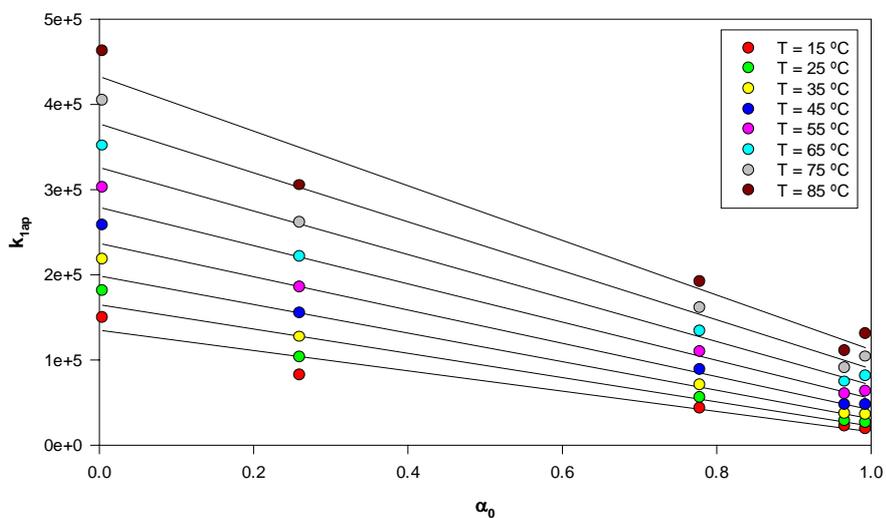


Figura 3.14: Dependencia de k_{1ap} con la función de distribución α_0 .

A partir de las ordenadas al origen y de las pendientes correspondientes a las ecuaciones 3.19 y 3.20, se han calculado los valores de k_8 , k_7 , k_6 y k_5 a diferentes temperaturas. Los valores obtenidos a cada temperatura se muestran en las Tablas 3.3 y 3.4 respectivamente.

Tabla 3.3

T / °C	$10^{-4}k_7$ (M ⁻¹ s ⁻¹)	$10^{-5}k_8$ (M ⁻¹ s ⁻¹)
15	1,6	1,35
25	2,2	1,65
35	3,1	1,99
45	4,2	2,37
55	5,5	2,79
65	7,1	3,25
75	9,0	3,77
85	11,2	4,33

Tabla 3.4

T / °C	10⁻⁶k₅ (M⁻¹ s⁻¹)	10⁻⁸k₆ (M⁻¹ s⁻¹)
15	4,6	1,18
25	5,5	1,24
35	6,5	1,31
45	7,4	1,38
55	8,4	1,45
65	9,6	1,51
75	10,7	1,58
85	11,9	1,64

El análisis de la dependencia de las constantes de velocidad de las Tablas 3.3 y 3.4 con la temperatura se ha utilizado para calcular las energías de activación E_{Act} de las reacciones 5 a 8. Los resultados obtenidos se muestran en la Tabla 3.5.

Tabla 3.5

Reacción	E_{Act} / kJ mol⁻¹	Error / kJ mol⁻¹
5	11,6	1,7
6	4,1	1,1
7	23,9	3,1
8	14,3	5,7

3.8. Referencias

- (1) G. Adams, J. Boag, B. Michael, Proc. Roy. Soc. A, **289**, 321, (1965).
- (2) G. Czapski, L. Dorfman, J. Phys. Chem., **68**, 1169, (1964).
- (3) B. Bielski, H. Schwarz, J. Phys. Chem., **72**, 3836, (1968).
- (4) D. Behar, G. Czapski, J. Rabani, L. Dorfman, H. Schwartz, J. Phys. Chem., **74**,

3209, (1978).

(5) D. Rabani, S. Nielsen, J. Phys. Chem., **73**, 3736, (1969).

(6) B. Bielski, Photochem. Photobiol., **28**, 645, (1978).

(7) J. De Laat, H. Gallard, Environ. Sci. Technol., **33**, 2726, (1999).

(8) R. Field, R. Noyes, D. Postlewaite, J. Phys. Chem., **80**, 223, (1976).

(9) J. Weinstein, B. Bielski, J. Am. Chem. Soc, **101**, 58, (1979).

(10) S. Lin, M Gurol, Environ. Sci. Technol., **32**, 1417, (1998).

(11) T. Aminian-Saghafi, Ecole Polytechnique Fédérale de Lausanne, Switzerland, Thèse No 873, (1991).

(12) F. García Einschlag, A. Capparelli, “*Obra de Software: KINESIM 8.5*”, Dirección Nacional del Derecho de Autor, Argentina, Expediente N°: 040958, (2000).

(13) M. Kaufman, J. Sherwell, “*Progress in Reaction Kinetics*”, **12**, No 1, (1983).

Capítulo IV

Fotólisis Estacionaria del H_2O_2

4.1. Introducción

Los resultados del Capítulo III sugieren que un estudio completo del mecanismo de degradación fotoquímica del peróxido de hidrógeno requiere, además de resultados de experimentos resueltos en el tiempo, información obtenida en condiciones estacionarias. En este capítulo se presentan los resultados obtenidos en estudios de fotólisis continua con soluciones acuosas de H_2O_2 para diferentes temperaturas y concentraciones de peróxido de hidrógeno.

4.2. Parte experimental

Las soluciones acuosas de peróxido de hidrógeno fueron preparadas por dilución del perhydrol comercial con agua de calidad milli-Q tal como se describió en el Capítulo III. Se ha trabajado a pH 2,5 ya que en estas condiciones el único radical peróxido presente es $HO_2\cdot$ y el análisis de los resultados se simplifica. Para correlacionar los resultados de fotólisis flash presentados en el capítulo anterior con la información publicada en la literatura, obtenida en experimentos de radiólisis, la concentración de H_2O_2 se varió entre $2 \cdot 10^{-4}$ y 1 M. El rango de temperaturas de trabajo

estuvo comprendido entre 16 y 38 °C.

En los ensayos de producción de O_2 , las soluciones fueron previamente burbujeadas con un gas inerte (Argón o Helio) durante 15 minutos para eliminar el oxígeno disuelto. Las mediciones de oxígeno se realizaron con un electrodo selectivo en un fotorreactor de 150 ml de capacidad (descrito en el Capítulo II). La fuente de radiación HPK 125 fue colocada a distancias de entre 4 y 10 cm. Como experimentos de control se realizaron ensayos en idénticas condiciones sobre soluciones de H_2O_2 en presencia de EDTA (ácido etilendiaminotetraacético) que debido a su capacidad para complejar cationes metálicos disminuye la contribución de reacciones tipo Fenton⁽¹⁾.

Los experimentos de consumo de H_2O_2 fueron realizados en un reactor anular de 750 ml de capacidad (también descrito en el Capítulo II) con la lámpara HPK 125 como fuente de radiación. El consumo de H_2O_2 se evaluó a través de medidas espectrofotométricas y el pH de las soluciones se ajustó con H_2SO_4 a un valor de 2,50.

4.3. Producción de oxígeno en función de la concentración

En la Figura 4.1 se muestran los perfiles de concentración de oxígeno disuelto en función del tiempo de irradiación para soluciones de diferente concentración de H_2O_2 .

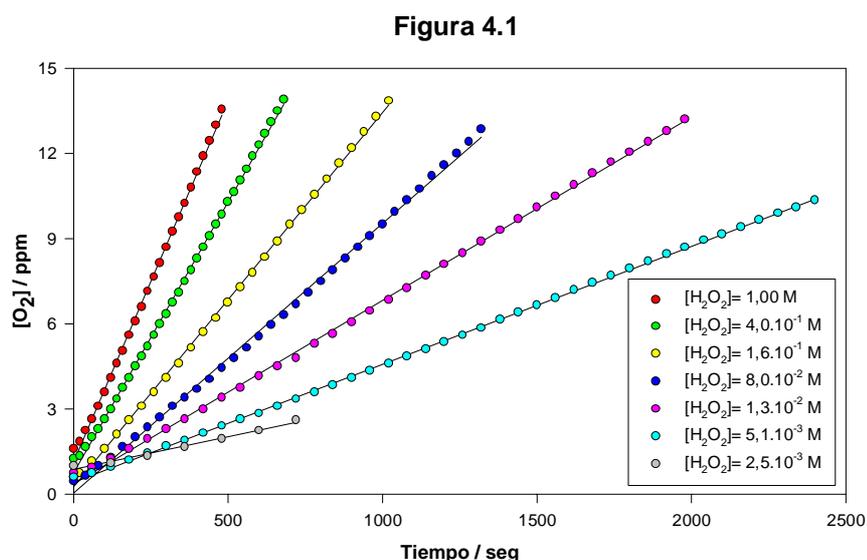


Figura 4.1: Producción de O_2 en función del tiempo de irradiación para diferentes $[H_2O_2]$

La concentración de oxígeno alcanzada es mayor que la que corresponde al equilibrio de disolución del O₂ atmosférico. El asiento del electrodo sobre el esmeril del reactor es prácticamente hermético y por lo tanto las pérdidas de oxígeno hacia el exterior del reactor son despreciables en la escala de tiempo de los ensayos.

Como puede apreciarse en la Figura 4.1, luego de unos pocos segundos existe una dependencia lineal entre la cantidad de gas producido y el tiempo de irradiación. En consecuencia, para cada experimento, la velocidad de producción de O₂ es constante en condiciones estacionarias de irradiación.

Para concentraciones del reactivo menores que 0,1 M, los experimentos de control en presencia de EDTA (en una relación de concentraciones [H₂O₂]/[EDTA] de aproximadamente 2000) no han mostrado diferencias significativas con los experimentos en ausencia del mismo. Sin embargo para altas concentraciones de H₂O₂, se observan velocidades de producción de O₂ hasta un 40% mayores en los ensayos en ausencia del agente complejante. Esta diferencia corresponde a la presencia de trazas de cationes metálicos tales como Fe⁺³ capaces de catalizar las etapas térmicas del mecanismo⁽²⁻⁵⁾.

En la Figura 4.2 se muestra el comportamiento de las pendientes de la Figura 4.1 en función de la concentración de peróxido de hidrógeno. Para las soluciones más concentradas se han tomado las velocidades obtenidas en presencia de EDTA.

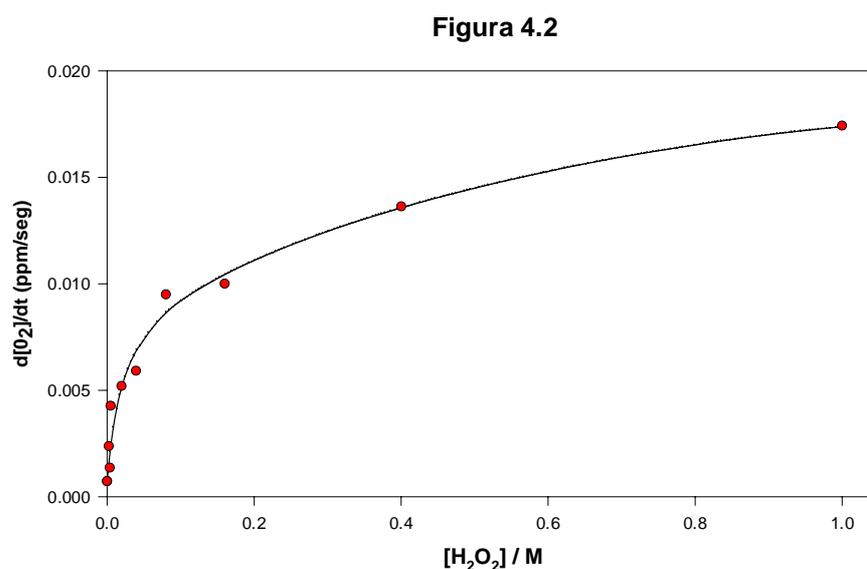


Figura 4.2: Velocidad de producción de O₂ en función de [H₂O₂]

Los resultados de la Figura 4.2 muestran que, en soluciones diluidas, la velocidad de producción de O_2 es prácticamente proporcional a la concentración de peróxido de hidrógeno. Sin embargo a concentraciones mayores que 0,1 a 0,2 M, existe un cambio en la pendiente y la velocidad del proceso crece suavemente con $[H_2O_2]$.

4.4. Producción de oxígeno en función de la temperatura

En la Figura 4.3 se presentan los resultados de la medición de oxígeno producido en función del tiempo de irradiación para soluciones 0,1 M de H_2O_2 a diferentes temperaturas.

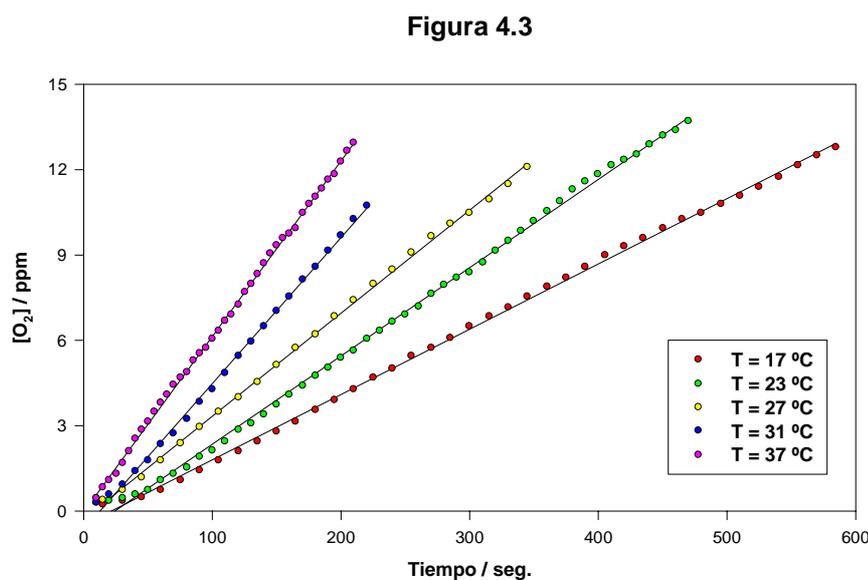


Figura 4.3: Producción de O_2 en función del tiempo de irradiación a diferentes temperaturas.

La dependencia del logaritmo de la velocidad de producción de oxígeno en función de la inversa de la temperatura absoluta se muestra en la Figura 4.4.

Se observa una dependencia lineal entre el logaritmo natural de la velocidad de producción de O_2 y la inversa de la temperatura. La energía de activación global calculada a partir de la pendiente de la Figura 4.4 es $E_{Act} = 38,7 \pm 2,9 \text{ kJ mol}^{-1}$.

Figura 4.4

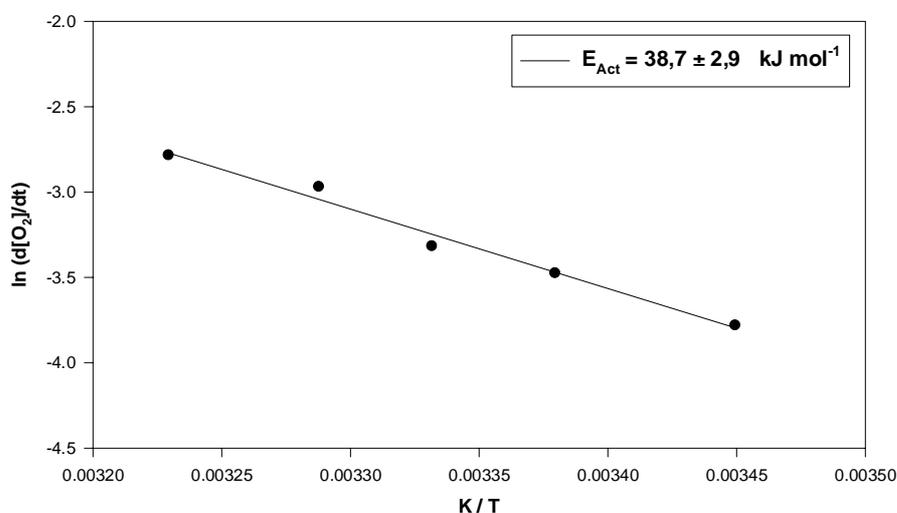


Figura 4.4: Dependencia de la velocidad de producción de O₂ con la temperatura.

4.5. Velocidad de degradación del peróxido de hidrógeno

Se ha estudiado la velocidad de degradación del peróxido de hidrógeno en diferentes concentraciones en el reactor anular de 750 ml de capacidad. El pH inicial de las soluciones fue ajustado a un valor de 2,50.

La determinación de las concentraciones de H₂O₂ para diferentes tiempos de irradiación se realizó a partir de los espectros UV de las soluciones. En la Figura 4.5 se muestran los espectros obtenidos a diferentes tiempos de fotólisis para una solución cuya concentración inicial fue $8,57 \cdot 10^{-3}$ M de peróxido de hidrógeno.

Las concentraciones de peróxido de hidrógeno en cada instante se determinaron por análisis de regresión sobre los espectros. La ley de Lambert Beer establece que:

$$A_{\lambda} = b \cdot C \cdot \epsilon_{\lambda} \quad (4.1)$$

De acuerdo con esta ecuación, para una solución de un solo componente, la absorbancia A_{λ} en función del coeficiente de extinción ϵ_{λ} a cada longitud de onda debe ser una función lineal con ordenada al origen nula y pendiente igual a $b \cdot C$, en donde b

es el camino óptico y C es la concentración del soluto.

Figura 4.5

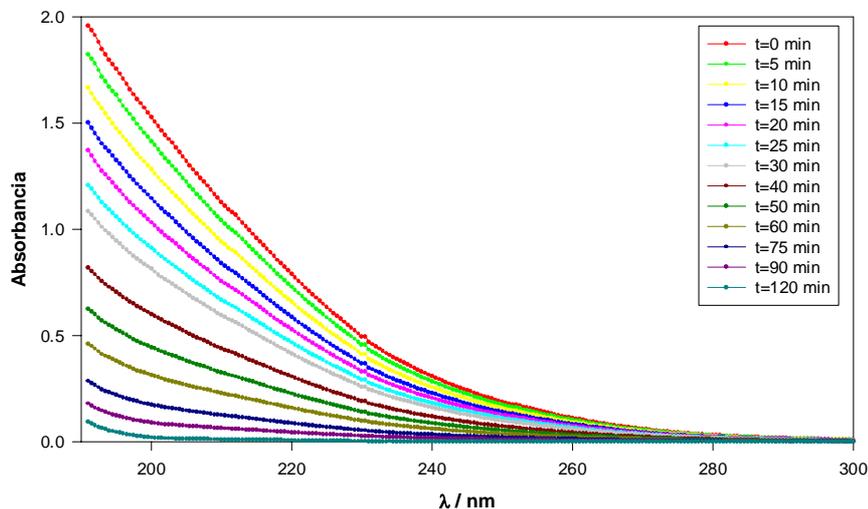


Figura 4.5: Espectros de la solución de H_2O_2 a diferentes tiempos de irradiación.

En la Figura 4.6 se representa el comportamiento de la absorbancia en función del coeficiente de extinción molar para cada uno de los espectros de la Figura 4.5.

Figura 4.6

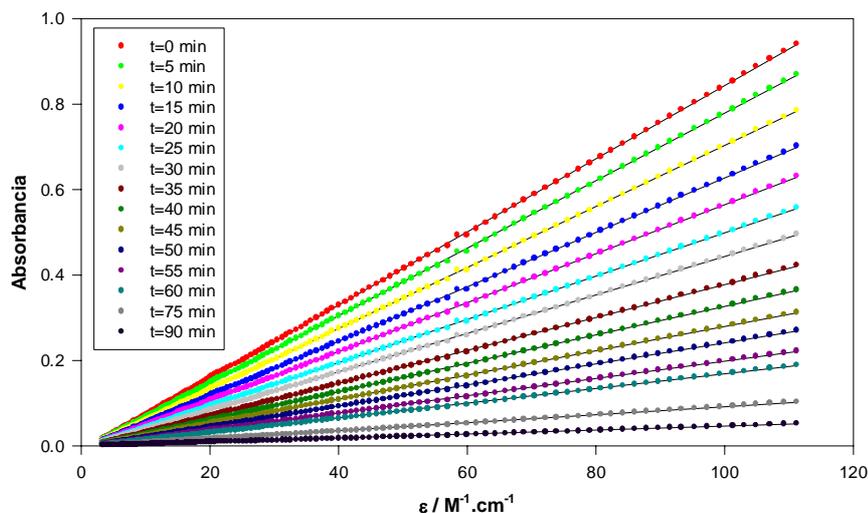


Figura 4.6: Absorbancia vs. coeficiente de extinción para cada longitud de onda.

En todas las soluciones analizadas se verifica, de acuerdo con la ecuación 4.1, un comportamiento lineal. A partir de las pendientes de la Figura 4.6 se han calculado las concentraciones de H₂O₂ en función del tiempo de irradiación. En la Figura 4.7 se muestra el comportamiento cinético obtenido.

Figura 4.7

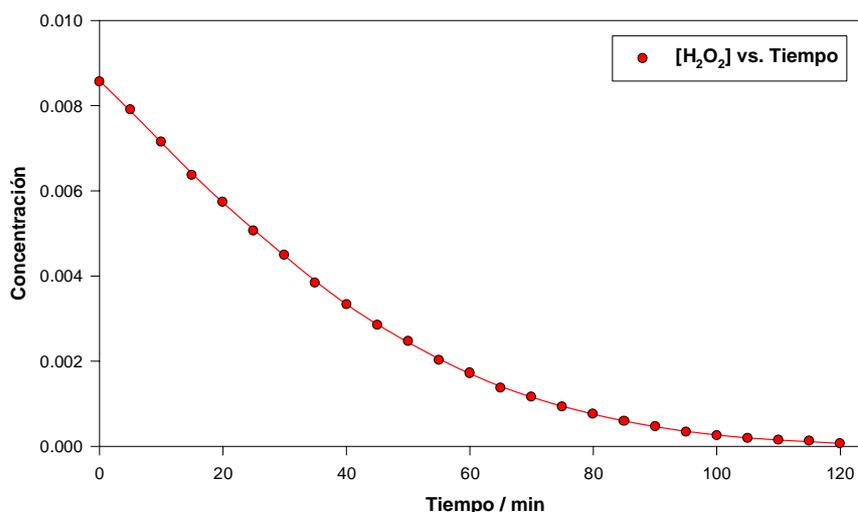


Figura 4.7: Perfil de [H₂O₂] en función del tiempo obtenido con la ecuación 4.1.

Figura 4.8

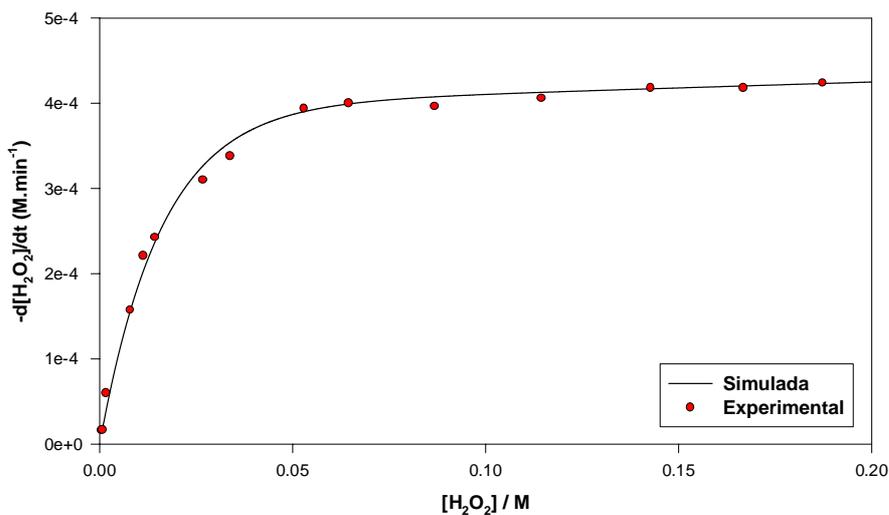


Figura 4.8: Velocidad de degradación del H₂O₂ en función de su concentración.

Con las trazas cinéticas correspondientes a catorce ensayos de fotólisis estacionaria, se han calculado las velocidades iniciales de degradación para diferentes concentraciones de H_2O_2 . En la Figura 4.8 se presentan mediante puntos los resultados obtenidos en cada experimento.

4.6. Simulación en estado estacionario

Considerando el mecanismo propuesto^(1,2,6-8) y los procesos 3.15 y 3.16 para la fotoquímica del peróxido de hidrógeno se han simulado, con el programa KINESIM⁽⁹⁾ los perfiles de concentración en condiciones estacionarias para todas las especies involucradas en el mecanismo. En la Figura 4.9 se presentan los resultados calculados para una solución $1,00 \cdot 10^{-3}$ M de H_2O_2 de pH 2,50 y a 20°C de temperatura.

Figura 4.9

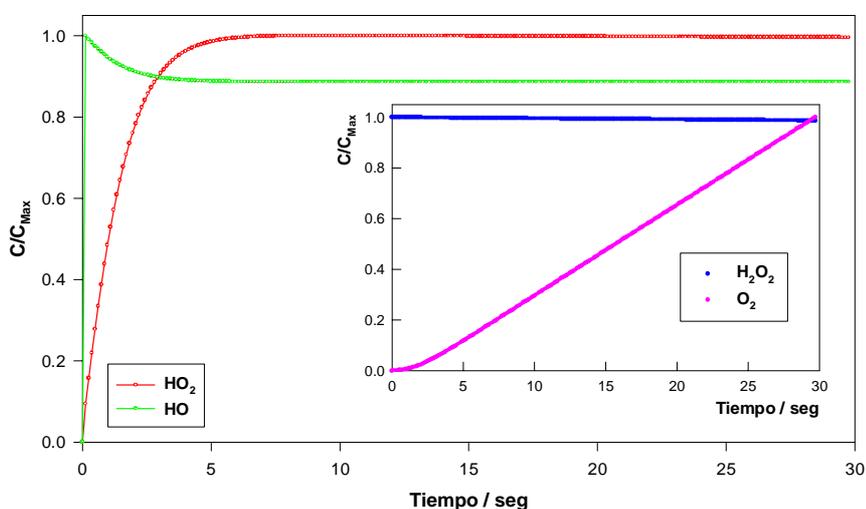


Figura 4.9: Perfiles cinéticos normalizados para $HO_2\cdot$, $HO\cdot$, H_2O_2 y O_2 obtenidos por simulación.

El modelo cinético predice que, ambos radicales, hidroperóxido e hidroxilo luego de unos pocos segundos alcanzan un estado estacionario. En el gráfico inserto puede apreciarse que tanto la velocidad de producción de O_2 , como la velocidad de consumo de H_2O_2 son constantes luego de 5 segundos de fotólisis. Este

comportamiento, que es una consecuencia de la forma de los perfiles simulados para los radicales HO· y HO₂·, ha sido observado experimentalmente (ver Figuras 4.1, 4.3 y 4.7).

La curva continua de la Figura 4.8 representa las velocidades iniciales de degradación simuladas en función de la concentración de peróxido de hidrógeno. Igual que para los experimentos de fotólisis flash, se observa una buena correlación entre el modelo cinético y los resultados experimentales.

4.7. Referencias

- (1) J. Weinstein, B. Bielski, J. Am. Chem. Soc, **101**, 58, (1979).
- (2) S. Lin, M Gurol, Environ. Sci. Technol., **32**, 1417, (1998).
- (3) J. De Laat, H. Gallard, Environ. Sci. Technol., **33**, 2726, (1999).
- (4) S. Luňák, P. Sedlák, P. Lederer, J. Photochem. Photobiol. A. Chem, **72**, 169, (1993).
- (5) Y. Kozlov, V. Berdnikov, Russ. J. of Phys. Chem., **47**, 338, (1973).
- (6) B. Bielski, Photochem. Photobiol., **28**, 645, (1978).
- (7) R. Field, R. Noyes, D. Postlewhaite, J. Phys. Chem., **80**, 223, (1976).
- (8) D. Behar, G. Czapski, J. Rabani, L. Dorfman, H. Schwartz, J. Phys. Chem., **74**, 3209, (1978).
- (9) F. García Einschlag, A. Capparelli, “*Obra de Software: KINESIM 8.5*”, Dirección Nacional del Derecho de Autor, Argentina, Expediente N°: 040958, (2000).

Capítulo V

Discusión

Los resultados presentados en los Capítulos III y IV permiten extraer las conclusiones que se detallan a continuación acerca del mecanismo de fotodegradación del peróxido de hidrógeno.

5.1. Experimentos de fotólisis flash

Los espectros observados en los experimentos de fotólisis flash así como los decaimientos registrados en diferentes condiciones experimentales corresponden a los radicales hidroperóxido y superóxido⁽¹⁻³⁾.

El análisis del comportamiento de los espectros en función del pH para diferentes temperaturas indica que la constante de disociación del radical HO₂· no cambia dentro del intervalo de temperaturas analizado. El valor medio calculado para el pK_a de $4,94 \pm 0,11$ coincide, dentro del error experimental, con el publicado en la literatura de 4,85⁽³⁻⁵⁾.

El comportamiento del sistema frente a diferentes energías del flash, implica la participación de procesos bimoleculares, tales como los descritos por las ecuaciones 5 y 6 del Esquema 3.1. Por otra parte, el análisis de las derivadas de la absorbancia presentado en la Figura 3.10 sugiere una importante contribución de procesos de primer

orden en los perfiles observados.

La dependencia con el pH de la reacción de segundo orden y las constantes de velocidad para las reacciones 5 y 6 obtenidas en el presente trabajo son muy similares a los valores encontrados en literatura^(1, 4, 6). Las bajas energías de activación obtenidas, entre 4 y 11 kJ mol⁻¹, son consistentes con procesos que involucran reacciones entre radicales.

El modelo cinético y las constantes de velocidad presentadas en el Esquema 3.1 no reproducen los decaimientos observados en los experimentos de fotólisis flash. Las trazas cinéticas registradas indican que las constantes de velocidad de las reacciones de pseudo primer orden 7 y 8, denominadas reacciones de Haber-Weiss, deberían ser al menos dos ordenes de magnitud mayores que las reportadas en la literatura⁽⁷⁻⁸⁾.

El análisis de los residuos presentados en la Figura 3.12 muestra que, para que las simulaciones puedan reproducir los perfiles cinéticos, es necesario considerar a las reacciones 7 y 8 como procesos complejos que ocurren en más de una etapa.

La dependencia de las constantes de velocidad con la temperatura para las reacciones de pseudo primer orden, obtenidas en el Capítulo III a partir de los experimentos de Fotólisis Flash, arroja energías de activación de 14 y 24 kJ mol⁻¹ para estos procesos.

5.2. Experimentos de fotólisis estacionaria

Los perfiles lineales registrados para la cantidad de oxígeno producida en función del tiempo en los experimentos de fotólisis continua corresponden al rápido alcance de condiciones estacionarias para los radicales HO· y HO₂· (O₂·⁻). Las simulaciones realizadas muestran que las concentraciones de estos radicales crecen durante los primeros 5 segundos de irradiación para luego permanecer en un valor constante.

La velocidad de producción de oxígeno determinada a altas concentraciones de peróxido de hidrógeno en los experimentos de fotólisis estacionaria presenta un comportamiento similar al reportado en la literatura para experimentos de radiólisis continua⁽⁷⁻⁸⁾. En este tipo de experimentos no es posible medir la producción de oxígeno

para soluciones muy diluidas ya que la presencia del H₂O₂ producido por radiólisis del agua hace muy difícil la interpretación de los resultados⁽⁷⁻⁸⁾.

Los experimentos de producción de O₂ presentados en el Capítulo IV indican que la influencia de iones de metales de transición en soluciones libres de EDTA es importante a concentraciones de peróxido de hidrógeno mayores que 0,1 M. A bajas concentraciones, la velocidad de producción de oxígeno es independiente de la presencia de EDTA en la solución bajo irradiación UV. En consecuencia, el efecto catalítico de estos iones no es significativo en las condiciones de los experimentos de flash fotólisis.

El comportamiento observado en las Figuras 4.2 y 4.8 para la velocidad de degradación en función de la concentración de H₂O₂ se debe a dos efectos. En primer lugar, a bajas concentraciones la cantidad de luz absorbida **I**_{ABS} aumenta con la concentración de peróxido de hidrógeno de acuerdo con la siguiente ecuación:

$$I_{\text{ABS}} = I_0(1 - 10^{-\epsilon \cdot c \cdot b}) \quad (5.1)$$

donde **I**₀ es el número de einsteins por unidad de tiempo y unidad de volumen que ingresan a la solución y el producto **ε.c.b** representa la absorbancia de la solución.

Por otra parte, para concentraciones mayores que 0,1 M, debido a que se tienen valores de absorbancia mayores que 2, el valor de **I**_{ABS} prácticamente coincide con el valor de **I**₀ y el suave aumento de la velocidad observado corresponde a un aumento de la longitud de la cadena. A diferencia de las reacciones entre radicales 5 y 6 que son etapas de terminación de la cadena, las reacciones de pseudo primer orden 7 y 8 son etapas de propagación de la cadena. Para altas concentraciones de H₂O₂, debido a una mayor contribución de las reacciones de Haber-Weiss al proceso total, la longitud de la cadena crece y el rendimiento cuántico del proceso global aumenta.

Los resultados obtenidos para la dependencia de la velocidad de producción de oxígeno con la temperatura muestran que, en el intervalo estudiado, la velocidad de producción de O₂ presenta un comportamiento tipo Arrhenius.

El análisis del mecanismo muestra que el oxígeno se genera por dos vías alternativas, las reacciones 5 y 6 entre radicales y las reacciones de Haber-Weiss. Por lo tanto las velocidades de producción de O₂ registradas corresponden a un proceso global

en el que participan reacciones competitivas.

La energía de activación global calculada para la generación de O₂ es alrededor de 39 kJ mol⁻¹. Este valor es significativamente mayor que las energías de activación correspondientes a las reacciones 5 a 8 obtenidas a partir de los experimentos de flash.

5.3. Discusión

Los valores de las constantes de velocidad obtenidos para las reacciones de Haber-Weiss en este trabajo son al menos dos órdenes de magnitud mayores que los reportados en la literatura⁽¹⁾. Es bien conocido que las reacciones en las que participa el H₂O₂ son sensibles a la presencia de materia orgánica y/o iones metálicos, particularmente Cu²⁺ y Fe⁺³.^(7, 9-13)

Con el objeto de determinar la contribución de reacciones secundarias en los resultados de fotólisis flash debidas a impurezas se han realizado diferentes ensayos de control.

Experimentos de fotólisis flash realizados sobre soluciones 8,0.10⁻⁴ M de H₂O₂ a pH 9,2 y a pH 6,1 no han mostrado diferencias significativas en las trazas registradas. La especie activa en las reacciones de tipo Fenton es el catión FeOH⁺², para valores de pH mayores que 7,50, la especie presente en más de un 99% (pK = 6,11) es el catión Fe(OH)₂⁺¹ cuya participación es despreciable en este tipo de reacciones⁽¹¹⁾.

Las soluciones comerciales de H₂O₂ (perhydrol) poseen trazas de iones metálicos. Sin embargo, la concentración máxima de cationes de metales tales como Fe y Cu es menor a 10⁻⁵ M. Por lo tanto para las concentraciones de H₂O₂ utilizadas en los experimentos de Fotólisis Flash, la concentración iónica en todos los experimentos fue menor que 10 nM.

Simulaciones realizadas sobre la base del mecanismo considerando la presencia de cationes metálicos muestran que para concentraciones iónicas menores que 100 nM, el efecto catalítico no debería ser observable, aún considerando las constantes de la literatura⁽⁷⁾ para las reacciones de Haber-Weiss. Para que este efecto sea detectable, la concentración de iones debería ser superior a 10⁻⁷ M.

Los experimentos de fotólisis estacionaria realizados utilizando EDTA como

agente quelante muestran diferencias en la velocidad de producción de O₂ para concentraciones de H₂O₂ mayores que 0,1 M. Estas concentraciones son al menos dos órdenes de magnitud mayores que las correspondientes a los experimentos de fotólisis flash.

Con el fin de conocer el nivel de concentración de materia orgánica presente en los ensayos de fotólisis flash las soluciones de H₂O₂ fueron analizadas con un equipo de carbono orgánico total (TOC) con un límite inferior de detección de 1 ppm. En las soluciones empleadas la concentración de materia orgánica se encontró por debajo del límite mencionado. También se realizaron corridas de cromatografía iónica, en las que no se detectó la presencia de iones orgánicos.

La ausencia de iones metálicos y de materia orgánica en las soluciones de H₂O₂ estudiadas con el equipo de fotólisis flash descarta la posibilidad de que las altas constantes de velocidad, observadas para las reacciones de Haber Weiss, correspondan a la catálisis por parte de metales o a la reacción entre los radicales y sustancias orgánicas.

Algunos aspectos adicionales asociados con este sistema y que han sido objeto de especulaciones y consideraciones son los siguientes:

- La reacción 5 ha sido muy estudiada en fase gaseosa a diferentes temperaturas y presiones⁽¹⁴⁻¹⁵⁾. A temperaturas menores que 500 K, la constante de velocidad en fase gaseosa varía con la presión y es sensible a la presencia de trazas de H₂O⁽¹⁵⁾. A temperatura ambiente, la reacción en fase gaseosa presenta un coeficiente de temperatura menor que la unidad, que corresponde a una energía de activación negativa. Se ha demostrado que la constante de velocidad en fase gaseosa entre 300 y 1200 K puede representarse como una suma de términos tipo Arrhenius. El comportamiento observado ha sido atribuido a la formación de un complejo intermediario H₂O₄.
- Estudios realizados en fase acuosa empleando altas concentraciones de H₂O₂ y en presencia de sulfato cérico sugieren que la energía de activación de la reacción 5 es del orden de 23,3 kJ mol⁻¹ ⁽⁶⁾.
- Se ha propuesto la formación de complejos entre los radicales HO· y HO₂·.

(H₂O₃) para interpretar resultados en experimentos de radiólisis de pulso para la reacción 2 del esquema 3.1^(5, 16).

- Algunos autores han postulado complejos tales como H₂O₃ (HO-HO₂) y H₂O₄ (HO₂-HO₂) para interpretar espectros IR de los productos obtenidos al someter al H₂O a descargas eléctricas o radiaciones ionizantes⁽¹⁷⁾.
- Las constantes de velocidad publicadas en la literatura⁽⁷⁾ para la reacción de Haber-Weiss (7 y 8 en el Esquema 3.1) se encuentran entre 10⁻⁴ y 530 M⁻¹ s⁻¹. Además de presentar una gran dispersión, en muchos casos la información relacionada con las condiciones experimentales utilizadas es incompleta. Debe tenerse en cuenta que estos valores son fuertemente dependientes de la concentración de peróxido de hidrógeno utilizada y del método aplicado para generar los radicales HO₂· y O₂·⁻.
- La hipótesis de la formación de complejos entre los radicales y el H₂O₂ ha sido postulada en la literatura⁽⁸⁻⁹⁾ y podría explicar las diferencias observadas para los valores de las constantes de velocidad. A partir de entalpías de formación experimentales y energías de enlace calculadas por métodos semiempíricos (PM3) se han publicado⁽¹⁸⁾ estimaciones del perfil de energía asociado a la reacción 7 considerando la formación de un complejo intermediario. La energía de activación estimada para la formación del complejo en fase gaseosa es de 28 kJ mol⁻¹, mientras que la energía de activación estimada para su descomposición es de 41,7 kJ mol⁻¹. El valor experimental obtenido en el presente trabajo para la primera etapa en los experimentos de Fotólisis Flash es 23 kJ mol⁻¹, mientras que el valor experimental para la última etapa obtenido a partir de la medición de la velocidad de producción de O₂ es de 39 kJ mol⁻¹.

Los métodos semiempíricos aplicados si bien pueden ser orientativos, no son concluyentes cuando se aplican a este tipo de problemas. Un cálculo más refinado implicaría el uso de métodos ab initio con interacción de configuraciones y correlación o la aplicación de la teoría de los funcionales de la densidad DFT⁽¹⁹⁾ que no han sido objetivo del presente trabajo. Además, el solvente H₂O, debe jugar un papel relevante y debe ser considerado en un cálculo más realista.

A pesar de estas limitaciones mencionadas, las diferencias observadas para los valores de k_7 y k_8 deberían admitir una explicación sobre la base de un proceso que involucra la formación de especies intermedias que posteriormente se descomponen para formar O₂, ya que no es lo mismo estudiar los procesos representados por las ecuaciones 3.15 y 3.16 a partir de la medición del oxígeno producido que analizar directamente la desaparición de los intermediarios.

5.4. Referencias

- (1) B. Bielski, Photochem. Photobiol., **28**, 645, (1978).
- (2) G. Admas, J. Boag, B. Michael, Proc. Roy. Soc. A, **289**, 321, (1965).
- (3) D. Rabani, S. Nielsen, J. Phys. Chem., **73**, 3736, (1969).
- (4) D. Behar, G. Czapski, J. Rabani, L. Dorfman, H. Schwartz, J. Phys. Chem., **74**, 3209, (1978).
- (5) G. Czapski, B. Bielski, J. Phys. Chem., **67**, 2180, (1963).
- (6) B. Bielski, E. Saito, J. Phys. Chem., **66**, 2266, (1962).
- (7) J. Weinstein, B. Bielski, J. Am. Chem. Soc, **101**, 58, (1979).
- (8) J. Curie, F. Dainton, Disc. Faraday Soc., **61**, 1156, (1965).
- (9) F. Dainton, J. Rowbottom, Disc. Faraday Soc., **49**, 1160, (1953).
- (10) S. Lin, M. Gurol, Environ. Sci. Technol., **32**, 1417, (1998).
- (11) J. De Laat, H. Gallard, Environ. Sci. Technol., **33**, 2726, (1999).
- (12) S. Luňák, P. Sedlák, P. Lederer, J. Photochem. Photobiol. A. Chem, **72**, 169, (1993).
- (13) Y. Kozlov, V. Berdnikov, Russ. J. Phys. Chem., **47**, 338, (1973).
- (14) R. Cox, J. Burrows, J. Phys. Chem., **83**, 20, (1979).
- (15) C. Kircher, S. Sander, J. Phys. Chem., **88**, 2082, (1984).
- (16) B. Bielski, H. Schwarz, J. Phys. Chem., **72**, 3836, (1968).
- (17) M. Kaufman, J. Sherwell. "Progress in Reaction Kinetics", **12**, No 1, (1983).
- (18) F. García Einschlag, M. Féliz, A. Capparelli, J. Photochem. Photobiol. A. Chem., **110**, 235, (1997).
- (19) P. Aplincourt, M. Ruiz-López, X. Assfeld, F. Bohr, Journal of Computational

Chemistry, **20**, 1039, (1999).

Capítulo I

Introducción y Objetivos

1.1. Consideraciones generales

La actividad industrial, agrícola y urbana de la sociedad moderna ha permitido mejorar las condiciones de vida de los habitantes en muchos lugares de la tierra.

Como consecuencia del desarrollo tecnológico se han creado un incontable número de nuevos materiales y productos. Estos han sido incorporados tanto a la vida diaria como a los sistemas de producción. Además, en los últimos años se ha producido un notable incremento de la demanda de nuevos materiales plásticos, cerámicos, etc.

La producción de alimentos mediante el cultivo intensivo ha producido un aumento considerable del empleo de herbicidas y pesticidas.

La evaluación del impacto negativo que muchas sustancias tienen sobre el medio ambiente ha estado desfasada en el tiempo, a veces en décadas. Un ejemplo clásico de ello lo constituyen los freones, el DDT, dioxinas, etc. Por otra parte, la velocidad con la que se producen e ingresan nuevas sustancias ha desbordado todos los mecanismos naturales de control y reparación del ambiente⁽¹⁾.

La complejidad del problema, reconocida desde los años 1960-1970, ha requerido de la participación de numerosos actores que cubren un amplio espectro de acciones desde el campo científico hasta el político y el legislativo⁽²⁾.

La importancia de los residuos tóxicos generados a nivel industrial y por fuentes

móviles puede destacarse teniendo en cuenta que, por ejemplo en el año 1990, en Estados Unidos se generaron más de 290 millones de toneladas de residuos considerados tóxicos por la RCRA (Resources Conservation and Recovery Act) de los cuales un 5% fueron desechos sólidos y el 95% fueron efluentes líquidos. De los sólidos un 40% fueron incinerados mientras que un 81% de los líquidos fueron directamente descargados a espejos o corrientes de agua. Por otro lado se debe mencionar que el 90% del CO, gas de alta toxicidad, es producido por automóviles en áreas urbanas⁽³⁾.

Las tendencias no son muy distintas en otros países desarrollados o en vías de desarrollo. En consecuencia, la comunidad internacional ha reconocido el carácter universal del problema y la necesidad de la preservación del medio ambiente.

Los tipos de contaminantes que pueden llegar a ríos, arroyos o lagunas son de la más diversa índole, según el tipo de actividad que genera el efluente⁽⁴⁾ (industrial, municipal, etc.). Entre otros, pueden mencionarse⁽⁵⁾: metales pesados, compuestos orgánicos, derivados del petróleo, compuestos inorgánicos, residuos sólidos no degradables, etc.

Para eliminar o disminuir la emisión de contaminantes a niveles compatibles con los establecidos en las normas internacionales, se puede atacar el problema de dos maneras que pueden ser complementarias:

- a) Prevención en la generación del contaminante,
- b) Eliminación del contaminante ya generado por el proceso.

El primer caso se enmarca en las denominadas tecnologías limpias. El segundo involucra el uso de procedimientos para transformar los efluentes contaminantes en sustancias inocuas o de menor riesgo.

La incorporación de tecnologías modernas ecocompatibles o amigables con el medio ambiente, así como nuevas tecnologías de remediación constituyen un desafío constante para la actividad científica en todos sus frentes (básico y aplicado).

1.1.1. Metodologías “limpias” de producción

Para prevenir la generación de contaminantes, muchas son las alternativas

tecnológicas en vías de desarrollo. En todos los casos un sistema de producción que conduzca a la reducción de contaminantes debe contemplar entre otros aspectos los siguientes:

- a) cambios en el tipo de producto, sea mediante sustitución o modificación de la composición del mismo,
- c) modificación de las materias primas,
- d) cambios en los procesos y en el equipamiento,
- e) optimización en la distribución de materias primas y productos intermedios dentro de la planta,
- f) mejoramiento en la operación de la planta mediante rediseño de los procesos,
- g) actualización técnica del personal.

1.1.2. Metodologías para el tratamiento de efluentes

La remediación química de las aguas residuales es un desafío en el campo de la química ambiental moderna. Esta debe ir acompañada con acciones de control de los efluentes cada vez más eficientes, con el desarrollo de una legislación adecuada, con mecanismos de protección del medio ambiente y con un fuerte apoyo a la educación ambiental en todos los niveles.

La oxidación química en general engloba los procedimientos que permiten la destrucción de contaminantes tales como biocidas o compuestos no biodegradables. En la referencia 6 se describen distintos métodos basados en la oxidación química para el tratamiento de aguas.

Numerosos de estos procedimientos se basan en el uso de oxidantes tales como cloro, óxidos de cloro u ozono, a veces combinados con tratamientos que utilizan carbón activado.

En general, ninguno de los métodos normalmente empleados en estos tratamientos permite la eliminación de la materia orgánica presente en aguas a bajo costo. El ozono, por ejemplo, sólo permite la eliminación de pequeñas cantidades de materia orgánica disuelta, aunque puede ser empleado con fines bactericidas. También se lo utiliza para la decoloración de las aguas con alto contenido de ácidos húmicos.

A pesar de su amplia difusión en el tratamiento de contaminantes presentes en aguas de consumo, estos métodos presentan algunos inconvenientes que requieren una adecuada atención. En algunos casos, como consecuencia del tratamiento, pueden generarse subproductos o contaminantes secundarios que resultan mucho más dañinos para la salud que los contaminantes de partida y sobre los cuales no existe legislación adecuada. Como ejemplos podemos citar⁽⁷⁾:

- a) formación de triclorometanos y clorobenzenos durante la cloración,
- b) oxidación de materia orgánica presente sobre carbón activado empleado en el tratamiento de aguas,
- c) generación de aldehidos y cetonas y/u otros productos de oxidación en el tratamiento de ozono,
- d) formación de dibenzofuranos, dibenzodioxinas y compuestos relacionados a partir de fenoles,
- e) formación de diclorofenilos a partir de tratamientos con el reactivo de Fenton (agua oxigenada/sales de hierro).

Estos subproductos surgen como consecuencia de la existencia de compuestos orgánicos, presentes en las aguas, tanto de origen natural como antropogénico. Entre los primeros pueden citarse los ácidos húmicos, azúcares, lípidos, aminas, proteínas, etc, resultantes de la actividad biológica natural de los seres vivos. Entre los segundos, pueden citarse agentes tensioactivos, hidrocarburos y pesticidas, originados por la actividad doméstica, industrial y agrícola principalmente.

1.2. Procedimientos de Oxidación Avanzados (AOP)

En los últimos años se han desarrollado una serie de tratamientos fotoquímicos y/o fotocatalíticos, alternativos a los métodos tradicionales, para la degradación de contaminantes en aguas. Estos métodos se encuadran en los denominados procedimientos de oxidación avanzados o AOP (Advanced Oxidation Procedures)⁽⁸⁾.

El objetivo de los AOP es el desarrollo de métodos fisicoquímicos económicos para el tratamiento de efluentes, con la eventual posibilidad de emplear radiación solar⁽⁹⁾

y así facilitar la mineralización de los contaminantes a CO₂, e iones inorgánicos tales como Cl⁻, NO₃⁻, etc.

En general, las aguas contaminadas pueden ser eficientemente tratadas en plantas biológicas convencionales. Los tratamientos químicos de aguas de desecho son aplicables en aquellas instancias donde la capacidad de las estaciones de tratamiento biológico no puede adaptarse a la carga de contaminante o a la naturaleza del mismo.

La aplicabilidad de estos procesos a escalas adecuadas para el tratamiento de volúmenes apreciables requiere de:

- a) la construcción de nuevas fuentes de iluminación,
- b) el diseño de fotoreactores más adecuados,
- c) la preparación de nuevos fotocatalizadores
- d) el desarrollo de sistemas de oxido-reducción más eficientes.

En la tabla 1.1 se detallan los tipos de procesos empleados con mayor frecuencia en este campo y su estado actual de aplicación y desarrollo⁽¹⁰⁾. En estos procesos, la oxidación es iniciada por radicales OH⁻.

Tabla 1.1

Proceso	Eficiencia	Rango Espectral	Nivel de Desarrollo
H ₂ O ₂	bajo	-----	-----
H ₂ O ₂ /hv	alto	UV-C (280-200 nm)	producción
H ₂ O ₂ /catalizador	alto	-----	producción
H ₂ O ₂ /catalizador/hv	alto	UV-A (380-320 nm)	escala piloto
O ₃	media	-----	producción
O ₃ /pH	media	-----	producción
O ₃ /hv	media	UV-B (320-280 nm)	escala piloto
O ₃ /H ₂ O ₂	grande	-----	escala piloto
O ₃ /H ₂ O ₂ /hv	grande	UV-B	escala piloto
TiO ₂ /hv	baja/media	UV-A	escala piloto
Fotólisis VUV	Media	VUV (vacuum UV)	investigación y a escala piloto

En general los AOP son adecuados para el tratamiento de contaminantes refractarios a la oxidación química. Entre estos pueden citarse por ejemplo compuestos

organoclorados, pesticidas, alcanos saturados, nitroaromáticos, etc.

La eficiencia de los métodos AOP debe medirse sobre la base del contenido orgánico total (TOC) remanente después de cualquier tratamiento, ya que en muchos procesos fotocatalíticos, la persistencia de este índice en niveles mayores a las 10 ppm puede ser significativa debido a los compuestos intermedios generados durante el proceso.

Por lo general son recomendables niveles de TOC menores a 1 ppm, ya que en general se obtienen respuestas positivas para los test de mutagénesis realizados sobre muestras de los primeros estadios de la fotodegradación.

La conversión cuantitativa de materia orgánica en dióxido de carbono e iones inorgánicos requiere de una adecuada selección del método AOP a emplear. Esto es muy importante, ya que por ejemplo la fotodegradación en presencia de TiO_2 de s-triazina conduce a la formación de ácido cianhídrico, pero la utilización del método VUV puede conducir a la eliminación de este producto altamente tóxico.

No todos los métodos son eficientes para degradación fotoquímica de un determinado contaminante, y el estudio de los factores que determinan una mayor eficiencia es un campo muy importante de estudio en la actualidad.

1.3. Eficiencia en las técnicas AOP

Las técnicas AOP han sido aplicadas ampliamente durante los últimos 15 años⁽¹¹⁾. El interés por este campo de investigación está fuertemente relacionado con el desarrollo de procesos alternativos para degradar contaminantes refractarios a métodos convencionales. Muchos de estos métodos se basan en el empleo de fuentes de radiación artificiales, por lo tanto actualmente gran parte del interés está orientado hacia desarrollos que impliquen procesos más rentables desde un punto de vista económico.

Si bien, este no es el objetivo del presente estudio, es de esperar que en el futuro se incremente el uso de radiación solar. Por ejemplo el proyecto de Almería⁽¹²⁾ en España, en funcionamiento, es uno de los más importantes en Europa. Además de su interés en el campo de la fotodegradación, este proyecto aspira a desarrollar procesos aplicables a la química fina, basados en la acción de la radiación proveniente del sol.

Proyectos similares se han intentado desarrollar en Estados Unidos.

Sin embargo tanto en los métodos que emplean fuentes artificiales como en los que emplean radiación solar, siguen existiendo problemas intrínsecos a cada sistema a estudiar que no son esencialmente conocidos o bien comprendidos. En consecuencia, el conocimiento básico de los procesos involucrados es imprescindible para mejorar el diseño de los fotoreactores y las condiciones de operación de los mismos (carga de sustrato, geometría de reactores y fuentes de radiación, naturaleza del aditivo – homogéneo o heterogéneo-, volúmenes de muestra a tratar, condiciones de flujo, etc).

La técnica UV/H₂O₂, sigue siendo objeto de estudio⁽¹³⁻¹⁶⁾. En muchos casos, el enfoque de la misma es fuertemente tecnológico, pero existen contribuciones que tienden a una mejor comprensión de los procesos básicos. En particular, los mecanismos de reacción y la importancia de los procesos elementales son muy importantes para definir condiciones de máxima eficiencia en la fotodegradación.

La eficiencia de un proceso de aplicación tecnológica⁽¹⁷⁾ está asociada a una ecuación compleja que involucra distintas variables. En general, durante la elección de un procedimiento para el tratamiento adecuado de un efluente, es necesario considerar la relación costo - beneficio.

En las técnicas fotoquímicas, cuando no puede accederse al uso de luz natural, se requiere el empleo de fuentes artificiales de irradiación. Los fotones constituyen los “reactivos primarios” que permiten la generación de intermediarios muy reactivos e inespecíficos (HO·, H·, electrones solvatados, etc), quienes posteriormente actuarán sobre los sustratos a degradar. Por lo tanto, una de las principales variables a tener en cuenta desde un punto de vista económico es el consumo de energía eléctrica de las lámparas empleadas.

Por otra parte la extensión de la degradación de los contaminantes por unidad de tiempo o la disminución en la concentración de carbono orgánico total, pueden relacionarse con las variables que definen la ganancia o el beneficio obtenidas durante el proceso.

La eficiencia de un proceso de estas características, desde un punto de vista práctico, podría definirse como la relación entre la carga de contaminante degradada en un cierto intervalo de tiempo y la potencia eléctrica consumida por las lámparas empleadas.

Desde un punto de vista básico, la optimización de este tipo de procesos, estará vinculada con variables tales como las velocidades de reacción y el flujo de fotones emitidos por las fuentes de radiación. La "definición" operativa de eficiencia planteada anteriormente puede expresarse de la siguiente manera⁽¹⁸⁾.

$$e_{AOP} = \frac{V_S}{I_0} \quad (1.1)$$

donde e_{AOP} es la eficiencia del proceso AOP, v_S es la velocidad de degradación de los contaminantes e I_0 es el número de fotones emitidos por la lámpara por unidad de tiempo. Si se considera un intervalo de tiempo definido en el que n_F fotones ingresan al sistema y n_S moléculas de sustrato son degradadas, la ecuación anterior puede escribirse como

$$e_{AOP} = \frac{n_S}{n_F} \quad (1.2)$$

donde puede observarse que e_{AOP} es el número de moléculas de sustrato contaminante degradadas por cada fotón emitido por la lámpara.

En el contexto anterior, esta definición de eficiencia no debe confundirse con los conceptos de "rendimiento cuántico" y "eficiencia cuántica".

En primer lugar, para un proceso iniciado por vía fotoquímica, sólo una fracción de los fotones incidentes es absorbida por las especies presentes en el sistema. En segundo lugar, no todas las moléculas que se excitan seguirán vías de transformación química. Parte de esta energía se disipa térmicamente, o bien las moléculas se desexcitan por emisión de luz, ya sea por emisión fluorescente o fosforescente. Estos procesos definirán el rendimiento cuántico (o eficiencia cuántica si se utiliza luz policromática) del proceso estudiado, pero no necesariamente representan la eficiencia global asociada al objetivo deseado: **la disminución en el número de moles del contaminante por cada mol de fotones que ingresa a la solución.**

El análisis y comprensión de los mecanismos de fotodegradación es esencial

para el diseño de condiciones experimentales que optimicen la energía que se invierte para alcanzar la degradación deseada y permitan un tratamiento económicamente rentable. Obviamente, cualquier desarrollo que conduzca al empleo de luz solar o el desarrollo de reactores solares es el deseo íntimo de todos los investigadores en este campo. Esta tarea constituye todavía un desafío en sí mismo, y a pesar de existir emprendimientos tan importantes como el proyecto de Almería⁽¹²⁾ en España, el problema todavía no ha sido resuelto.

En consecuencia, existen factores básicos que deben ser todavía investigados y que están relacionados con procesos que involucran varias especies que compiten por los fotones incidentes y complejos mecanismos de reacción. En términos generales estos procesos de competencia deberían ser independientes del tipo de fotoreactor y del aditivo que se incorpore al sistema.

1.4. Objetivos del Presente Estudio

Entre las técnicas mencionadas previamente, en este trabajo de Tesis se estudiará la degradación fotoquímica de contaminantes comparando eficiencias entre la fotólisis directa y la oxidación fotoasistida en presencia de H_2O_2 (técnica UV/ H_2O_2). Esta última técnica reúne algunas características que la hacen adecuada para su aplicación a escala piloto e industrial.

El proceso que da inicio a la degradación es la formación de radicales hidroxilos por ruptura de la molécula de H_2O_2 . Estos radicales, por su reactividad, atacan al sustrato y, como se discutirá en el Capítulo 6, pueden conducir a la mineralización del contaminante.

En la literatura se han descrito modelos cinéticos con el fin de definir condiciones de eficiencia, pero los mismos no se han desarrollado en forma sistemática y no pasan de constituir casos aislados⁽¹⁶⁾. Muchos de estos modelos han sido derivados sobre una base empírica y no permiten predicciones de carácter cuantitativo. Por otro lado, un planteo cinético en el que se incorporen todas las especies posibles es realmente una tarea inmensa y de muy difícil ataque aún con las potentes herramientas de cálculo numérico disponibles. En este caso es tal el número de incógnitas a

determinar y el análisis matricial involucrado tan complejo que, desde un punto de vista matemático puede generarse un conjunto casi infinito de soluciones, sin que ello implique una solución con sentido físico del problema planteado.

La aplicación de técnicas numéricas a sistemas reales puede ser una valiosa herramienta para obtener información sobre el mecanismo planteado. El número de parámetros que definen el comportamiento del sistema, está relacionado con las etapas incluidas en el mecanismo propuesto. Si los modelos planteados presentan un alto grado de complejidad, el gran número de parámetros asociados puede afectar la calidad de las predicciones e impedir la optimización de los procesos de degradación.

El objetivo general del presente trabajo está centrado en el análisis de modelos simples que, sobre la base de un número mínimo de etapas, describan la técnica UV/H₂O₂ y permitan inferir condiciones óptimas de operación⁽¹⁹⁾. Entre los objetivos específicos encarados podemos mencionar:

- el estudio de contaminantes de origen industrial y declarados como peligrosos o capaces de inducir daños sobre los seres vivos, que por su naturaleza química puedan servir de sustratos adecuados para validar las hipótesis planteadas,
- la búsqueda de condiciones de eficiencia máxima en el marco de la técnica UV/H₂O₂,
- el desarrollo de herramientas de cálculo para resolver sistemas complejos.

En el marco de la técnica UV/H₂O₂, el peróxido de hidrógeno, que en si mismo presenta un esquema de fotodegradación complejo, se empleó como sistema de referencia y validación de las herramientas de cálculo desarrolladas en este trabajo. Esto exigió, en una etapa previa, un estudio detallado de su fotoquímica mediante el empleo de la técnica de flash fotólisis convencional y experimentos de irradiación continua.

Si bien parte de la información sobre este sistema a temperatura ambiente se conoce desde hace más de 30 años⁽²⁰⁻²⁴⁾, la metodología desarrollada ha permitido obtener nuevos resultados relacionados con el comportamiento del mismo a otras temperaturas, siendo éste uno de los aspectos más relevantes del presente trabajo⁽²⁵⁾.

1.5. Estructura del Trabajo de Tesis

El presente trabajo de Tesis comprende tres partes que están estructuradas de la siguiente forma:

- en la Parte I, que comprende los Capítulos II a V, se presenta el estudio de la fotoquímica del H_2O_2 . La aplicación de los programas descritos en la Parte III ha permitido la evaluación de constantes de equilibrio y la determinación de parámetros de activación. Asimismo se comparan los resultados obtenidos en experimentos resueltos en el tiempo con los realizados en condiciones estacionarias.
- en los Capítulos VI a X de la Parte II, se presentan resultados obtenidos sobre una serie de nitroderivados sustituidos utilizados como compuestos modelo. Estos estudios fueron realizados en condiciones estacionarias de radiación.
- en el final de la Parte II, Capítulos XI a XIII, se realiza la comparación e interpretación de los resultados obtenidos sobre los compuestos modelo. Se analiza la influencia del tipo de radiación incidente y de los factores que influyen en la eficiencia general del proceso. También se presentan las constantes de velocidades evaluadas para el ataque de radicales $\text{HO}\cdot$ sobre los sustratos estudiados.
- finalmente en los Capítulos XIV a XVI, Parte III, se describen las herramientas de cálculo desarrolladas, tanto para el análisis cinético (KINESIM⁽²⁶⁾) como para el tratamiento del error asociado a la información experimental (FILTRO⁽²⁷⁾). Con el apoyo de estos programas se ha podido:
 - minimizar la magnitud de los errores en las señales de los experimentos de fotólisis flash;
 - evaluar las constantes de velocidad y parámetros de activación;
 - determinar el número de especies presentes en un sistema complejo;
 - modelar procesos cinéticos;
 - determinar parámetros asociados a funciones que describen los comportamientos experimentales.

1.6. Bibliografía consultada

- (1) M. Harrison, “*Understanding our Environment*”, The Royal Society of Chemistry, UK., (1994).
- (2) J. Drake, “*Integrated Pollution Control Engineering*”, The Royal Society of Chemistry, UK., (1995).
- (3) N. de Nevers, “*Air Pollution Control Engineering*”, Mc Graw-Hill, Inc., (1995).
- (4) R. Harrison, “*Pollution: Causes, Effects, and Control*”, The Royal Society of Chemistry, UK., (1990).
- (5) T. Tebbutt, “*Principles of Water Quality Control*”, Pergamon Press, UK., (1992).
- (6) M. Doré, “*Chimie des Oxydants, Traitement des Eaux*”, Tec. Et Doc. Lavoisier, París, (1989).
- (7) T. Hashem, “*The use of VUV and UV-C Light Sources for Advances Oxidation Processes*”, PhD. Thesis, University of Karlsruhe, Germany, (1998).
- (8) A. Vogelpohl, EPA Newsletter, **59**, 86, (1997).
- (9) N. Serpone, E. Pelizzetti, “*Photocatalysis: Fundamentals and Applications*”, John Wiley and Sons., Inc., USA, (1989).
- (10) Prof. Dr. A. Braun, Comunicación personal.
- (11) J. Bolton, EPA Newsletter, **43**, 40, (1991).
- (12) “*Solar detoxification Technology for the Treatment of Non-Biodegradable Chlorinated Water Contaminants*” www.dbs.cordis.lu, Rec. 25386, (2001).
- (13) M. Stefan, J. Bolton, Environ. Sci. Technol., **32**, 1588, (1998).
- (14) M. Stefan, J. Mack, J. Bolton, Environ. Sci. Technol., **34**, 650, (2000).
- (15) S. Carter, M. Stefan, J. Bolton, A. Amiri, Environ. Sci. Technol., **34**, 659, (2000).
- (16) M. Stefan, A. Hoy, J. Bolton, Environ. Sci. Technol., **30**, 2382, (1996).
- (17) A. Hassan, S. Kostka, “*Cálculo de inversiones medioambientales en la industria química*”, Cooperación Técnica Argentino-Alemana GTZ-CIPRA, Buenos Aires.
- (18) N. Serpone, EPA Newsletter, **59**, 54, (1997).
- (19) J. Lopez, F. García Einschlag, M. González, A. Capparelli, E. Oliveros, T. Hashem, A. Braun, J. Photochem. Photobiol., A: Chem., **137**, 177, (2000).
- (20) G. Admas, J. Boag, B. Michael, Proc. Roy. Soc. A, **289**, 321, (1965).
- (21) D. Rabani, S. Nielsen, J. Phys. Chem., **73**, 3736, (1969).

- (22) G. Czapski, B. Bielski, J. Phys. Chem., **67**, 2180, (1963).
- (23) B. Bielski, E. Saito, J. Phys. Chem., **66**, 2266, (1962).
- (24) J. Curie, F. Dainton, Disc. Faraday Soc., **61**, 1156, (1965).
- (25) F. García Einschlag, M. Féliz, and A. Capparelli, J. Photochem. Photobiol. A: Chem., **110**, 235, (1997).
- (26) F. García Einschlag, A. Capparelli, “*Obra de Software: KINESIM 8.5*”, Dirección Nacional del Derecho de Autor, Argentina, Expediente N°: 040958, (2000).
- (27) F. García Einschlag, A. Capparelli, “*Obra de Software: FILTRO 1.0*”, Dirección Nacional del Derecho de Autor, Argentina, Expediente N°: 040954, (2000).

PARTE II

Fotodegradación de Compuestos Nitroaromáticos

Capítulo VI

Introducción a las AOP:

Técnicas Avanzadas de Oxidación

6.1. Introducción

La remediación química de las aguas residuales es uno de los aspectos más relevantes en la química ambiental moderna. Entre los métodos convencionales⁽¹⁾ disponibles a gran escala para el tratamiento de aguas se pueden mencionar la cloración, la ozonización, la adsorción y el tratamiento biológico.

El cloro debido a su alto poder oxidante es capaz de oxidar sustancias que producen color y olor en las aguas de desecho. También inhibe el crecimiento de bacterias y algas. Sin embargo los tratamientos con cloro pueden conducir a la formación de compuestos organoclorados⁽²⁻⁴⁾ cuya toxicidad es mayor que las de los compuestos de partida.

El ozono también es un poderoso oxidante que ha sido utilizado para remover contaminantes. La ozonización ha generado gran interés debido a que en general el ozono produce compuestos menos tóxicos que el cloro. La principal desventaja asociada al tratamiento con ozono son los costos involucrados en la generación del mismo.

La adsorción es una tecnología muy utilizada para el control de contaminantes orgánicos. El carbón activado se utiliza para reducir la concentración de contaminantes en aguas. En la mayoría de los casos se utilizan sistemas de flujo continuo usando

columnas que contienen carbón granulado. Estas columnas, luego de la saturación, son regeneradas mediante la desorción con tratamientos térmicos. La mayor desventaja de este tipo de tratamientos es que los contaminantes no se eliminan sino que se transfieren de una fase a otra.

El tratamiento biológico de efluentes es un proceso en el que el agua de desperdicio se pone en contacto con una densa población de ciertas cepas de microorganismos durante un período de tiempo suficientemente largo como para que los microbios puedan metabolizar los contaminantes. Las plantas de tratamiento biológico, tanto aeróbico como anaeróbico, son ampliamente utilizadas en la industria. Sin embargo ciertos contaminantes son refractarios⁽¹⁾ a los tratamientos biológicos y pueden pasar a través del tratamiento prácticamente inalterados.

La búsqueda de métodos alternativos capaces de mineralizar compuestos orgánicos tóxicos para el medio ambiente es de interés actual en el campo del tratamiento de aguas.

6.2. Métodos fotoquímicos para el tratamiento de efluentes

En los últimos años se han desarrollado una serie de tratamientos fotoquímicos, y/o fotocatalíticos para la degradación de contaminantes en aguas. La degradación de tóxicos orgánicos e inorgánicos por acción de la luz, se ha constituido, tanto desde el punto de vista técnico como económico, en una vía alternativa frente a los procedimientos convencionales.

En este campo se han desarrollado distintos tipos de procesos que combinan la acción de la luz, particularmente UV/Vis con peróxido de hidrógeno, sales de metales de transición como hierro (enhanced Fenton) u ozono por un lado y semiconductores por el otro. Estos métodos, que se designan o identifican bajo la nomenclatura UV/H₂O₂, UV/H₂O₂/O₃, UV/H₂O₂/Fe(II), UV/TiO₂, VUV, etc, se encuadran en los denominados procedimientos de oxidación avanzados⁽⁵⁾ o AOP (Advanced Oxidation Procedures).

Los contaminantes que son refractarios a los tratamientos oxidativos normales son un excelente sustrato para la aplicación de los AOP. En estos casos deben plantearse

métodos alternativos y la aplicación de procedimientos fotoquímicos, en general, puede constituir una vía adecuada para la eliminación o reducción de estos contaminantes a niveles de toxicidad tolerables o convertirlos en productos susceptibles a los tratamientos biológicos convencionales.

Los fotones UV son capaces de iniciar toda una variedad de procesos físicos, químicos y biológicos. En general el uso de la radiación puede conducir a la degradación de contaminantes orgánicos por dos procesos principales⁽⁵⁾: (1) excitación del sustrato y su descomposición posterior, (2) generación en una primera etapa de especies oxidantes que luego atacan al sustrato.

En contraste con los procesos de fotólisis directa, las tecnologías de oxidación fotoinducida se basan en la producción por acción de la radiación de especies reactivas, principalmente radicales hidroxilo altamente reactivos y no selectivos, que posteriormente atacan a la materia orgánica. Los radicales pueden ser generados a partir de oxidantes como H_2O_2 y O_3 , de reacciones que ocurren sobre la superficie del TiO_2 electrónicamente excitado⁽⁶⁻⁸⁾ o de la fotólisis del H_2O mediante la radiación VUV⁽⁹⁻¹⁰⁾.

6.2.1. Proceso UV/O₃

El proceso UV/O₃ está basado en la irradiación de soluciones que contienen ozono. La radiación UV aplicada sobre el O₃ en medio acuoso genera O₂, H₂O₂ y radicales HO·. Este método ha probado su efectividad⁽¹¹⁾ para la oxidación y degradación de compuestos orgánicos tóxicos y refractarios a otros tratamientos, así como también para la destrucción de bacterias y virus en aguas. Desde un punto de vista fotoquímico, el ozono presenta un coeficiente de extinción molar a 254 nm mayor que el del H₂O₂, de este modo los efectos de filtro interno con compuestos aromáticos son menos problemáticos que en la técnica UV/H₂O₂.

En los sistemas en donde se ha aplicado la combinación UV/O₃, las velocidades de degradación observadas son mucho mayores que las obtenidas con O₃ o radiación UV por separado. En general se ha utilizado este sinergismo a escala piloto e industrial para el tratamiento de contaminantes en concentraciones de ppm o ppb sin generación de residuos peligrosos.

Sin embargo esta técnica presenta dos serios inconvenientes⁽¹²⁾. En primer lugar, la baja solubilidad del ozono en agua limita la velocidad del proceso y dificulta el diseño de los reactores por problemas de transferencia de masa. El segundo inconveniente está relacionado con los altos costos de producción del O₃.

6.2.2. *Proceso UV/TiO₂*

Los procesos fotocatalíticos que utilizan semiconductores en suspensión o soportados sobre materiales inertes, han recibido mucha atención en los últimos años⁽⁶⁻⁸⁾. Algunos semiconductores presentan bandas de absorción en el UV cercano y aún en el visible, haciendo posible el uso de la radiación solar para el tratamiento de contaminantes.

Cuando un semiconductor absorbe radiación de energía apropiada, se promueven electrones (e⁻) desde la banda de valencia hacia la banda de conducción generando huecos (h⁺) en la banda de valencia. Estos pueden participar en procesos de reducción y oxidación con especies adsorbidas en la interfase semiconductor-solución. Una de las reacciones más importantes es la generación de radicales HO· que se produce cuando los huecos de la banda de valencia oxidan al H₂O o a los aniones HO⁻ adsorbidos en la interfase.

El TiO₂ es el semiconductor más utilizado en tratamientos fotocatalíticos⁽⁶⁾ ya que presenta una serie de ventajas: (a) es estable y no sufre fotocorrosión, (b) no es tóxico, (c) presenta una cola de absorción en la región visible, (d) es barato.

Se ha utilizado TiO₂ para obtener la mineralización completa de varios hidrocarburos clorados tanto aromáticos como alifáticos. El principal inconveniente del uso del TiO₂ en suspensión, es la separación del fotocatalizador luego del tratamiento.

6.2.3. *Proceso VUV*

Recientemente se han estudiado tratamientos de agua que emplean radiación ultravioleta de longitud de onda menor que 200 nm (VUV)^(9-10, 13). La excitación en esta

región del espectro origina en la mayor parte de los casos ruptura de enlaces. En particular la homólisis del H₂O por efecto de la radiación VUV es una forma muy eficiente de generar radicales HO·. El coeficiente de extinción molar del agua crece desde 190 a 160 nm. Además el rendimiento cuántico de producción de HO· depende de la longitud de onda considerada ($\Phi_{\text{HO}\cdot} = 0,42$ a 172 nm. y $\Phi_{\text{HO}\cdot} = 0,33$ a 185 nm.).

Para fotolizar H₂O se utilizan generalmente lámparas de excímero de Xenon^(9, 14) que presentan una banda de emisión relativamente estrecha alrededor de 172 nm. La emisión se produce cuando dímeros de Xe en estado excitado se disocian liberando energía en forma de radiación.

La principal desventaja de éste método es que en fase acuosa prácticamente toda la radiación es absorbida en un espesor menor a 100 nm, de este modo la recombinación de radicales HO· es muy grande disminuyendo mucho la eficiencia total del proceso ya que en estas condiciones la difusión de O₂ y de los sustratos hacia la región en donde se absorbe la radiación es la etapa limitante del proceso global.

6.2.4. Proceso UV/H₂O₂

En la técnica UV/H₂O₂ los radicales HO· se generan por ruptura homolítica del enlace oxígeno-oxígeno del H₂O₂ por efecto de la luz UV. Esta técnica presenta una serie de ventajas: (a) los productos de degradación son el H₂O y oxígeno disuelto, por lo tanto no se generan productos no deseados, (b) el producto de fotólisis es un energético oxidante tanto en soluciones ácidas como alcalinas, (c) los costos asociados a la producción y manipulación de H₂O₂ son menores que en el caso del ozono, (d) el peróxido de hidrógeno se mezcla fácilmente con el agua.

Este método UV/H₂O₂ se ha aplicado a la degradación de numerosos compuestos⁽¹⁵⁻¹⁹⁾ aromáticos y alifáticos halogenados. En todos los casos los resultados experimentales muestran que la eficiencia del proceso depende fuertemente de las concentraciones iniciales de H₂O₂ y de sustrato, así como también de la estructura química del mismo.

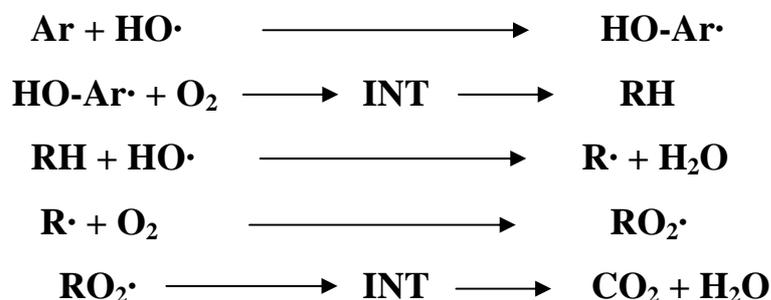
6.3. Mecanismo general asociado al proceso UV/H₂O₂

En los procedimientos UV/H₂O₂^(15-16, 20-22), la fotólisis del peróxido de hidrógeno conduce a la formación de radicales HO· con una eficiencia cuántica de alrededor de 0,5⁽¹⁶⁾. Estos radicales, por reacción con otras moléculas de H₂O₂ conducen a la formación de HO₂· y O₂⁻. La reactividad de los radicales hidroperóxido y superóxido frente a la materia orgánica es mucho menor que la de los radicales HO· generados en el proceso primario.

La fotólisis del peróxido de hidrógeno es relativamente independiente del pH en el intervalo 2-10. Por otra parte para valores de pH mayores que 10, debido al equilibrio ácido base H₂O₂ \rightleftharpoons HO₂⁻ + H⁺ (pK_a = 11,62⁽²³⁾), la eficiencia aumenta ya que el coeficiente de extinción del anión HO₂⁻ es mucho mayor que el del peróxido de hidrógeno⁽²²⁾ ($\epsilon^{254}_{\text{HO}_2^-} = 240 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ y $\epsilon^{254}_{\text{H}_2\text{O}_2} = 20 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$).

Los radicales OH formados, debido a su alta reactividad, inician la degradación oxidativa de los contaminantes acuosos principalmente mediante reacciones de adición a sustratos aromáticos para formar radicales ciclohexadienilo o mediante la abstracción de hidrógeno a sustratos alifáticos para formar radicales alquilo.

Posteriormente, los radicales ciclohexadienilo o alquilo generados, adicionan oxígeno molecular y forman radicales peróxidos que inician reacciones térmicas que conducen finalmente a la formación de dióxido de carbono, agua y ácidos inorgánicos (HNO₃ y HCl). Esta serie de procesos puede representarse mediante el siguiente esquema^(15, 17-18, 24-31):



en donde **INT** representa al conjunto de intermediarios de reacción, mientras que **Ar** y **RH** corresponden a compuestos aromáticos y alifáticos respectivamente.

6.4. Objetivo

El objetivo de la segunda parte del presente trabajo de tesis es el estudio de las variables que determinan la eficiencia del proceso UV/H₂O₂. Como sustratos modelo se han tomado cuatro compuestos nitroaromáticos: 1-cloro-2,4-dinitrobenzono; 2,4-dinitrofenol; 4-nitrofenol; nitrobenzono. También se analiza la eficiencia de la fotodegradación del ácido 4-cloro 3,5-dinitrobenzoico en presencia de H₂O₂⁽¹⁶⁾.

Como variables de estudio se han seleccionado la concentración de peróxido de hidrógeno, la concentración de los sustratos y el tipo de radiación incidente.

6.5. Referencias

- (1) J. Patterson, B. Kodukula, Chem. Eng. Prog., **1**, 48, (1981).
- (2) J. Rook, J. Wat, Treat. Exam., **22**, 234, (1974).
- (3) W. Coleman, Environ. Sci. Technol., **18**, 674, (1984).
- (4) B. Hileman, Environ. Sci. Technol, **16**, 15, (1982).
- (5) O. Legrini, E. Oliveros, A. Braun, Chem. Rev., **93**, 671, (1993).
- (6) A. Fujishima, T. Rao, D. Tryk, J. Photochem. Photobiol., C: Photochem. Rev. **1**, 1, (2000).
- (7) J. Dzengel, J. Theurich, D. Bahnemann, Environ. Sci. Technol., **33**, 294, (1999).
- (8) C. Galindo, P. Jacques, A. Kalt, J. Photochem. Photobiol. A: Chem., **130**, 35, (2000).
- (9) M. González, A. Braun, J. Photochem. Photobiol., A: Chem. **93**, 7, (1996).
- (10) L. Jakob, T. Hashem, S. Bürki, N. Guindy, A. Braun, J. Photochem. Photobiol., A: Chem., **75**, 97, (1993).
- (11) M. Gurol, R. Vatistas, Water Res., **21**, 895, (1987).
- (12) G. Peyton, Int. Conf. Physicochem. Biol. Detox. Hazard. Wastes Lancaster, PA, **1**, 353, (1988).
- (13) M. González, A. Braun, J. Photochem. Photobiol., A: Chem. **95**, 67, (1996).
- (14) M. González, A. Braun, Chemosphere, **28**, 2121, (1994).
- (15) P. Ho, Environ. Sci. Technol., **20**, 260, (1986).

- (16) J. Lopez, F. García Einschlag, M. González, A. Capparelli, E. Oliveros, T. Hashem, A. Braun, J. Photochem. Photobiol., A: Chem., **137**, 177, (2000).
- (17) N. Karpel Vel Leitner, B. Gombert, R. Ben Abdessalem, M. Doré, Chemosphere, **32**, 893, (1996).
- (18) M. Jonsson, J. Lind, T. Reitberger, T. Eriksen, G. Merényi, J. Phys. Chem. A, **97**, 8229, (1993).
- (19) J. Symons, H. Prengle, D. Belhateche, Proc. Annu. Conf., An. Water works Assoc., **2**, 1403, (1989).
- (20) B. Weir, D. Sundstrom, Chemosphere, **27**, 1279, (1993).
- (21) D. Sundstrom, H. Klei, T. Nalette, D. Reidy, B. Weir, Hazardous Waste and Hazardous Materials, **3**, 101, (1986).
- (22) S. Guittonneau, J. de Laat, M. Dore, J. P. Douget, C. Bonnel, Environ. Tech. Letters, **9**, 1115, (1988).
- (23) T. Aminian-Saghafi, Ecole Polytechnique Fédérale de Lausanne, Switzerland, Thèse No 873, (1991).
- (24) T. Hashem, PhD thesis, “*The use of VUV and UV-C light sources for advanced oxidation processes*”, Universität Karlsruhe (TH), Germany, (1998).
- (25) Z. Zhang, Q. Xiang, H. Glatt, K. Platt, B. Goldstein, G. Witz, Free Radical Biology and Medicine, **18**, 411, (1995).
- (26) J. Mohan, M. Mudaliar, C. Aravindakumar, B. Madhav Rao, J. Mittal, J. Chem Soc. Perkin Trans., **2**, (1991).
- (27) M. Stefan, J. Bolton, Environ. Sci. Technol., **32**, 1588, (1998).
- (28) M. Stefan, J. Mack, J. Bolton, Environ. Sci. Technol., **34**, 650, (2000).
- (29) S. Carter, M. Stefan, J. Bolton, A. Amiri, Environ. Sci. Technol., **34**, 659, (2000).
- (30) M. Stefan, A. Hoy, J. Bolton, Environ. Sci. Technol., **30**, 2382, (1996).
- (31) M. Stefan, J. Bolton. Environ. Sci. Technol., **33**, 870, (1999).

Capítulo VII

Parte Experimental

7.1. Introducción

En este capítulo se describe el equipamiento utilizado para realizar los estudios de degradación de los compuestos nitroaromáticos mencionados en el capítulo anterior. Entre los equipos utilizados se encuentran un espectrofotómetro UV-Visible, un equipo de TOC, un cromatógrafo HPLC, un cromatógrafo iónico, un pH-metro y varios electrodos selectivos.

También se describen los reactores y fuentes de radiación utilizados en los experimentos de fotólisis.

7.2. Espectrofotometría UV-Visible

Las mediciones de los espectros de absorción fueron realizadas utilizando el espectrofotómetro Cary 3 UV-Visible cuyas características y principio de funcionamiento han sido descritas en el Capítulo II del presente trabajo.

El tiempo de muestreo seleccionado fue de 0,5 segundos, por lo tanto los valores de absorbancia registrados corresponden al promedio de 15 lecturas de absorbancia en cada posición del monocromador. El paso utilizado por el monocromador fue de 2,5

nm; mientras que el ancho de banda definido por la rendija fue de 1 nm.

Para las determinaciones se usaron celdas de cuarzo de 0,2 cm y 1,0 cm de camino óptico. Las soluciones cuya absorbancia total fue mayor que 1,25 fueron previamente diluídas para evitar la pérdida de linealidad en las determinaciones.

En la celda de referencia se utilizaron soluciones acuosas de H₂SO₄ con la misma concentración que las muestras analizadas.

7.3. Determinación de carbono orgánico total

Para realizar la determinación del carbono orgánico total en las muestras se utilizó un equipo BECKMAN Total Organic Carbon Analyzer Modelo 915B Tocamaster. Dicho equipo es apto para la determinación del carbono orgánico contenido en soluciones acuosas.

Este modelo incorpora dos canales de análisis. El primero es usado para la determinación del carbono total (TC), aquí el carbono de la muestra es oxidado a CO₂ y es llevado por medio de un gas portador al sistema de detección infrarrojo. En el segundo canal, usado para la determinación del carbono inorgánico (IC), el carbono inorgánico reacciona para dar CO₂ el cual es llevado al analizador infrarrojo por medio del gas portador.

Por medio del sistema de controles del instrumento se opera una válvula que selecciona el paso del gas de uno u otro canal a la celda de análisis infrarrojo.

Con el uso de los dos canales del instrumento es posible determinar el carbono orgánico total (TOC) en una muestra, ya que este resultará de restar el valor obtenido en el canal de IC al obtenido en el canal de TC, es decir: $TOC = TC - IC$

7.3.1. Principio de operación del canal de carbono total

En el canal de carbono total (TC) la muestra inyectada es sometida a una temperatura de 950 °C, controlada por un microprocesador, en presencia de un catalizador. Todo el material orgánico junto con los compuestos de carbono inorgánico

son completamente convertidos en CO₂. Un flujo continuo de gas transportador lleva el CO₂, a través del sistema de flujo del equipo, hacia un analizador infrarrojo sensibilizado para la detección del CO₂. Antes de entrar la muestra gaseosa en la celda de análisis, el vapor de agua es condensado y removido.

7.3.2. Principio de operación del canal de carbono inorgánico

En este canal la temperatura se mantiene a 155 °C por un microprocesador. Aquí, sobre pequeños chips de cuarzo embebidos con ácido fosfórico se produce la reacción de conversión del carbono inorgánico contenido en la muestra -bajo la forma de carbonatos y/o bicarbonatos- a CO₂.

Dada la relativamente baja temperatura de este canal y la ausencia de catalizador el carbono orgánico contenido en la muestra no es convertido a CO₂.

7.3.3. Analizador infrarrojo

El analizador infrarrojo utiliza un par de fuentes de radiación infrarroja iguales (muestra y referencia). Los haces de radiación infrarroja resultantes son comparados mediante la operación de un chopper que trabaja con una frecuencia de 10 Hz.

Los haces pasan a través de filtros ópticos para reducir la interferencia de fondo producida por otros compuestos distintos al CO₂ que puedan absorber radiación. Luego los haces atraviesan las celdas ópticas asociadas. La celda de muestra recibe el flujo del canal seleccionado que consiste en gas portador que lleva consigo los productos de reacción de la muestra inyectada. La referencia es una celda sellada.

Durante el análisis, una porción de la radiación infrarroja es absorbida por el CO₂ en la celda de la muestra, el porcentaje de la radiación infrarroja absorbida es proporcional al valor instantáneo de concentración de CO₂.

El detector opera bajo el principio de Luft. Este convierte la diferencia de energía entre la celda de muestra y la de referencia en un cambio de capacitancia. Esta señal, una función lineal de la concentración según la ley de Beer, es amplificada y

corregida mediante un sistema de microprocesadores para proveer una lectura directa de la concentración de carbono a través del display.

7.4. Determinaciones cromatográficas

Las determinaciones de cromatografía líquida (HPLC) y de cromatografía iónica (IC) fueron realizadas por el autor en el Centro de Investigaciones del Medio Ambiente (FZU) de la Universidad de Karlsruhe, en el marco de un proyecto de cooperación Argentino-Alemana, entre el Profesor Alberto L. Capparelli del INIFTA y el Profesor Andre M. Braun del Instituto Engler Bunte.

7.4.1. Cromatografía líquida (HPLC)

Las determinaciones de HPLC se realizaron utilizando un equipo HPLC de la firma Hewlett Packard modelo HP SERIES 1100. El equipo cuenta con un módulo para la remoción del gas de los solventes modelo HP-G1322A que trabaja aplicando vacío, una bomba cuaternaria modelo HP-G1311A, una unidad de muestreo automático HP-G1313A con capacidad de hasta 100 viales, un compartimiento con control de temperatura para las columnas modelo HP-G1316A y un detector UV-Visible modelo HP-G1315A equipado con un arreglo de diodos.

El equipo incluye una PC (HP) modelo pentium II que posee instalado Windows NT (versión 4.) como sistema operativo y el software HP ChemStation2000. Este software permite el control de todo el equipo así como también el análisis de los resultados e incluye potentes algoritmos que permiten definir criterios de integración así como también realizar el análisis de pureza de los picos obtenidos.

Una columna HP-LiChrospher RP18 de 125 mm de largo, 4 mm de diámetro y 5 mm de espesor de film, fue utilizada para la separación de los sustratos orgánicos, el H₂O₂ y los productos de reacción. La fase móvil utilizada fue una mezcla de un 40% de acetonitrilo con un 60% de una solución acuosa preparada mezclando 3,75 ml de trietanolamina 2 ml de H₃PO₄ y llevando a 1 litro con agua bidestilada. El pH de la

fracción acuosa de la fase móvil fue alrededor de 3,0. La temperatura de la columna se mantuvo durante todas las corridas en $25,0 \pm 0,1$ °C. La longitud de onda de análisis utilizada en el detector de arreglo de diodos fue 230 nm tomando como referencia 550 nm. Los espectros de todos los picos detectados fueron barridos entre 190 y 500 nm. En todos los ensayos se utilizó una velocidad de flujo de 1,0 ml/min.

7.4.2. Cromatografía iónica (IC)

Se utilizó un equipo Dionex modelo DX500 para realizar determinaciones de iones. Este equipo cuenta con un detector de conductividad eléctrica modelo ED40, una bomba modelo GP40 y una unidad de muestreo automática modelo AS50. Para la eliminación de gas de los solventes de corrida se utilizó Helio de alta pureza. El equipo incluye una PC pentium de la firma Compaq que utiliza Windows NT versión 4.0 y posee un software (PeakNet 5.1) que permite operar el equipo completamente desde la PC así como también el análisis de los resultados.

En la determinación de aniones se utilizó una columna de intercambio iónico Dionex modelo AS14 (250 x 4 mm), una columna de fase reversa para retener compuestos orgánicos Dionex modelo NG1 (35 x 4 mm, 5 μ m) y una precolumna AG14 (50 x 4 mm). La fase móvil utilizada fue una solución acuosa de Na_2CO_3 y NaHCO_3 de concentraciones 3,5 y 1 mM respectivamente, cuyo pH fue de 10,3. Para disminuir la conductividad de fondo debida a la fase móvil se utilizó una unidad supresora Dionex modelo ASRS-Ultra. La velocidad de flujo utilizada fue de 1,2 ml/min.

En la determinación de cationes se utilizó una columna de intercambio iónico Dionex modelo CD12 (250 x 4 mm) y una precolumna CG12 (50 x 4 mm). La fase móvil utilizada fue una solución acuosa 18 mM de ácido metansulfónico ($\text{CH}_3\text{SO}_3\text{H}$). Para la supresión se utilizó una unidad Dionex modelo CSRS-Ultra. La velocidad de flujo utilizada fue de 1,0 ml/min.

Las curvas de calibración correspondientes se prepararon con diferentes diluciones de soluciones patrón de iones Cl^- , NO_2^- , NO_3^- , SO_4^{2-} , formiato y oxalato en el caso de las determinaciones de aniones y NH_4^+ en las determinaciones de cationes.

7.5. Electrodos selectivos

Las determinaciones de los iones Cl^- y NO_3^- se realizaron tanto por métodos cromatográficos como por métodos electroquímicos. Para las mediciones con electrodos selectivos se utilizó un pH-metro RADIOMETER modelo PHM220 que posee una resolución de 0,1 mV. Una impedancia de entrada mayor que $2 \cdot 10^{12} \Omega$, y por lo tanto una corriente terminal menor a 0,5 pA, garantiza medidas en condiciones muy cercanas al equilibrio.

Se utilizó un electrodo RADIOMETER selectivo modelo ISE25NO3 para las determinaciones de iones NO_3^- que posee una membrana de PVC y cuyo límite de detección es de $5 \cdot 10^{-6}$ M. Como referencia se utilizó un electrodo de Ag/AgCl RADIOMETER modelo REF251 con un puente salino de KCl saturado. Las determinaciones de NO_3^- se realizaron sobre soluciones acuosas previamente extraídas con isooctano para evitar la adsorción de los compuestos nitroaromáticos a la membrana selectiva de PVC.

Para las mediciones de Cl^- se utilizó un electrodo selectivo RADIOMETER modelo F1012Cl con membrana de PVC, que posee una impedancia de entre 5 y 100 $\text{M}\Omega$, una sensibilidad de $\pm 0,2$ mV y un límite de detección de $1 \cdot 10^{-5}$ M. Como referencia se utilizó un electrodo de calomel construido en nuestro instituto.

7.6. Reactores fotoquímicos

Los experimentos de fotodegradación fueron realizados utilizando dos reactores anulares de geometrías muy similares pero de diferente capacidad (Protocolos A y B).

En los experimentos pertenecientes al Protocolo B se utilizó el fotorreactor DEMA (Mangels, Bornheim-Roisdorf, Germany) descrito en el Capítulo II. En este reactor anular de 750 ml de capacidad, la fuente luminosa se encuentra colocada en el eje del reactor que está constituido por 2 tubos coaxiales. En el interior del primer tubo se colocó la lámpara HPK 125 tal como se muestra en la Figura 7.1. Un tercer tubo (que no se muestra en esta Figura) colocado entre la lámpara y la pared interna del reactor permite la circulación de agua para refrigerar la lámpara.

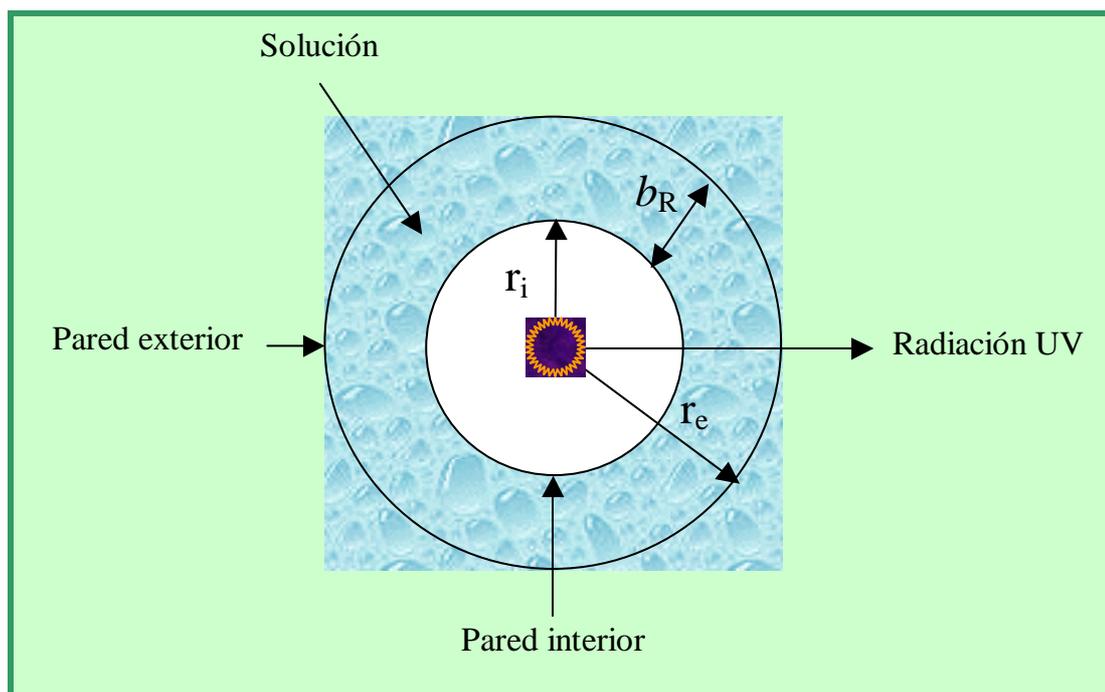


Figura 7.1: Esquema de un corte transversal de un reactor anular.

Suponiendo una geometría estrictamente radial para el flujo de energía radiante que ingresa a la solución se puede calcular la cantidad de energía radiante por unidad de área que alcanza la pared exterior del reactor:

$$E_e = \frac{r_i}{r_e} \cdot E_i \cdot 10^{-\epsilon \cdot c \cdot b_R} \quad (7.1)$$

en donde E_i y E_e son los flujos radiantes por unidad de área en las paredes interna y externa respectivamente, r_i y r_e son los radios interno y externo, y la cantidad $\epsilon \cdot c \cdot b_R$ representa a la absorbancia total de la solución.

La distribución real de la radiación en el interior del reactor no es radial debido a las características de la lámpara y a la geometría utilizada, por lo tanto la ecuación 7.1 no es estrictamente aplicable.

Uno de los problemas más grandes asociados al uso de reactores anulares tipo batch en escala industrial es la dificultad para lograr una buena turbulencia y obtener un buen mezclado de las soluciones.

En los experimentos pertenecientes al Protocolo A se ha utilizado un reactor de similares características pero de 850 ml de capacidad.

7.7. Fuentes de radiación

La fuente empleada en los estudios de eficiencia de la técnica UV/H₂O₂ fue una lámpara Philips HPK 125 W. En el conjunto de experimentos destinado a analizar los productos e intermediarios de reacción se utilizó como fuente de radiación una lámpara Heraeus Nobelight modelo TIQ de 150 W de potencia eléctrica.

Ambas lámparas son de arco de mercurio de media presión. Este tipo de lámparas presenta una serie de líneas en la región UV/Visible cuyos anchos e intensidades relativas dependen de la temperatura y presión de trabajo. Estas lámparas constan generalmente de un tubo de cuarzo que contiene en su interior los electrodos, una precisa cantidad de mercurio y a veces argón, como gas de arranque. Las lámparas de arco de mercurio no obedecen la ley de Ohm, sino que la caída de potencial a través de los electrodos es menor a mayores corrientes de operación. Para su operación, es necesario limitar la corriente del arco, esto se logra con fuentes de poder que entregan potencia constante en lugar de alimentar a la lámpara con una diferencia de potencial constante.

En general se utiliza un circuito disparador para encender estas lámparas. Una vez encendida la lámpara el calor liberado en la descarga comienza a evaporar al mercurio. Vaporizado todo el mercurio la lámpara entra en un estado estacionario en donde tanto la potencia total emitida como la distribución espectral de la radiación se mantienen constantes a lo largo del tiempo. En nuestro caso particular, se ha podido estimar un período de alrededor de 1,5 minutos para que se alcance del estado estacionario en la HPK 125 y de 1,0 minutos para la TIQ 150.

Para evitar el sobrecalentamiento del sistema, además del circuito de refrigeración del termostato, se hace circular agua a través de la camisa de cuarzo que rodea la lámpara.

En la Figura 7.2 se muestran dos fotografías del reactor fotoquímico con la lámpara en funcionamiento:

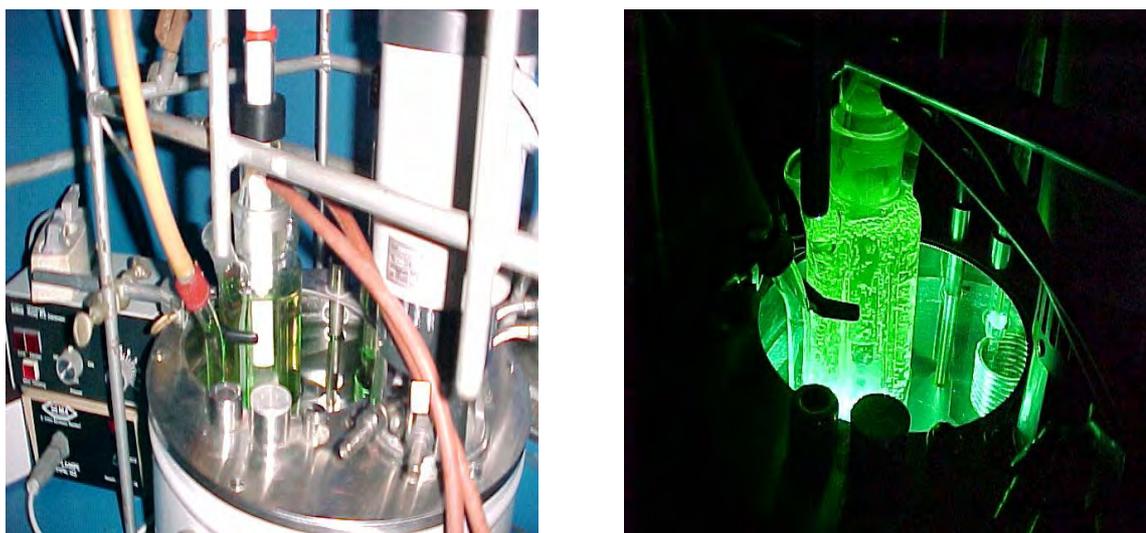


Figura 7.2: Reactor fotoquímico en funcionamiento.

7.7.1 Espectro de la HPK 125

En la Tabla 7.1 se presenta el flujo radiante de la HPK125 para las líneas más importantes^(J. Scaiano).

Tabla 7.1

λ / nm	Flujo Radiante / W
248.2	0.5
253.7	2.5
265.3	1.1
269.9	0.2
280.4	0.5
289.4	0.3
296.7	0.9
302.5	1.4
313.0	3.1
334.1	0.4
365.5	5.1
407.7/407.8	1.8
435.8	3.5
546.1	4.4
577.0/579.0	3.5

7.7.2 Actinometría de la HPK125

Con el objeto de evaluar la radiación que alcanza la solución colocada en el reactor, se ha realizado una actinometría utilizando $\text{K}_3\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ que en presencia de radiación UV participa de la siguiente reacción fotoquímica global:



El ferrioxalato de potasio es uno de los actinómetros más prácticos y utilizados para fuentes de radiación comprendidas entre 200 y 500 nm. El rendimiento cuántico de producción de iones Fe^{+2} tiene un valor prácticamente constante de 1,24 en el intervalo comprendido entre 250 y 400 nm.

La cantidad de iones ferroso formados se determina espectrofotométricamente mediante la absorbancia a 510 nm del complejo formado por los cationes Fe^{+2} y la 1,10-fenantrolina. Si bien la fenantrolina es capaz de complejar a los iones férrico, el complejo formado no absorbe a 510 nm.

En la Figura 7.3 se presenta la curva de calibración utilizada para las determinaciones de la cantidad de Fe^{+2} producido durante la actinometría.

Figura 7.3

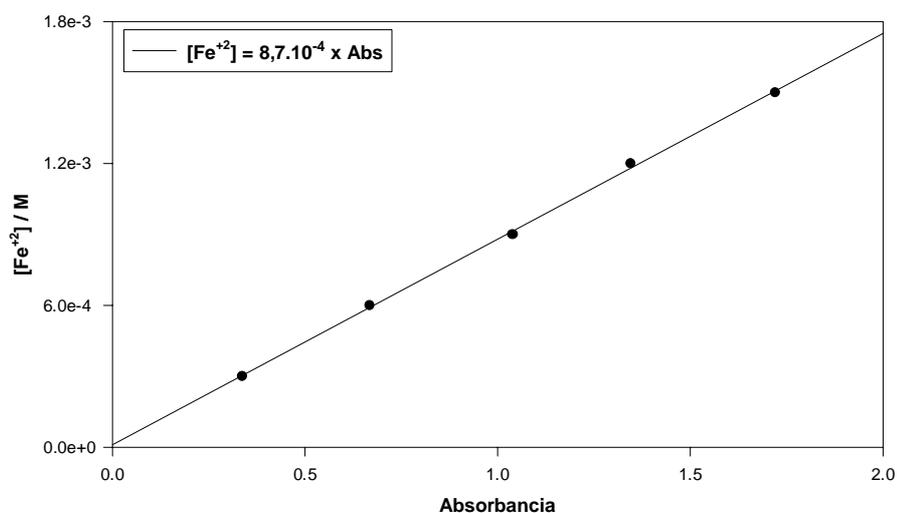


Figura 7.3: Curva de calibración para la determinación de Fe^{+2}

Para asegurar la absorción de toda la radiación por parte de la solución actinométrica, se utilizó una solución 0,019 M de ferrioxalato de potasio de cuyo pH se ajustó a un valor de 3,0 con H₂SO₄. La absorbancia de esta solución para un camino óptico de 1 cm es mayor que 2 entre 200 y 375 nm.

El flujo de radiación que ingresa al reactor se determinó de la siguiente forma:

- Se colocaron 800 ml de la solución mencionada en el reactor.
- Se encendió la lámpara HPK 125.
- Se tomaron muestras del reactor a intervalos de 30 segundos.
- Las muestras fueron puestas en contacto con una solución de 1,10-fenantrolina de pH 3,5 siguiendo el mismo protocolo que el utilizado para realizar la curva de calibración.
- Se irradió la solución durante un máximo de 3 minutos para evitar un consumo de ferrioxalato mayor que el 10%.

El perfil de concentración obtenido para los cationes Fe⁺² generados mediante la reacción fotoquímica 7.1 se muestra en la Figura 7.4.

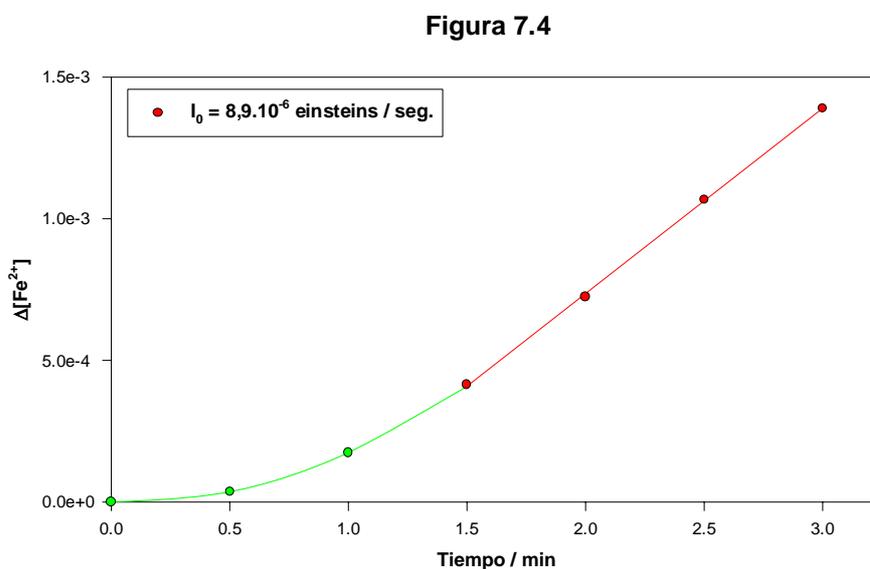


Figura 7.4: Medición del flujo radiante de la HPK 125

Puede apreciarse que luego de un período de retardo de aproximadamente 1,5

minutos, la velocidad de reducción de Fe^{+3} alcanza un valor constante.

A partir de la pendiente de la zona representada en rojo, se ha estimado una intensidad incidente de $8,9 \cdot 10^{-6}$ moles de fotones por segundo para la lámpara HPK 125 en el reactor empleado.

7.8. Otros instrumentos utilizados

Las masas de los sustratos fueron pesadas en una balanza electrónica marca A&D modelo ER-182A cuya precisión es de 0,1 mg. Para la disolución de los compuestos orgánicos en fase acuosa se utilizó un lavador ultrasónico TESTLAB modelo TB-04.

Para el control de la temperatura en los experimentos realizados en el reactor fotoquímico que se muestra en la figura 7.2 se utilizó un termostato Lauda modelo NB-D8/17. La temperatura de trabajo fue de $25,0 \pm 0,1$ °C.

7.9. Bibliografía consultada

- * J. Rabek, *"Experimental Methods in Photochemistry and Photophysics"*, Wiley Interscience, New York, Part 1, (1982).
- * J. Rabek, *"Experimental Methods in Photochemistry and Photophysics"* Wiley Interscience, New York, Part 2, (1982).
- * A. Braun, M. Maurette, E. Oliveros, *"Technologie Photochimique"*, Presses Polytechniques Romandes, Suisse, (1986).
- * J. Scaiano, *"Handbook of Organic Photochemistry"*, CRC Press, Inc., USA, (1989).
- * *"Reference Electrodes: Operation Instructions"*, Radiometer Copenhagen, France.
- * *"Combined pH Electrodes: Operation Instructions"*, Radiometer Copenhagen, France.
- * *"Lab. pH-Meter: Operation Instructions"*, Radiometer Copenhagen, France.
- * *"Beckman Instructions for Model 915B TOCAMASTERTM"*, Beckman Instruments Inc., USA, (1981).

Capítulo VIII

Degradación del sustrato

1-cloro-2,4-dinitrobenceno

8.1. Ensayos preliminares

Con el fin de caracterizar las propiedades espectrales del 1-Cloro-2,4-dinitrobenceno (**DNCB**) se prepararon soluciones en agua y en isooctano.

El DNCB Aldrich utilizado es un sólido ligeramente amarillo que posee más de 99% de pureza. Se disuelve fácilmente en isooctano pero muy lentamente en fase acuosa en el rango de pH comprendido entre 2 y 7. Es posible observar a simple vista que la cinética de disolución está condicionada por la gran tensión superficial que existe en la interfase sólido/H₂O hecho que se hace evidente al observar que gran parte de los cristales del sólido (principalmente los de menor tamaño que poseen una mayor relación superficie/volumen) flotan en la interfase solución/aire aun cuando los mismos son más densos que el H₂O.

En todos los experimentos las soluciones acuosas se prepararon disolviendo entre 30 y 90 mg del sólido en una solución acuosa de H₂SO₄ de concentración $3,2 \cdot 10^{-3}$ M de manera que el pH inicial en todos los ensayos estuvo comprendido entre 2,45 y 2,55.

La disolución de los cristales es muchísimo más rápida con la ayuda de un

equipo de ultrasonido que favorece la ruptura de las partículas de sólido. El proceso demanda alrededor de 90 minutos de exposición de las soluciones a las ondas ultrasónicas. Debido a que durante períodos tan prolongados, el agua del baño se calienta, se detuvo la sonicación a intervalos de 30 minutos y se enfrió el baño con hielo. Si no se toma esta precaución (sobre todo a pH 7 o mayor) la solución se torna ligeramente amarilla debido a la hidrólisis del sustrato.

La Figura 8.1 muestra los espectros obtenidos para el DNCB en agua e isoctano.

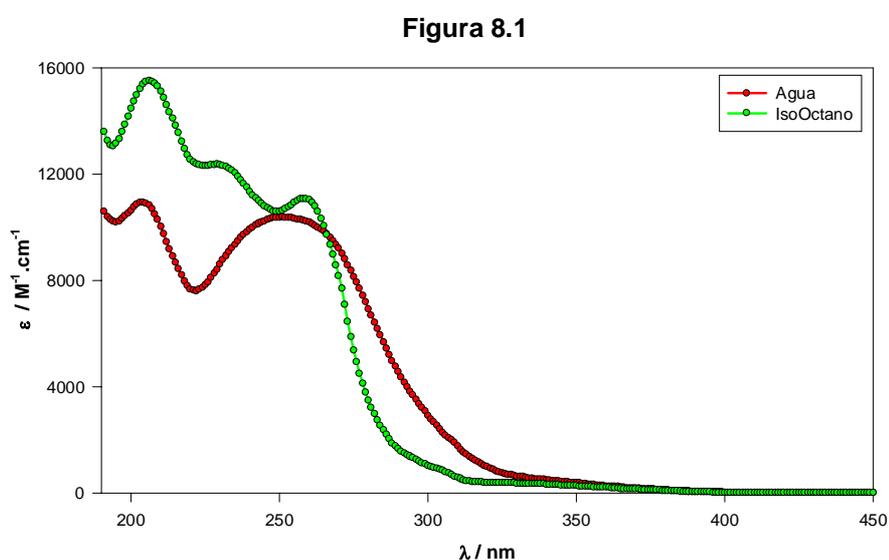


Figura 8.1: Espectros del 1-cloro-2,4-dinitrobenzén en agua y en isoctano.

8.1.1. Determinación del coeficiente de reparto

En los experimentos de degradación del DNCB se utiliza la extracción como herramienta analítica para determinar los perfiles de concentración del sustrato. Por lo tanto se ha estudiado, en primer lugar, el reparto del DNCB entre el isoctano y el agua. Soluciones acuosas del compuesto fueron puestas en contacto con la fase orgánica. El equilibrio entre fases se produce rápidamente ya que luego de 30 segundos de agitación, la emulsión se separa en 10 segundos y se obtienen las concentraciones de equilibrio.

En la Figura 8.2 se presentan los espectros obtenidos en ambas fases para dos soluciones con diferente concentración inicial de DNCB.

Figura 8.2

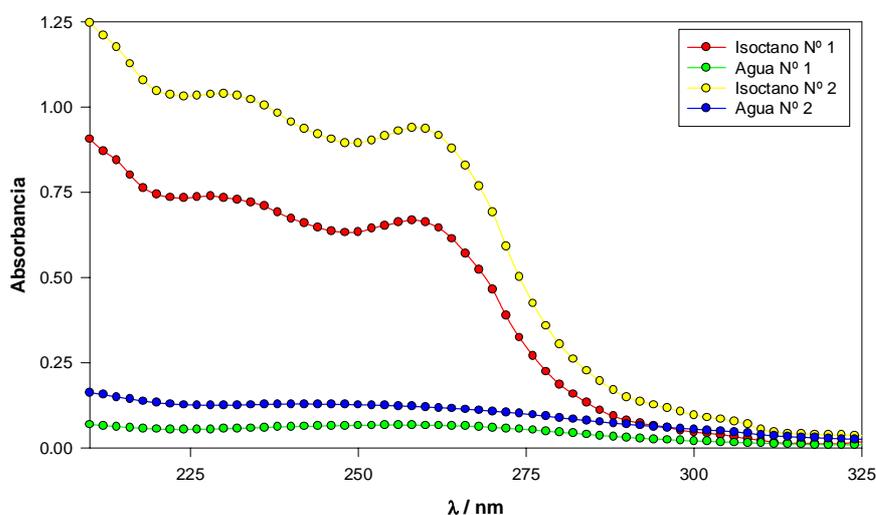


Figura 8.2: Espectros en las fases orgánica y acuosa en equilibrio.

El coeficiente de reparto se obtuvo a partir de los espectros de las soluciones en equilibrio. Las concentraciones de soluto en cada fase se determinaron aplicando el procedimiento de análisis descrito en el Capítulo IV (sección 4.5, ecuación 4.1).

El uso del análisis de regresión sobre todas las longitudes de onda medidas tiene dos ventajas. En primer lugar, las concentraciones calculadas de esta forma tienen mucho menor error que si se aplica la ley de Beer a una sola longitud de onda. En segundo lugar, si no se verifica un comportamiento lineal entre la absorbancia y el coeficiente de extinción en todo el rango de longitudes de onda, el espectro corresponde al de una solución que contiene más de un componente.

Una vez determinadas las concentraciones en cada una de las fases en equilibrio, el coeficiente de reparto K_r se calculó con la ecuación 8.1

$$K_r = \frac{c_{\text{Iso}}}{c_{\text{Aq}}} \quad (8.1)$$

donde c_{Iso} y c_{Aq} corresponden a las fases orgánica y acuosa respectivamente.

En las Figuras 8.3 y 8.4 puede apreciarse la buena correlación lineal entre la

absorbancia de soluciones de DNCB y sus coeficientes de extinción respectivos, para las fases acuosa y orgánica respectivamente.

Figura 8.3

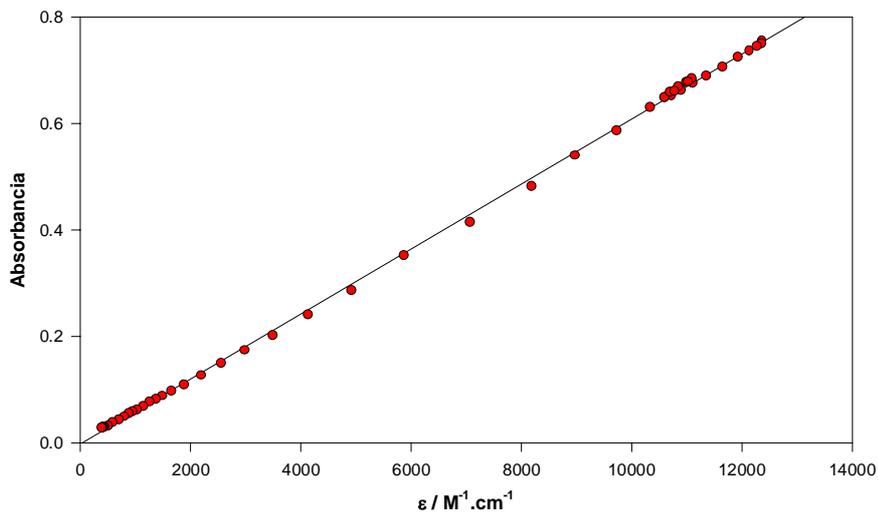


Figura 8.3: Comportamiento de la absorbancia en función del coeficiente de extinción a cada longitud de onda para la fase acuosa

Figura 8.4

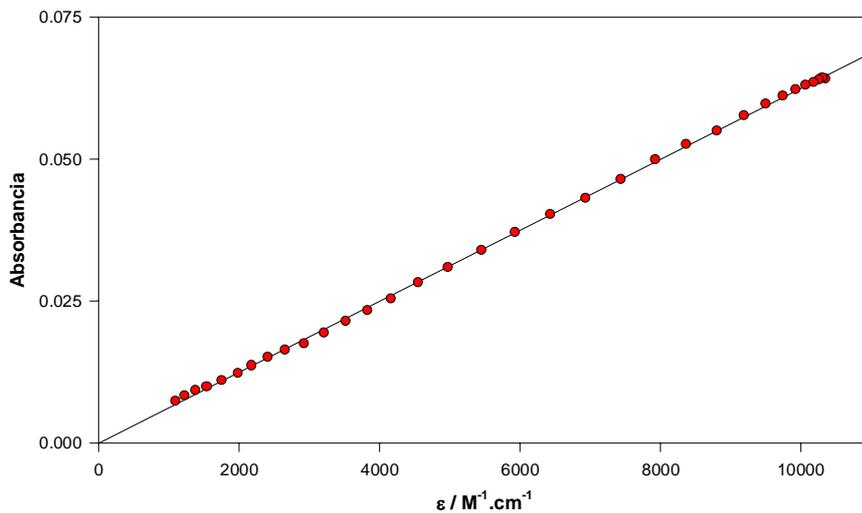


Figura 8.4: Comportamiento de la absorbancia en función del coeficiente de extinción a cada longitud de onda para la fase orgánica.

En la Tabla 8.1 se muestran las concentraciones obtenidas por regresión lineal para las fases orgánica y acuosa para tres experimentos independientes

Tabla 8.1

Ensayo N°	[DNCB]_Iso.	[DNCB]_Aq.	Kr
1	$2,96 \cdot 10^{-4}$	$3,15 \cdot 10^{-5}$	9.39
2	$4,23 \cdot 10^{-4}$	$4,48 \cdot 10^{-5}$	9.44
3	$4,44 \cdot 10^{-4}$	$4,60 \cdot 10^{-5}$	9.66

A partir de estos datos se obtiene para el coeficiente de reparto Isoctano/H₂O un valor de **9,50** con una desviación estándar de 0,14.

Como experimento de control, además de estudiar el reparto del DNCB, se ha estudiado el reparto del H₂O₂ entre las mismas fases. El coeficiente de reparto obtenido es menor que **0,1**.

8.1.2. Estudio de la hidrólisis alcalina

Con el objeto de caracterizar el producto de la hidrólisis del sustrato antes mencionada, se preparó una solución de DNCB de pH 12,50 con KOH concentrado. Esta solución se mantuvo durante 4 hs. a una temperatura de 75 °C con el objeto de lograr una conversión total del sustrato en producto.

En la Figura 8.5 se muestran los espectros de las soluciones inicial y final. La amplia banda observada en la región comprendida entre 325 y 450 nm es típica de los compuestos fenólicos. Existe gran cantidad de información en la literatura⁽¹⁾ acerca de reacciones de sustitución nucleofílica de cloroaromáticos para dar lugar a la formación de fenoles que presentan bandas de absorción entre 300 y 500 nm. Los cambios espectrales observados pueden atribuirse a la sustitución del átomo de cloro ubicado en la posición 1 por un anión HO⁻ acompañado de la liberación de iones Cl⁻.

Figura 8.5

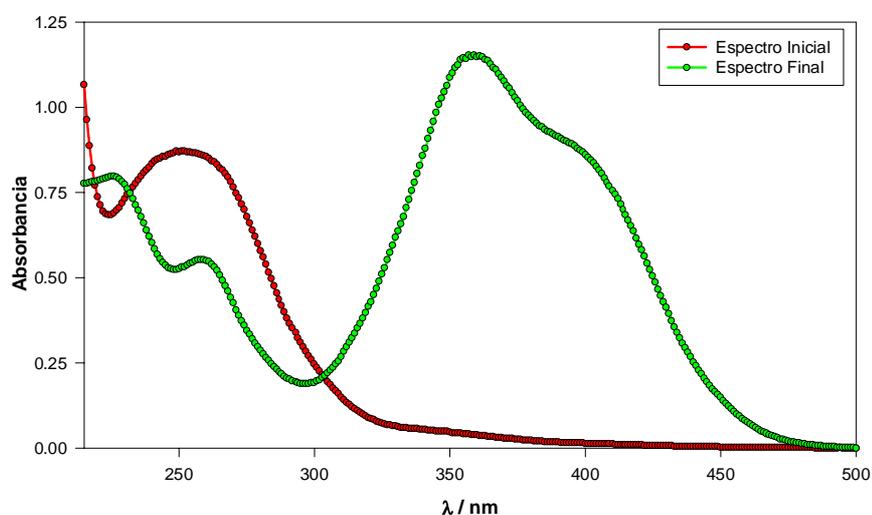


Figura 8.5: Espectros de las soluciones antes y después de la hidrólisis.

En la Figura 8.6 se compara el espectro final obtenido luego de la hidrólisis con el espectro del 2,4-dinitrofenol (**DNF**) a pH 12,50. Experimentos adicionales realizados mediante cromatografía HPLC muestran que el producto de la reacción en medio alcalino posee un tiempo de retención idéntico al correspondiente al DNF.

Figura 8.6

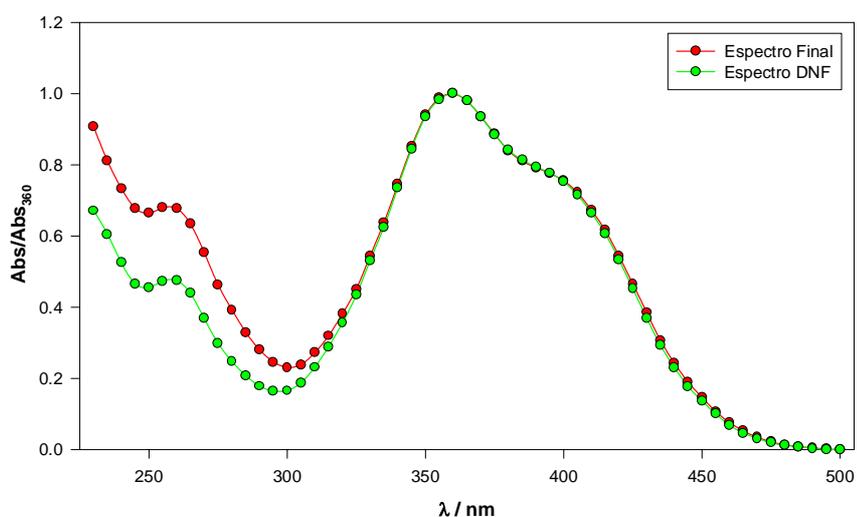


Figura 8.6: Espectro del producto de la hidrólisis (rojo) y espectro del DNF (verde)

8.2. Fotólisis directa

Se ha estudiado el efecto de la radiación sobre soluciones acuosas de DNCB de pH 2,50 en ausencia de H_2O_2 . Una solución de 90 mg/l de DNCB a pH 2,50 fue colocada en el reactor y sometida a la radiación de la lámpara HPK 125 por un período de 3 horas.

Para diferentes tiempos de exposición se tomaron muestras y se midieron los espectros correspondientes entre 195 y 450 nm. Los resultados obtenidos se muestran en la Figura 8.7.

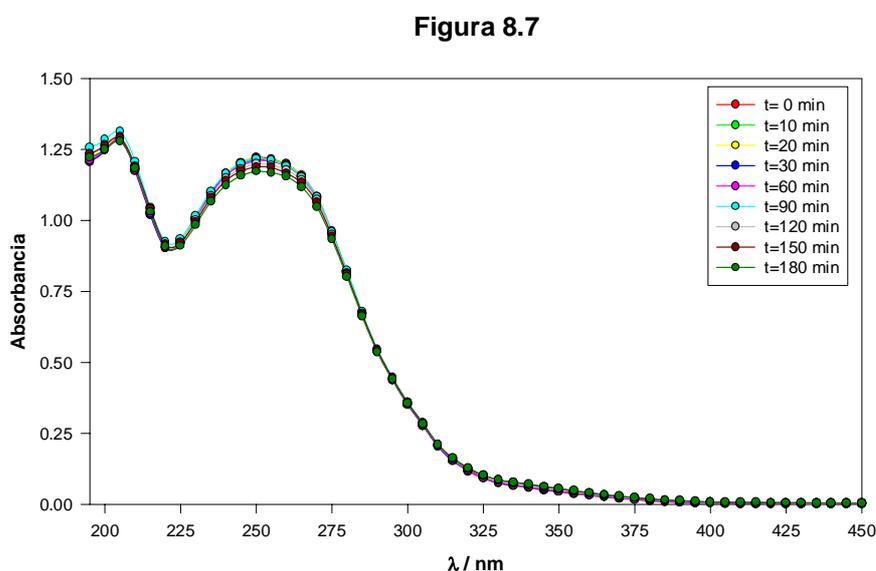


Figura 8.7: Espectros obtenidos a distintos tiempos de irradiación en ausencia de H_2O_2 .

A partir de estos espectros se han estimado las concentraciones de DNCB en función del tiempo, utilizando la ley de Lambert-Beer y regresión lineal tal como se explicó previamente. El perfil cinético obtenido se muestra en la Tabla 8.2. Se puede apreciar que luego de 3 horas de irradiación de la solución, solamente se ha degradado un 3,5% del sustrato.

Utilizando la ecuación 1.1 y el flujo de fotones estimado en el Capítulo VII, se ha obtenido un valor de $1,6 \cdot 10^{-4}$ moles de DNCB degradados por cada Einstein que ingresa a la solución.

Tabla 8.2

Tiempo/min.	[DNCB]x10⁴ /M
0	5.90
10	5.89
20	5.89
30	5.87
60	5.86
90	5.87
120	5.81
150	5.77
180	5.69

8.3. Fotodegradación UV/H₂O₂

Para encarar el estudio de la degradación del DNCB en soluciones irradiadas en presencia de H₂O₂ se han realizado dos grupos diferentes de ensayos utilizando dos protocolos experimentales diferentes que denominaremos A y B.

En el protocolo A se ha utilizado un reactor anular DEMA de 850 ml de capacidad con una lámpara Heraeus Nobelight modelo TIQ de 150 W de potencia eléctrica. El decaimiento del sustrato se cuantificó mediante cromatografía líquida HPLC, mientras que algunos de los productos de reacción se analizaron por cromatografía iónica. El objetivo principal de este primer grupo de ensayos fue el estudio de las etapas más importantes asociadas al mecanismo de oxidación fotoinducida del sustrato DNCB.

En el protocolo B se ha utilizado también un reactor anular DEMA pero con 750 ml de capacidad provisto de una lámpara Philips modelo HPK de 125 W de potencia eléctrica. El decaimiento del sustrato fue estimado a partir de resultados espectrofotométricos, mientras que las concentraciones de los aniones Cl⁻ y NO₃⁻ fueron determinadas con electrodos selectivos. También se realizaron determinaciones de carbono orgánico total. El objetivo principal de este segundo grupo de ensayos fue el

estudio de la eficiencia de la degradación en función de las concentraciones de los reactivos.

8.3.A. Estudio del mecanismo. Protocolo A.

Las curvas de calibración utilizadas para los análisis cromatográficos fueron construidas preparando soluciones patrón por pesada y haciendo distintas diluciones. El uso de pipetas automáticas de volumen variable de 200 μl y 1000 μl , para tomar las alícuotas de la solución patrón así como también solvente de dilución, ha permitido obtener muy buenos coeficientes de correlación en las calibraciones por HPLC de todos los sustratos analizados.

En las Figuras 8.8 y 8.9 se muestran la curva de calibración obtenida para los ensayos de HPLC y los perfiles utilizados para la calibración de los diferentes aniones en los experimentos de cromatografía iónica respectivamente.

Figura 8.8

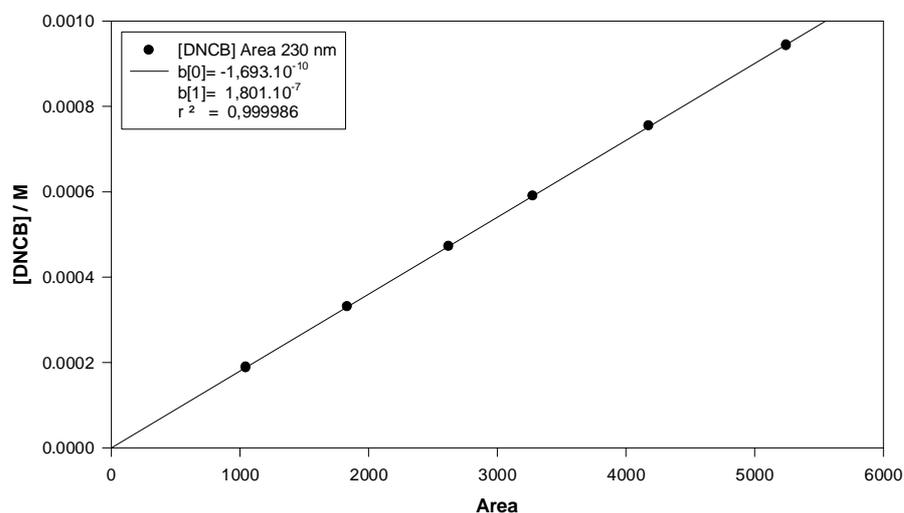


Figura 8.8: Curva de calibración para las determinaciones de DNCB por HPLC

Las diluciones para las curvas de calibración de los ensayos de cromatografía iónica fueron hechas a partir de una solución patrón preparada con una mezcla de

aniones: F^- , formiato, Cl^- , NO_2^- , Br^- , NO_3^- , PO_4^{3-} , SO_4^{2-} y oxalato. La concentración de los aniones en cada una de las diluciones fue de 50, 40, 30, 20 y 10 ppm para las diluciones 1, 2, 3, 4 y 5 respectivamente.

Figura 8.9

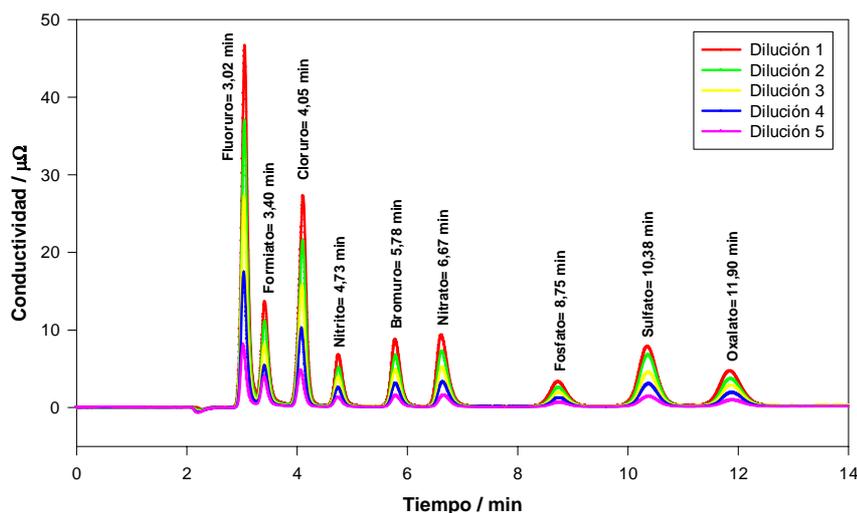


Figura 8.9: Cromatogramas utilizados en las curvas de calibración de aniones.

8.3.A.1. Resultados obtenidos con el Protocolo A.

A continuación se presentan como ejemplo, los resultados obtenidos al irradiar una solución $5,17 \cdot 10^{-4}$ M de DNCB y 0,044M de H_2O_2 durante 105 minutos a una temperatura de 22 °C.

Las muestras extraídas del reactor fueron inyectadas directamente en el equipo de HPLC. Los cromatogramas obtenidos en el equipo de HPLC durante los experimentos de degradación muestran una disminución del área correspondiente al pico del DNCB cuyo tiempo de retención en las condiciones de trabajo es 8,30 minutos. Además se puede observar la aparición de un pico muy pequeño a los 6,03 min. El resto de los productos de degradación poseen tiempos de retención muy cercanos a 0,95 minutos y por lo tanto aparecen superpuestos al pico correspondiente al H_2O_2 .

En los ensayos de cromatografía iónica, las muestras extraídas del reactor fueron previamente diluidas para evitar la pérdida de linealidad en la respuesta del equipo que

se produce para concentraciones mayores que 75 ppm.

En la Figura 8.10 se presentan las corridas cromatográficas obtenidas para diferentes tiempos de irradiación.

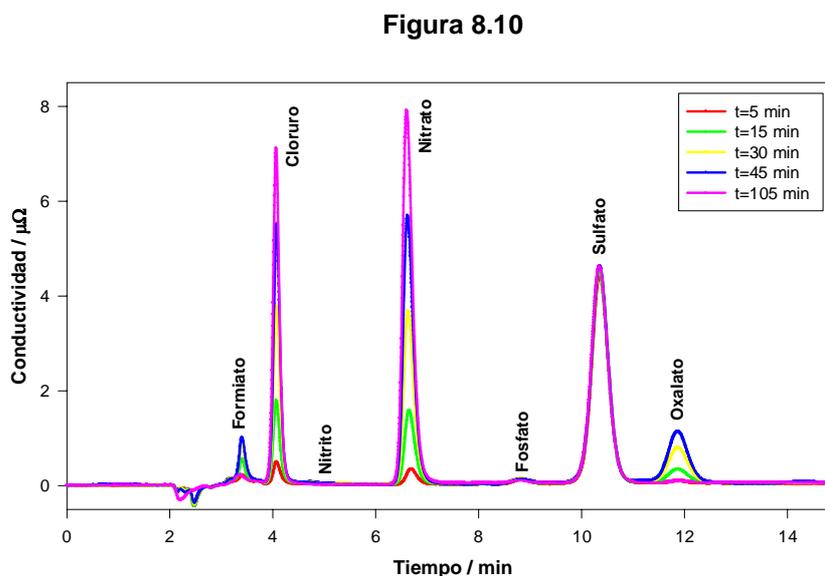


Figura 8.10: Corridas obtenidas en la cromatografía iónica obtenidas a diferentes tiempos de irradiación.

Se detectaron aniones formiato, Cl^- , NO_2^- (en pequeñas cantidades), NO_3^- y oxalato. Además se observaron PO_4^{3-} y SO_4^{2-} en concentraciones constantes en todas las muestras. La presencia de trazas de PO_4^{3-} posiblemente se deba a una contaminación producida durante las diluciones, mientras que la concentración de SO_4^{2-} medida corresponde al H_2SO_4 utilizado para ajustar el pH inicial de la solución.

Los perfiles de concentración obtenidos por HPLC para el DNCB y los productos detectados por IC se muestran en la Figura 8.11.

El decaimiento del sustrato, presentado en color rojo, muestra que luego de 60 minutos se ha degradado prácticamente la totalidad del DNCB.

El perfil en color verde indica la liberación del cloro orgánico como aniones cloruro en forma cuantitativa. Además la velocidad de producción de Cl^- coincide, dentro del error experimental, con la velocidad de degradación del sustrato. Esto sugiere

que el enlace carbono cloro se rompe durante las etapas iniciales del proceso.

Figura 8.11

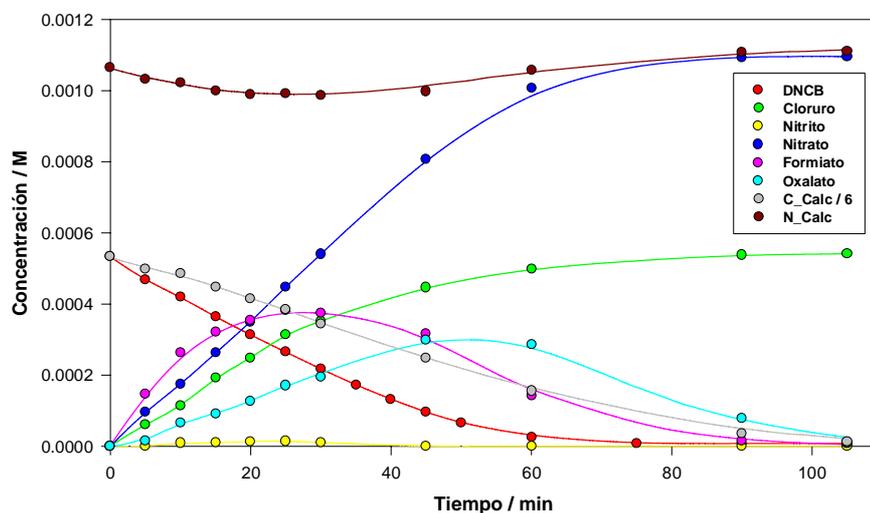


Figura 8.11: Perfiles de concentración para todas las especies detectadas.

La curva amarilla muestra que sólo se detectan pequeñas cantidades de nitrito durante los primeros minutos de fotólisis y posteriormente, luego de que el sustrato ha sido consumido, su concentración cae debajo del límite de detección del equipo. Es posible que los enlaces carbono-nitrógeno se rompan durante etapas tempranas del mecanismo liberando NO_2^- , quienes posteriormente son oxidados a NO_3^- por efecto del medio fuertemente oxidante.

La hipótesis anterior se basa fundamentalmente en dos argumentos. En primer lugar, el estado de oxidación formal para el nitrógeno en el sustrato es +3, el mismo que el que le corresponde en el NO_2^- . En segundo lugar, mientras existe suficiente cantidad de DNCB, el perfil de aniones nitrito presenta un comportamiento en el que la concentración alcanza un valor constante y muy pequeño. Esto sugiere una rápida oxidación del NO_2^- para dar lugar a la formación de NO_3^- cuya velocidad de producción se mantiene en un valor prácticamente constante mientras la concentración de nitrito se mantiene alrededor de un valor estacionario de $9,8 \cdot 10^{-6}$ M.

En la Tabla 8.3 se muestra el comportamiento del pH durante el experimento.

Tabla 8.3

Tiempo / min	pH
0	2,58
10	2,46
15	2,40
20	2,34
25	2,28
30	2,24
35	2,21
45	2,15
60	2,09
75	2,07
90	2,08
105	2,10

El aumento de acidez observado se debe a la formación de intermediarios tales como el ácido oxálico y el ácido fórmico, mientras que el ligero incremento de pH sobre el final de la irradiación es debido probablemente a la mineralización de estos productos intermedios.

El perfil de concentración correspondiente a los aniones formiato (magenta) muestra que por cada molécula de sustrato degradada se forman al menos dos moléculas de ácido fórmico, ya que la velocidad inicial de producción de formiato es 2,2 veces mayor que la velocidad de degradación del DNCB. Luego de 30 minutos de irradiación, la concentración de formiato alcanza su valor máximo, para luego decaer debido al ataque de radicales hidroxilo y su posterior oxidación a CO₂.

Durante la irradiación se producen iones oxalato (cian). La concentración de oxalato alcanza su valor máximo a los 50 minutos de comenzar la irradiación para luego decaer. Este comportamiento sugiere que el oxalato no proviene directamente del DNCB sino que es formado en una etapa posterior.

En la Figura 8.11 se muestran además dos curvas adicionales. En la curva de

color marrón se representa el balance de nitrógeno, es decir la suma del nitrógeno presente en el sustrato y en los aniones inorgánicos. Se observa que, durante todo el experimento, más del 92,5 % del nitrógeno presente se encuentra o bien en el DNCB o bien como NO_2^- y NO_3^- ; por lo tanto la cantidad de intermediarios orgánicos nitrogenados generados durante la fotólisis es pequeña.

La curva de color gris de la Figura 8.11 representa la concentración de carbono normalizada obtenida sumando las contribuciones del DNCB, el formiato y el oxalato. El perfil obtenido muestra una tendencia similar al de carbono orgánico total medido en experimentos realizados en similares condiciones de concentración pero utilizando el protocolo B.

8.3.B. Estudio de la eficiencia. Protocolo B.

Utilizando el protocolo B, se ha estudiado el efecto de la $[\text{H}_2\text{O}_2]$ en la eficiencia de la técnica UV/ H_2O_2 para la fotodegradación de soluciones de DNCB. Se realizaron 3 grupos de experimentos con concentraciones de DNCB de 90, 60 y 30 mg/l respectivamente. Las concentraciones de H_2O_2 se variaron desde $3,3 \cdot 10^{-3}$ hasta $3,5 \cdot 10^{-1}$ M. En todas las soluciones el pH inicial se ajustó a un valor de 2,50 con H_2SO_4 .

El anión HSO_4^- en presencia de radicales $\text{HO}\cdot$, genera radicales SO_4^- capaces de interactuar con sustratos orgánicos produciendo una vía alternativa para su oxidación. Por este motivo, se realizaron también experimentos de control en ausencia de este anión. En nuestras condiciones experimentales, no se observaron diferencias significativas entre los distintos grupos de experimentos, probablemente como consecuencia de la baja reactividad del anión HSO_4^- hacia los radicales $\text{HO}\cdot$ ($k = 3,5 \cdot 10^5 \text{ M}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$)⁽²⁾. En consecuencia, los resultados que se muestran en este capítulo se referirán indistintamente a experimentos en presencia o ausencia de este anión.

A continuación se describe la metodología empleada en cada experimento de fotólisis perteneciente al protocolo B:

Se prepararon soluciones acuosas de DNCB en la forma previamente descrita. Luego de la disolución total del sustrato se agregaron diferentes volúmenes de perhidrol. Una vez de enrasadas, las soluciones se colocaron de inmediato en el reactor descrito en el Capítulo VII para iniciar la fotólisis. Con este procedimiento se reduce al

máximo la posibilidad de reacciones térmicas, que podrían tener lugar fundamentalmente durante la exposición del H₂O₂ al ultrasonido.

Con el objeto de obtener información acerca de la eficiencia de la reacción, se determinaron los perfiles de pH, Cl⁻, NO₃⁻, TOC y los espectros UV-Visible en función del tiempo de irradiación.

La Figura 8.12 muestra los espectros registrados a diferentes tiempos de fotólisis.

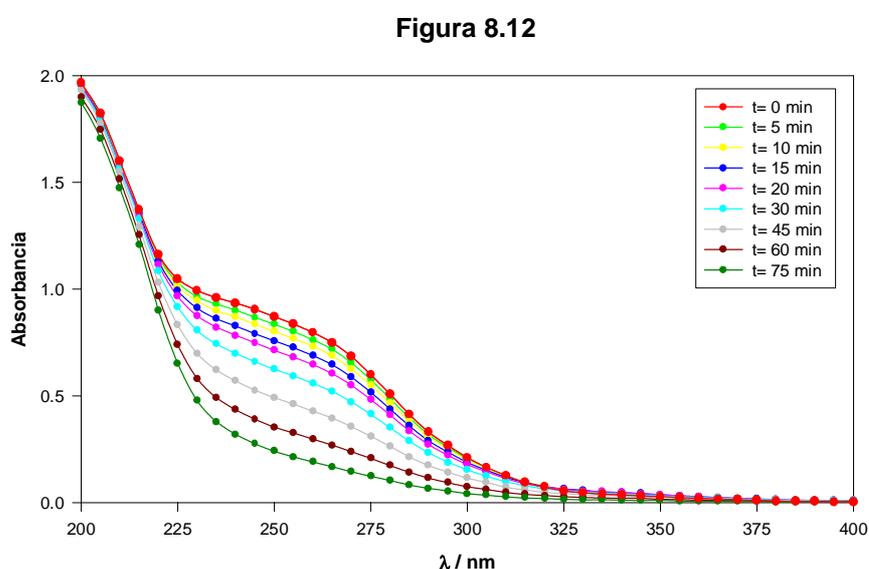


Figura 8.12: Espectros obtenidos para diferentes tiempos de irradiación
Solución: 60 mg/l de DNCB; 0,034 M de H₂O₂ y pH 2.50.

A diferencia de lo que ocurre en ausencia de H₂O₂, se observaron importantes modificaciones en los espectros de las soluciones irradiadas.

En diferentes tiempos de irradiación se tomaron alícuotas de alrededor de 20 ml. Estas muestras que denominaremos *fotolizado* se utilizaron para medir espectros de absorción, pH y TOC. Volúmenes de 10 ml del fotolizado se pusieron en contacto con 15 ml de isooctano y se agitaron durante al menos 30 segundos quedando en la fase orgánica prácticamente la totalidad del sustrato. Las determinaciones electroquímicas de Cl⁻ y NO₃⁻ fueron realizadas sobre la fase acuosa residual, que denominaremos *extracto*, ya que el DNCB afecta el comportamiento de las membranas selectivas.

En la Figura 8.13 se presenta el comportamiento de los espectros obtenidos en la fase orgánica luego de la extracción. Los perfiles de Cl^- y NO_3^- determinados por vía electroquímica se muestran en las Figuras 8.14 y 8.15.

Figura 8.13

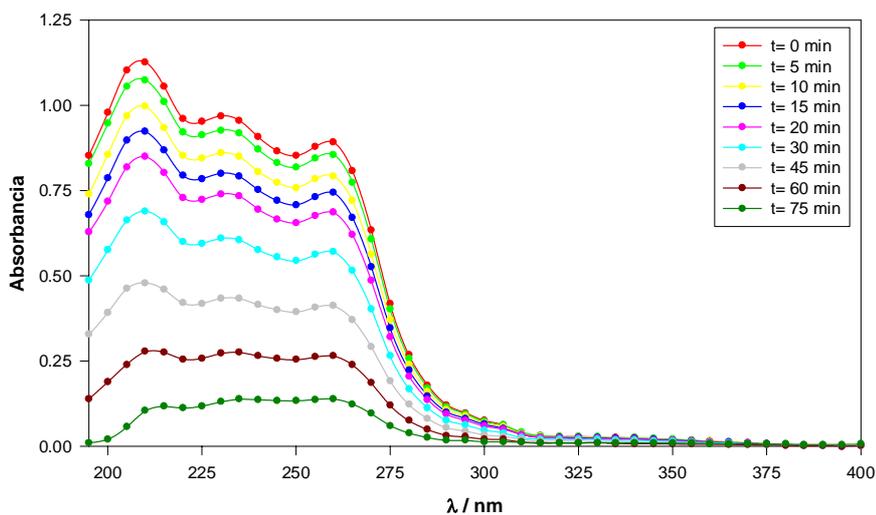


Figura 8.13: Comportamiento de los espectros obtenidos en la fase orgánica. Solución: 60 mg/l de DNCB; 0,034 M de H_2O_2 y pH 2,50.

Figura 8.14

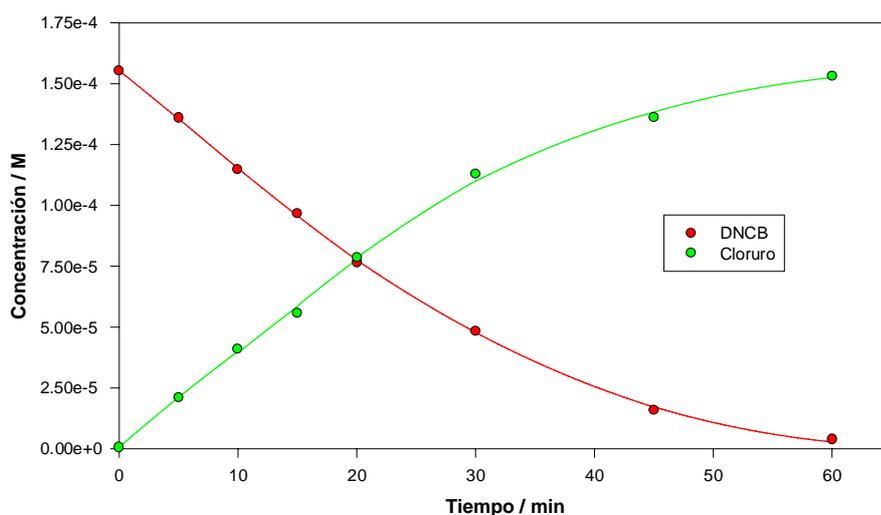


Figura 8.14: Perfiles de cloruro y de DNCB en función del tiempo. Solución: 30 mg/l de DNCB; 0,02 M de H_2O_2 y pH 2,50.

Figura 8.15

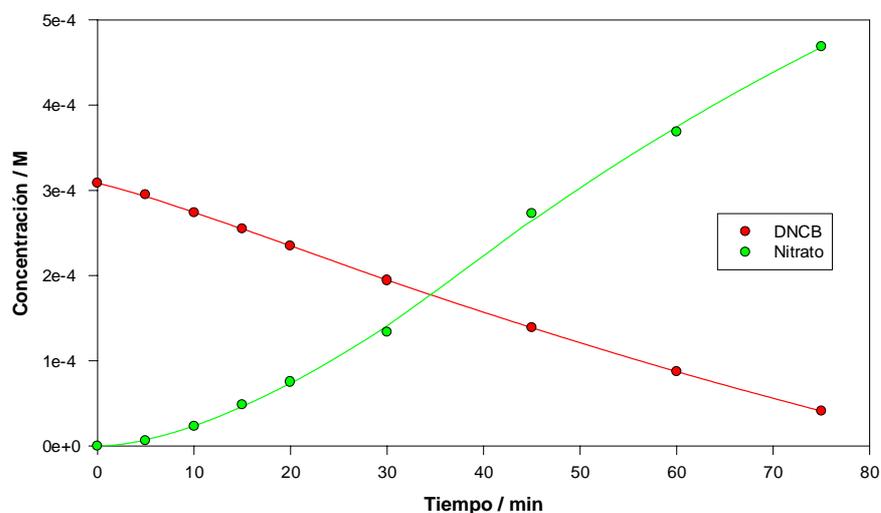


Figura 8.15: Concentraciones de DNCB y NO_3^- vs. tiempo de irradiación. Solución: 60 mg/l de DNCB; 0,034 M de H_2O_2 y pH 2.50.

Estos resultados son similares a los determinados por cromatografía iónica en los ensayos correspondientes al protocolo A (reactor y lámpara diferentes), e indican la liberación del cloro y del nitrógeno como aniones inorgánicos.

Figura 8.16

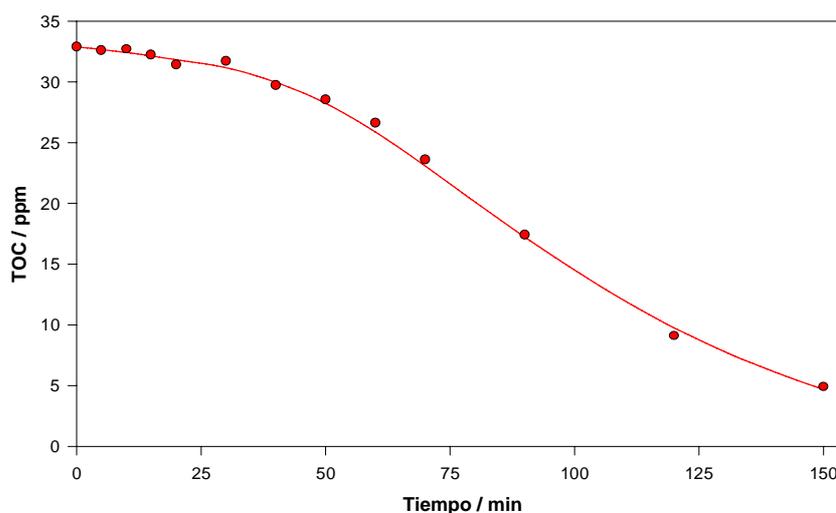


Figura 8.16: Comportamiento del TOC en función del tiempo de irradiación. Solución: 90 mg/l de DNCB; 0,04 M de H_2O_2 y pH 2,50.

El comportamiento del TOC en función del tiempo de radiación se muestra en la Figura 8.16.

Puede apreciarse que durante los primeros minutos de irradiación, la concentración de carbono orgánico disminuye muy lentamente. Luego se observa un importante incremento en la velocidad de disminución del TOC, comportamiento que se mantiene hasta la mineralización completa de las muestras.

Durante el transcurso de la reacción el pH disminuye desde su valor inicial, determinado por la concentración de H_2SO_4 , indicando la formación de ácidos como productos de oxidación.

8.3.B.1. Determinación de las velocidades de degradación

A continuación se describen los procedimientos de análisis de la información experimental utilizados para la determinación de las velocidades de degradación del DNCB.

Método I:

A partir del estudio de los perfiles de absorbancia en función del tiempo, en el rango de longitudes de onda comprendido entre 230 y 300 nm, es posible estimar las velocidades de degradación del sustrato y del H_2O_2 .

En la Figura 8.17 se presentan los perfiles de absorbancia en función del tiempo para los primeros minutos de irradiación. En todos los casos, puede observarse un comportamiento prácticamente lineal para el intervalo de longitudes de onda considerado.

En la Figura 8.18 puede apreciarse que las pendientes de la Figura 8.17, es decir las derivadas $-dA/dt$, poseen un perfil espectral muy similar al espectro del sustrato en la región espectral analizada. Este hecho sugiere que los productos intermedios generados durante los primeros minutos de irradiación, o bien poseen coeficientes de extinción molares mucho menores que el sustrato o bien permanecen en concentraciones muy pequeñas.

Figura 8.17

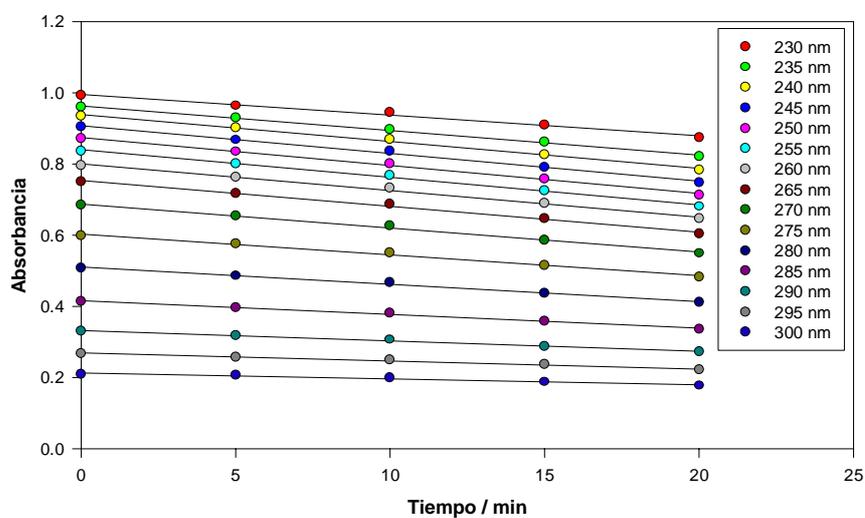


Figura 8.17: Perfiles de absorbancia en función del tiempo.
Solución: 60 mg/l de DNCB; 0,034 M de H₂O₂ y pH 2,50.

Figura 8.18

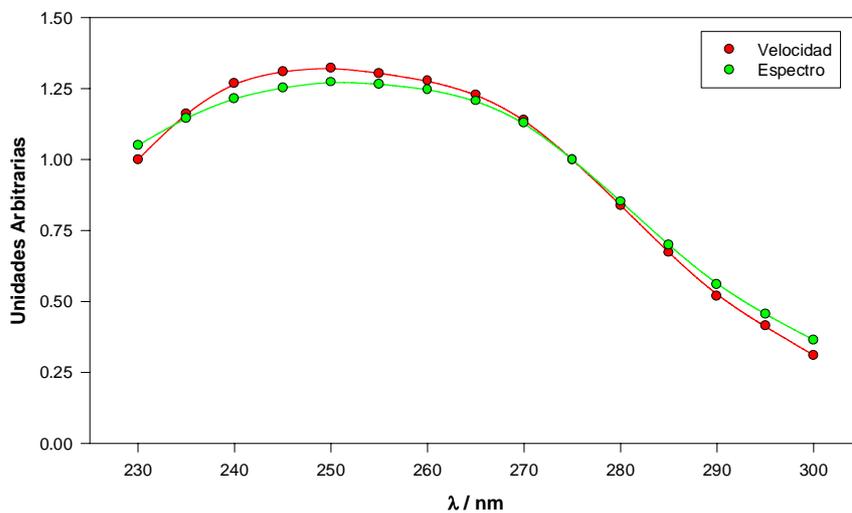


Figura 8.18: Pendientes obtenidas a cada longitud de onda vs. espectro del DNCB

Considerando despreciable la contribución de estas especies a la absorbancia total, se estimaron las velocidades de degradación de los sustratos y del H₂O₂ de la siguiente manera.

Suponiendo que en la región espectral considerada solamente contribuyen dos especies, es decir el sustrato y el H₂O₂, la absorbancia total A estará dada, según la ley de Lambert-Beer, por la expresión

$$A = b.(\epsilon_S.C_S + \epsilon_{H_2O_2}.C_{H_2O_2}) \quad (8.2)$$

donde **b** es el camino óptico, ϵ_S , $\epsilon_{H_2O_2}$, C_S , y $C_{H_2O_2}$ son los coeficientes de extinción y las concentraciones del sustrato y del peróxido de hidrógeno respectivamente. Tomando la derivada respecto del tiempo de la ecuación anterior se tiene:

$$\frac{dA}{dt} = b.(\epsilon_S.v_S + \epsilon_{H_2O_2}.v_{H_2O_2}) \quad (8.3)$$

en donde v_S y $v_{H_2O_2}$ son las velocidades de degradación del sustrato y el H₂O₂. A partir de los valores de dA/dt y del conocimiento de los coeficientes de extinción en el intervalo 230 a 300 nm, se utilizó el análisis de regresión no lineal⁽³⁾ para evaluar las velocidades v_S y $v_{H_2O_2}$.

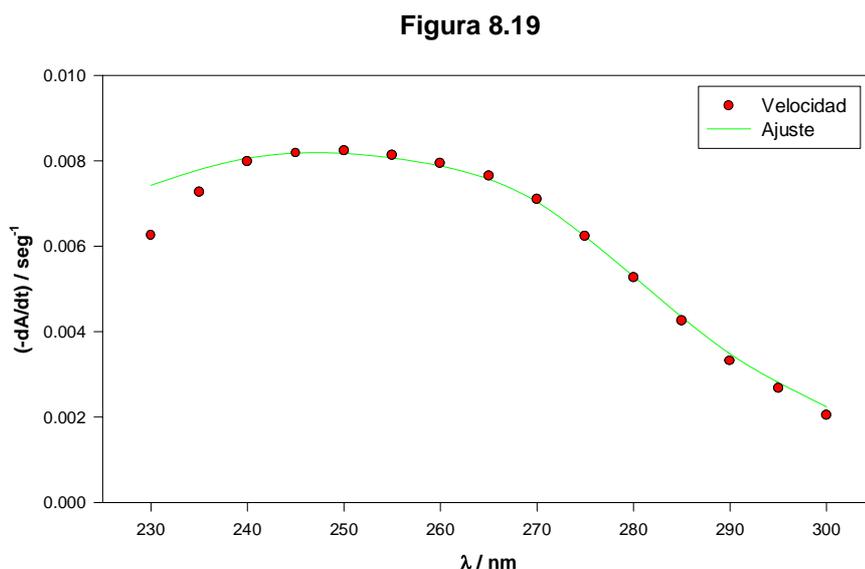


Figura 8.19: Ajuste para $-dA/dt$ a diferentes longitudes de onda.

En la Figura 8.19 se muestra el ajuste para $-dA/dt$ a cada longitud de onda obtenido utilizando la ecuación 8.3. Se puede apreciar claramente que, en la región comprendida entre 240 y 300 nm, el comportamiento de la absorbancia puede reproducirse considerando solamente la contribución del DNCB y el H_2O_2 . A longitudes de onda menores a 235 nm y mayores que 305 nm las desviaciones observadas están asociadas con la contribución de intermediarios y/o productos formados durante la reacción.

Método II:

La forma de los espectros de la Figura 8.13, obtenidos luego de la extracción con isooctano durante los primeros minutos de irradiación, sugiere la contribución de una única especie a la absorbancia total en la fase orgánica.

Durante el transcurso de la reacción, el sustrato se degrada y se forman una serie de intermediarios de reacción que a su vez son atacados por los radicales HO· producidos por la fotodisociación del H_2O_2 . Sin embargo puede apreciarse que durante los primeros 45 minutos de fotólisis los espectros obtenidos en la fase orgánica luego de la extracción tienen, dentro del error experimental, la misma forma. Esto sugiere que los coeficientes de reparto isooctano/ H_2O de otras especies presentes en la mezcla de reacción son muy pequeños.

Existe un procedimiento matemático denominado análisis de factores⁽⁴⁾ y descrito en el Capítulo XV, que permite estimar el número de especies que contribuyen a la absorbancia total en una mezcla. Aplicando este algoritmo a los espectros en la fase orgánica se obtuvo como resultado la presencia de una única especie contribuyente.

El análisis de los párrafos anteriores indica que, en isooctano, sólo se extraen cantidades apreciables de DNCB, y que sus productos de degradación permanecen en la fase acuosa. Este hecho está de acuerdo con los resultados obtenidos por HPLC en donde, excepto un pico que aparece a los 6,03 minutos cuya área es menor al 2% del área total, se observan productos con tiempos de retención muy pequeños comparados con el del DNCB.

Por lo tanto los espectros obtenidos en la fase orgánica pueden utilizarse para el seguimiento del perfil cinético del sustrato. En la Figura 8.20 puede observarse la

dependencia lineal entre la absorbancia y los coeficientes de extinción para distintos instantes de tiempo.

Figura 8.20

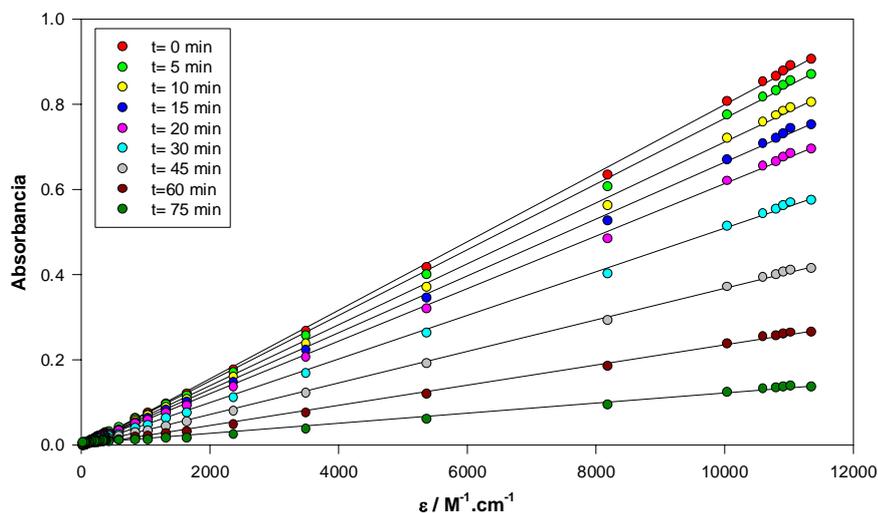


Figura 8.20: Comportamiento de la absorbancia en función de los coeficientes de extinción.

Este comportamiento lineal representa un argumento a favor de la hipótesis que afirma que se extrae una única especie. Con un procedimiento similar al aplicado en los experimentos de reparto, se utilizó el análisis de regresión para calcular las pendientes de las curvas. A partir de las pendientes y de la ley de Lambert-Beer, se obtuvieron las concentraciones del sustrato en la fase orgánica en equilibrio para cada una de las muestras. Posteriormente, utilizando el valor de coeficiente de reparto y la relación de volúmenes utilizada para realizar la extracción, se calcularon las concentraciones del sustrato en la mezcla de reacción a partir de la siguiente ecuación:

$$[DNCB_m] = [DNCB_o] \cdot \left[\frac{1}{K_r} + \frac{V_o}{V_m} \right] \quad (8.4)$$

donde $[DNCB_m]$, $[DNCB_o]$, V_m y V_o son las concentraciones y los volúmenes correspondientes a la muestra y a la fase orgánica respectivamente.

En la Figura 8.21 se muestra el perfil de concentraciones obtenido a partir de las pendientes de la Figura 8.20.

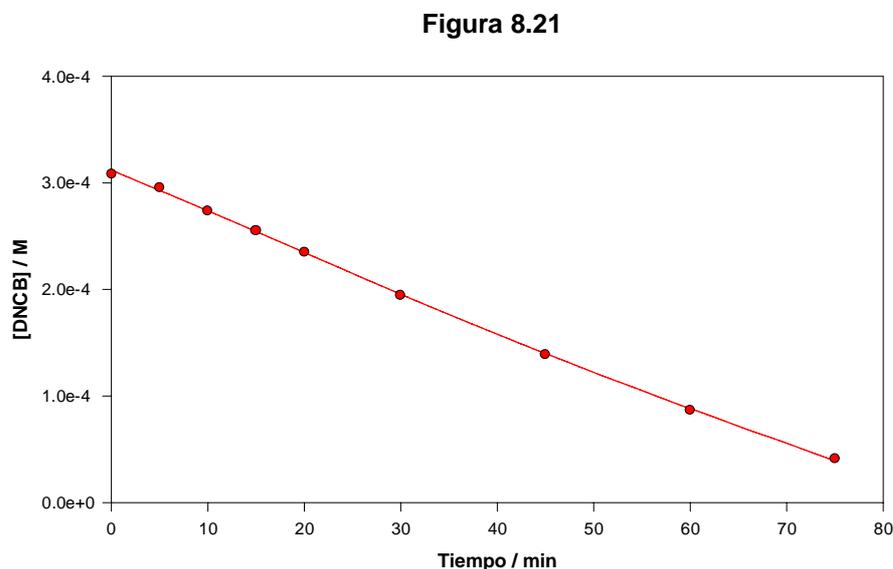


Figura 8.21: Concentración de DNCB en función del tiempo calculada con el método 2.

A partir de las trazas cinéticas se calcularon las velocidades iniciales de degradación del DNCB en las diferentes condiciones experimentales.

Método III:

En la Figura 8.22 se presentan los espectros diferencia obtenidos en la fase acuosa para los primeros minutos de fotólisis en diferentes experimentos. En todos los casos se observa gran disminución de absorbancia en la zona comprendida entre 230 y 310 nm que corresponde a la banda de absorción del sustrato que presenta un máximo entre 250 y 255 nm. Por otra parte aparece un aumento de absorbancia desde 330 hasta 500 nm con dos máximos en 340 y 430 nm. Estas bandas corresponden a intermediarios de reacción debido a que desaparecen a tiempos largos de irradiación.

En la Figura 8.23 se presentan los espectros finales obtenidos, para tres experimentos diferentes, luego de largos períodos de exposición de las soluciones a la radiación. En todos los casos se observa la ausencia de absorción a longitudes de onda mayores que 250 nm. También se muestra en el gráfico interior el espectro

correspondiente al ácido nítrico. Se puede observar la similitud de la forma de los espectros finales con la forma del espectro del HNO_3 .

Figura 8.22

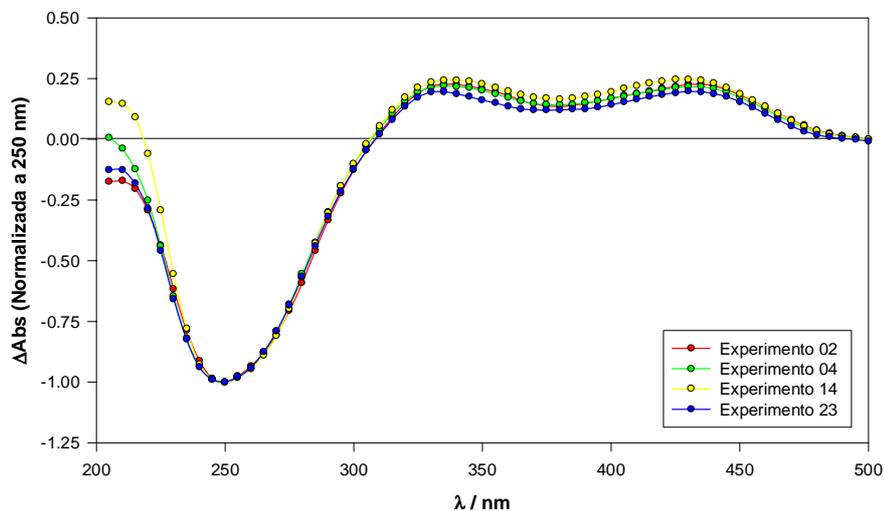


Figura 8.22: Espectros diferenciales iniciales (normalizados), obtenidos en diferentes experimentos.

Figura 8.23

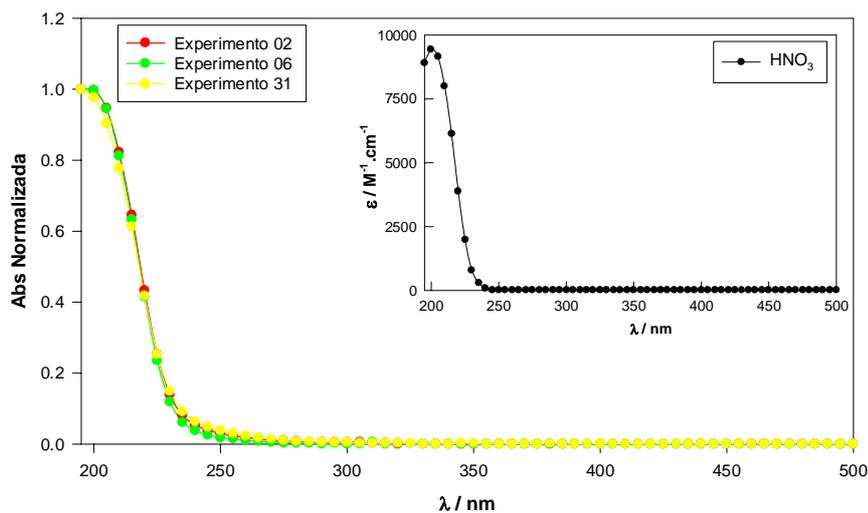


Figura 8.23: Espectros finales obtenidos en diferentes experimentos.
Gráfico interior: Espectro del ácido nítrico a pH 2,50.

El comportamiento de los espectros de las soluciones irradiadas presentados en las Figuras 8.22 y 8.23 ha sido observado en todos los experimentos de degradación del DNCB.

La información espectral obtenida ha sido analizada con la ayuda del software para el análisis cinético desarrollado como parte del presente trabajo de tesis y descrito en los Capítulos XV y XVI. Para realizar el análisis espectral el programa KINESIM⁽⁵⁾ cuenta con dos algoritmos fundamentales: a) análisis de factores⁽⁴⁾, que permite estimar el número de factores independientes; y b) análisis de regresión lineal múltiple⁽⁶⁾, que permite obtener los perfiles de concentración en una solución de varios componentes si se conocen los espectros correspondientes.

El análisis de factores aplicado a los espectros de las soluciones acuosas obtenidos a diferentes tiempos de irradiación, arroja como resultado un valor de cuatro para el número de especies contribuyentes. Si bien la cantidad de especies presentes en la solución es mayor que cuatro, los espectros experimentales pueden ser simulados considerando solo cuatro especies.

El esquema presentado en el párrafo anterior equivale a considerar un solo intermediario y un único producto. De esta forma se obtendrán, como perfiles de concentración para estas especies, curvas que no representan a ninguna especie en particular sino que serán perfiles “promedio” para el conjunto de intermediarios y productos.

Considerando un modelo de cuatro especies se ha intentado reproducir los resultados experimentales utilizando cuatro espectros diferentes: el espectro del sustrato, el espectro peróxido de hidrógeno, el espectro final observado en la Figura 8.23 y un espectro “intermediario”.

El espectro “intermediario” se obtuvo a partir de los espectros diferencia de la Figura 8.22 de la siguiente forma. Si se considera la zona de longitudes de onda mayores que 280 nm, donde la absorción por parte del H₂O₂ es despreciable, la absorbancia inicial a cada longitud de onda puede expresarse como:

$$A_0 = \mathbf{b} \cdot \epsilon_s \cdot c_s \quad (8.5)$$

en donde c_s es la concentración inicial de sustrato, ϵ_s es su coeficiente de extinción y \mathbf{b}

es el camino óptico. Por otra parte durante los primeros instantes de irradiación, si se considera la formación de un intermediario, la absorbancia al tiempo t estará dada por

$$A_t = b \cdot \{ \epsilon_s \cdot X + \epsilon_I \cdot (C_s - X) \} \quad (8.6)$$

donde x es la concentración de sustrato, $c_s - x$ la de “intermediario” y ϵ_I es el coeficiente de extinción del mismo. Restando la ecuación 8.6 a la ecuación 8.5 se tiene:

$$A_0 - A_t = b \cdot (\epsilon_s - \epsilon_I) \cdot (C_s - X) \quad (8.7)$$

donde puede obtenerse una expresión para el coeficiente de extinción del “intermediario”. Definiendo ΔA como $A_0 - A_t$ y Δc como $c_s - x$ se tiene para ϵ_I

$$\epsilon_I = \epsilon_s - \frac{\Delta A}{b \cdot \Delta c} \quad (8.8)$$

es decir que el coeficiente de extinción del “intermediario” en la región espectral considerada, puede evaluarse a partir del espectro diferencia inicial, el espectro del sustrato y el cambio de concentración inicial del sustrato.

La determinación del valor de ϵ_I a partir de la ecuación 8.8 requiere del conocimiento de la variación de concentración del sustrato. El valor de Δc ha sido estimado suponiendo que los cambios de absorbancia observados en la zona del máximo del sustrato corresponden solamente a la variación de concentración del mismo. Es decir:

$$\Delta c = \frac{\Delta A_{Max}}{b \cdot \epsilon_{Max}} \quad (8.9)$$

el valor obtenido con esta ecuación para Δc es sólo una estimación, ya que una pequeña fracción de la luz absorbida en esta región se debe a la contribución de otras especies

que no han sido consideradas en el análisis anterior.

En la Figura 8.24 se muestra el espectro estimado para el intermediario con las ecuaciones 8.9 y 8.8.

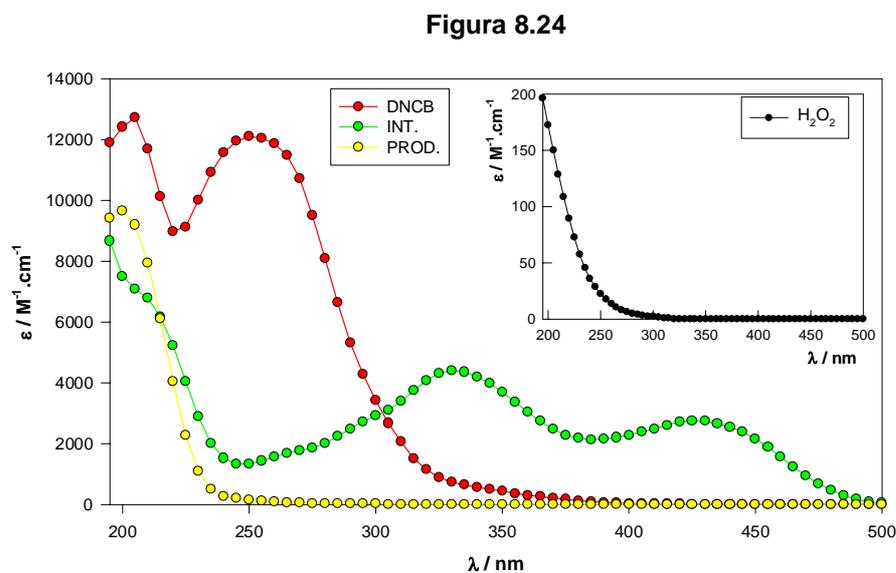


Figura 8.24: Espectros utilizados para reproducir los resultados experimentales.

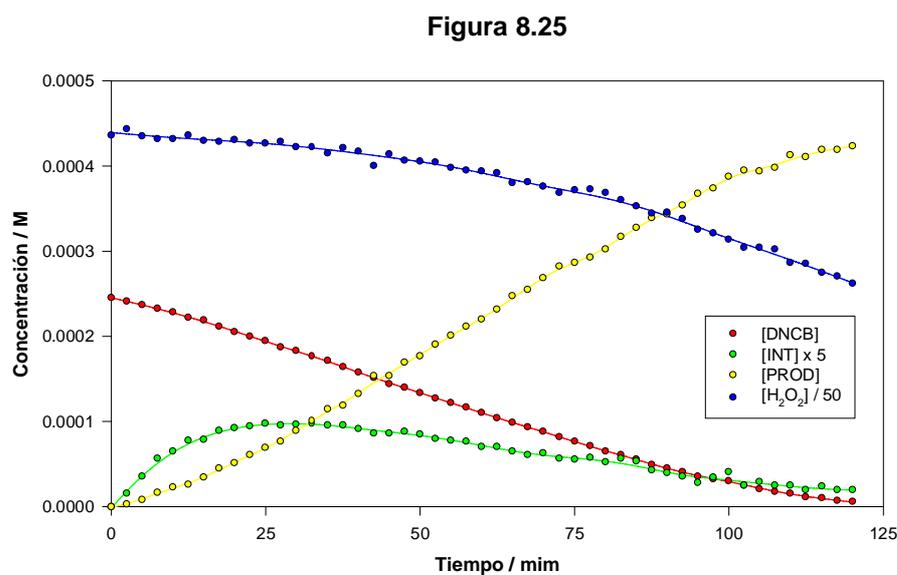


Figura 8.25: Perfiles cinéticos calculados con el modelo de cuatro especies.

Conociendo los espectros de las especies contribuyentes, sus perfiles de concentración pueden determinarse mediante el análisis de regresión lineal múltiple. Con el programa KINESIM, se han calculado las concentraciones de cada una de las especies en función del tiempo.

Los perfiles de concentración obtenidos se muestran en la Figura 8.25. Para poder realizar comparación sencilla de la forma de los perfiles, los valores de concentración de peróxido de hidrógeno y del intermediario presentados en la Figura han sido multiplicados por factores de escala apropiados.

Para contrastar el modelo y los resultados experimentales, se han calculado los valores de absorbancia, a partir de los espectros de la Figura 8.24 y los perfiles de concentración de la Figura 8.25, mediante la siguiente ecuación matricial.

$$A_{t, \lambda} = \mathbf{b} \cdot \mathbf{c}_{t, i} \cdot \epsilon_{i, \lambda} \quad (8.10)$$

donde $A_{t, \lambda}$ es la absorbancia al tiempo t a la longitud de onda λ , $c_{t, i}$ es la concentración al tiempo t de la i -ésima especie y $\epsilon_{i, \lambda}$ es el coeficiente de extinción de la i -ésima especie a la longitud de onda λ .

Figura 8.26

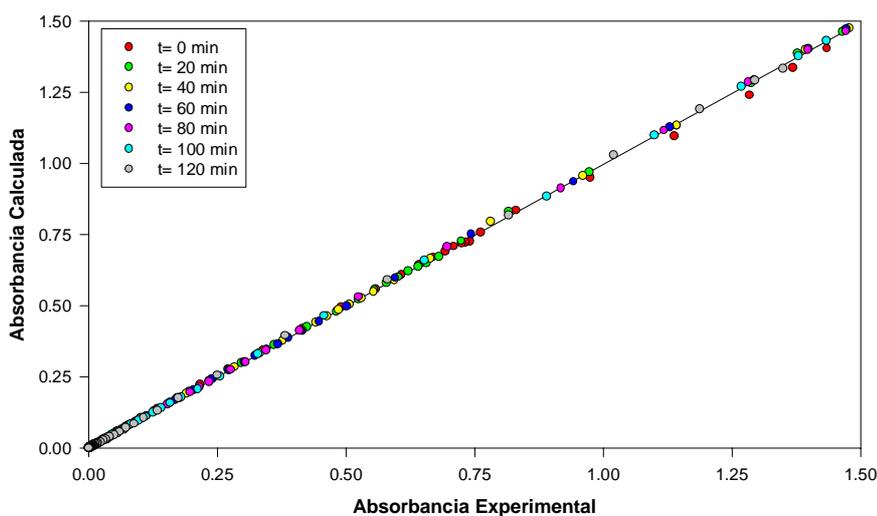


Figura 8.26: Espectros calculados vs. espectros experimentales, para diferentes tiempos de irradiación.

En la Figura 8.26 puede apreciarse una muy buena correlación entre el modelo y los experimentos. Se observan sólo pequeñas diferencias para valores de absorbancia comprendidos entre 1 y 1,5; que corresponden a longitudes de onda menores a 220 nm. Una posible explicación es que, en esta región del espectro, la contribución a la absorbancia total de productos intermedios no puede despreciarse.

En la Tabla 8.4 se comparan las velocidades de degradación de sustrato, obtenidas con los tres métodos descritos, para soluciones de $2,96 \cdot 10^{-4}$ M de DNCB y diferentes concentraciones de H_2O_2 . Se observa que los valores de velocidad calculados mediante los métodos 2 y 3 difieren menos de un 4% en todos los casos. Por otra parte los resultados del método 1 presentan mayores diferencias, aunque las mismas son siempre menores al 10 %.

Tabla 8.4

H_2O_2 / M	Método 1 -dC/dt (M/min)	Método 2 -dC/dt (M/min)	Método 3 -dC/dt (M/min)
0,006	$2,68 \cdot 10^{-6}$	$2,94 \cdot 10^{-6}$	$2,98 \cdot 10^{-6}$
0,01	$3,22 \cdot 10^{-6}$	$3,48 \cdot 10^{-6}$	$3,61 \cdot 10^{-6}$
0,034	$4,14 \cdot 10^{-6}$	$4,03 \cdot 10^{-6}$	$3,98 \cdot 10^{-6}$
0,068	$3,22 \cdot 10^{-6}$	$3,29 \cdot 10^{-6}$	$3,19 \cdot 10^{-6}$
0,102	$2,91 \cdot 10^{-6}$	$2,98 \cdot 10^{-6}$	$2,95 \cdot 10^{-6}$
0,135	$2,72 \cdot 10^{-6}$	$2,87 \cdot 10^{-6}$	$2,88 \cdot 10^{-6}$

Los resultados indican que, a pesar de la simplificación realizada en el modelo de cuatro especies propuesto en el método 3, los valores calculados para las velocidades coinciden, dentro del error experimental con los valores calculados por el método 2.

8.3.B.2. Velocidad de degradación en función de las concentraciones

Los valores de la Tabla 8.4 muestran que, independientemente del método

utilizado para calcular las velocidades, la eficiencia en la degradación del DNCB presenta una concentración de H₂O₂ óptima en la que la velocidad de degradación del sustrato es máxima.

Como se mencionó previamente, se han estudiado las eficiencias de producción de aniones nitrato para el grupo de soluciones 60 mg/l de DNCB y las eficiencias de degradación del carbono orgánico total para el grupo de soluciones 90 mg/l de DNCB. La presencia de valores óptimos también ha sido observada en estos casos.

En la Tabla 8.5 se presentan las concentraciones de NO₃⁻, en milimoles por litro, obtenidas para soluciones de 60 mg/l de DNCB y diferente concentración de H₂O₂ en función del tiempo de irradiación.

La concentración de aniones nitrato alcanzada luego de 75 minutos de irradiación depende de la concentración de peróxido de hidrógeno. Además, la comparación de los valores presentados en las Tablas 8.5 y 8.7 muestra que, el valor máximo en la producción de nitrato se encuentra en las mismas condiciones en las que la velocidad de degradación del sustrato es óptima.

Tabla 8.5: Perfiles de [NO₃⁻] obtenidos a diferentes [H₂O₂].

Tiempo min.	[H ₂ O ₂] 5.6 mM	[H ₂ O ₂] 11 mM	[H ₂ O ₂] 34 mM	[H ₂ O ₂] 68 mM	[H ₂ O ₂] 102 mM	[H ₂ O ₂] 135 mM
15	0,01	0,03	0,02	0,01	0,02	0,01
30	0,10	0,10	0,07	0,06	0,07	0,04
45	0,18	0,20	0,19	0,16	0,15	0,09
60	0,25	0,28	0,29	0,25	0,22	0,19
75	0,29	0,37	0,40	0,35	0,31	0,24

Los perfiles de TOC obtenidos para soluciones con una concentración inicial de DNCB de 90 mg/l y diferentes concentraciones de H₂O₂, presentan comportamientos similares a los observados en las Tablas 8.4 y 8.5.

Como se mencionó anteriormente en relación con la Figura 8.16, en todos los experimentos, existe una fase de retardo en donde el carbono orgánico decae muy

suavemente, seguida de una etapa en la que se observa una rápida disminución del TOC en función del tiempo de irradiación. Suponiendo un comportamiento lineal en cada intervalo, se ha evaluado la velocidad de decaimiento del TOC para ambas etapas.

Figura 8.27

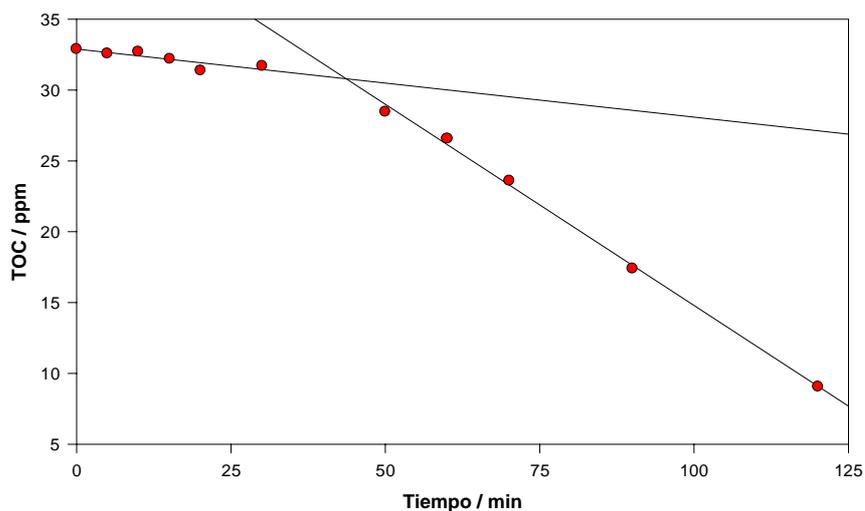


Figura 8.27: Fases de decaimiento del TOC

Figura 8.28

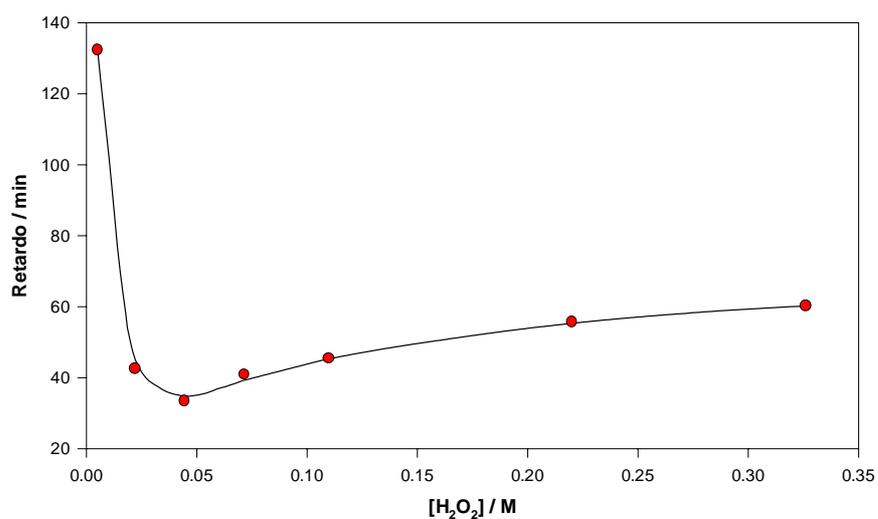


Figura 8.28: Tiempo de retardo vs. [H₂O₂]

En la Figura 8.27 se muestran las pendientes calculadas a partir de los valores experimentales. Los tiempos de retardo se calcularon a partir de la intersección entre las rectas correspondientes a cada una de las fases.

En la Figura 8.28 se representa el tiempo de retardo asociado a la primera fase en función de la $[H_2O_2]$, mientras que en la Figura 8.29 se muestran las velocidades de decaimiento asociadas a la segunda etapa. En ambos gráficos puede observarse que existe una concentración óptima de H_2O_2 en la cual el retardo es mínimo y la pendiente es máxima. Este valor óptimo para la disminución del TOC, coincide con el valor de $[H_2O_2]$ en el cual la velocidad de degradación de soluciones de 90 mg/l de DNCB es máxima.

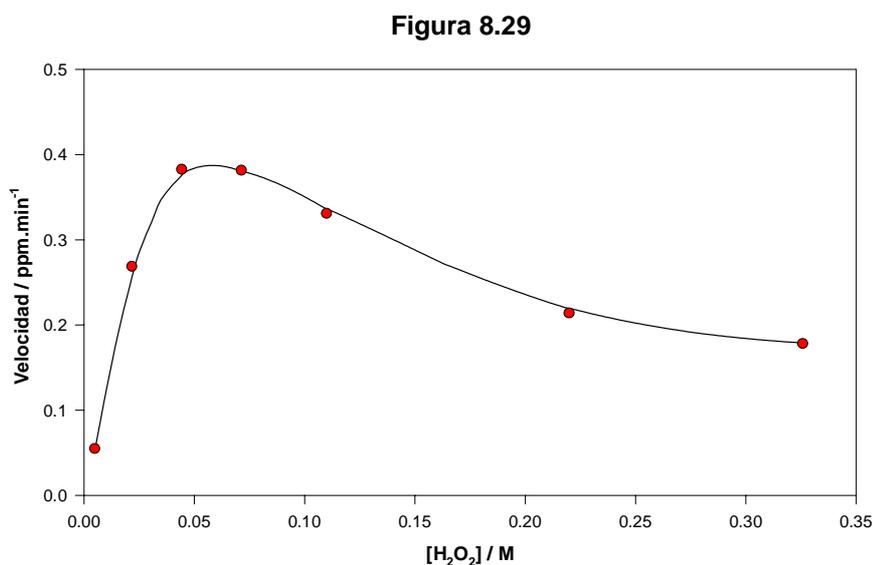


Figura 8.29: Pendiente en la fase de decaimiento vs. $[H_2O_2]$

En las Tablas 8.6, 8.7 y 8.8 se muestran las velocidades ($-dC/dt$) y eficiencias (Φ_{DNCB}) iniciales de degradación del DNCB obtenidas para soluciones de diferente concentración de H_2O_2 y concentraciones de DNCB 30, 60 y 90 mg/l respectivamente.

En los tres grupos de experimentos realizados se observa que, a concentración de sustrato constante, los valores iniciales de $-dC/dt$ y Φ_{DNCB} en función de la concentración de H_2O_2 presentan un máximo.

Tabla 8.6: [DNCB] = 30 mg/l

$\text{H}_2\text{O}_2 / \text{M}$	$-\text{dC}/\text{dt} (\text{M}\cdot\text{s}^{-1})$	Φ_{DNCB}
$3,3\cdot 10^{-3}$	$3,87\cdot 10^{-8}$	$3,26\cdot 10^{-3}$
$1,1\cdot 10^{-2}$	$5,37\cdot 10^{-8}$	$4,53\cdot 10^{-3}$
$2,2\cdot 10^{-2}$	$5,68\cdot 10^{-8}$	$4,79\cdot 10^{-3}$
$5,5\cdot 10^{-2}$	$3,81\cdot 10^{-8}$	$3,21\cdot 10^{-3}$

Tabla 8.7: [DNCB] = 60 mg/l

$\text{H}_2\text{O}_2 / \text{M}$	$-\text{dC}/\text{dt} (\text{M}\cdot\text{s}^{-1})$	Φ_{DNCB}
$5,5\cdot 10^{-3}$	$4,33\cdot 10^{-8}$	$3,65\cdot 10^{-3}$
$1,1\cdot 10^{-2}$	$5,69\cdot 10^{-8}$	$4,79\cdot 10^{-3}$
$3,3\cdot 10^{-2}$	$6,84\cdot 10^{-8}$	$5,76\cdot 10^{-3}$
$6,6\cdot 10^{-2}$	$5,95\cdot 10^{-8}$	$5,01\cdot 10^{-3}$
$9,9\cdot 10^{-2}$	$5,75\cdot 10^{-8}$	$4,85\cdot 10^{-3}$
$1,3\cdot 10^{-1}$	$4,55\cdot 10^{-8}$	$3,83\cdot 10^{-3}$

Tabla 8.8: [DNCB] = 90 mg/l

$\text{H}_2\text{O}_2 / \text{M}$	$-\text{dC}/\text{dt} (\text{M}\cdot\text{s}^{-1})$	Φ_{DNCB}
$2,2\cdot 10^{-2}$	$8,11\cdot 10^{-8}$	$6,83\cdot 10^{-3}$
$4,4\cdot 10^{-2}$	$9,09\cdot 10^{-8}$	$7,66\cdot 10^{-3}$
$7,1\cdot 10^{-2}$	$8,91\cdot 10^{-8}$	$7,51\cdot 10^{-3}$
$1,1\cdot 10^{-1}$	$7,82\cdot 10^{-8}$	$6,59\cdot 10^{-3}$
$2,2\cdot 10^{-1}$	$5,66\cdot 10^{-8}$	$4,77\cdot 10^{-3}$
$3,3\cdot 10^{-1}$	$5,47\cdot 10^{-8}$	$4,61\cdot 10^{-3}$

Los resultados de producción de nitrato para soluciones de DNCB de 60 mg/l y

los decaimientos de TOC para soluciones de DNCB de 90 mg/l, muestran tendencias similares a las presentadas en las Tablas 8.7 y 8.8 respectivamente.

Los valores obtenidos para Φ_{DNCB} indican que para las concentraciones óptimas de H_2O_2 , el número de moléculas de sustrato degradadas por cada fotón que ingresa a la solución es al menos 30 veces mayor en presencia de aditivo que en ausencia del mismo.

El análisis de los resultados de las Tablas 8.6, 8.7 y 8.8 indica que la concentración óptima de H_2O_2 , en la que la eficiencia de degradación es máxima, aumenta con la carga inicial de sustrato. Este comportamiento es consecuencia de la mayor absorción de luz por parte del sustrato (efecto de filtro interno) que se explicará en detalle en los Capítulos XII y XIII.

8.4. Referencias

- (1) J. March, “*Advanced Organic Chemistry: Reactions, mechanisms and structure*” 4th ed., John Wiley & Sons Inc., USA, (1992).
- (2) Y. Tang, P. Thorn, R. Mandin, P. Wine, J. Photochem. Photobiol., A: Chem., **44**, 243, (1988).
- (3) D. Marquardt, J. Soc. Ind. Appl. Math, **11**, 431, (1963).
- (4) E. Malinowski, Anal. Chem, **49**, 606, (1977).
- (5) F. García Einschlag, A. Capparelli, “*Obra de Software: KINESIM 8.5*”, Dirección Nacional del Derecho de Autor, Argentina, Expediente N°: 040958, (2000).
- (6) P. Bevington, “*Data Reduction and Error Analysis for the Physical Sciences*”, McGraw-Hill, U.S.A., (1969).

Capítulo IX

Degradación del sustrato 2,4-dinitrofenol

9.1. Ensayos preliminares

Con el fin de caracterizar las propiedades espectrales del 2,4 dinitrofenol (**DNF**) se estudiaron los espectros en agua e isoctano. En la Figura 9.1 se presentan los resultados obtenidos.

Figura 9.1

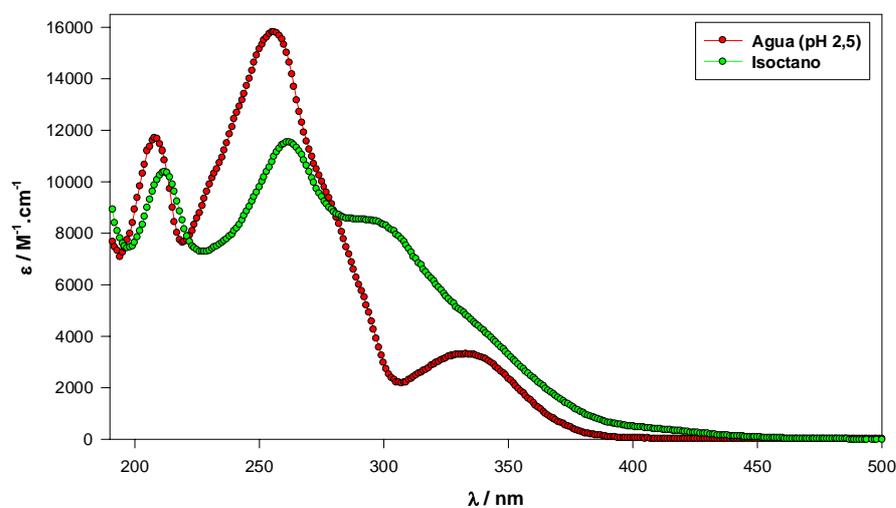


Figura 9.1: Espectros para el DNF en solución acuosa a pH 2,50 y en isooctano.

El DNF Riedel de Häen comercial es un polvo amarillo que posee un 99% de pureza. Es más soluble en H₂O que el DNCB y su cinética de disolución es mucho más rápida. La solubilidad está relacionada con el alto grado de disociación del grupo fenólico en las concentraciones de trabajo.

Si se disuelven 90 mg de DNF en H₂O bidestilada, el pH de la solución resultante es de alrededor de 4,0. Esto indica que el sustrato es un ácido mucho más fuerte que el fenol, esto es debido al efecto de los grupos nitro sobre la distribución de cargas en el anillo aromático.

9.1.1. Determinación del pK_a del DNF

El espectro de las soluciones acuosas es fuertemente dependiente del pH. En la Figura 9.2 se muestran los espectros a diferentes valores de pH obtenidos para una solución preparada disolviendo 90 mg de DNF en un litro.

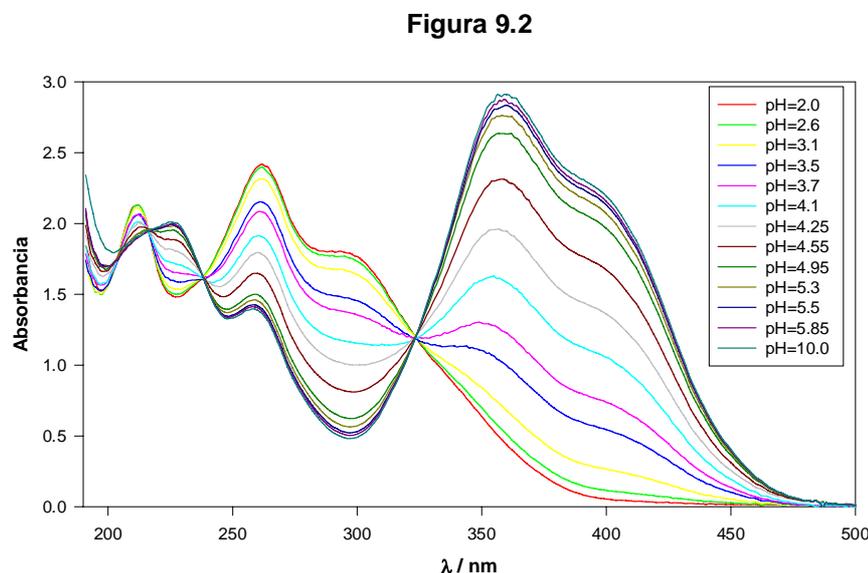


Figura 9.2: Espectros del DNF en función del pH

Este comportamiento se debe a la existencia del equilibrio ácido-base entre las formas neutra y aniónica del DNF. A partir de los espectros a cada pH se calculó el pK_a

de esta sustancia utilizando dos métodos diferentes:

Método A:

El análisis de los espectros de la Figura 9.2 indica que existe una región de longitudes de onda, comprendida entre 400 y 420 nm, en donde la forma ácida (única especie presente a pH menores a 2,50) presenta una absorción despreciable. Si se analiza el comportamiento de la absorbancia en función del pH en la región mencionada, se obtendrán valores de absorbancia proporcionales a la concentración de la forma alcalina solamente. La constante de proporcionalidad estará dada por el producto del coeficiente de extinción y el valor del camino óptico.

En la Figura 9.3 se muestran los perfiles de absorbancia en función del pH para el intervalo del espectro comprendido entre 400 y 420 nm. Se puede apreciar que la forma de las curvas es la misma, pero con valores finales de absorbancia creciendo desde 420 hacia 400 nm debido a las diferencias en los coeficientes de extinción.

Figura 9.3

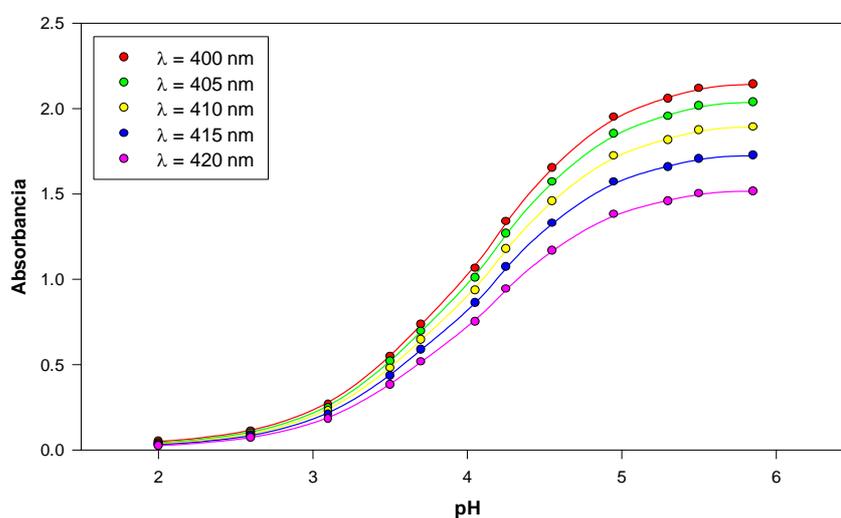


Figura 9.3: Curva de titulación a diferentes longitudes de onda.

Para calcular el valor del pK_a se normalizaron estos perfiles dividiendo cada uno de ellos por el valor de absorbancia correspondiente a pH 5,85; luego se promediaron para obtener una curva con la información de toda esa región del espectro.

En la Figura 9.4 se presenta mediante puntos la curva de titulación obtenida.

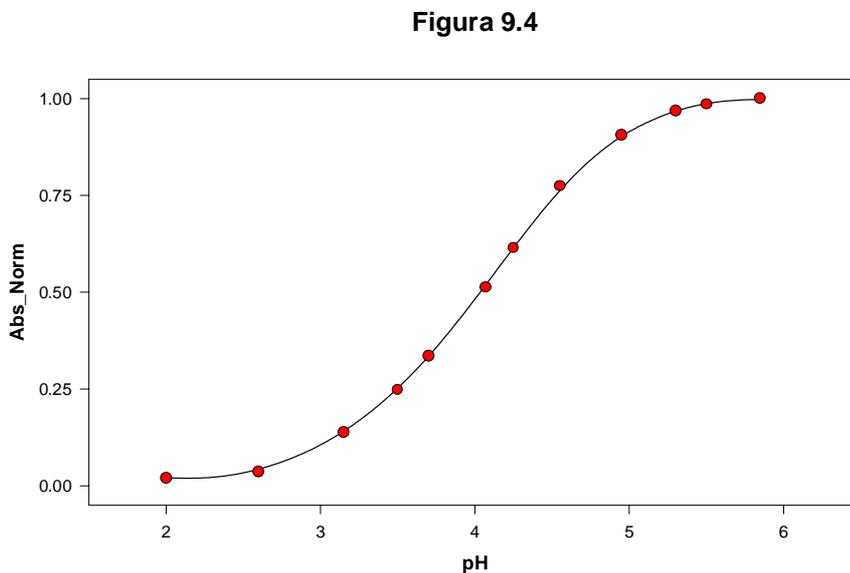


Figura 9.4: Curva de titulación normalizada.

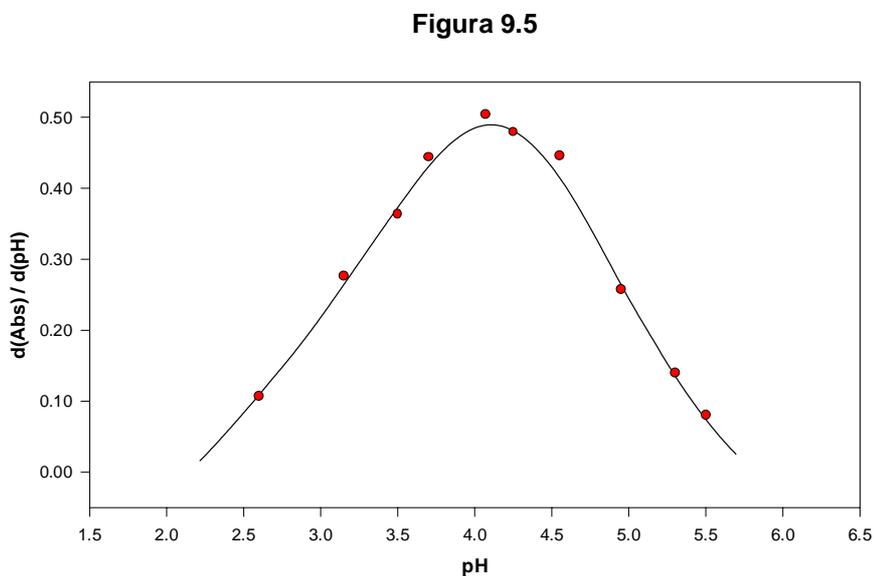


Figura 9.5: Derivada primera de la función de la Figura 9.4.

El punto de equivalencia en la titulación es aquel en el que la derivada primera

de la función es máxima y la derivada segunda se anula. Sin embargo, en el cálculo de derivadas numéricas de curvas experimentales pequeños errores de medida provocan grandes errores en la evaluación de las pendientes en cada punto.

Por este motivo como parte de este trabajo de tesis se desarrolló un algoritmo capaz de resolver esta dificultad que, a partir de un análisis de tipo estadístico, permite eliminar parte del error experimental y la evaluación de las derivadas de la función. La descripción del algoritmo y del software en el que fue implementado se da en el Capítulo XIV.

Mediante la aplicación del algoritmo mencionado se obtuvo la función que puede verse en la Figura 9.4 representada como una línea. En una segunda etapa, se utilizó el mismo programa para calcular las derivadas primera y segunda de la función que se presentan en las Figuras 9.5 y 9.6 respectivamente.

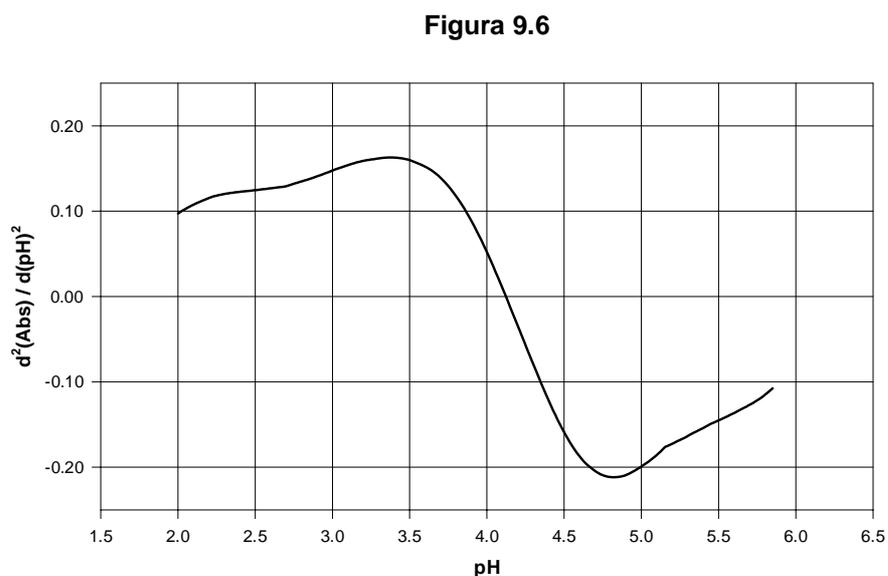


Figura 9.6: Derivada segunda de la función de la Figura 9.4.

El pH en el que la derivada primera es máxima y la derivada segunda se anula, corresponde al punto de equivalencia de la titulación. A partir de las derivadas se obtuvo un valor de **4,08** con un desvío estándar de 0,06 para el pKa del DNF.

Método B:

Otro procedimiento para calcular el pKa del DNF utiliza el análisis de regresión bilineal. La absorbancia de la solución está dada por la siguiente expresión:

$$A = \epsilon_{AC} \cdot C_{AC} + \epsilon_{BA} \cdot C_{BA} \quad (9.1)$$

donde **A** es la absorbancia total, ϵ_{AC} y ϵ_{BA} son los coeficientes de extinción, de las formas ácida y básica respectivamente, a la longitud de onda considerada. Por otra parte C_{AC} y C_{BA} son las concentraciones, de la forma ácida y básica, al pH considerado. Si se conocen los espectros de ambas especies pueden calcularse las concentraciones de las mismas a cada punto de la curva de titulación. El pKa estará dado por el pH en el cual las concentraciones de ambas especies son iguales. En la Figura 9.7 se presentan los resultados obtenidos al aplicar el análisis anterior a los datos experimentales, con el programa KINESIM.

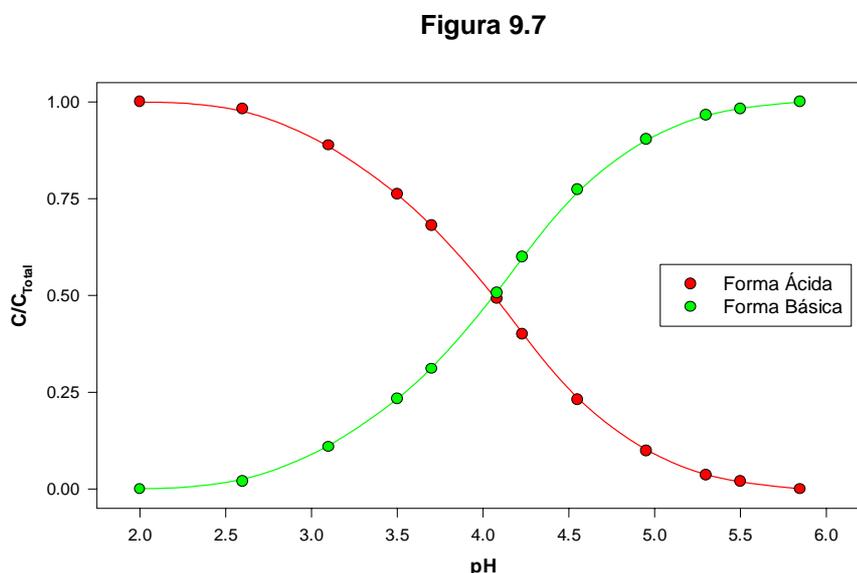


Figura 9.7: Perfiles normalizados de concentración de las formas ácida y alcalina.

El valor de pKa obtenido por este método es de **4,06** con una desviación estándar de 0,05. En comparación con el primer método éste tiene menor error ya que se utiliza la totalidad de la matriz experimental para evaluar el pKa en lugar de utilizar un

pequeño rango espectral.

9.1.2. Determinación del coeficiente de reparto

Con el objeto de poder evaluar los perfiles de concentración del DNF durante los experimentos de fotodegradación tal como se hizo con el DNCB, se ha estudiado el reparto del DNF entre el isoctano y el agua. En este caso la especie aniónica, es decir el fenolato, presentará seguramente un coeficiente de reparto muy pequeño debido a que la misma posee carga. Por esta razón el coeficiente de reparto será una función del pH.

En la Figura 9.8 se presentan los espectros obtenidos antes y después de la extracción para el reparto isoctano/H₂O del DNF a pH 2,50. Como puede apreciarse, a diferencia de lo que ocurre con el DNCB, en una extracción simple sólo un 60% del DNF pasa a la fase orgánica.

Figura 9.8

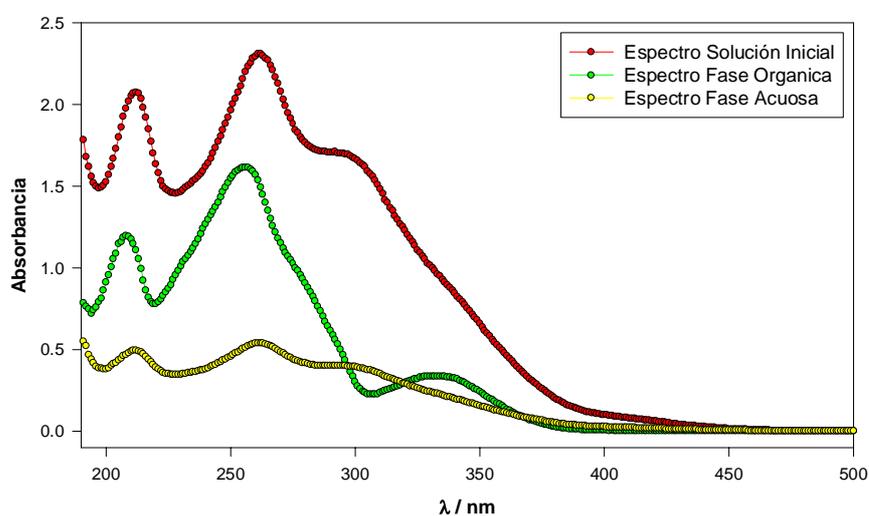


Figura 9.8: Espectros antes y después de la extracción.

Los espectros fueron analizados haciendo una regresión lineal entre la absorbancia y los coeficientes de extinción a cada longitud de onda, para cada solución. Los resultados obtenidos se muestran en la Figura 9.9.

Figura 9.9

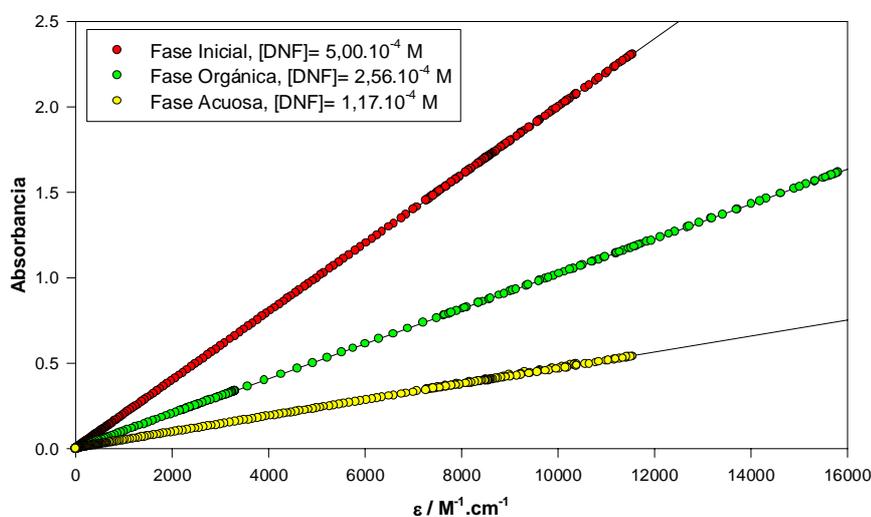


Figura 9.9: Absorbancia en función de los coeficientes de extinción. Espectros obtenidos antes y después de la extracción.

Las concentraciones en cada solución, obtenidas a partir de las pendientes de las rectas, se listan en la Tabla 9.1. El coeficiente de reparto para el DNF entre isoctano y agua (pH 2,50), calculado a partir de los valores de la Tabla tiene un valor de **2,17** con una desviación estándar de 0,10.

Tabla 9.1

Fase	[DNF]
Acuosa Inicial	$5,00.10^{-4}$ M
Orgánica Final	$2,56.10^{-4}$ M
Acuosa Final	$1,18.10^{-4}$ M

9.2. Fotólisis directa

Tal como se hizo con el DNCB, se estudió el efecto de la radiación sobre una solución acuosa de DNF de pH 3,70 en ausencia de H_2O_2 .

Figura 9.10

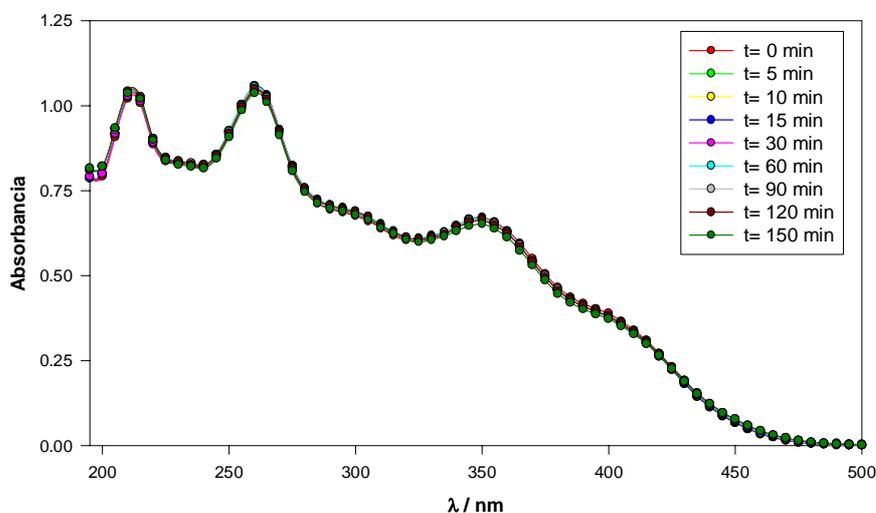


Figura 9.10: Espectros obtenidos a diferentes tiempos de exposición.

A partir de los espectros presentados en la Figura 9.10, se han estimado las concentraciones de DNF en cada instante utilizando la ley de Lambert-Beer y regresión lineal. El perfil cinético estimado para el sustrato se muestra en la Tabla 9.2.

Tabla 9.2

Tiempo / min	[DNF] x 10 ⁴ / M
0	5,00
5	5,00
10	5,00
15	4,99
30	4,97
60	4,99
90	4,97
120	4,96
150	4,93

Puede apreciarse que luego de 2,5 horas de irradiación de la solución, se ha degradado menos de un 1.5% del sustrato. La eficiencia calculada con la ecuación 1.1 es de $8,9 \cdot 10^{-5}$ moles de DNF degradados por cada Einstein que ingresa a la solución.

9.3. Fotodegradación UV/H₂O₂

El estudio de la degradación del DNF en presencia de agua oxigenada se realizó, utilizando dos protocolos experimentales similares a los descriptos para el DNCB.

9.3.A. Estudio del mecanismo. Protocolo A

En los experimentos de cromatografía líquida (HPLC) y de cromatografía iónica (IC), se utilizaron las mismas condiciones (eluentes, flujo, temperatura, etc.) que en el caso del DNCB.

La curva de calibración para las determinaciones de HPLC presentada en la Figura 9.11, se construyó a partir de diluciones de una solución de 203 mg/l de DNF.

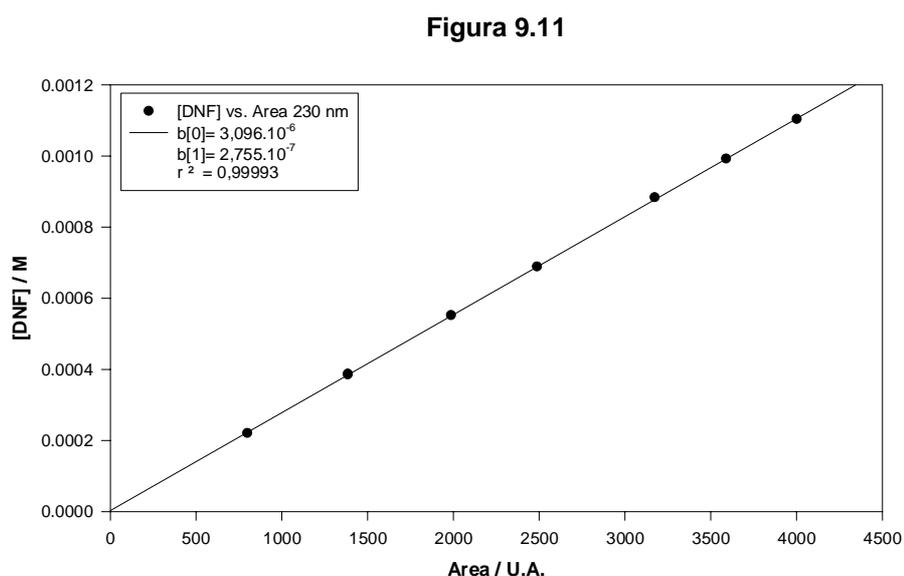


Figura 9.11: Curva de calibración para las determinaciones de DNF por HPLC

Para los ensayos de cromatografía iónica, se utilizó la misma curva de calibración que con el sustrato DNCB.

En la Figura 9.12 se presentan los perfiles de concentración obtenidos durante la irradiación de una solución preparada disolviendo 51,2 mg de DNF, 4 ml de Perhydrol y 250 μl de H_2SO_4 comercial en un volumen final de un litro.

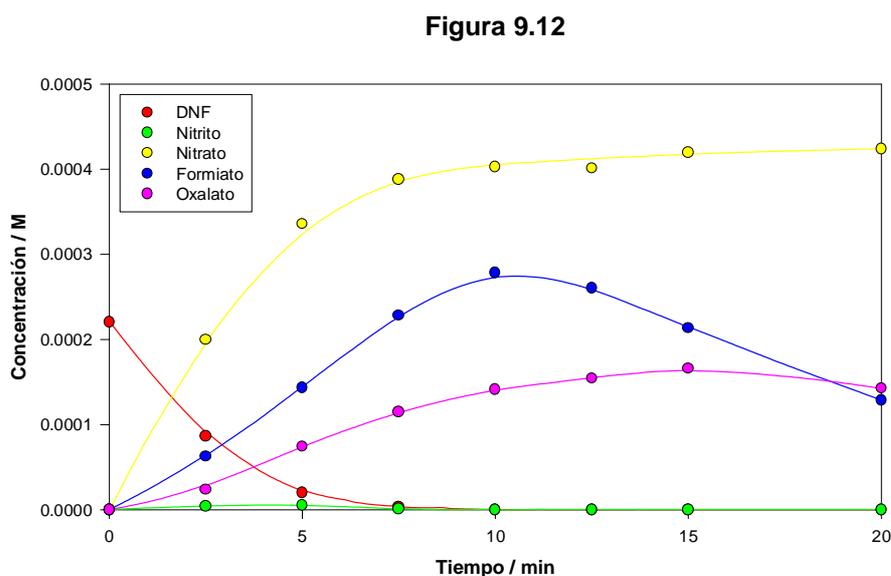


Figura 9.12: Perfiles de concentración para todas las especies detectadas.

El decaimiento del sustrato, presentado en color rojo, muestra una rápida degradación del DNF ya que luego de 10 minutos de irradiación no se detecta el pico en las corridas de HPLC correspondientes.

Igual que en el caso del DNCB, la curva verde muestra que sólo se detectan pequeñas cantidades de nitrito durante los primeros minutos de fotólisis y posteriormente, luego de que el sustrato ha sido consumido, su concentración cae debajo del límite de detección del equipo.

El perfil presentado en amarillo indica que más del 95% del nitrógeno contenido en el sustrato se libera como aniones nitrato. Además luego de 7,5 minutos de irradiación, la concentración de NO_3^- se mantiene prácticamente constante.

Estas observaciones sugieren que el mecanismo de liberación del nitrógeno contenido en el sustrato es similar al observado en el caso del DNCB.

En la Tabla 9.3 se muestra el comportamiento del pH durante el experimento.

Tabla 9.3

Tiempo / min	pH
0	2,45
5	2,35
15	2,29
30	2,29

El aumento de acidez observado se debe a la formación de intermediarios tales como el ácido oxálico y el ácido fórmico.

El perfil de concentración correspondiente a los aniones formiato se muestra en azul. Por cada molécula de sustrato degradada se forma más de una molécula de ácido fórmico, ya que la concentración de formiato a los 10 minutos alcanza un valor máximo que supera al de la concentración inicial de DNF.

También se genera oxalato durante la fotólisis. La concentración de estos aniones, representada por la traza color fucsia alcanza su valor máximo alrededor de 15 minutos después de comenzada la irradiación. Este comportamiento sugiere que el oxalato no proviene directamente del DNF sino que es formado en una etapa posterior.

9.3.B. Estudio de la eficiencia. Protocolo B.

Utilizando el protocolo B, se ha estudiado el efecto de la $[H_2O_2]$ en la eficiencia de la técnica UV/ H_2O_2 para la fotodegradación de soluciones de DNF. Se realizaron 3 grupos de experimentos con concentraciones de sustrato de 150, 90 y 50 mg/l respectivamente. Las concentraciones de H_2O_2 se variaron desde $5,8 \cdot 10^{-3}$ hasta $2,4 \cdot 10^{-1}$ M. En todas las soluciones el pH inicial se ajustó a un valor de 2,50 con H_2SO_4 .

Con un procedimiento similar al aplicado en los experimentos de DNCB, se tomaron aproximadamente 20 ml de muestra a diferentes tiempos de fotólisis y con una

alícuota de las mismas se midieron los espectros. Del resto se tomaron 10 ml que fueron puestos en contacto con 15 ml de isoctano durante 45 segundos de agitación. Posteriormente se midieron los espectros de ambas fases en equilibrio.

Figura 9.13

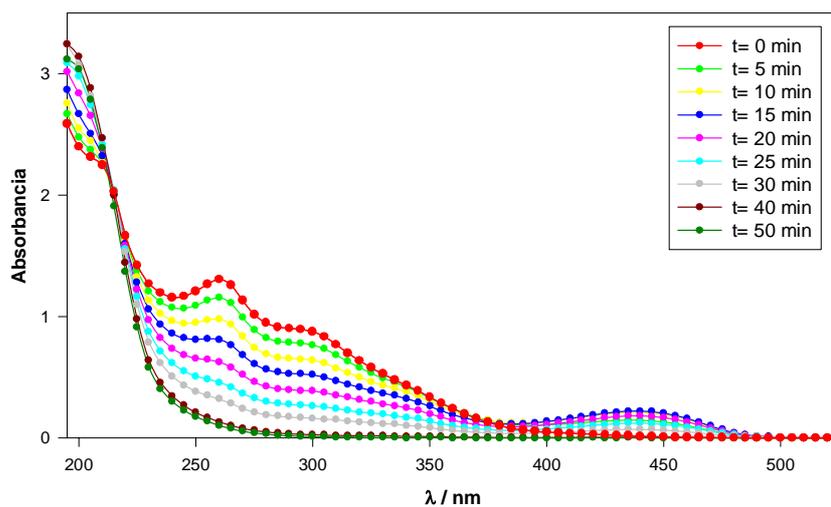


Figura 9.13: Espectros obtenidos a diferentes tiempos de irradiación. Solución 90 mg/l en DNF; 0,045M en H₂O₂ y pH 2,50.

Figura 9.14

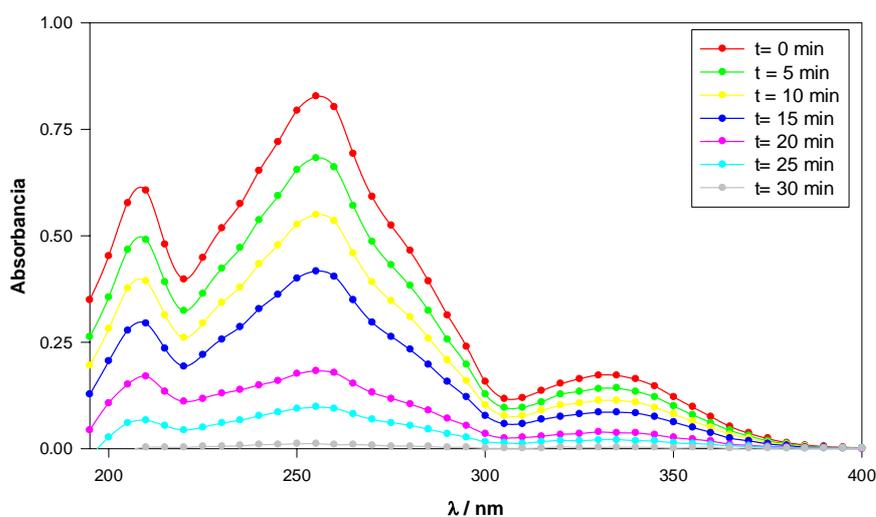


Figura 9.14: Espectros en isoctano obtenidos a diferentes tiempos de irradiación.

En la Figura 9.13 se presentan los espectros de la solución obtenidos para diferentes tiempos de irradiación. En las Figuras 9.14 y 9.15 se muestran los espectros de las fases orgánica y acuosa en equilibrio luego de la extracción.

Figura 9.15

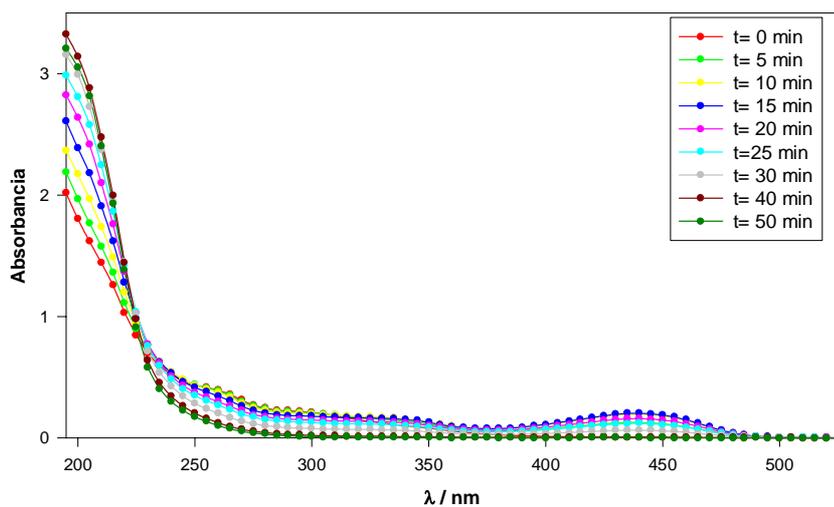


Figura 9.15: Espectros en la fase acuosa residual luego de la extracción.

Figura 9.16

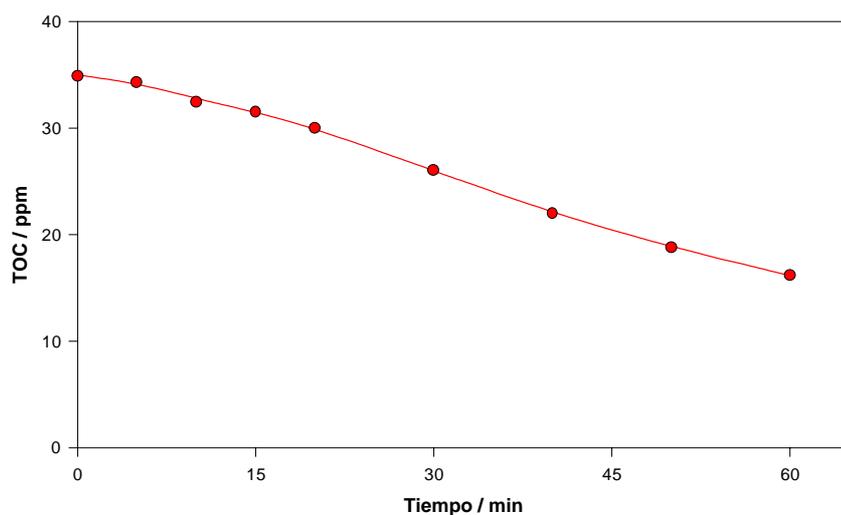


Figura 9.16: Comportamiento del TOC en función del tiempo de irradiación. Solución: 90 mg/l de DNF; 0,056 M de H_2O_2 y pH 2,50.

Además de las medidas espectrofotométricas se realizaron determinaciones de carbono orgánico total. El perfil de TOC en función del tiempo de la Figura 9.16 muestra un comportamiento diferente al observado con el DNCB, ya que presenta una disminución continua durante toda la fotólisis.

9.3.B.1. Determinación de las velocidades de degradación

Las velocidades iniciales de degradación del DNF fueron determinadas aplicando los mismos métodos desarrollados para en DNCB. En los párrafos siguientes se muestran los resultados obtenidos con cada método.

Método I:

A partir del estudio de los perfiles de absorbancia en función del tiempo, en el rango de longitudes de onda comprendido entre 250 y 325 nm, se han estimado las velocidades de degradación del sustrato y del H_2O_2 . El análisis de la Figura 9.17 revela que, en todos los casos, se observa un comportamiento prácticamente lineal para los primeros minutos de fotólisis en el intervalo de longitudes de onda considerado.

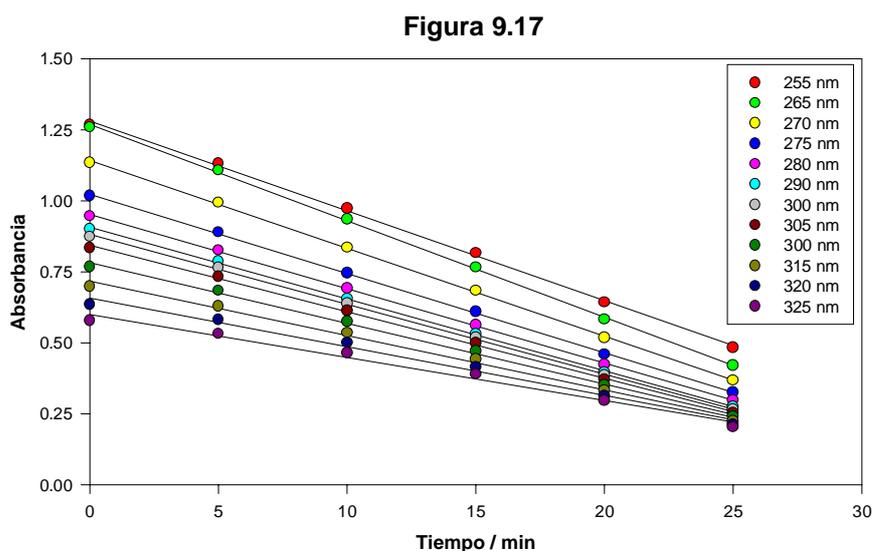


Figura 9.17: Perfiles de absorbancia en función del tiempo.
Solución: 90 mg/l de DNF; 0,055 M de H_2O_2 y pH 2,50.

En la Figura 9.18 se observa que el comportamiento, de las pendientes de la Figura 9.17 entre 250 y 315 nm, es muy similar al espectro del sustrato. Por lo tanto, suponiendo la validez de las ecuaciones 8.2 y 8.3, se calcularon mediante regresión no lineal las velocidades v_s y $v_{H_2O_2}$, el ajuste obtenido se muestra en la Figura 9.19.

Figura 9.18

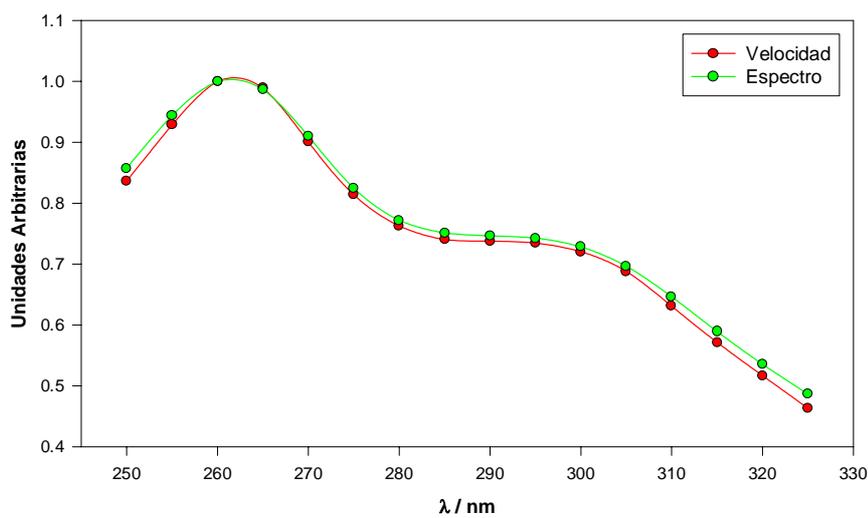


Figura 9.18: Pendientes obtenidas a cada longitud de onda vs. espectro del DNF.

Figura 9.19

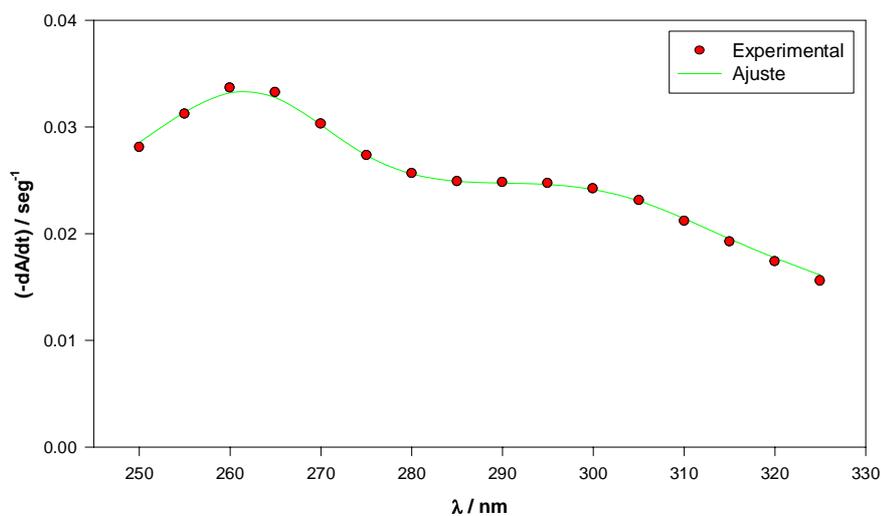


Figura 9.19: Ajuste para $-dA/dt$ a diferentes longitudes de onda.

Método II:

Igual que con el DNCB, la forma de los espectros de la Figura 9.14, obtenidos luego de la extracción con isoctano durante los primeros minutos de irradiación, sugiere la presencia de una única especie en la fase orgánica. La aplicación del análisis de factores en este caso ha dado como resultado la contribución de una sola especie a la absorbancia total.

En consecuencia, los espectros obtenidos en la fase orgánica se han utilizado para determinar el perfil cinético del sustrato. En la Figura 9.20 puede observarse la dependencia lineal entre la absorbancia y los coeficientes de extinción para distintos instantes de tiempo.

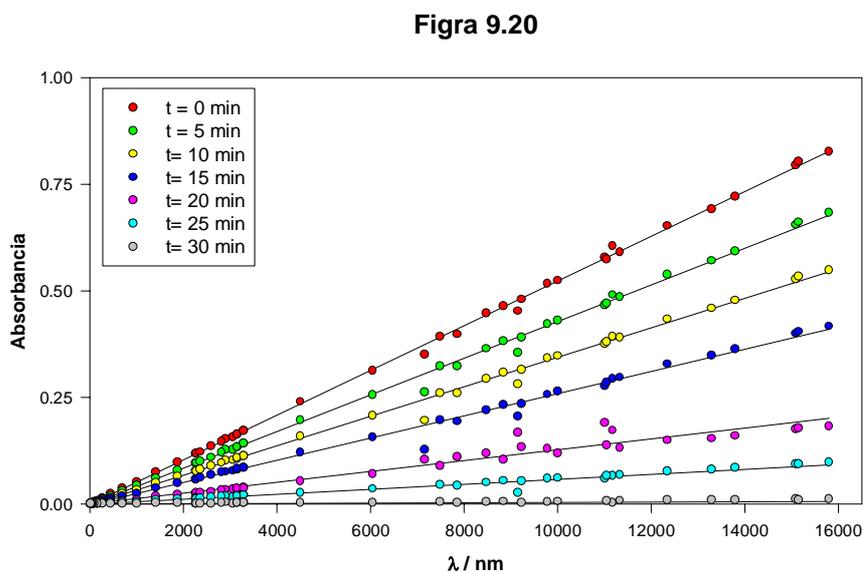


Figura 9.20: Comportamiento de la absorbancia en función de los coeficientes de extinción.

A partir de las pendientes determinadas por regresión sobre cada espectro, se han calculado las concentraciones del sustrato en la fase orgánica aplicando la ley de Lambert-Beer.

Utilizando el valor de coeficiente de reparto y la relación de volúmenes utilizada para realizar la extracción, se calcularon las concentraciones del sustrato en la mezcla de reacción. Los resultados obtenidos se presentan en la Figura 9.21.

Posteriormente se usaron los perfiles de concentración obtenidos para calcular

las velocidades iniciales de degradación en cada condición experimental.

Figura 9.21

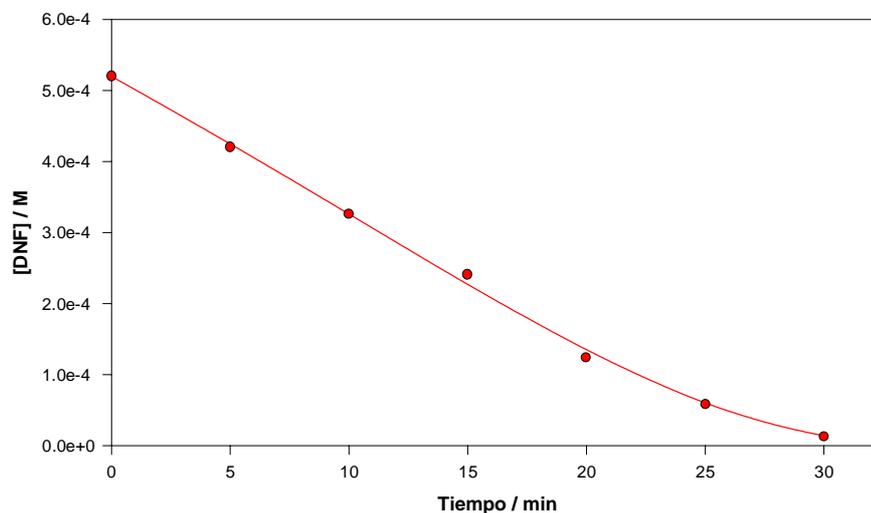


Figura 9.21: Concentración de DNF en función del tiempo calculada con el método 2.

Método III:

La Figura 9.22 muestra los espectros diferencia iniciales obtenidos con el DNF.

Figura 9.22

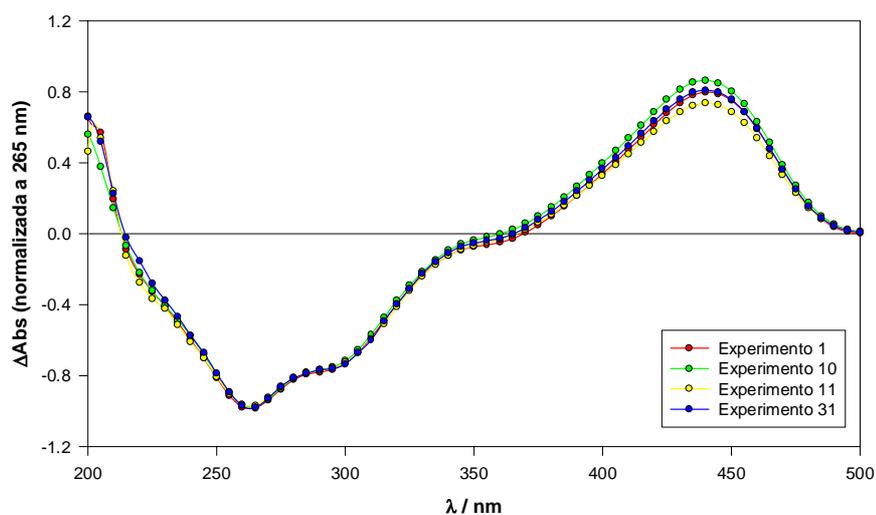


Figura 9.22: Espectros diferenciales iniciales (normalizados), obtenidos en diferentes experimentos.

Se observa gran disminución de absorbancia en la zona comprendida entre 220 y 330 nm que corresponde a la banda de absorción del sustrato que presenta un máximo en 265 nm y un hombro en 295 nm. Por otra parte aparece un aumento de absorbancia de 360 a 500 nm con un máximo ubicado en 440 nm. Igual que en el caso del DNCB, esta banda desaparece a tiempos largos de irradiación y por lo tanto no corresponde a un producto estable en las condiciones de trabajo.

En la Figura 9.23 se presentan los espectros finales obtenidos, para tres experimentos diferentes, luego de largos períodos de exposición de las soluciones a la radiación. Igual que en los experimentos de degradación de DNCB se observa la ausencia de absorción a longitudes de onda mayores que 250 nm.

En el gráfico interior se muestra el espectro correspondiente al ácido nítrico. Se puede observar la similitud de la forma de los espectros finales con la forma del espectro del HNO₃. Luego de largos períodos de exposición a la radiación en exceso de H₂O₂, se obtienen como productos finales CO₂ y HNO₃. Debido a que el CO₂ es arrastrado por la corriente de aire sintético inyectada en el reactor, los espectros finales observados corresponden a soluciones de HNO₃ y H₂O₂.

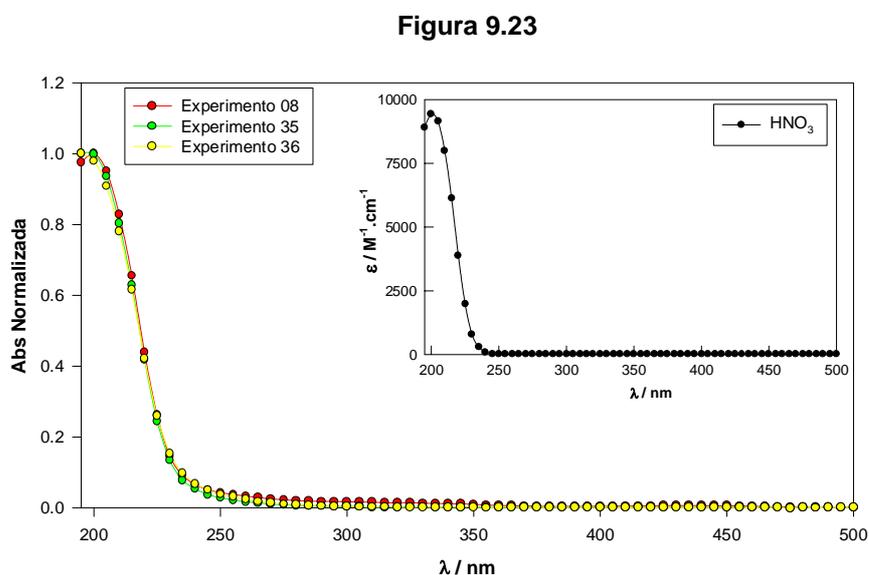


Figura 9.23: Espectros finales obtenidos en diferentes experimentos.

La información espectral obtenida ha sido analizada con el procedimiento

descrito para el DNCB en el Capítulo VIII. Mediante la aplicación del análisis de factores incorporado en el programa KINESIM, se han estimado cuatro especies contribuyentes a la absorbancia total.

Considerando nuevamente un modelo de cuatro especies se ha intentado reproducir los espectros observados. El espectro “intermediario” se obtuvo a partir de los espectros diferencia de la Figura 9.22 y de las ecuaciones 8.7 y 8.8.

En la Figura 9.24 puede apreciarse que los coeficientes de extinción del DNF (en color rojo) y del “intermediario” (en color verde) poseen el mismo valor en la zona de 355 a 360 nm, estos valores son consistentes con el punto isobéptico observado durante los primeros minutos de fotólisis. Además, en los espectros diferencia de la Figura 9.22 se verifica que la variación de absorbancia en esa región del espectro es prácticamente nula.

Con este modelo de trabajo, se obtendrán perfiles de concentración “promedio” para el conjunto de intermediarios y productos.

Figura 9.24

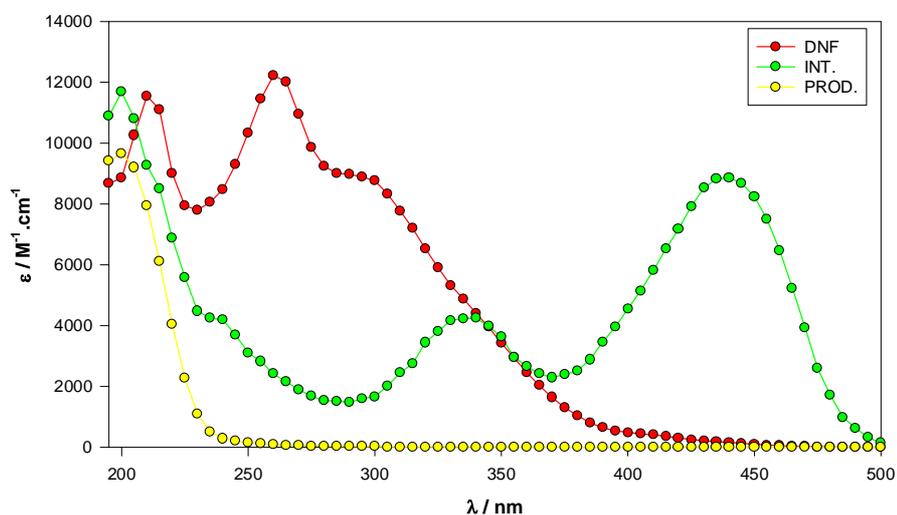


Figura 9.24: Espectros utilizados para reproducir los resultados experimentales.

Con la ayuda del programa KINESIM se ha utilizado el análisis de regresión lineal múltiple para determinar los perfiles de concentración de cada una de las especies a partir de la matriz de absorbancia y de la matriz de espectros.

Las concentraciones en función del tiempo obtenidas para las cuatro especies se muestran en la Figura 9.25. Con el objeto de incluir el perfil de H_2O_2 en el gráfico, sus valores de concentración han sido divididos por un factor de escala apropiado.

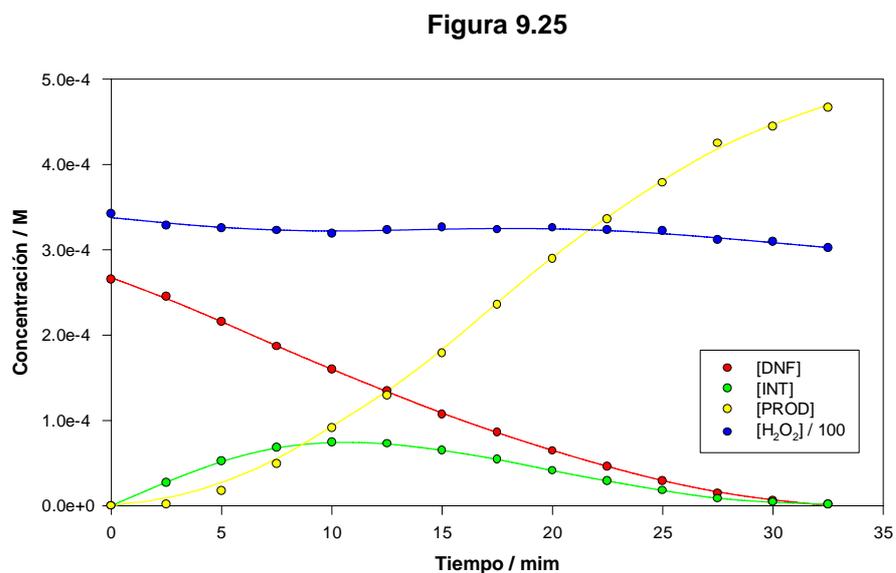


Figura 9.25: Perfiles cinéticos calculados con el modelo de cuatro especies.

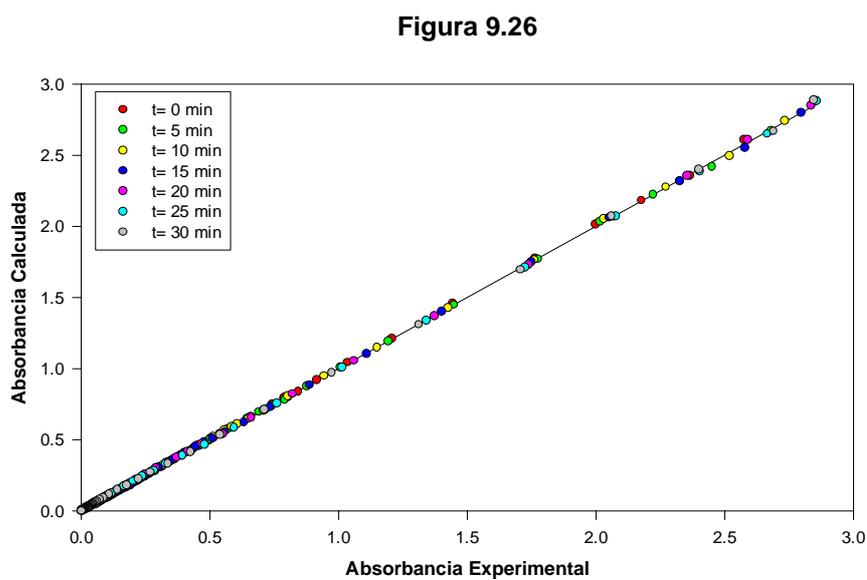


Figura 9.26: Espectros calculados vs. espectros experimentales, para diferentes tiempos de irradiación.

A partir de los espectros de la Figura 9.24 y los perfiles de concentración de la Figura 9.25 se simularon los espectros de absorción en función del tiempo de irradiación utilizando la ecuación 8.10. En la Figura 9.26 puede apreciarse una muy buena correlación entre el modelo y los experimentos.

En la Tabla 9.4 se comparan las velocidades de degradación de sustrato, obtenidas con los tres métodos descritos, para soluciones de $4,88 \cdot 10^{-4}$ M de DNF y diferentes concentraciones de H_2O_2 . Se observa que los valores de velocidad calculados mediante los métodos 2 y 3 difieren menos de un 8% en todos los casos. Por otra parte los resultados del método 1 presentan mayores diferencias, aunque las mismas son siempre menores al 12 %.

Tabla 9.4

H_2O_2 / M	Método 1 -dC/dt (M/min)	Método 2 -dC/dt (M/min)	Método 3 -dC/dt (M/min)
$5,7 \cdot 10^{-3}$	$6,07 \cdot 10^{-6}$	$6,60 \cdot 10^{-6}$	$6,77 \cdot 10^{-6}$
$4,6 \cdot 10^{-2}$	$1,45 \cdot 10^{-5}$	$1,62 \cdot 10^{-5}$	$1,52 \cdot 10^{-5}$
$5,9 \cdot 10^{-2}$	$1,65 \cdot 10^{-5}$	$1,76 \cdot 10^{-5}$	$1,69 \cdot 10^{-5}$
$6,9 \cdot 10^{-2}$	$1,49 \cdot 10^{-5}$	$1,63 \cdot 10^{-5}$	$1,60 \cdot 10^{-5}$
$1,2 \cdot 10^{-1}$	$1,38 \cdot 10^{-5}$	$1,56 \cdot 10^{-5}$	$1,44 \cdot 10^{-5}$
$2,3 \cdot 10^{-1}$	$1,13 \cdot 10^{-5}$	$1,23 \cdot 10^{-5}$	$1,26 \cdot 10^{-5}$

Los resultados indican que, a pesar de la simplificación realizada en el modelo de cuatro especies propuesto en el método 3, los valores calculados para las velocidades coinciden, dentro del error experimental con los valores calculados mediante el método número 2.

9.3.B.2. Velocidad de degradación en función de las concentraciones

Los valores de la Tabla 9.4 muestran que, independientemente del método

utilizado para calcular las velocidades, la eficiencia en la degradación del DNF presenta una concentración de H_2O_2 óptima en la que la velocidad de degradación del sustrato es máxima.

Como se mencionó anteriormente en relación con la Figura 9.16, en las determinaciones de carbono orgánico total se observan perfiles que no pueden analizarse mediante 2 etapas como en los experimentos con DNCB. En este caso se han estimado las velocidades medias de decaimiento del TOC suponiendo una sola etapa de comportamiento lineal.

En la Figura 9.27 se muestra el comportamiento de las velocidades medias de degradación de TOC en función de la concentración de H_2O_2 , estimadas para soluciones de 90 mg/l de DNF.

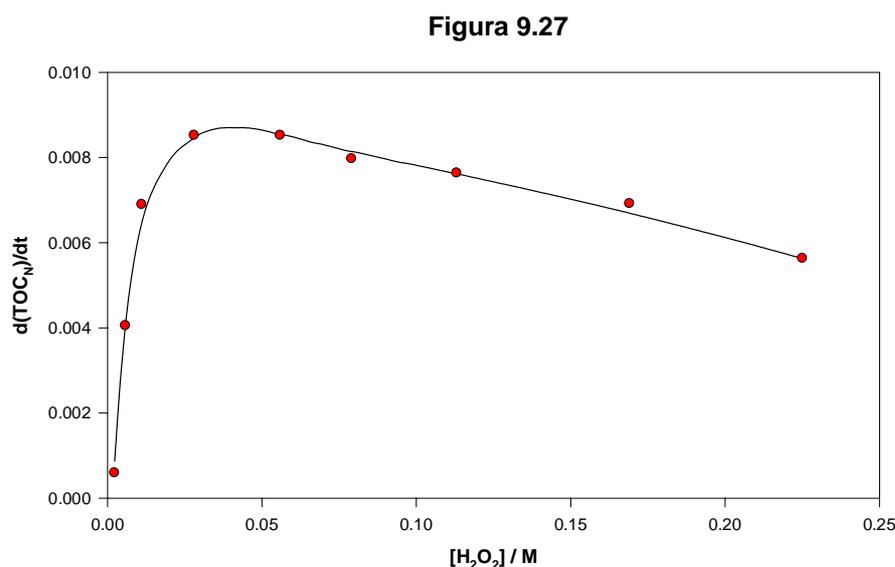


Figura 9.27: Velocidades medias de degradación de TOC vs. $[\text{H}_2\text{O}_2]$.

Puede apreciarse que las velocidades de degradación del TOC presentan una tendencia muy similar a la observada en la Tabla 9.4.

En las Tablas 9.5, 9.6 y 9.7 se muestran las velocidades ($-\mathbf{dC/dt}$) y eficiencias (Φ_{DNF}) iniciales de degradación del DNF obtenidas para soluciones de diferente concentración de H_2O_2 y concentraciones del sustrato de 50, 90 y 150 mg/l respectivamente.

Tabla 9.5: [DNF] = 50 mg/l

$\text{H}_2\text{O}_2 / \text{M}$	$-\text{dC}/\text{dt} (\text{M}\cdot\text{s}^{-1})$	Φ_{DNF}
$9,1\cdot 10^{-3}$	$1,00\cdot 10^{-7}$	$8,43\cdot 10^{-4}$
$1,7\cdot 10^{-2}$	$1,39\cdot 10^{-7}$	$1,17\cdot 10^{-3}$
$3,4\cdot 10^{-2}$	$1,68\cdot 10^{-7}$	$1,42\cdot 10^{-3}$
$5,8\cdot 10^{-2}$	$1,61\cdot 10^{-7}$	$1,36\cdot 10^{-3}$
$8,2\cdot 10^{-2}$	$1,54\cdot 10^{-7}$	$1,30\cdot 10^{-3}$
$1,2\cdot 10^{-1}$	$1,41\cdot 10^{-7}$	$1,19\cdot 10^{-3}$

Tabla 9.6: [DNF] = 90 mg/l

$\text{H}_2\text{O}_2 / \text{M}$	$-\text{dC}/\text{dt} (\text{M}\cdot\text{s}^{-1})$	Φ_{DNF}
$5,7\cdot 10^{-3}$	$1,00\cdot 10^{-7}$	$8,43\cdot 10^{-4}$
$4,6\cdot 10^{-2}$	$2,40\cdot 10^{-7}$	$2,02\cdot 10^{-3}$
$5,9\cdot 10^{-2}$	$2,55\cdot 10^{-7}$	$2,15\cdot 10^{-3}$
$7,0\cdot 10^{-2}$	$2,57\cdot 10^{-7}$	$2,17\cdot 10^{-3}$
$1,2\cdot 10^{-1}$	$2,32\cdot 10^{-7}$	$1,96\cdot 10^{-3}$
$2,3\cdot 10^{-1}$	$1,95\cdot 10^{-7}$	$1,64\cdot 10^{-3}$

Tabla 9.7: [DNF] = 150 mg/l

$\text{H}_2\text{O}_2 / \text{M}$	$-\text{dC}/\text{dt} (\text{M}\cdot\text{s}^{-1})$	Φ_{DNF}
$3,5\cdot 10^{-2}$	$1,62\cdot 10^{-7}$	$1,37\cdot 10^{-3}$
$5,7\cdot 10^{-2}$	$2,39\cdot 10^{-7}$	$2,01\cdot 10^{-3}$
$7,5\cdot 10^{-2}$	$2,42\cdot 10^{-7}$	$2,04\cdot 10^{-3}$
$9,2\cdot 10^{-2}$	$2,55\cdot 10^{-7}$	$2,15\cdot 10^{-3}$
$1,1\cdot 10^{-1}$	$2,48\cdot 10^{-7}$	$2,08\cdot 10^{-3}$
$1,4\cdot 10^{-1}$	$2,44\cdot 10^{-7}$	$2,06\cdot 10^{-3}$
$2,3\cdot 10^{-1}$	$2,20\cdot 10^{-7}$	$1,85\cdot 10^{-3}$

En los tres grupos de experimentos realizados se observa que, a concentración de sustrato constante, los valores iniciales de $-dC/dt$ y Φ_{DNCB} en función de la concentración de H_2O_2 presentan un máximo. Además, igual que en el caso del DNCB, el valor óptimo de concentración de aditivo aumenta con la carga inicial de sustrato.

Los valores obtenidos para Φ_{DNF} indican que con las concentraciones óptimas de H_2O_2 , el número de moléculas de sustrato degradadas por cada fotón que ingresa a la solución es alrededor de 20 veces mayor en presencia de aditivo que en ausencia del mismo.

Capítulo X

Degradación de los sustratos

4-nitrofenol y nitrobenceno

10.1. Ensayos preliminares

En este capítulo se presentan los resultados de los estudios de degradación de dos compuestos nitro-aromáticos cuyas constantes de velocidad frente a radicales HO· se conocen⁽¹⁻³⁾: 4-nitrofenol (**PNF**) y nitrobenceno (**NBE**).



donde $k_{\text{PNF}} = 3,8 \cdot 10^9 \text{ M}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ y $k_{\text{NBE}} = 3,2 \cdot 10^9 \text{ M}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ son las constantes de velocidad asociadas a las reacciones **A** y **B** respectivamente.

El 4-nitrofenol utilizado en los ensayos, de las firmas Fluka y Riedel de Haën, es un sólido amarillo que se disuelve fácilmente en H₂O. En ambos casos se tiene una pureza mayor al 99%. El nitrobenceno utilizado fue marca May&Baker. En las concentraciones utilizadas se disuelve fácilmente en H₂O. Es líquido a temperatura

ambiente y posee una pureza mayor al 95 %.

Los espectros correspondientes a ambos sustratos en solución acuosa de pH 2,50 y en isoctano se muestran en las Figuras 10.1 y 10.2.

Figura 10.1

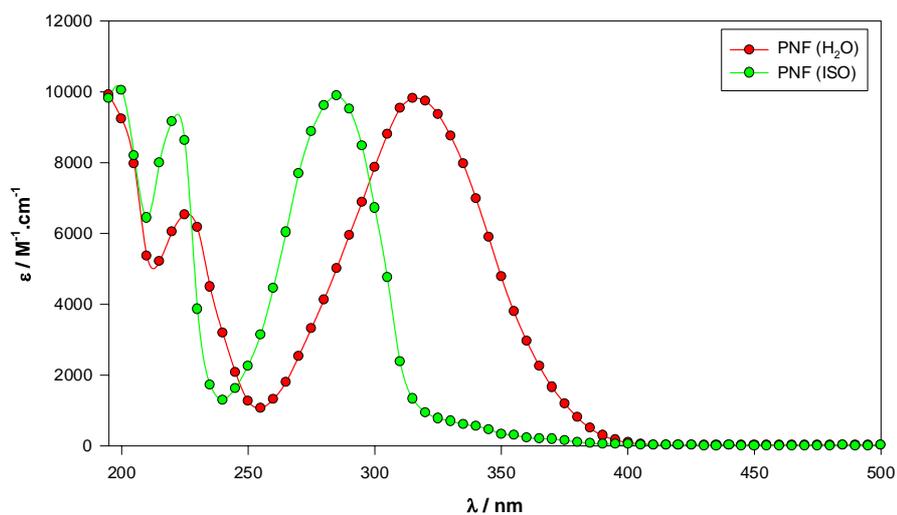


Figura 10.1: Espectros del PNF en agua y en isoctano.

Figura 10.2

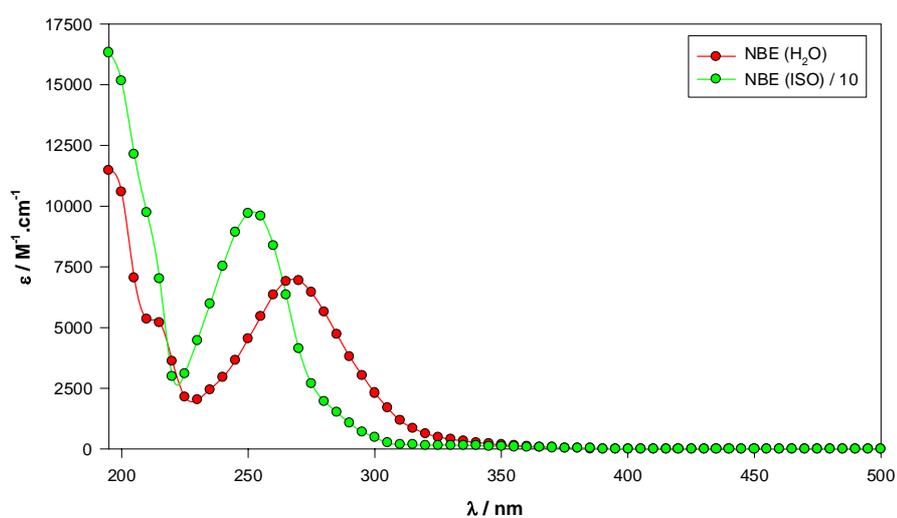


Figura 10.2: Espectros del NBE en agua y en isoctano.

10.1.1. Determinación de los coeficientes de reparto Isoctano/Agua

Las constantes de reparto se han determinado utilizando la metodología descrita en el Capítulo VIII.

Figura 10.3

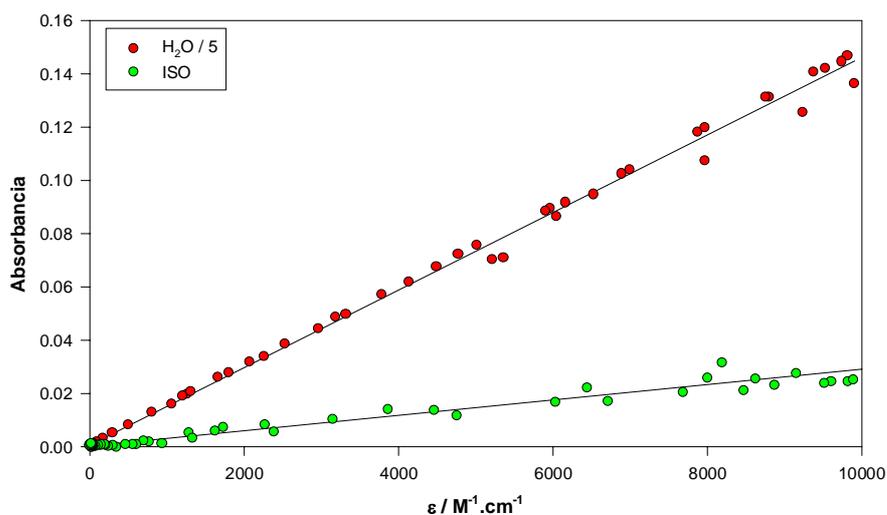


Figura 10.3: Absorbancia del PNF función del coeficiente de extinción en ambas fases en equilibrio.

Figura 10.4

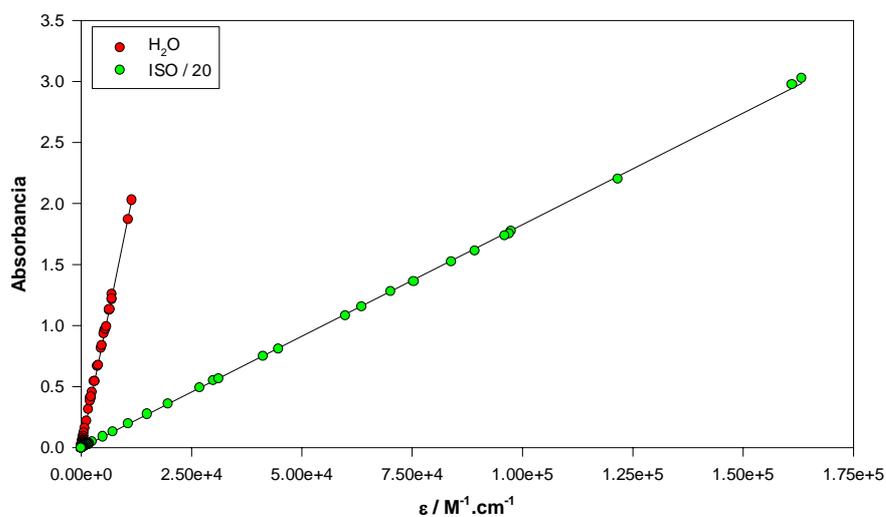


Figura 10.4: Absorbancia del NBE función del coeficiente de extinción en ambas fases en equilibrio.

A partir de las pendientes de cada una de las curvas presentadas en las Figuras 10.3 y 10.4 se han determinado las concentraciones en el equilibrio. Los valores calculados para los coeficientes de reparto isooctano/H₂O son **0,04** para el PNF y **2,07** para el NBE, en ambos casos la desviación estándar fue de 0,01.

10.1.2. Determinación del pK_a del PNF

El espectro de las soluciones acuosas de PNF depende la concentración de protones en solución. El comportamiento observado se debe a la existencia del equilibrio ácido-base entre las formas neutra y aniónica del PNF⁽²⁾. A partir de los espectros a cada pH se calculó el pK_a de esta sustancia utilizando los métodos descritos en el Capítulo IX.

En la Figura 10.5 se muestran los espectros a diferentes valores de pH obtenidos para una solución de 50 mg/l de PNF. Puede observarse la presencia de tres puntos isobésticos bien definidos a 232, 268 y 347 nm respectivamente.

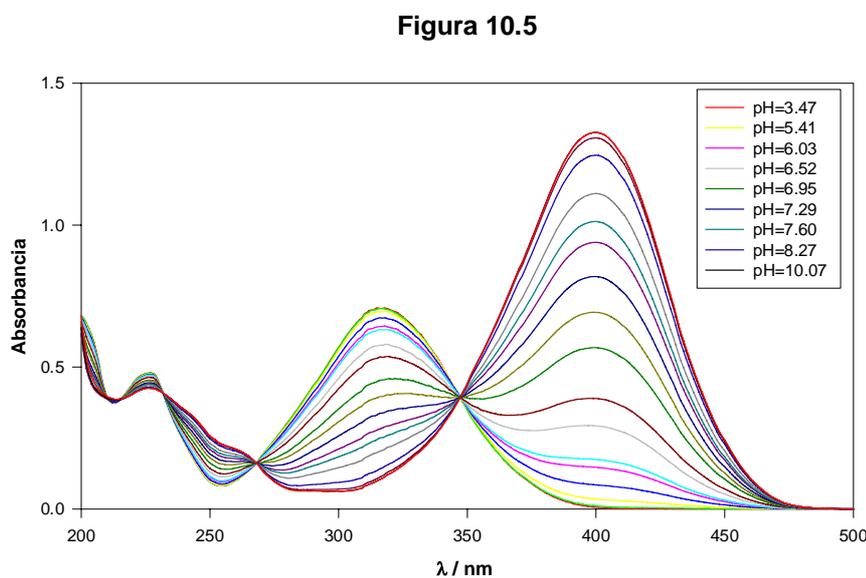


Figura 10.5: Espectros del PNF a diferentes valores de pH.

Método A:

La forma neutra, única especie presente a pH menores a 3.5, no absorbe a longitudes de onda mayores a 400 nm. De la misma forma que en el caso del DNF, se ha calculado el promedio de los perfiles de absorbancia normalizados a pH 10 para el intervalo del espectro comprendido entre 415 y 465 nm.

Figura 10.6

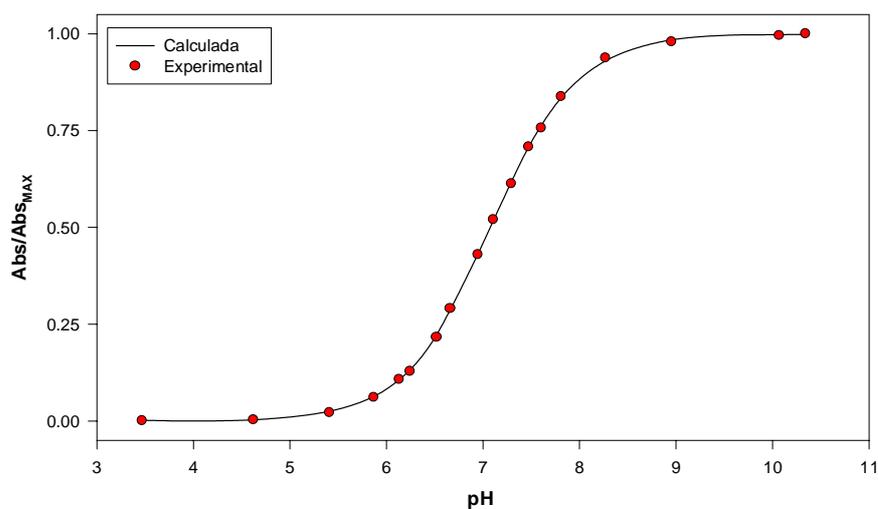


Figura 10.6: Curva de titulación normalizada.

Figura 10.7

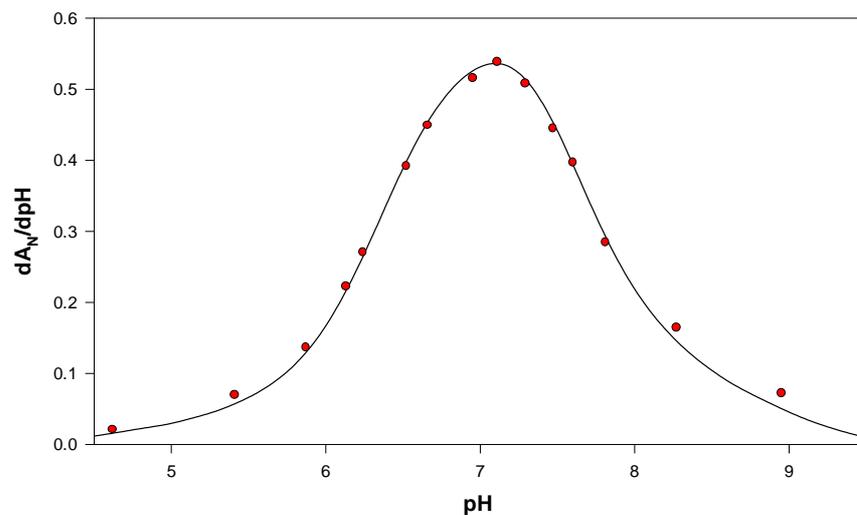


Figura 10.7: Derivada primera de la función de la Figura 10.6.

Con ayuda del programa FILTRO descrito en el Capítulo XIV se obtuvo la función continua de la Figura 10.6 así como también sus derivadas primera y segunda presentadas en las Figuras 10.7 y 10.8.

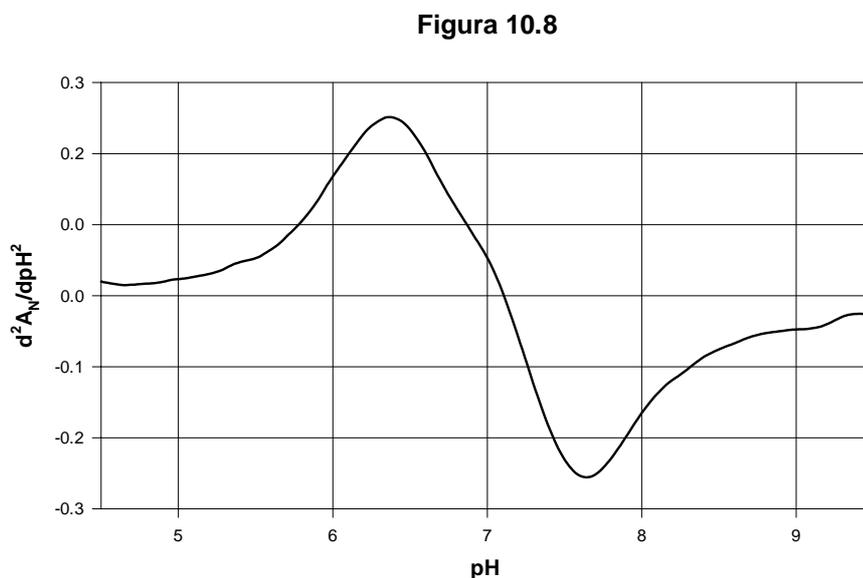


Figura 10.8: Derivada segunda de la función de la Figura 10.6.

El pKa es el pH en el cual derivada primera es máxima y la derivada segunda se anula, en el caso del PNF el valor obtenido mediante este método es de **7,10** con una desviación estándar de 0,04.

Método B:

Con la ayuda del programa KINESIM se calcularon, mediante el análisis de regresión bilineal, las concentraciones de fenol y de fenolato en equilibrio para cada condición de pH.

El pH en el cual concentraciones de ambas especies son iguales corresponde al pKa. A partir de los perfiles de concentración de ambas especies, obtenidos con el programa FILTRO y representados mediante líneas continuas en la Figura 10.9, se obtuvo un valor de **7,07** para el pKa de PNF con una desviación estándar de 0,03.

Figura 10.9

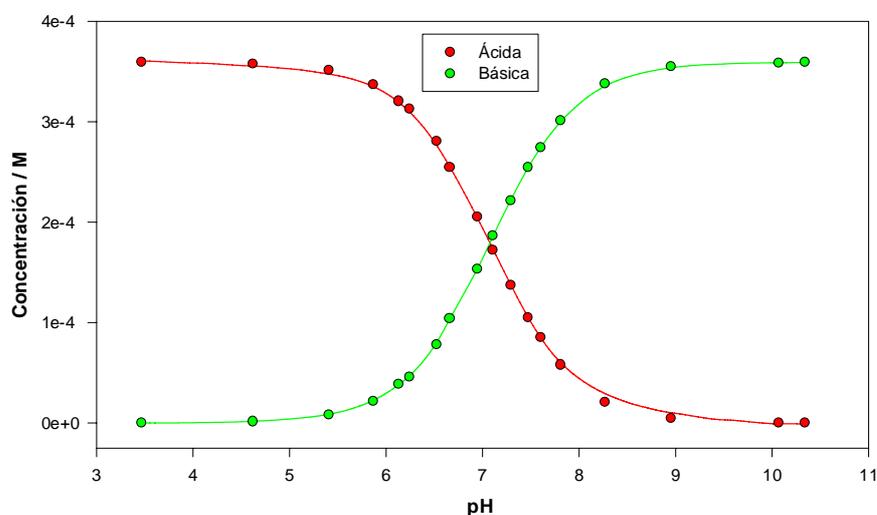


Figura 10.9: Concentración de las formas ácida y alcalina en función del pH.

10.2. Fotólisis directa

Se estudió el efecto de la radiación directa sobre el PNF y NBE en ausencia de H_2O_2 a pH 2,50.

En las Figuras 10.10 y 10.11 se muestran los espectros obtenidos para diferentes tiempos de fotólisis para soluciones $5,7 \cdot 10^{-4}$ M de PNF y $3,1 \cdot 10^{-4}$ M de NBE respectivamente.

Las concentraciones de PNF y NBE en función del tiempo de irradiación fueron estimadas utilizando la ley de Lambert-Beer y regresión lineal.

Considerando un comportamiento lineal para los perfiles de concentración, se han estimado las velocidades de degradación para ambos sustratos.

Las pendientes calculadas indican que luego de 2 horas de irradiación sólo se ha degradado un 1.3 % del PNF y un 4.1 % del NBE.

Las eficiencias de degradación calculadas empleando la ecuación 1.1 (Capítulo I) fueron $1,2 \cdot 10^{-4}$ y $1,3 \cdot 10^{-4}$ moles degradados por cada Einstein que ingresa a la solución para el PNF y NBE respectivamente.

Es interesante señalar, que de manera similar a los sustratos anteriores, es posible alcanzar eficiencias 25 y 15 veces mayores en presencia de H_2O_2 . Los resultados

de degradación aplicando la técnica UV/H₂O₂ se presentarán en las secciones 10.3.B.2 para el PNF y 10.4.B.2 para el NBE respectivamente.

Figura 10.10

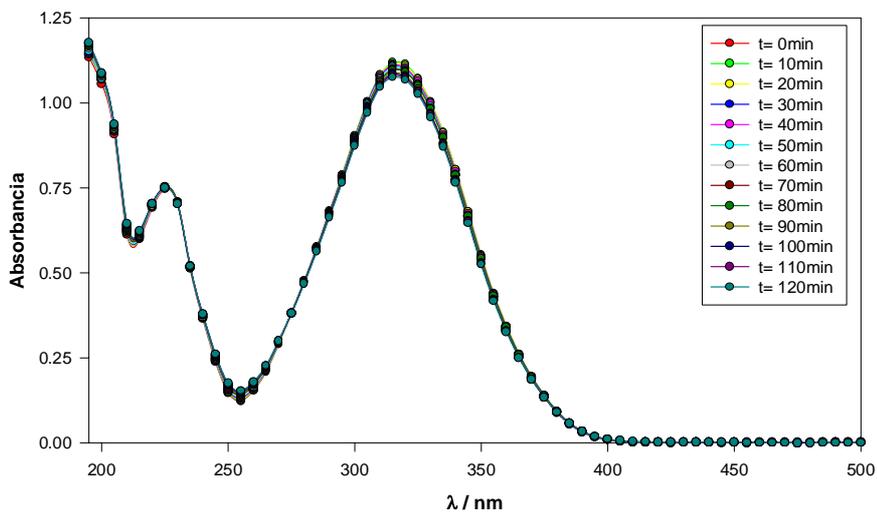


Figura 10.10: Espectros para el PNF obtenidos a diferentes tiempos de exposición.

Figura 10.11

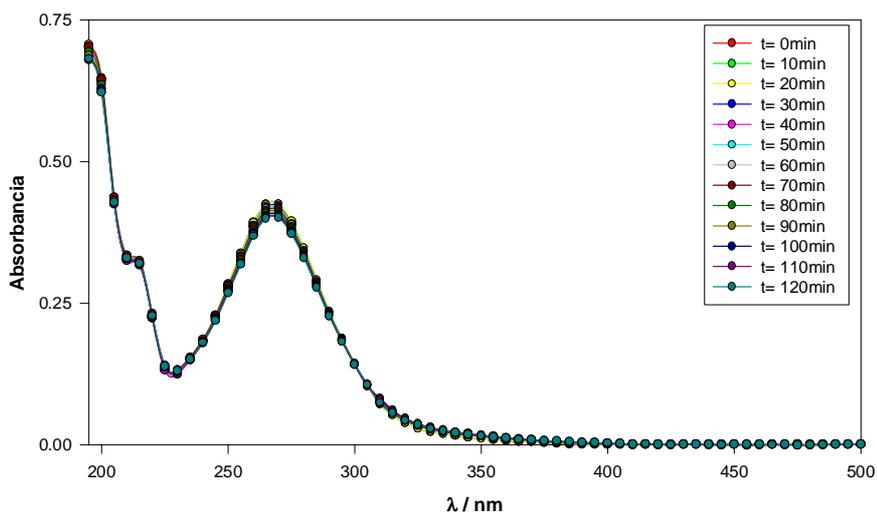


Figura 10.11: Espectros para el NBE obtenidos a diferentes tiempos de exposición.

En la Tabla 10.1 se presentan los resultados obtenidos para la concentración de ambos sustratos en función del tiempo.

Tabla 10.1

Tiempo / min	[PNF] $\times 10^4$ / M	[NBE] $\times 10^4$ / M
0	5,74	3,08
5	5,73	3,08
10	5,71	3,07
15	5,72	3,07
20	5,73	3,07
25	5,71	3,07
30	5,70	3,05
35	5,72	3,04
40	5,72	3,04
45	5,71	3,06
50	5,70	3,06
55	5,69	3,04
60	5,69	3,06
65	5,70	3,05
70	5,70	3,06
75	5,71	3,06
80	5,70	3,02
85	5,69	3,00
90	5,67	3,00
95	5,68	2,99
100	5,66	2,98
105	5,66	2,95
110	5,65	2,97
115	5,66	2,96
120	5,63	2,97

10.3. Fotodegradación UV/H₂O₂ del PNF

El estudio de la degradación del PNF en presencia de agua oxigenada se realizó, utilizando dos protocolos experimentales similares a los descritos para el DNCB.

10.3.A. Estudio del mecanismo. Protocolo A.

Se ha investigado el mecanismo de la degradación del PNF en soluciones irradiadas en presencia de H₂O₂. El decaimiento del sustrato se analizó mediante cromatografía líquida HPLC y algunos de los productos se analizaron mediante IC. Las condiciones analíticas empleadas fueron idénticas a las presentadas en el Capítulo VIII.

Figura 10.12

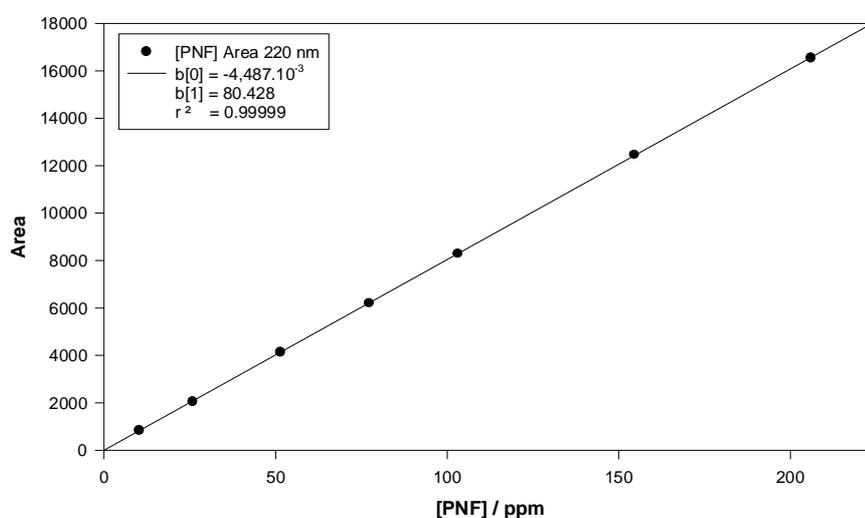


Figura 10.12: Curva de calibración para las determinaciones de PNF por HPLC

La curva de calibración presentada en la Figura 10.12 para el PNF se construyó a partir de diluciones de una solución madre de 300 ppm del sustrato preparada disolviendo 30,0 mg del sustrato en 100 ml de solución. Por otra parte, en las determinaciones por IC, se utilizó la misma curva de calibración que en el caso del DNCB.

En la Figura 10.13 se presentan como ejemplo los resultados de la cromatografía iónica obtenidos a diferentes tiempos de irradiación para un experimento de degradación del PNF.

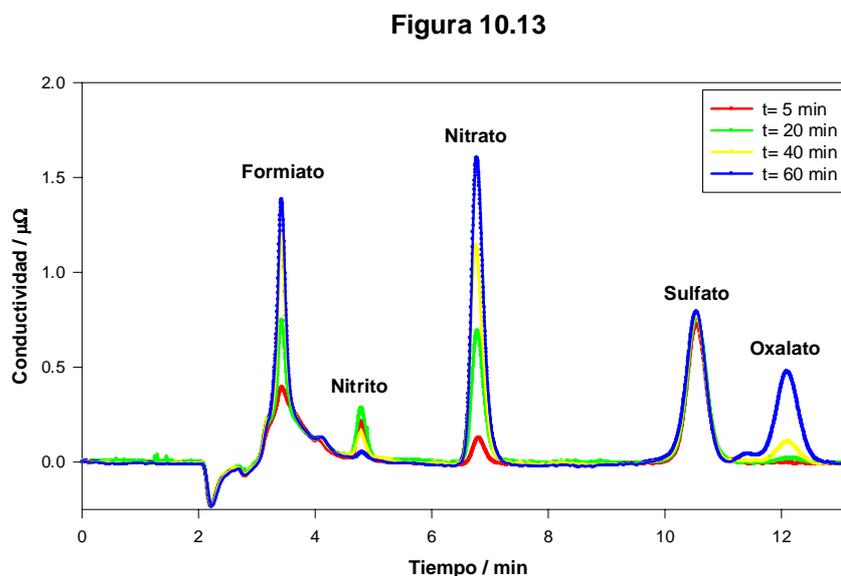


Figura 10.13: Corridas obtenidas en la cromatografía iónica obtenidas a diferentes tiempos de irradiación.

Puede apreciarse la formación de NO_2^- , NO_3^- , formiato, y oxalato; el pico correspondiente al SO_4^{2-} presenta área constante ya que proviene del H_2SO_4 utilizado para ajustar el pH.

En la Figura 10.14 se presentan los perfiles cinéticos obtenidos mediante HPLC y cromatografía iónica para una solución preparada disolviendo 250 mg de PNF sólido, 2 ml de perhydrol y 250 µl de H_2SO_4 concentrado en volumen final de 1 litro.

En estas condiciones se observa una rápida disminución de la concentración del PNF, acompañada de la producción de aniones nitrito y nitrato. Igual que en el caso del DNCB, las trazas observadas para estos aniones sugieren que en una primera etapa el nitrógeno se libera como aniones nitrito (el estado de oxidación formal para el nitrógeno en el sustrato es +3), los que luego son rápidamente oxidados a nitratos por efecto del medio altamente oxidante.

Figura 10.14

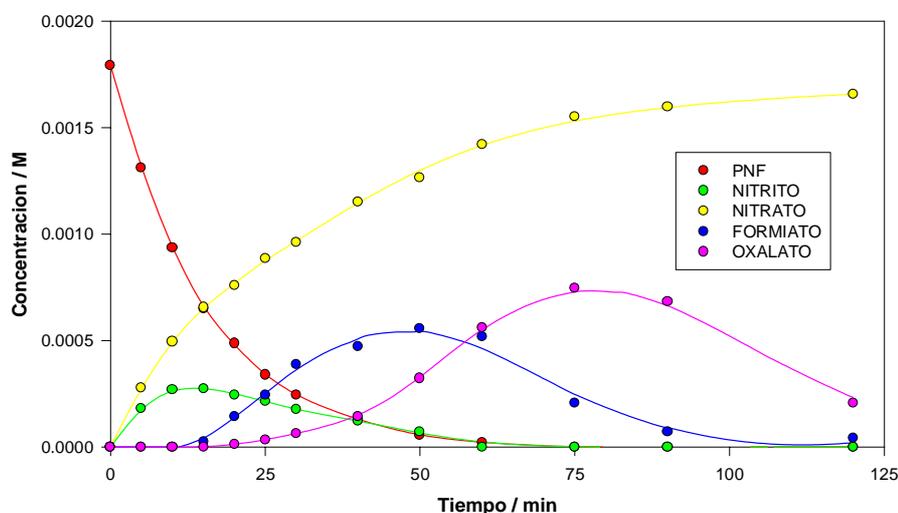


Figura 10.14: Perfiles de concentración para todas las especies detectadas. Solución: [PNF] = $1,80 \cdot 10^{-3}$ M; $[H_2O_2]$ = 0,022 M y pH 2,45.

La cantidad de NO_3^- liberado es un 5,5% menor que la correspondiente al nitrógeno presente en el sustrato. Se han realizado ensayos de cromatografía iónica, con una columna de intercambio de cationes, para determinar si la diferencia anterior se debe a la formación de amonio. En ninguno de los experimentos se ha detectado la presencia de NH_4^+ .

Entre los productos de reacción se han detectado por cromatografía iónica los aniones formiato y oxalato. Los perfiles correspondientes indican que, de la misma forma que para los sustratos DNCB y DNF, la liberación de formiato precede a la liberación de oxalato.

Además se han detectado por HPLC un conjunto de picos que no han podido ser totalmente resueltos debido a que poseen tiempos de retención muy pequeños. Asimismo se ha obtenido el perfil de un intermediario, que no ha sido identificado, cuyo tiempo de retención es de 1,7 min. Es posible que este compuesto intermediario posea dobles enlaces conjugados ya que presenta una banda importante alrededor de 380 nm.

En la Tabla 10.2 se muestra el comportamiento del pH durante un experimento de fotólisis de una solución de 200 ppm de PNF y $[H_2O_2]$ = 0,011 M.

Tabla 10.2

Tiempo / min	pH
0	2,45
5	2,41
10	2,36
15	2,29
20	2,25
30	2,19
45	2,13
60	2,07
75	2,00
90	1,95
120	2,08

Nuevamente el aumento de acidez observado se debe a la formación de intermediarios tales como el ácido oxálico y el ácido fórmico. Posteriormente la conversión de estos productos a dióxido de carbono y el arrastre del mismo por efecto del aire sintético inyectado en el reactor producen el ligero aumento de pH observado al final del experimento.

10.3.B. Estudio de la eficiencia. Protocolo B.

Para estudiar el efecto de la $[H_2O_2]$ en la eficiencia de la fotodegradación se utilizaron soluciones con diferentes cargas iniciales de materia orgánica a pH 2,50. Se realizaron dos grupos de experimentos modificando la concentración de peróxido de hidrógeno con concentraciones de sustrato constantes de $2,58 \cdot 10^{-4}$ M y $5,70 \cdot 10^{-4}$ M respectivamente.

10.3.B.1 Determinación de los perfiles cinéticos

Los resultados de la degradación del PNF fueron analizados mediante espectrofotometría UV-Visible. En la Figura 10.15 se muestran como ejemplo los espectros obtenidos al exponer una solución $2,58 \cdot 10^{-4}$ M en PNF y $5,8 \cdot 10^{-3}$ M en H_2O_2 de pH 2,50 a la radiación durante 35 minutos.

Figura 10.15

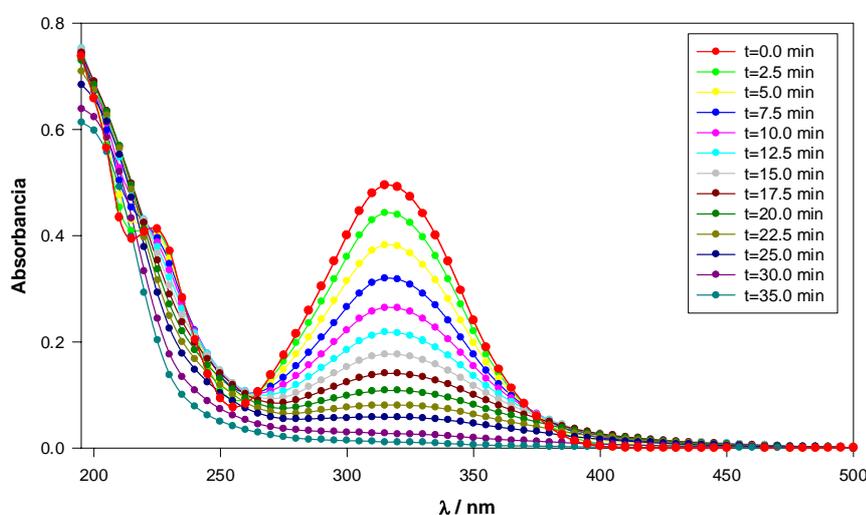


Figura 10.15: Espectros obtenidos a diferentes tiempos de irradiación.

El espectro correspondiente a la solución luego de 35 minutos de exposición a la radiación prácticamente no presenta absorción más allá de 320 nm, indicando claramente que el PNF ha sido completamente degradado. Además, igual que con los sustratos DNCB y DNF, el espectro final es muy similar al espectro del ácido nítrico.

El análisis de factores aplicado a la matriz formada con los espectros obtenidos a diferentes tiempos de irradiación sugiere la presencia de 6 factores. Esto no implica un mecanismo de reacción en el que solamente participan 6 especies, mas bien representa el número de espectros y de perfiles de concentración que se requieren para reproducir, dentro del error experimental, los valores de la matriz de absorbancia.

Con un total de 6 especies, además de los espectros del sustrato del H_2O_2 y del producto, deben considerarse los espectros correspondientes a tres intermediarios de

reacción. Para obtener los espectros de los intermediarios se tomó como punto de partida un modelo de cuatro especies. Esto implica considerar a los tres intermediarios como un solo factor y por lo tanto el espectro y el perfil de concentración obtenidos serán combinaciones lineales de los correspondientes a los intermediarios.

En la Figura 10.16 se muestran los espectros diferencia iniciales obtenidos con el PNF. Se observa gran disminución de absorbancia en la zona comprendida entre 320 y 330 nm que corresponde a una banda del sustrato. Por otra parte la absorbancia se incrementa en tres zonas del espectro: 210, 250 y 395 nm. Igual que con los sustratos DNCB y DNF, esta última banda desaparece a tiempos largos de irradiación y por lo tanto no corresponde a productos estables.

Figura 10.16

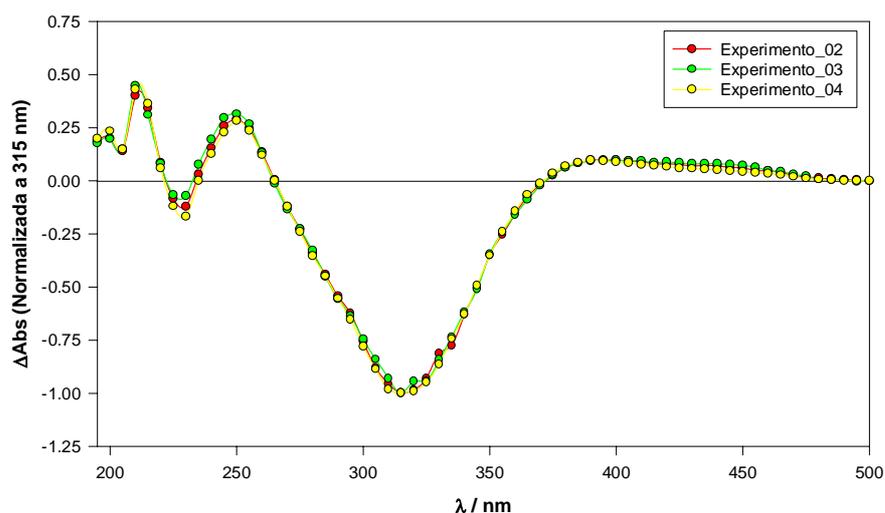


Figura 10.16: Espectros diferencia iniciales (normalizados), obtenidos en diferentes experimentos.

El espectro del supuesto intermediario se obtuvo a partir de los espectros diferencia de la Figura 10.16 y de las ecuaciones 8.7 y 8.8.

En la Figura 10.17 puede apreciarse que los puntos isobésticos a 265 y 370 nm corresponden a regiones en las que la variación de absorbancia presentada en la Figura 10.16 es prácticamente nula.

Figura 10.17

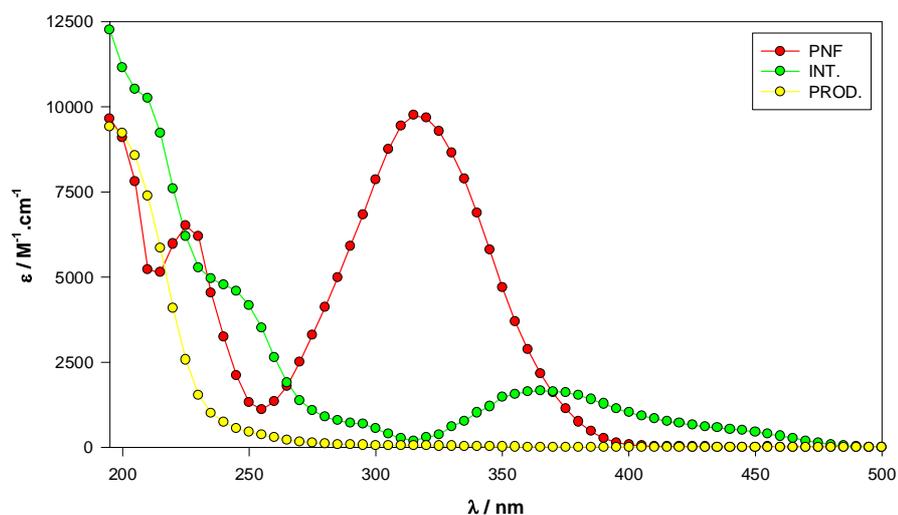


Figura 10.17: Espectros utilizados para el modelo de cuatro especies.

A partir del modelo aproximado de cuatro especies se estimaron los perfiles de concentración del sustrato, del H_2O_2 y del producto en función del tiempo y además el perfil para el intermediario.

Con la ayuda del perfil de concentración aproximado para el sustrato, los espectros de los tres intermediarios estimados por el análisis de factores se obtuvieron de la siguiente manera:

De acuerdo con los espectros de la Figura 10.15 y el espectro del H_2O_2 , solamente cuatro de las seis especies presentan absorción entre 320 y 500 nm. Es decir que el comportamiento de la matriz de absorbancia en esta región depende únicamente del sustrato y de los tres intermediarios.

Con el perfil de concentración del sustrato estimado con el modelo de cuatro especies, se han calculado las diferencias entre la matriz experimental y la absorbancia debida al PNF en cada instante y a cada longitud de onda entre 320 y 500 nm. Los valores de esta “matriz residual”, corresponden a la contribución de los intermediarios a la absorbancia total.

En la Figura 10.18 se presentan los valores de la “matriz residual” para el intervalo de longitudes de onda comprendido entre 325 y 475 nm.

Figura 10.18

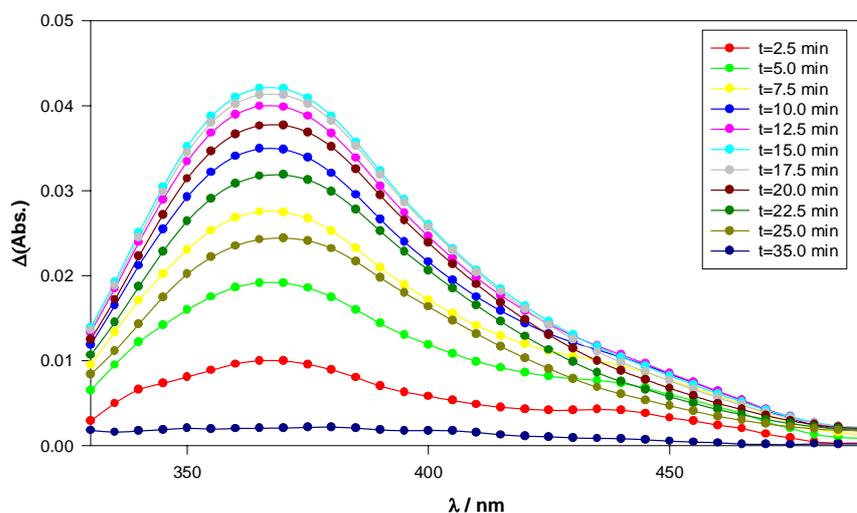


Figura 10.18: Espectros residuales debidos a los intermediarios.

A partir del análisis de los valores de la “matriz residual” se estimaron tres perfiles de concentración para los intermediarios. Utilizando los perfiles obtenidos, los espectros conocidos (sustrato, H_2O_2 y producto) y la matriz de absorbancia, se calcularon los espectros de los intermediarios que se muestran en la Figura 10.19.

Figura 10.19

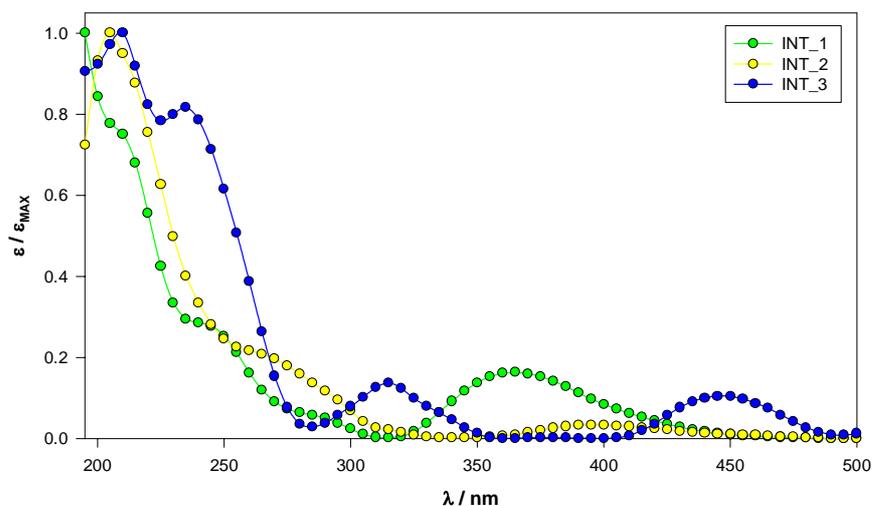


Figura 10.19: Espectros normalizados de los intermediarios en el modelo de 6 especies.

El procedimiento aplicado por el programa KINESIM para generar el conjunto de espectros y perfiles de concentración se describe en los Capítulos XV y XVI. En la Figura 10.20 se presentan los perfiles de concentración obtenidos con el modelo de seis especies para el experimento de la Figura 10.15.

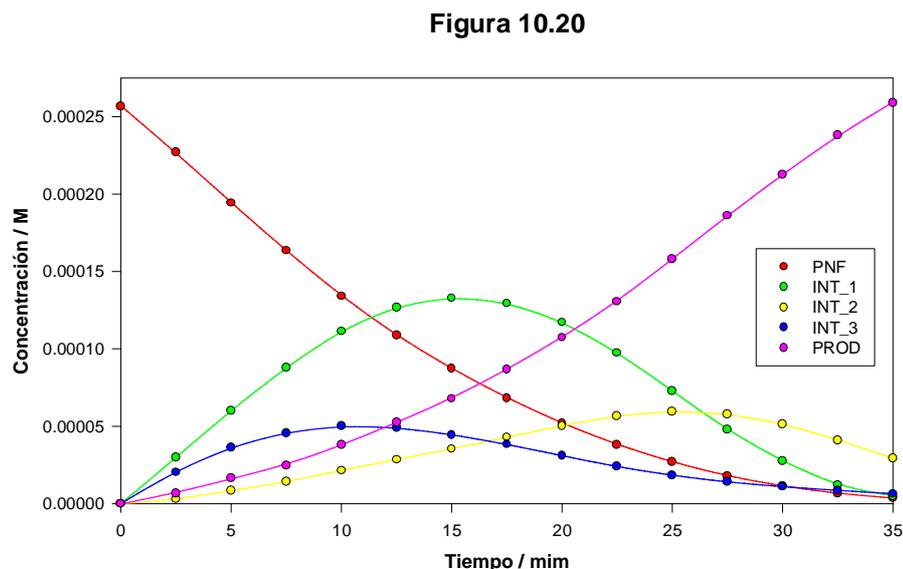


Figura 10.20: Perfiles de concentración obtenidos con el modelo de seis especies.

Es importante señalar que los perfiles de concentración obtenidos para el sustrato en el modelo de cuatro especies es idéntico al perfil obtenido con el modelo de seis especies. Además los perfiles correspondientes al producto y al intermediario número uno obtenidos con ambos procedimientos son muy similares.

En consecuencia el comportamiento de la matriz de absorbancia está principalmente determinado por el sustrato, el H_2O_2 , uno de los intermediarios y el producto. Las contribuciones de los otros intermediarios son relativamente pequeñas.

Por otra parte la contribución del H_2O_2 a la absorbancia total depende de su concentración inicial. Los valores relativamente bajos del coeficiente de extinción del peróxido de hidrógeno implican contribuciones pequeñas a la absorbancia total en una amplia región del espectro y esto dificulta la determinación del perfil de concentración correspondiente.

10.3.B.2. Velocidad de degradación en función de las concentraciones

En las Tablas 10.3 y 10.4 se presentan las velocidades ($-dC/dt$) y eficiencias (Φ_{PNF}) iniciales de degradación calculadas a partir de perfiles como el de la Figura 10.20 para soluciones de PNF $2,58 \cdot 10^{-4}$ M y $5,74 \cdot 10^{-4}$ M respectivamente.

Tabla 10.3: [PNF] = 35 mg/l

$[\text{H}_2\text{O}_2] / \text{M}$	$-dC/dt (\text{M} \cdot \text{s}^{-1})$	Φ_{PNF}
$2,7 \cdot 10^{-3}$	$1,09 \cdot 10^{-7}$	$9,19 \cdot 10^{-4}$
$5,5 \cdot 10^{-3}$	$2,05 \cdot 10^{-7}$	$1,73 \cdot 10^{-3}$
$1,1 \cdot 10^{-2}$	$3,04 \cdot 10^{-7}$	$2,56 \cdot 10^{-3}$
$2,2 \cdot 10^{-2}$	$3,21 \cdot 10^{-7}$	$2,71 \cdot 10^{-3}$
$4,4 \cdot 10^{-2}$	$3,56 \cdot 10^{-7}$	$3,00 \cdot 10^{-3}$
$6,6 \cdot 10^{-2}$	$3,49 \cdot 10^{-7}$	$2,94 \cdot 10^{-3}$

Tabla 10.4: [PNF] = 80 mg/l

$[\text{H}_2\text{O}_2] / \text{M}$	$-dC/dt (\text{M} \cdot \text{s}^{-1})$	Φ_{PNF}
$4,9 \cdot 10^{-3}$	$1,50 \cdot 10^{-7}$	$1,26 \cdot 10^{-3}$
$9,9 \cdot 10^{-3}$	$2,20 \cdot 10^{-7}$	$1,85 \cdot 10^{-3}$
$2,0 \cdot 10^{-2}$	$3,81 \cdot 10^{-7}$	$3,21 \cdot 10^{-3}$
$4,0 \cdot 10^{-2}$	$4,33 \cdot 10^{-7}$	$3,65 \cdot 10^{-3}$
$6,0 \cdot 10^{-2}$	$4,51 \cdot 10^{-7}$	$3,80 \cdot 10^{-3}$
$7,9 \cdot 10^{-2}$	$4,69 \cdot 10^{-7}$	$3,95 \cdot 10^{-3}$
$9,9 \cdot 10^{-2}$	$4,70 \cdot 10^{-7}$	$3,96 \cdot 10^{-3}$
$1,2 \cdot 10^{-1}$	$4,77 \cdot 10^{-7}$	$4,02 \cdot 10^{-3}$
$1,5 \cdot 10^{-1}$	$4,49 \cdot 10^{-7}$	$3,78 \cdot 10^{-3}$
$1,7 \cdot 10^{-1}$	$4,45 \cdot 10^{-7}$	$3,75 \cdot 10^{-3}$
$2,0 \cdot 10^{-1}$	$4,32 \cdot 10^{-7}$	$3,64 \cdot 10^{-3}$

En ambos grupos de experimentos se observa la existencia de una concentración óptima de peróxido de hidrógeno en la que la velocidad de consumo de sustrato y por lo tanto la eficiencia de la degradación en los primeros instantes de irradiación es máxima.

10.4. Fotodegradación UV/H₂O₂ del NBE

El estudio de la degradación del NBE en presencia de agua oxigenada se realizó, utilizando los mismos protocolos experimentales que para el DNCB.

10.4.A. Estudio del mecanismo. Protocolo A.

Se han irradiado soluciones de NBE en presencia de H₂O₂ en diferentes condiciones experimentales. De la misma forma que en el caso del PNF, como métodos de análisis se utilizaron IC y HPLC. La curva de calibración para HPLC se muestra en la Figura 10.21.

Figura 10.21

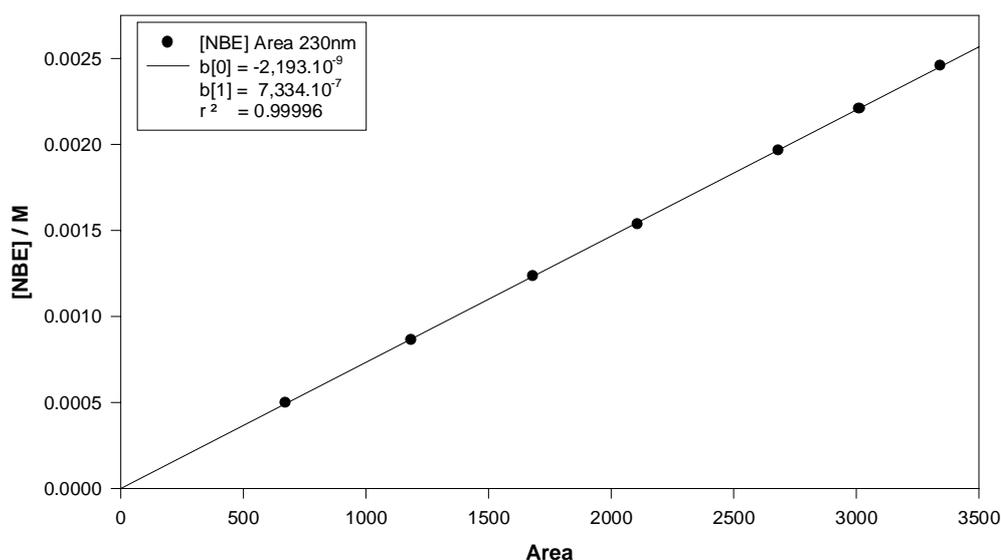


Figura 10.21: Curva de calibración para las determinaciones de NBE por HPLC

La degradación va acompañada de la formación de nitrito, nitrato, formiato y oxalato. En este caso además se han podido identificar dos intermediarios en las corridas por HPLC. En la Figura 10.22 se muestra un cromatograma obtenido luego de irradiar 45 minutos una solución $1,93 \cdot 10^{-3}$ M en NBE y $0,011$ M en H_2O_2 de pH 2,42.

Figura 10.22

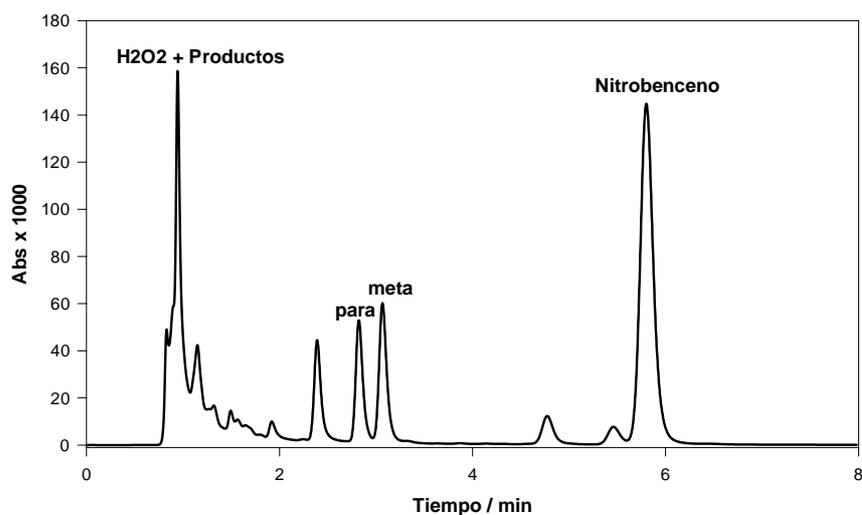


Figura 10.22: Perfil cromatográfico obtenido por HPLC, luego de 45 minutos de irradiación.

Figura 10.23

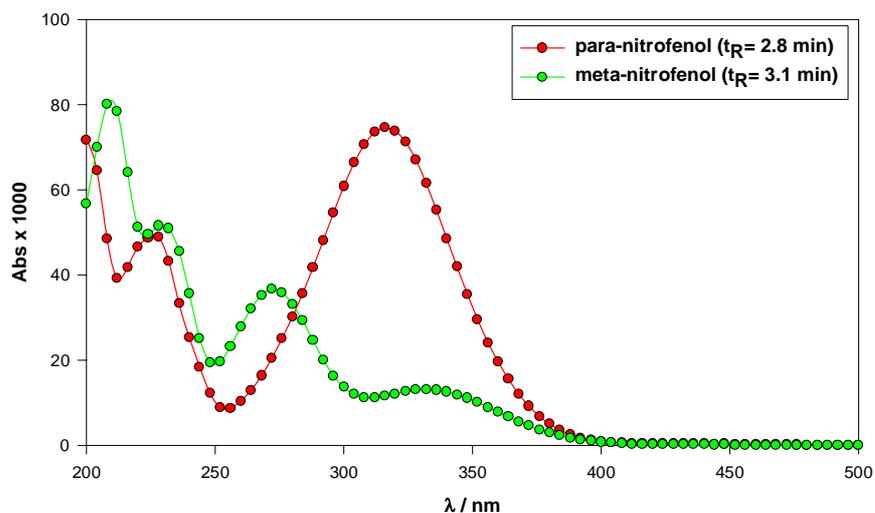


Figura 10.23: Espectros de los picos con tiempos de retención de 2,8 y 3,1 minutos.

En la Figura 10.23 se presentan espectros correspondientes a los picos cuyos tiempos de retención son 2.82 y 3.07 minutos respectivamente. La forma de los espectros así como los tiempos de retención en las condiciones de trabajo, indican que los picos pertenecen a los isómeros *para* y *meta* del nitrofenol (PNF y MNF).

Los perfiles de concentración obtenidos al exponer durante 90 minutos a la radiación una solución preparada disolviendo 200 µl de NBE, 1 ml de perhydrol y 250 µl de solución de H₂SO₄ en volumen final de 1 litro se muestran en la Figura 10.24.

Figura 10.24

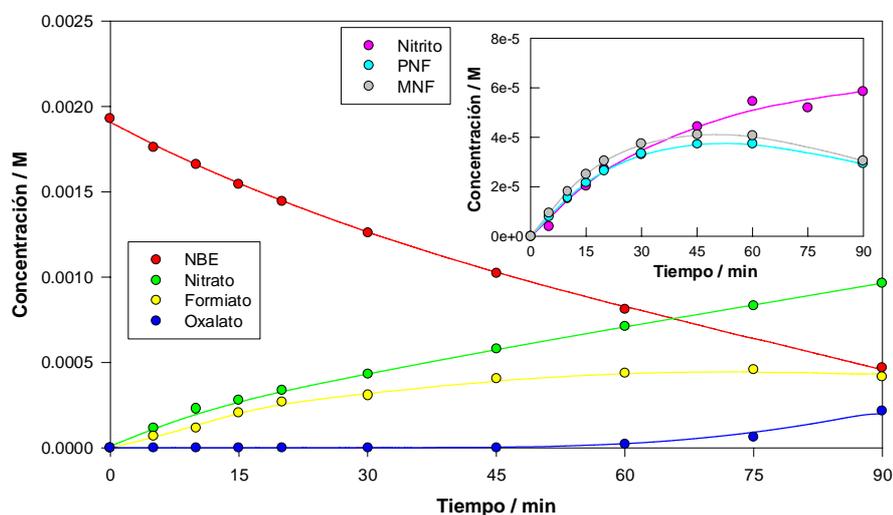


Figura 10.24: Perfiles de concentración para todas las especies identificadas.

En estas condiciones se observa la degradación del NBE, acompañada de la producción de aniones nitrato. La velocidad de producción de NO₃⁻ es un 30 % menor que la degradación del sustrato, posiblemente debido a la formación de intermediarios nitrogenados como por ejemplo los nitrofenoles detectados por HPLC.

Igual que con los sustratos estudiados en capítulos anteriores se observa la producción de formiato desde los primeros instantes de irradiación, mientras que la generación de aniones oxalato ocurre en escalas de tiempo mayores.

En el gráfico inserto de la Figura 10.24 se observan, además del comportamiento de aniones nitrito, los perfiles de los isómeros *para* y *meta* de nitrofenol. Se puede observar que la cantidad de isómero *meta* formada es mayor debido al efecto del grupo

NO₂ del nitrobeneno.

10.4.B. Estudio de la eficiencia. Protocolo B.

Para estudiar el efecto de la [H₂O₂] en la eficiencia de la degradación se utilizaron soluciones con concentraciones de NBE $1,38 \cdot 10^{-4}$ M y $2,86 \cdot 10^{-4}$ M y diferentes cantidades de aditivo a pH 2,50.

10.4.B.1. Determinación de los perfiles cinéticos

Los resultados de los experimentos de degradación del NBE fueron analizados mediante espectrofotometría UV-Visible. En la Figura 10.25 se muestran los espectros obtenidos al irradiar una solución preparada disolviendo 35,2 mg de NBE y 0,5 ml de perhydrol en un volumen total de 1000 ml a pH 2,50.

Figura 10.25

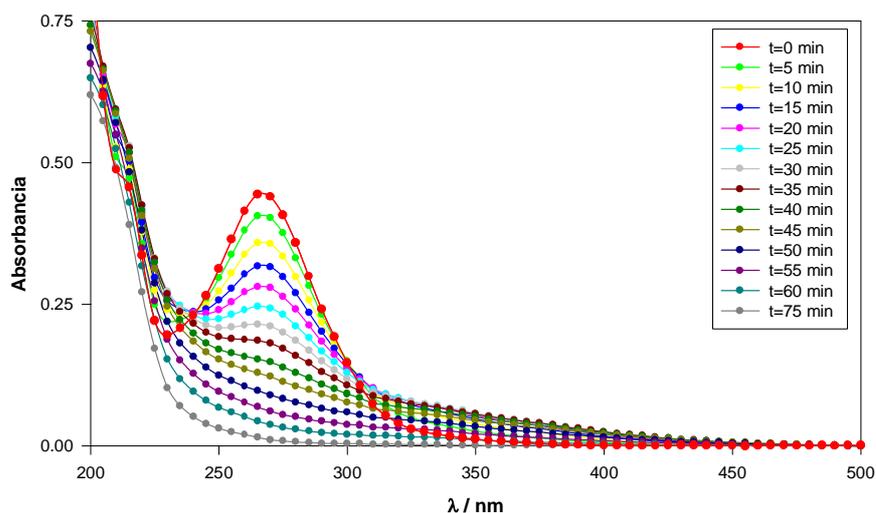


Figura 10.25: Espectros obtenidos para diferentes tiempos de irradiación
Solución: 32 mg/l de NBE; $5,5 \cdot 10^{-3}$ M de H₂O₂ y pH 2,50.

El espectro correspondiente a la solución luego de 75 minutos de exposición a la radiación no presenta absorción alguna más allá de 290 nm, indicando que el NBE ha sido completamente degradado. Además, igual que con los sustratos estudiados en los capítulos anteriores, este espectro es muy similar al correspondiente al ácido nítrico.

El análisis de factores aplicado a la matriz de absorbancia indica que se requiere un mínimo de 5 especies para reproducir, dentro del error experimental, los valores de la matriz de absorbancia. En consecuencia deben obtenerse espectros para dos intermediarios además de los espectros del sustrato, H₂O₂ y producto.

Los espectros de los intermediarios se obtuvieron con un procedimiento muy similar al utilizados con el PNF. Se consideró como primera aproximación un modelo de cuatro especies para obtener un perfil para el sustrato.

Figura 10.26

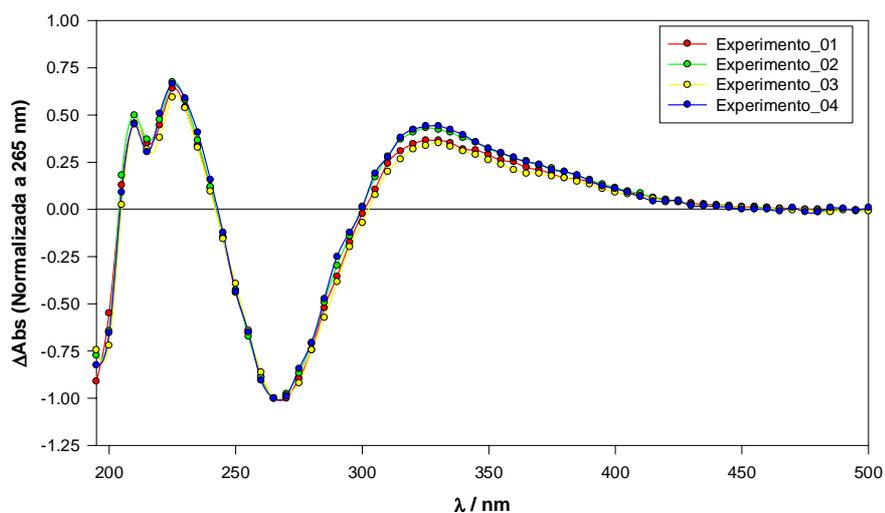


Figura 10.26: Espectros diferencia iniciales (normalizados), obtenidos en diferentes experimentos.

En la Figura 10.26 se muestran los espectros diferencia iniciales obtenidos. Se observa gran disminución de absorbancia a 265 nm que coincide con el máximo del NBE. Por otra parte la absorbancia se observa la aparición de una banda con un máximo en 325 nm. Igual que con los sustratos anteriores esta banda desaparece a tiempos largos de irradiación y por lo tanto no corresponde a productos estables.

El espectro del supuesto intermediario que se presenta en la Figura 10.27 se ha

calculado utilizando las ecuaciones 8.7 y 8.8, el espectro del sustrato y de los espectros diferencia de la Figura 10.26.

Figura 10.27

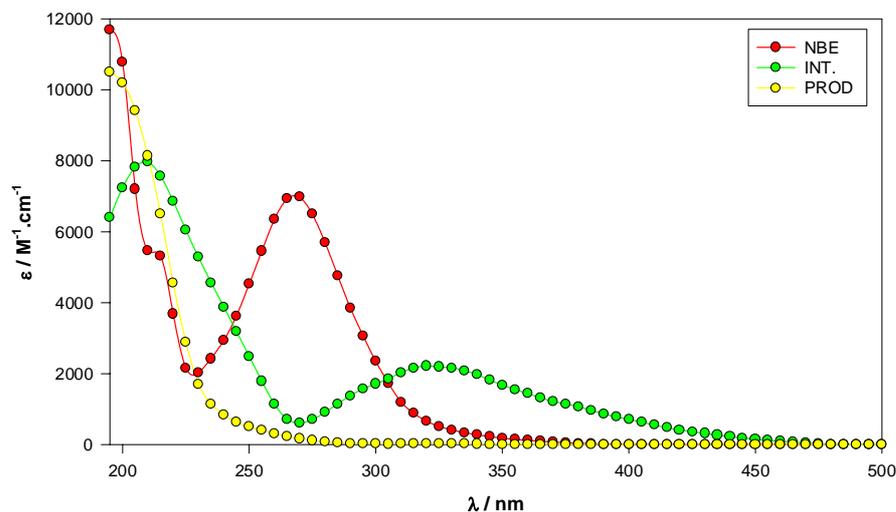


Figura 10.27: Espectros utilizados en el modelo de cuatro especies.

Con el modelo aproximado de cuatro especies se estimaron los perfiles de concentración del sustrato, del H_2O_2 y del producto en función del tiempo y además el perfil para el “intermediarios promedio”. Con la ayuda del perfil de concentración aproximado para el sustrato, se obtuvieron los espectros de los intermediarios con un procedimiento muy similar al aplicado en el caso del PNF.

El comportamiento de la matriz de absorbancia en la región comprendida entre 300 y 500 nm depende únicamente del sustrato y de los dos intermediarios debido a que ni el peróxido de hidrógeno ni los productos de reacción absorben en el intervalo mencionado.

Con el perfil de concentración del sustrato estimado con el modelo de cuatro especies se han calculado las diferencias entre la matriz experimental y la absorbancia debida al NBE en cada instante y para cada longitud de onda entre 300 y 500 nm. Los valores de esta “matriz residual”, corresponden a la contribución de los intermediarios a la absorbancia total.

Figura 10.28

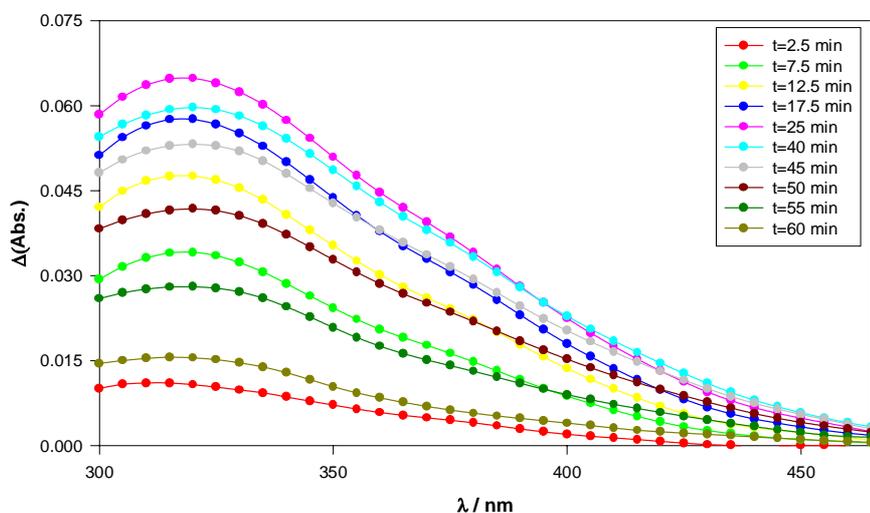


Figura 10.28: Espectros residuales debidos a los intermediarios.

A partir del análisis de la “matriz residual” presentada en la Figura 10.28, se estimaron perfiles de concentración para ambos intermediarios. Usando los perfiles aproximados, los espectros conocidos y la matriz de absorbancia, se estimaron los espectros de ambos intermediarios aplicando el mismo procedimiento que para el PNF.

Figura 10.29

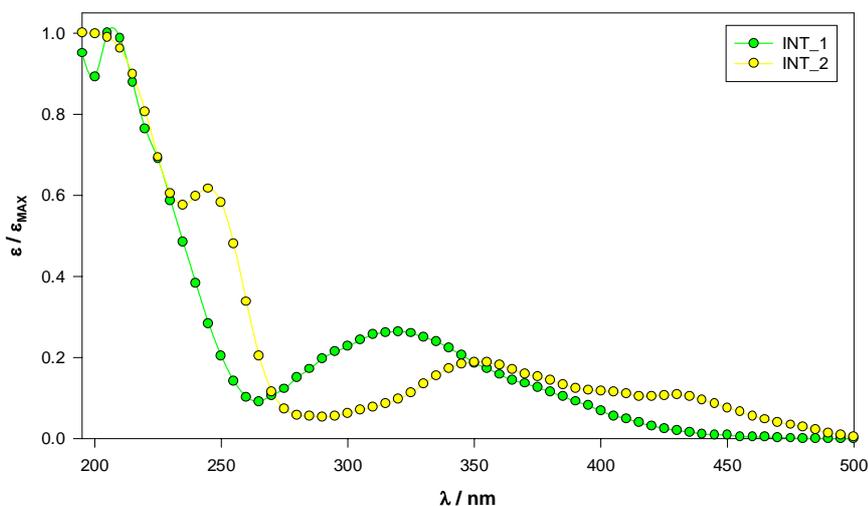


Figura 10.29: Espectros normalizados de los intermediarios en el modelo de 5 especies.

En las Figuras 10.29 y 10.30 se presentan los espectros y perfiles de concentración obtenidos con el modelo de cinco especies para el experimento de la Figura 10.25.

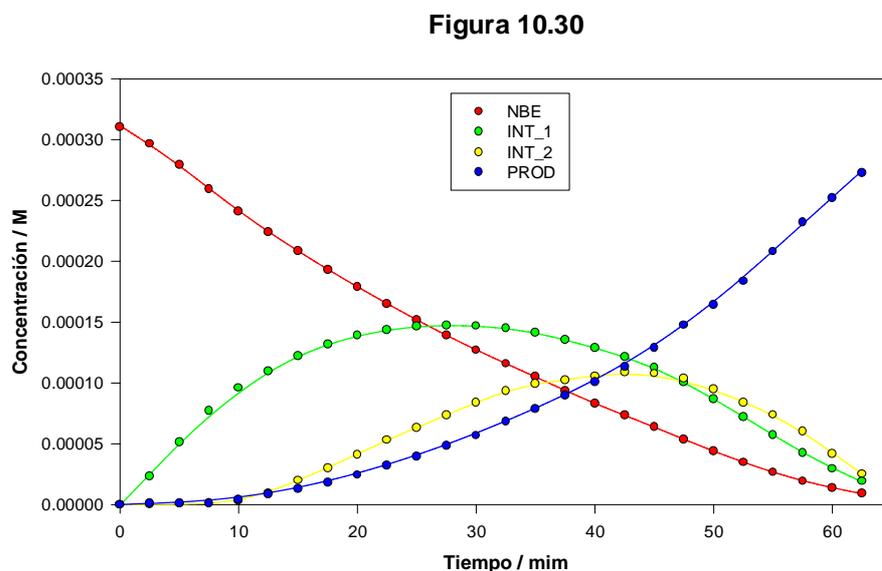


Figura 10.30: Perfiles de concentración obtenidos con el modelo de cinco especies.

Igual que en el caso del PNF, los perfiles de concentración estimados para el NBE con el modelo de cuatro especies son idénticos a los obtenidos con el modelo de cinco especies.

10.4.B.2. Velocidades de degradación en función de las concentraciones

A partir de perfiles de concentración como el de la Figura 10.30 se calcularon las velocidades ($-dC/dt$) y eficiencias (Φ_{NBE}) iniciales de degradación en todas las condiciones experimentales.

En las Tablas 10.5 y 10.6 se presentan los resultados obtenidos en diferentes concentraciones de H_2O_2 para soluciones de NBE $1,38 \cdot 10^{-4}$ M y $2,86 \cdot 10^{-4}$ M respectivamente. En ambos grupos de experimentos se observa la existencia de una concentración óptima de peróxido de hidrógeno en la que la velocidad de consumo de

sustrato, y por ende la eficiencia en la degradación, en los primeros instantes de irradiación es máxima.

Tabla 10.5: [NBE] = 17 mg/l

[H₂O₂] / M	-dC/dt (M.s⁻¹)	Φ_{NBE}
2,76.10⁻³	8,75.10 ⁻⁸	7,37.10 ⁻⁴
5,55.10⁻³	1,42.10 ⁻⁷	1,20.10 ⁻³
8,33.10⁻³	1,56.10 ⁻⁷	1,31.10 ⁻³
0,011	1,67.10 ⁻⁷	1,41.10 ⁻³
0,022	1,92.10 ⁻⁷	1,62.10 ⁻³
0,045	1,66.10 ⁻⁷	1,40.10 ⁻³
0,070	1,40.10 ⁻⁷	1,18.10 ⁻³
0,091	1,45.10 ⁻⁷	1,22.10 ⁻³

Tabla 10.6: [NBE] = 35 mg/l

[H₂O₂] / M	-dC/dt (M.s⁻¹)	Φ_{NBE}
5,58.10⁻³	1,07.10 ⁻⁷	9,02.10 ⁻⁴
0,011	1,47.10 ⁻⁷	1,24.10 ⁻³
0,022	1,96.10 ⁻⁷	1,65.10 ⁻³
0,046	2,38.10 ⁻⁷	2,01.10 ⁻³
0,065	2,12.10 ⁻⁷	1,79.10 ⁻³
0,090	1,94.10 ⁻⁷	1,63.10 ⁻³
0,141	1,68.10 ⁻⁷	1,42.10 ⁻³
0,181	1,80.10 ⁻⁷	1,52.10 ⁻³

10.5. Fotodegradación UV/H₂O₂ del CDNBA

Como parte de un trabajo en colaboración⁽⁴⁾ se ha estudiado el efecto de la luz ultravioleta sobre soluciones acuosas de ácido 4-cloro 3,5-dinitrobenzoico (CDNBA) en presencia de H₂O₂. Los resultados experimentales se han analizado mediante espectrofotometría UV/Visible y se ha aplicado, con la ayuda del programa KINESIM, el procedimiento descrito previamente para la determinación de las velocidades iniciales de degradación.

Se ha estudiado la degradación del sustrato en soluciones acuosas 1,62.10⁻⁴ M y 3,29.10⁻⁴ M de CDNBA para distintas concentraciones iniciales de peróxido de hidrógeno a pH 2,50. Los resultados obtenidos para la velocidad inicial de degradación en función de la concentración de aditivo se presentan en el Capítulo 12, Figura 12.2.

10.6. Referencias

- (1) G. Buxton, C. Greenstock, W. Helman, P. Ross, *J. Phys Chem. Ref. Data*, **17**, 513, (1998).
- (2) B. Cercek, M. Ebert, *Adv. Chem. Ser.*, **81**,210, (1968).
- (3) P. Neta, L. Dorfman, *Adv. Chem. Ser.*, **81**,222, (1968).
- (4) J. Lopez, F. García Einschlag, M. González, A. Capparelli, E. Oliveros, T. Hashem, A. Braun, *J. Photochem. Photobiol., A: Chem.*, **137**,177, (2000).

Capítulo XI

Experimentos de Competencia

11.1. Introducción

Para investigar las rutas de degradación durante el tratamiento de contaminantes con la tecnología de oxidación avanzada UV/H₂O₂ frecuentemente es útil proponer modelos cinéticos que describan los sistemas en estudio.

En general para describir los resultados de estos sistemas en forma cuantitativa es necesario conocer las constantes de velocidad de reacción del radical hidroxilo no solo con el contaminante primario, sino también con cada uno de los intermediarios de reacción.

La medición de las constantes de velocidad absolutas para el radical HO· es difícil y habitualmente se realiza mediante estudios de radiólisis de pulso⁽¹⁾. Sin embargo muchas constantes de velocidad han sido determinadas utilizando sistemas en donde el sustrato compite con un compuesto de referencia, cuya reactividad frente a los radicales HO· es conocida⁽²⁻⁴⁾.

Un sistema en el que se aplica la radiación UV a una fase acuosa que contiene dos compuestos orgánicos y H₂O₂ puede ser descrito por el siguiente esquema de reacciones⁽²⁾:



donde **S** representa al sustrato, **R** al compuesto de referencia y **SEC** a todos los compuestos que consumen radicales HO· a través de reacciones secundarias. Se ha supuesto en este esquema que la degradación tanto del sustrato como de la referencia por efecto de la luz UV es despreciable, esto es válido para altas concentraciones de H₂O₂ en donde prácticamente toda la luz es absorbida por el aditivo.

Suponiendo estado estacionario para los radicales HO· se tiene para las velocidades de las reacciones (3) y (4):

$$-\frac{d[\text{S}]}{dt} = k_{\text{S}} \cdot [\text{S}] \cdot [\text{HO}\cdot]_{\text{EE}} \quad (11.1)$$

$$-\frac{d[\text{R}]}{dt} = k_{\text{R}} \cdot [\text{R}] \cdot [\text{HO}\cdot]_{\text{EE}} \quad (11.2)$$

donde [HO·]_{EE} representa a la concentración de radicales HO· en estado estacionario. El valor estacionario para la concentración de HO· estará dado por la siguiente expresión:

$$[\text{HO}\cdot]_{\text{EE}} = \frac{I_{\text{H}} \cdot \Phi_{\text{HO}} / V}{k_{\text{S}} \cdot [\text{S}] + k_{\text{R}} \cdot [\text{R}] + k_{\text{SEC}} \cdot [\text{SEC}] + k_{\text{H}} \cdot [\text{H}_2\text{O}_2]} \quad (11.3)$$

donde **I_H** es la cantidad de luz absorbida por el H₂O₂ por unidad de tiempo y **Φ_{HO}** la eficiencia cuántica de producción de radicales HO· por fotodisociación. El numerador de la ecuación 11.3 representa la velocidad de producción de radicales HO·, mientras

que los términos del denominador representan a cada una de las vías de consumo de radicales HO·.

Si se trabaja con altas concentraciones de H₂O₂ y bajas concentraciones de materia orgánica se evita la fotólisis directa del sustrato y la referencia. Por otra parte se obtienen concentraciones de radicales HO· prácticamente constantes durante los primeros instantes de fotólisis ya que $k_H \cdot [H_2O_2] \gg (k_S \cdot [S] + k_R \cdot [R] + k_{SEC} \cdot [SEC])$.

Se utilizarán dos métodos alternativos para calcular las constantes de velocidad relativas:

Método A:

El primer método combina las ecuaciones 11.1 y 11.2. Si se realiza el cociente entre las mismas se obtiene:

$$\frac{k_S}{k_R} = \frac{\frac{d[S]}{dt} [R]}{\frac{d[R]}{dt} [S]} \quad (11.4)$$

en este caso es necesario evaluar numéricamente las derivadas de las concentraciones experimentales en cada instante de tiempo.

Método B:

El segundo método considera que durante los primeros minutos la concentración de radicales HO· es prácticamente constante en el tiempo y por lo tanto los decaimientos del sustrato y la referencia deberán obedecer a una ley cinética de pseudo primer orden:

$$-\frac{d[S]}{dt} = k'_S \cdot [S] \quad (11.5)$$

$$-\frac{d[R]}{dt} = k'_R \cdot [R] \quad (11.6)$$

donde k'_S ($k_S \cdot [HO \cdot]_{EE}$) y k'_R ($k_R \cdot [HO \cdot]_{EE}$) son las constantes experimentales de pseudo primer orden. Conociendo el valor de k_R , puede calcularse k_S a partir de la ecuación:

$$k_S = k_R \cdot \frac{k'_S}{k'_R} \quad (11.7)$$

11.2. Parte experimental

Con el objeto de determinar los valores relativos de las constantes de velocidad de los compuestos estudiados se han realizado experimentos de competencia entre los sustratos utilizando los protocolos A y B descritos en el Capítulo VIII.

Para los experimentos pertenecientes al Protocolo A se utilizó el reactor de geometría anular, de 850 ml de capacidad y equipado con una lámpara Heraüs Nobelight modelo TIQ de 150 Watts de potencia eléctrica. Las muestras fueron analizadas con un equipo de HPLC de la firma Hewlet Packard en las condiciones descritas en el capítulo VII.

Para los ensayos correspondientes al Protocolo B se utilizó el reactor anular DEMA de 750 ml provisto de una lámpara Philips modelo HPK 125. Los perfiles cinéticos fueron obtenidos a partir del análisis de los espectros de las soluciones para diferentes tiempos de irradiación con la ayuda del programa KINESIM⁽⁵⁾.

En todos los experimentos se trabajó en exceso de peróxido de hidrógeno para minimizar la fotólisis directa y sólo se analizaron muestras correspondientes a los primeros minutos para disminuir el efecto de reacciones secundarias.

El criterio utilizado para seleccionar las parejas de compuestos así como las concentraciones iniciales se basó, para los experimentos del Protocolo B, en la forma de los espectros para facilitar el análisis multicomponente con el programa KINESIM. En el caso del Protocolo A, el criterio estuvo relacionado con los tiempos de retención de sustratos e intermediarios para evitar la superposición de picos y obtener una buena resolución cromatográfica.

11.3. Análisis de la información cinética

Los métodos de análisis serán descritos a partir de experimentos de competición entre DNF y DNCB, par número 1, y entre PNF y NBE, par número 2. Se han realizado ensayos de competencia para ambos pares utilizando ambos protocolos. A continuación se describe la metodología empleada para el cálculo de los valores relativos de las constantes de velocidad con cada protocolo.

11.3.1. Protocolo A

Los valores relativos de las constantes de velocidad se estimaron a partir de los perfiles de concentración utilizando los dos métodos descritos en sección 11.1.

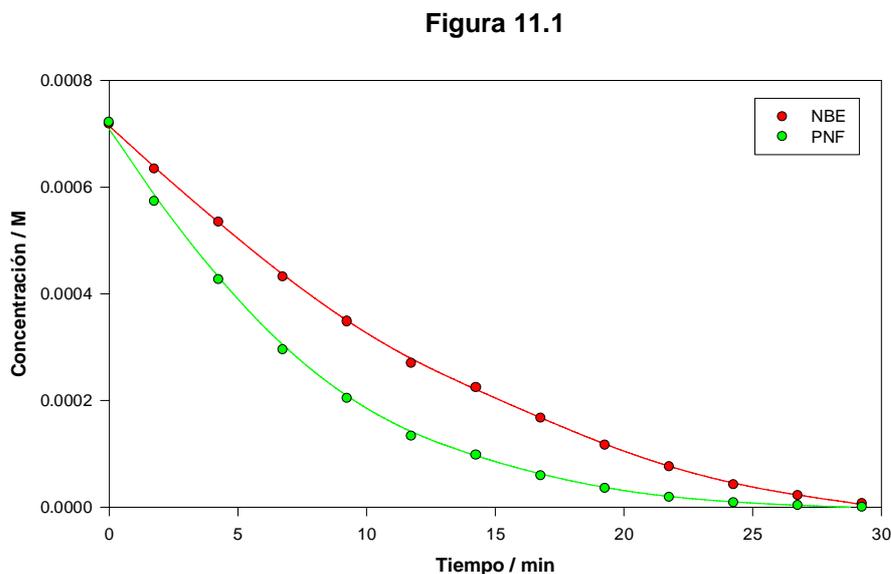


Figura 11.1: Perfiles de concentración para la competencia entre el PNF y el NBE.

En la Figura 11.1 se presentan los perfiles de concentración para cada sustrato obtenidos al irradiar una solución $7,2 \cdot 10^{-4}$ M de NBE y PNF, en presencia de H_2O_2 $5,0 \cdot 10^{-2}$ M.

Por otra parte la Figura 11.2 muestra las trazas cinéticas correspondientes a una

solución cuyas concentraciones iniciales fueron $[DNF] = 4,4 \cdot 10^{-4}$ M, $[DNCB] = 9,3 \cdot 10^{-4}$ M y $[H_2O_2] = 1,0 \cdot 10^{-2}$ M.

Figura 11.2

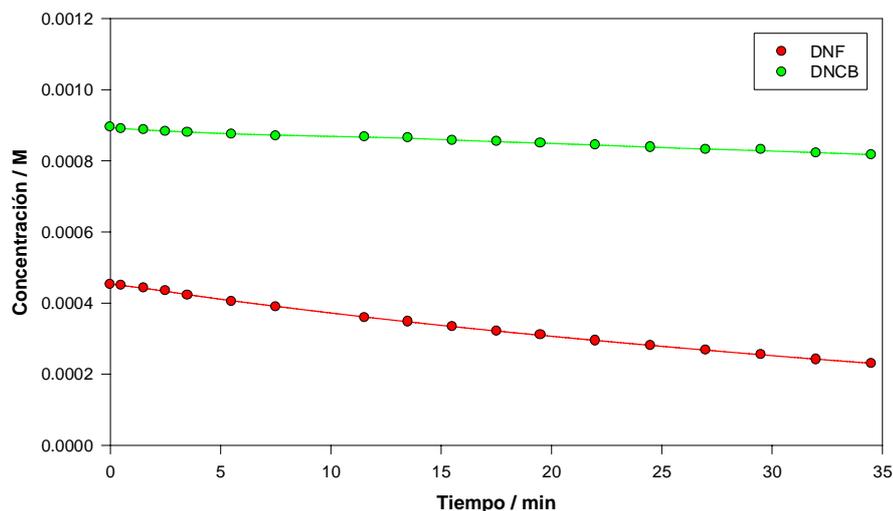


Figura 11.2: Perfiles de concentración para la competencia entre el DNF y el DNCB.

Las funciones representadas mediante líneas en las Figuras 11.1 y 11.2 así como sus derivadas correspondientes fueron calculadas aplicando el algoritmo, mencionado previamente y descrito en detalle en el Capítulo XIV, desarrollado para el cálculo de derivadas numéricas.

Los resultados obtenidos a partir de las derivadas numéricas y la ecuación 11.4 se dan en las Tablas 11.1 y 11.2 para las parejas PNF/NBE y DNF/DNCB respectivamente.

Los valores promedio obtenidos para las relaciones de constantes son $1,69 \pm 0,06$ y $4,3 \pm 1,3$ para los pares PNF/NBE y DNF/DNCB respectivamente. La gran dispersión asociada a los valores de k_R de la Tabla 11.2 se debe a que las variaciones en las concentraciones de DNCB son muy pequeñas, en este caso el error experimental es del orden de las diferencias que se calculan para evaluar las derivadas.

Tabla 11.1

Tiempo (min)	[PNF] (M)	d[PNF]/dt (M.min ⁻¹)	[NBE] (M)	d[NBE]/dt (M.min ⁻¹)	k _R (PNF/NBE)
0	7,22.10 ⁻⁴	-6,80.10 ⁻⁵	7,18.10 ⁻⁴	-4,32.10 ⁻⁵	1,60
1,75	5,74.10 ⁻⁴	-6,90.10 ⁻⁵	6,34.10 ⁻⁴	-4,35.10 ⁻⁵	1,73
4,25	4,27.10 ⁻⁴	-5,74.10 ⁻⁵	5,35.10 ⁻⁴	-4,08.10 ⁻⁵	1,74
6,75	2,95.10 ⁻⁴	-4,45.10 ⁻⁵	4,32.10 ⁻⁴	-3,75.10 ⁻⁵	1,70
9,25	2,03.10 ⁻⁴	-3,18.10 ⁻⁵	3,48.10 ⁻⁴	-3,19.10 ⁻⁵	1,67

Tabla 11.2

Tiempo (min)	[DNF] (M)	d[DNF]/dt (M.min ⁻¹)	[DNCB] (M)	d[DNCB]/dt (M.min ⁻¹)	k _R (DNF/DNCB)
0	4,53.10 ⁻⁴	-7,73.10 ⁻⁶	8,95.10 ⁻⁴	-4,80.10 ⁻⁶	3,17
0,5	4,50.10 ⁻⁴	-7,73.10 ⁻⁶	8,90.10 ⁻⁴	-4,51.10 ⁻⁶	3,40
1,5	4,42.10 ⁻⁴	-8,23.10 ⁻⁶	8,88.10 ⁻⁴	-3,72.10 ⁻⁶	4,32
2,5	4,34.10 ⁻⁴	-9,14.10 ⁻⁶	8,83.10 ⁻⁴	-3,06.10 ⁻⁶	6,09

En las Figuras 11.3 y 11.4 se muestran las curvas logarítmicas para los ejemplos del protocolo A. En este conjunto de experimentos se puede verificar la presencia de procesos de pseudo primer orden de acuerdo con la ecuación 11.5.

A partir de las pendientes se calcularon las relaciones entre las constantes aparentes de acuerdo con la ecuación 11.7.

Los valores obtenidos para las constantes relativas de velocidad son **1,75 ± 0,06** para la pareja de sustratos PNF/NBE y **5,87 ± 0,09** para la pareja de sustratos DNF/DNCB.

Figura 11.3

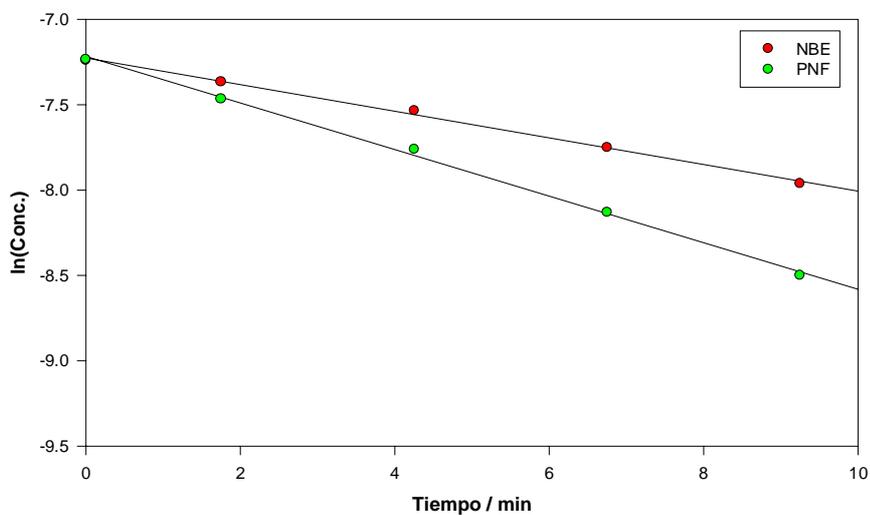


Figura 11.3: Perfiles logarítmicos para la competencia entre el PNF y el NBE.

Figura 11.4

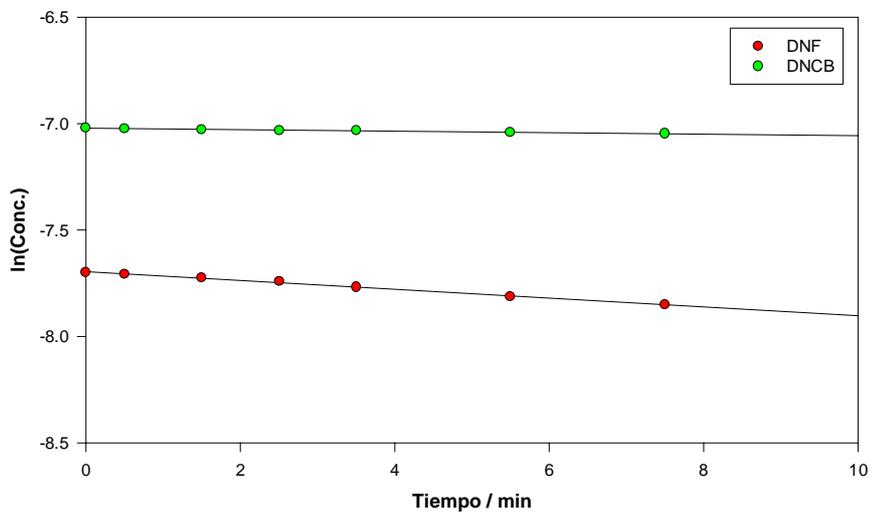


Figura 11.4: Perfiles logarítmicos para la competencia entre el DNF y el DNFB.

11.3.2. Protocolo B

En la Figura 11.5 se presentan los espectros obtenidos luego de irradiar una

solución $5,3 \cdot 10^{-4}$ M de NBE, $4,3 \cdot 10^{-4}$ M de PNF y $1,7 \cdot 10^{-2}$ M de H_2O_2 . Por otra parte, en la Figura 11.6 se dan los resultados de la degradación de una solución de DNF y DNCB, ambos en concentración $1,5 \cdot 10^{-4}$ M, en presencia $2,1 \cdot 10^{-2}$ M de H_2O_2 .

Figura 11.5

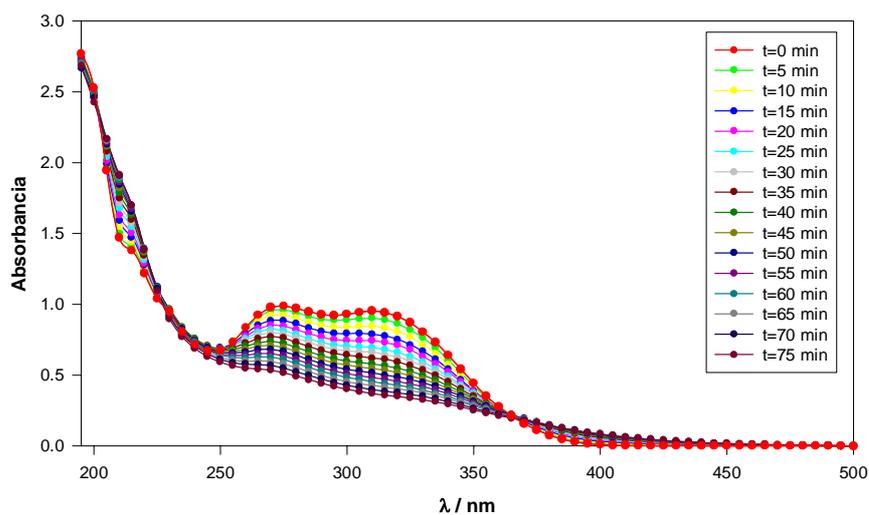


Figura 11.5: Espectros para la competencia entre el PNF y el NBE.

Figura 11.6

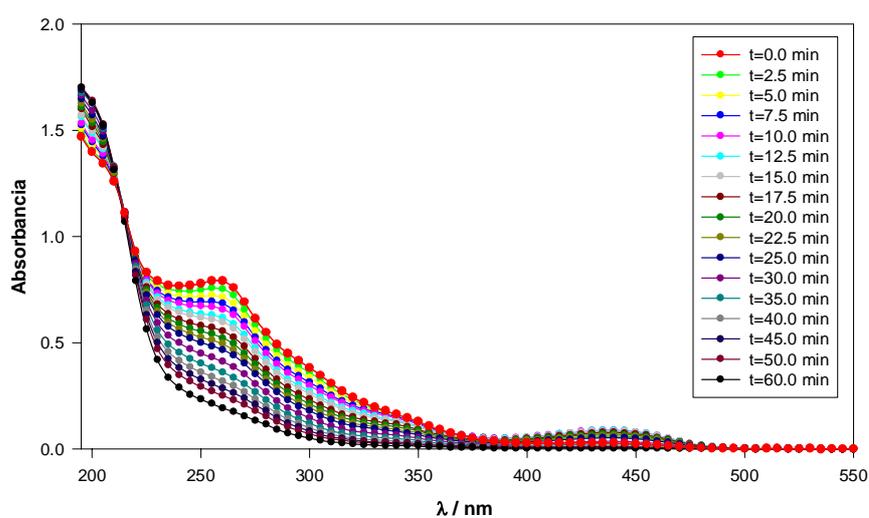


Figura 11.6: Espectros para la competencia entre el DNF y el DNCB.

Con la ayuda del programa KINESIM se obtuvieron, mediante el análisis de regresión lineal múltiple sobre los espectros de las Figuras 11.5 y 11.6, los perfiles de concentración correspondientes a cada sustrato. Las trazas cinéticas calculadas a partir de los espectros se muestran en las Figuras 11.7 y 11.8.

Figura 11.7

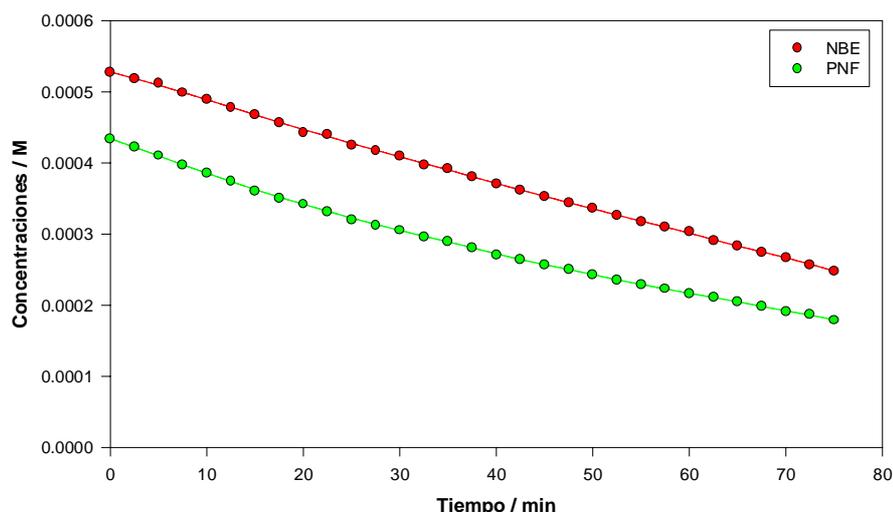


Figura 11.7: Perfiles de concentración para la competencia entre el PNF y el NBE.

Figura 11.8

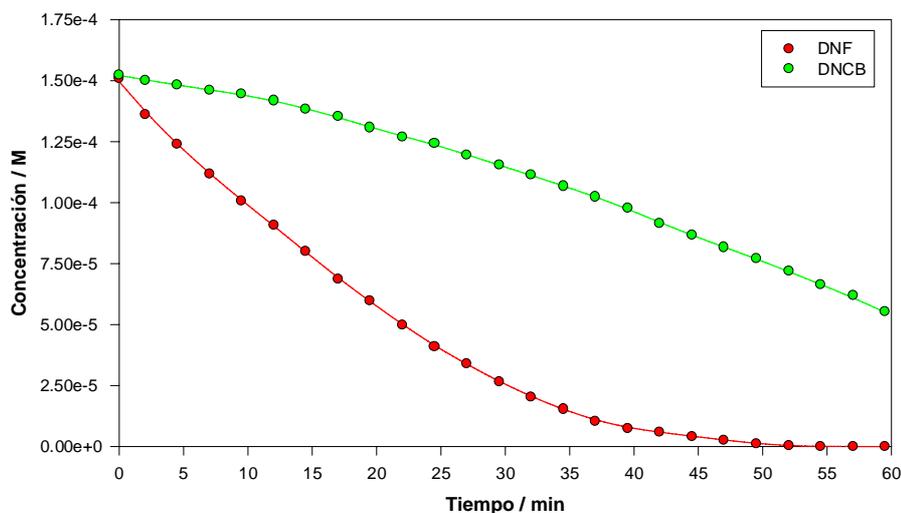


Figura 11.8: Perfiles de concentración para la competencia entre el DNF y el DNCB.

De la misma forma que con los experimentos del Protocolo A, los valores relativos de las constantes de velocidad se estimaron a partir de los perfiles de concentración utilizando los dos métodos descritos en la introducción de este capítulo.

En las Tablas 11.3 y 11.4 se muestran los valores obtenidos para las constantes relativas calculados con la ecuación 11.4 para los experimentos de competición con cada pareja.

Tabla 11.3

Tiempo (min)	[PNF] (M)	d[PNF]/dt (M.min ⁻¹)	[NBE] (M)	d[NBE]/dt (M.min ⁻¹)	k _R (PNF/NBE)
0	4,34.10 ⁻⁴	-4,78.10 ⁻⁶	5,28.10 ⁻⁴	-3,68.10 ⁻⁶	1,58
2,5	4,22.10 ⁻⁴	-4,82.10 ⁻⁶	5,19.10 ⁻⁴	-3,70.10 ⁻⁶	1,60
5,0	4,10.10 ⁻⁴	-4,96.10 ⁻⁶	5,12.10 ⁻⁴	-3,88.10 ⁻⁶	1,58
7,5	3,97.10 ⁻⁴	-4,88.10 ⁻⁶	4,99.10 ⁻⁴	-4,09.10 ⁻⁶	1,49

Tabla 11.4

Tiempo (min)	[DNF] (M)	d[DNF]/dt (M.min ⁻¹)	[DNCB] (M)	d[DNCB]/dt (M.min ⁻¹)	k _R (DNF/DNCB)
0	1,51.10 ⁻⁴	-6,05.10 ⁻⁶	1,52.10 ⁻⁴	-8,74.10 ⁻⁷	7.04
2	1,36.10 ⁻⁴	-5,84.10 ⁻⁶	1,50.10 ⁻⁴	-8,73.10 ⁻⁷	7.29
4.5	1,24.10 ⁻⁴	-5,05.10 ⁻⁶	1,48.10 ⁻⁴	-8,30.10 ⁻⁷	7.29
7	1,12.10 ⁻⁴	-4,56.10 ⁻⁶	1,46.10 ⁻⁴	-7,87.10 ⁻⁷	7.55
9.5	1,00.10 ⁻⁴	-4,31.10 ⁻⁶	1,45.10 ⁻⁴	-8,96.10 ⁻⁷	6.85

Los valores promedio y sus desvíos estándar correspondientes obtenidos para las relaciones de constantes son **1,56 ± 0,05** y **7,2 ± 0,3** para los pares PNF/NBE y DNF/DNCB respectivamente.

En las Figuras 11.9 y 11.10 se representan los valores del logaritmo de las concentraciones en función del tiempo para los primeros minutos de irradiación.

Figura 11.9

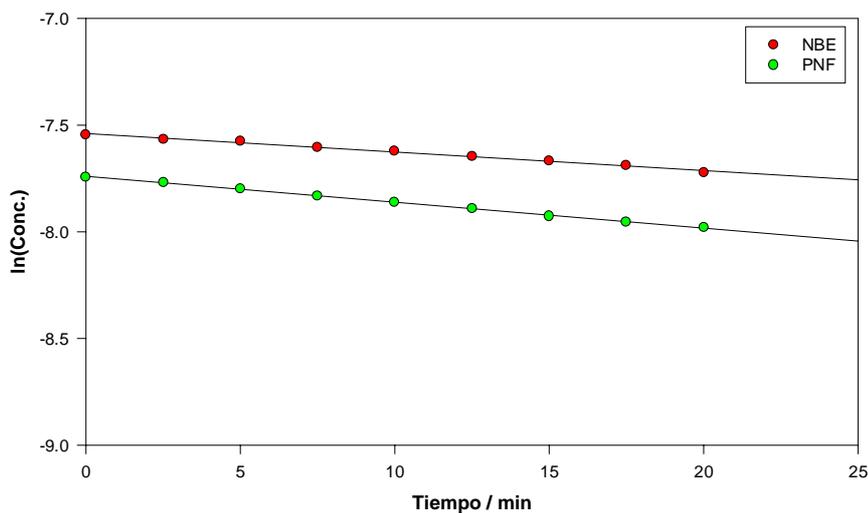


Figura 11.9: Perfiles logarítmicos para la competencia entre el PNF y el NBE.

Figura 11.10

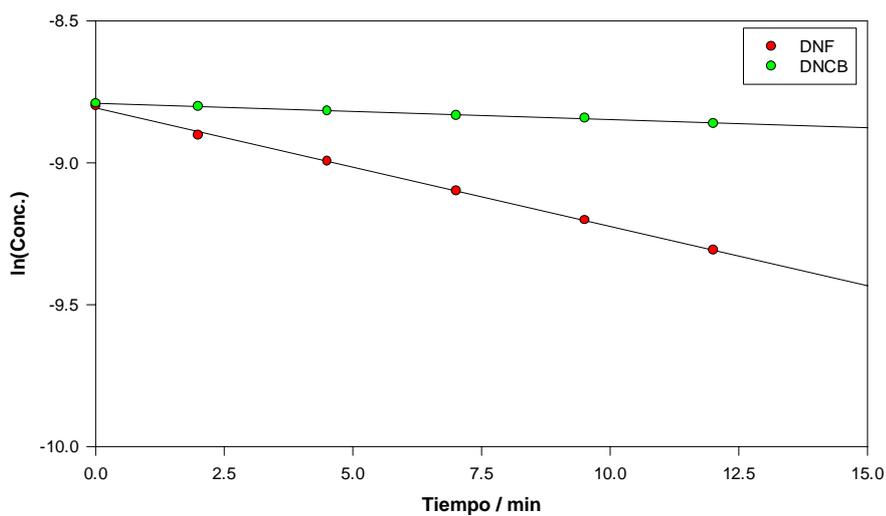


Figura 11.10: Perfiles logarítmicos para la competencia entre el DNF y el DNCB.

Puede apreciarse que los perfiles son lineales y por lo tanto se trata de procesos de pseudo primer orden. A partir de las pendientes se han estimado los valores de las constantes de velocidad aparentes y se ha utilizado la ecuación 11.7 para calcular los cocientes entre las constantes de velocidad. Los valores obtenidos son $1,39 \pm 0,04$ y $6,87 \pm 0,11$ para los pares PNF/NBE y DNF/DNCB respectivamente.

11.4. Resultados

Se han realizado varios experimentos de competencia entre diferentes pares de sustratos utilizando ambos protocolos. Se ha observado en todos los experimentos un comportamiento lineal para el logaritmo de las concentraciones en función del tiempo durante los primeros minutos de irradiación. Por lo tanto se ha seleccionado, para el cálculo de las constantes de velocidad relativas, el método que utiliza la ecuación 11.7 debido al error asociado a la evaluación de derivadas numéricas.

En la Tabla 11.5 se presentan los valores relativos de las constantes de velocidad obtenidos en los experimentos de competición. En los casos en los que figuran dos valores, corresponden a experimentos de competición con los mismos sustratos y el mismo protocolo pero con diferentes concentraciones iniciales.

Tabla 11.5

SUSTRATOS	Protocolo A	Protocolo B	Promedio
PNF/NBE	1,75	1,39	$1,57 \pm 0,05$
DNF/DNCB	5,87	6,87	$6,37 \pm 0,10$
PNF/DNCB	21,38 / 22,05	-	$21,7 \pm 2,2$
NBE/DNCB	12,13 / 10,16	-	$11,2 \pm 0,6$
DNF/CDNBA	13,06	-	$13,1 \pm 0,5$
DNCB/CDNBA	2,75	2,78	$2,77 \pm 0,15$
PNF/CDNBA	-	25,41 / 28,29	$26,9 \pm 2,8$
NBE/CDNBA	-	15,25 / 17,62	$16,4 \pm 1,4$

Los valores experimentales obtenidos para las relaciones entre constantes de velocidad presentan una gran dispersión, en algunos casos la discrepancia supera el 10%. Sin embargo, las diferencias observadas entre ambos protocolos no son sistemáticas ni de mayor magnitud que las obtenidas considerando cada protocolo por separado.

A pesar de la dispersión mencionada, los valores de la Tabla 11.5 muestran claramente que el orden de reactividad de los diferentes sustratos analizados frente al radical HO· es el siguiente: PNF > NBE > DNF > DNCB > CDNBA.

11.5. Referencias

- (1) P. Neta, L. Dorfman, *Adv. Chem. Ser.*, **81**, 222, (1968).
- (2) P. Onstein, M. Stefan, J. Bolton, *J. Adv. Oxid. Technol.*, **4**, 2, (1999).
- (3) J. Kochany, J. Bolton, *J. Phys. Chem.*, **95**, 5116, (1991).
- (4) E. Wolfrum, D. Ollis, P. Lim, M. Fox, *J. Photochem. Photobiol. A. Chem.*, **78**, 259, (1994).
- (5) F. García Einschlag, A. Capparelli, “*Obra de Software: KINESIM 8.5*”, Dirección Nacional del Derecho de Autor, Argentina, Expediente N°: 040958, (2000).

Capítulo XII

Mecanismo Simplificado para la Fotodegradación

12.1 Introducción

Desde hace más de 25 años el método UV/H₂O₂ ha sido utilizado para oxidar diversos contaminantes en agua a escala de laboratorio⁽¹⁻⁶⁾. Recientemente, se han desarrollado unidades comerciales que utilizan esta técnica para el tratamiento de contaminantes en escala industrial⁽⁷⁻⁸⁾. El éxito de este proceso ha sido atribuido a la generación de radicales HO·, oxidantes altamente reactivos y relativamente poco selectivos, que producidos en cantidad suficiente pueden lograr la mineralización completa de compuestos orgánicos.

A pesar del éxito comercial y de la gran cantidad de información disponible en la literatura⁽⁹⁾ en relación con esta técnica de oxidación avanzada, la interpretación de estos sistemas se ha hecho en general de forma cualitativa⁽⁴⁾. En algunos casos se ha estudiado en detalle la cinética y el mecanismo de reacción asociado, sin embargo para la descripción cuantitativa de los resultados experimentales se han utilizado modelos muy complejos⁽¹⁰⁻¹²⁾.

El objetivo principal del presente capítulo es el análisis y la interpretación de la eficiencia de la técnica UV/H₂O₂ en la degradación de los compuestos nitroaromáticos

estudiados a partir de un modelo sencillo.

En las Figuras 12.1 a 12.5 se muestran las velocidades iniciales normalizadas en función de la relación de concentraciones R (definida como $[H_2O_2]/[Sustrato]$) para cada compuesto en diferentes condiciones experimentales.

Figura 12.1

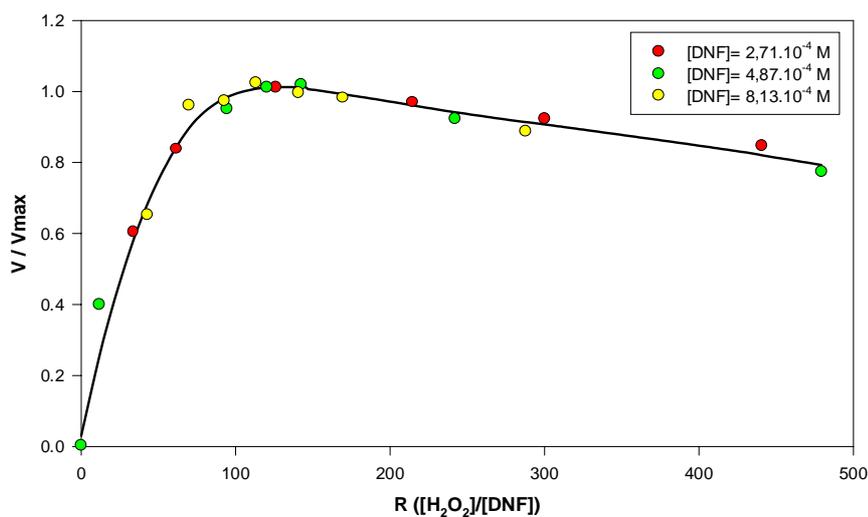


Figura 12.1: Velocidades iniciales de degradación del DNF en diferentes condiciones.

Figura 12.2

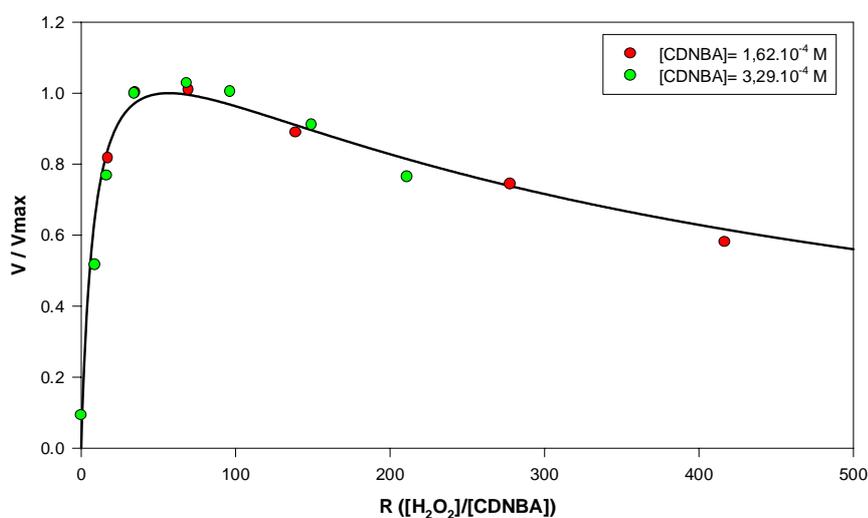


Figura 12.2: Velocidades iniciales de degradación del CDNBA en diferentes condiciones.

El comportamiento observado para la velocidad inicial de degradación de los diferentes sustratos estudiados en el presente trabajo muestra una clara tendencia general.

Figura 12.3

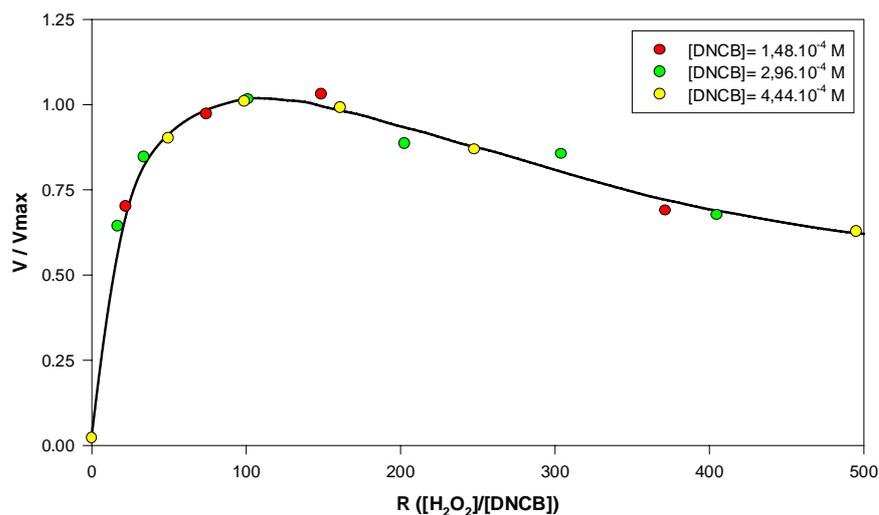


Figura 12.3: Velocidades iniciales de degradación del DNCB en diferentes condiciones.

Figura 12.4

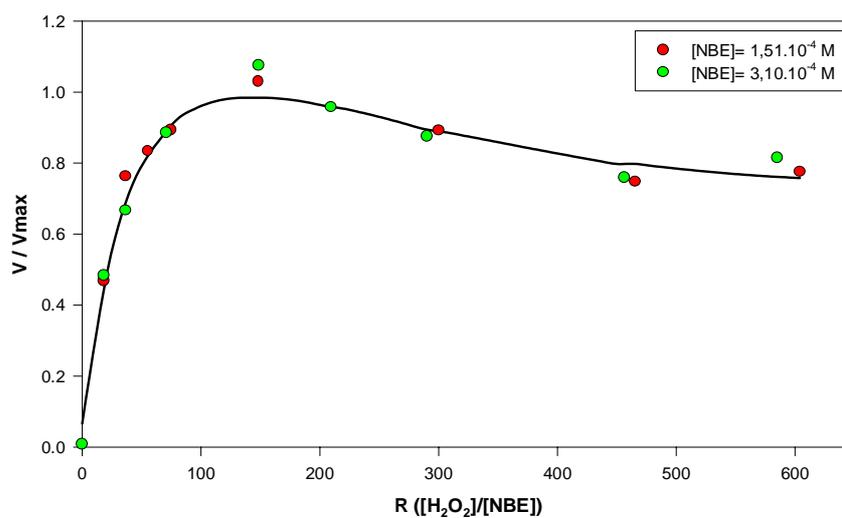


Figura 12.4: Velocidades iniciales de degradación del NBE en diferentes condiciones.

Figura 12.5

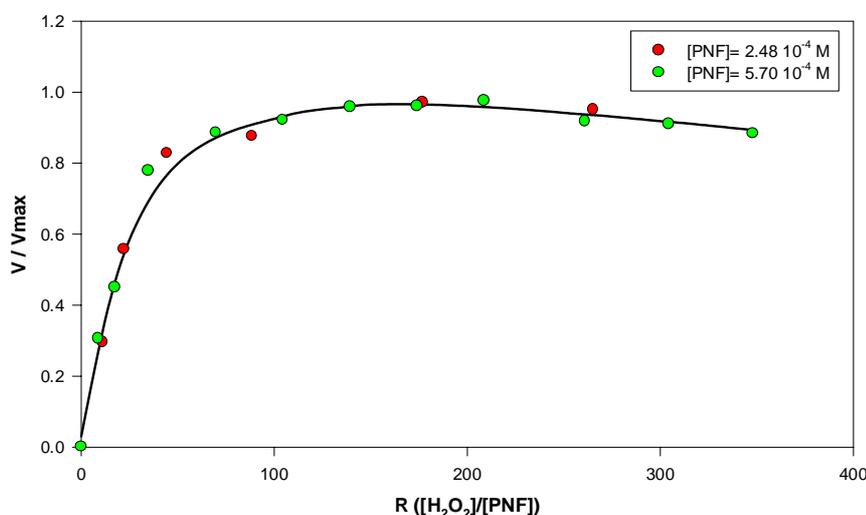


Figura 12.5: Velocidades iniciales de degradación del PNF en diferentes condiciones.

En todas las curvas puede observarse una relación de concentraciones óptima donde la velocidad inicial de degradación de los sustratos es máxima. Las relaciones óptimas observadas son independientes de las concentraciones iniciales de los sustratos y de los volúmenes de reacción utilizados en el dominio experimental estudiado.

El análisis de la forma de las curvas revela, además de la presencia de un máximo relativamente suave, una marcada asimetría. En las regiones de bajas relaciones de concentración H₂O₂/Sustrato (R) la velocidad inicial es una función fuertemente creciente, mientras que en las regiones con un alto valor de R, la velocidad decrece muy lentamente con el aumento de la concentración de peróxido de hidrógeno. Este comportamiento tiene gran importancia desde el punto de vista práctico y económico, ya que existe una zona de la curva bastante amplia en donde se logran velocidades de degradación de al menos un 90% del valor óptimo con cargas muy diferentes de aditivo.

12.2. Mecanismo de degradación

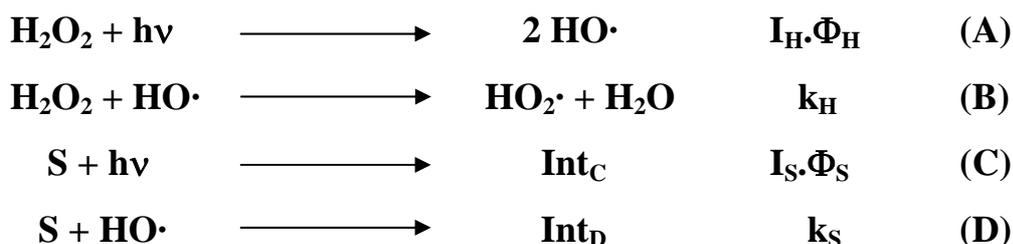
La degradación de los contaminantes mediante el uso de la técnica UV/H₂O₂ puede producirse principalmente por dos vías diferentes: a) Fotólisis directa del

sustrato⁽¹³⁻¹⁴⁾ por la excitación con luz UV y b) Ataque de los radicales HO·^(1, 10) generados por la homólisis peróxido de hidrógeno.

Además de estas reacciones, la generación fotoquímica de radicales HO· inicia toda una serie de reacciones térmicas. En condiciones estacionarias de irradiación los radicales HO· atacan al sustrato, al peróxido de hidrógeno y a los intermediarios de reacción. Desde la destrucción inicial del sustrato hasta la mineralización completa, existe toda una serie de procesos oxidativos en los que participan no solo los radicales HO· sino también otras especies oxidantes tales como el oxígeno disuelto, los radicales hidroperóxido y radicales derivados de la fotólisis de los iones nitrito y nitrato⁽¹⁵⁻¹⁶⁾ generados durante la degradación de compuestos orgánicos que contienen nitrógeno.

En consecuencia, el análisis detallado de todos los procesos involucrados en los experimentos de degradación de los diferentes sustratos es muy complejo. Sin embargo, las tendencias generales observadas para los diferentes sustratos en las Figuras 12.1 a 12.5, son muy similares para todas las condiciones experimentales estudiadas. A continuación se presentará un modelo sencillo que permite interpretar el comportamiento observado para las velocidades iniciales de degradación.

Si se consideran los primeros minutos de la reacción, en los que solamente hay cantidades apreciables del sustrato y del H₂O₂, puede proponerse el siguiente mecanismo^(1, 3, 10, 12):



donde **I_H** e **I_S** son las cantidades de luz absorbidas por unidad de tiempo por el H₂O₂ y el sustrato. **Φ_H** y **Φ_S** las eficiencias cuánticas de fotólisis. **k_H** y **k_S** las constantes de velocidad bimoleculares para el ataque de los radicales hidroxilos.

En el esquema de reacción presentado no se han considerado las reacciones en las que participan los radicales HO₂· y O₂⁻ (cuya reactividad es mucho menor que la de los radicales HO·⁽¹⁷⁻¹⁹⁾) ni las reacciones que sufren los productos intermedios **Int_C** e

Int_D (presentes en muy baja concentración en los primeros minutos de irradiación).

En el esquema anterior, las velocidades de consumo de los sustratos están dadas por la suma de las velocidades asociadas a las reacciones (C) y (D). Para la reacción (C) la velocidad estará dada por la cantidad $I_s \cdot \Phi_s$, mientras que para la reacción (D) la expresión correspondiente será $k_s \cdot [S] \cdot [HO\cdot]$. Por lo tanto la velocidad de degradación de los sustratos estará dada por:

$$\frac{-d[S]}{dt} = I_s \cdot \Phi_s + k_s \cdot [S] \cdot [HO\cdot] \quad (12.1)$$

En los siguientes párrafos se deducen expresiones matemáticas para las cantidades I_s y $[HO\cdot]$.

12.2.1. Cálculo de la luz absorbida por el sustrato I_s

Para evaluar la velocidad de degradación del sustrato por fotólisis directa (reacción C), es necesario conocer la cantidad de fotones por unidad de tiempo absorbidos por las moléculas del sustrato en la solución. En sistemas compuestos por más de una especie, la cantidad total de radiación absorbida será igual a la suma de los fotones absorbidos por cada una de las especies presentes⁽²⁰⁻²¹⁾. Consideremos una solución que recibe una cantidad de radiación I_0 de una fuente (einsteins $l^{-1} s^{-1}$), la intensidad de luz absorbida I_A estará dada por la ecuación:

$$I_A = I_0 - I_T \quad (12.2)$$

donde I_T es la cantidad de luz transmitida. Para un sistema con “i” especies capaces de absorber la radiación, suponiendo que la cantidad de luz absorbida es proporcional al número de encuentros entre fotones y moléculas que absorben, puede obtenerse la siguiente expresión:

$$\frac{I_T}{I_0} = 10^{-\sum_i \epsilon_i \cdot c_i \cdot b} \quad (12.3)$$

donde **b** es el camino óptico, y ϵ_i y c_i corresponden a los coeficientes de extinción molares y las concentraciones de todas las especies presentes en el sistema. La ecuación anterior es la expresión de la ley de Lambert-Beer para un sistema de varios componentes. Desviaciones del comportamiento predicho por esta ley se observan con muy altas intensidades de radiación (debido a la formación de un gradiente de concentración de moléculas capaces de absorber a lo largo del camino óptico⁽²¹⁾), o con soluciones muy concentradas (debido a interacciones entre moléculas absorbentes⁽²⁰⁾).

Combinando las ecuaciones 12.2 y 12.3 se obtiene la cantidad total de fotones absorbidos por unidad de tiempo y unidad de volumen por la solución:

$$I_A = I_0 \cdot (1 - 10^{-\sum_i \epsilon_i \cdot c_i \cdot b}) \quad (12.4)$$

Para obtener la cantidad de radiación absorbida por el sustrato I_S , debe multiplicarse la cantidad I_A por la fracción de fotones absorbidos por el sustrato F_S . Esta fracción, es la probabilidad de que un fotón sea absorbido por el sustrato y no por otros componentes de la solución.

Durante los primeros minutos de los experimentos de degradación, la contribución a la absorbancia de intermediarios y/o productos es despreciable debido a su baja concentración, por lo tanto puede considerarse que la luz es totalmente absorbida por el sustrato y por el peróxido de hidrógeno. En este caso la expresión para F_S será:

$$F_S = \frac{\epsilon_S \cdot C_S}{\epsilon_{H_2O_2} + \epsilon_S \cdot C_S} \quad (12.5)$$

Combinando las ecuaciones 12.4 y 12.5 se obtiene finalmente la cantidad de fotones absorbidos únicamente por las moléculas del sustrato:

$$I_s = I_0(1 - 10^{-Abs}) \frac{\epsilon_s \cdot C_s}{\epsilon_H C_H + \epsilon_s \cdot C_s} \quad (12.6)$$

en donde **Abs** ($= \sum \epsilon_i \cdot c_i \cdot b$) representa la absorbancia total de la solución.

12.2.2. Cálculo de la concentración de radicales HO·

Los radicales HO· son especies altamente reactivas, por lo tanto su tiempo de vida en los sistemas en estudio debe ser muy pequeño. Una vez generados los radicales HO· atacan tanto a la materia orgánica presente como al peróxido de hidrógeno. Considerando las reacciones (B) y (D) del mecanismo propuesto, se tiene una ley de pseudo primer orden para la velocidad de desaparición de los radicales HO· con una constante aparente de velocidad k_{app} dada por $k_s \cdot [S] + k_H \cdot [H_2O_2]$. En las condiciones experimentales analizadas en el presente trabajo ($[S] > 10^{-4} M$ y $[H_2O_2] > 10^{-3} M$) puede estimarse una cota inferior para k_{app} de $6 \cdot 10^4 s^{-1}$. Utilizando este valor de k_{app} se obtiene una cota superior para la vida media de los radicales HO· de alrededor de 10 microsegundos.

La estimación para k_{app} del párrafo anterior indica que en los sistemas en estudio es aplicable la hipótesis de estado estacionario para los radicales HO·, es decir que la velocidad de degradación de estos radicales será igual a su velocidad de producción y por lo tanto para su concentración estacionaria se obtiene:

$$[HO\cdot]_{EE} = \frac{vp_{HO}}{k_H \cdot C_H + k_s \cdot C_s} \quad (12.7)$$

donde vp_{HO} es la velocidad de producción de radicales HO·.

La vía de generación de radicales HO· en los sistemas UV/H₂O₂ es fundamentalmente la fotodisociación del peróxido de hidrógeno por efecto de la luz UV. La eficiencia cuántica de fotólisis del H₂O₂ posee un valor de alrededor de 0,5⁽²⁾ en el intervalo de longitudes de onda comprendido entre 200 y 300 nm. En los sistemas

estudiados existe una competencia por la absorción de radiación entre el H₂O₂ y los sustratos orgánicos, que en general presentan coeficientes de extinción muy grandes debajo de 280 nm. La cantidad de radicales HO· generados será función de la cantidad de luz absorbida por el H₂O₂ que estará dada por una expresión similar a la ecuación 12.6:

$$I_H = I_0(1 - 10^{-Abs}) \frac{\epsilon_H \cdot C_H}{\epsilon_H C_H + \epsilon_S \cdot C_S} \quad (12.8)$$

donde I_H es la cantidad de luz absorbida por el H₂O₂. Puede observarse que a mayor concentración de H₂O₂, mayor será la fracción de luz absorbida por la misma.

La velocidad de producción de radicales HO· a través de la reacción (A) está dada por la expresión 2·I_H·Φ_H, combinando esta cantidad con el valor para I_H dado por 12.7 se obtiene:

$$v_{p_{HO}} = \frac{2 \cdot I_0 \cdot \Phi_H \cdot (1 - 10^{-Abs}) \cdot \epsilon_H \cdot C_H}{\epsilon_H \cdot C_H + \epsilon_S \cdot C_S} \quad (12.9)$$

donde Φ_H es la eficiencia cuántica para la homólisis del H₂O₂.

12.2.3. Velocidad de degradación de los sustratos

Combinando las ecuaciones 12.1, 12.6, 12.7 y 12.8 se obtiene para la velocidad de degradación de los sustratos la siguiente expresión:

$$\frac{-dC_S}{dt} = \frac{I_0 \cdot (1 - 10^{-Abs})}{\epsilon_H C_H + \epsilon_S \cdot C_S} \left\{ \Phi_S \cdot \epsilon_S + \frac{2 \cdot \Phi_H \cdot k_S \cdot \epsilon_H \cdot C_H}{k_H \cdot C_H + k_S \cdot C_S} \right\} C_S \quad (12.10)$$

La ecuación 12.10 puede simplificarse si se consideran soluciones con

absorbancia mayor o igual que 2. En estos casos puede despreciarse la cantidad $10^{-\text{Abs}}$ respecto de 1. Por otra parte definiendo a \mathbf{R} como la relación de concentraciones entre el peróxido de hidrógeno y el sustrato en cuestión ($\mathbf{R}=[\text{H}_2\text{O}_2]/[\text{S}]$) se obtiene la ecuación:

$$v_s = \frac{I_0}{\varepsilon_H \cdot \mathbf{R} + \varepsilon_S} \left\{ \Phi_S \cdot \varepsilon_S + \frac{2 \cdot \Phi_H \cdot k_S \cdot \varepsilon_H \cdot \mathbf{R}}{k_H \cdot \mathbf{R} + k_S} \right\} \quad (12.11)$$

La ecuación 12.11 indica que, para soluciones con absorbancia mayor que 2, la velocidad inicial de degradación de los sustratos v_s depende sólo de la relación de concentraciones $[\text{H}_2\text{O}_2]/[\text{S}]$. En consecuencia, soluciones de diferentes cargas iniciales de contaminante pero con igual valor de \mathbf{R} tendrán la misma velocidad inicial de degradación.

El estudio de la forma de la ecuación para la velocidad inicial de degradación revela que para un diseño experimental dado (volumen del reactor, geometría, intensidad y espectro de la lámpara, etc.), la cantidad v_s representada como una función de \mathbf{R} deberá presentar un máximo ya que se obtiene como un cociente entre dos polinomios, uno de primer grado en el numerador y otro de segundo grado en el denominador. Para valores pequeños de \mathbf{R} , dominará el término lineal del numerador, mientras que para valores grandes de \mathbf{R} el término cuadrático del denominador será más importante⁽²⁾.

Los rendimientos cuánticos para la fotólisis directa de varios compuestos aromáticos se encuentran entre 10^{-3} y $10^{-4(13)}$. Estos valores son del mismo orden que las eficiencias de degradación obtenidas para los compuestos estudiados en los Capítulos VIII, IX y X.

Los valores de los coeficientes de extinción a 254 nm para los compuestos estudiados oscilan entre $5 \cdot 10^3$ y $1,1 \cdot 10^4 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$, las constantes de velocidad entre el $\text{HO}\cdot$ y diferentes compuestos aromáticos varían entre 10^8 - $10^{10} \text{ M}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$. El coeficiente de extinción del H_2O_2 a 254 nm es $18,5 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ y la constante de velocidad para la reacción bimolecular entre el peróxido de hidrógeno y los radicales $\text{HO}\cdot$ tiene un valor de $3,5 \cdot 10^7 \text{ M}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$.

Tomando en consideración los valores del párrafo anterior y utilizando las ecuaciones 12.6, 12.8 y 12.11, se han simulado \mathbf{I}_s , \mathbf{I}_H y $t_{\text{HO}}^{1/2}$ para un contaminante

hipotético utilizando los siguientes parámetros: $\Phi_S = 10^{-3}$, $\epsilon_S = 7500 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$, $k_S = 1,0 \cdot 10^9 \text{ M}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$.

Figura 12.6

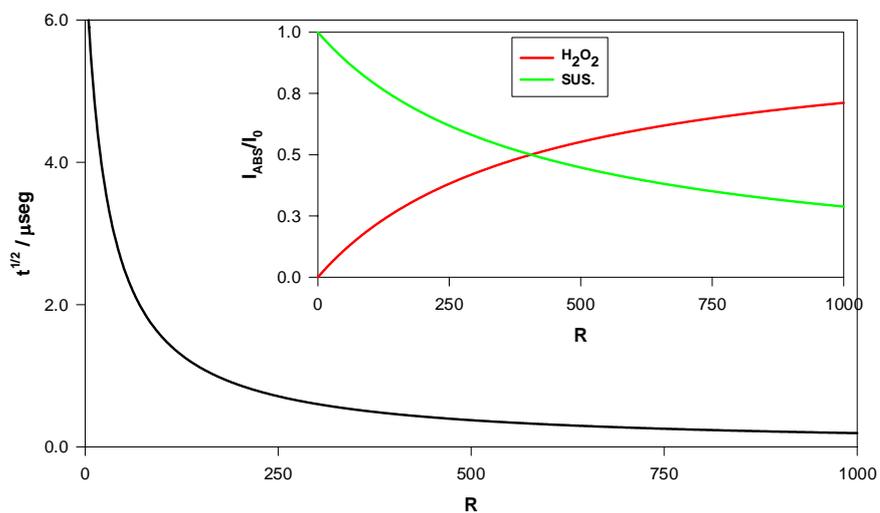


Figura 12.6: Comportamiento simulado para $t^{1/2}$ y las cantidades de radiación absorbidas en función de la relación $[\text{H}_2\text{O}_2]/[\text{S}]$.

Figura 12.7

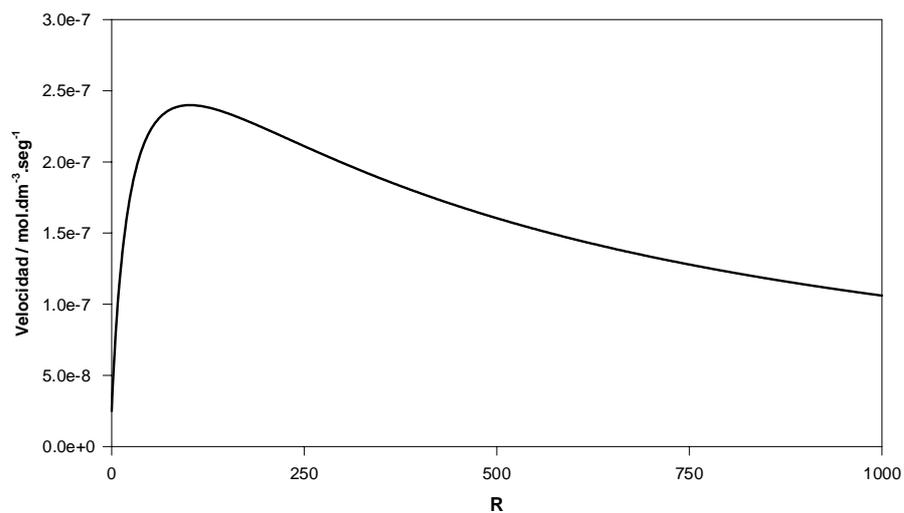


Figura 12.7: Perfil simulado para v_S en función de R.

En la Figura 12.6 se representa la vida media de los radicales HO· en función de la relación de concentraciones. En la parte superior derecha de la misma Figura se representan las fracciones de luz absorbidas por el peróxido de hidrógeno (en rojo) y el sustrato (en verde) como una función de R. En la Figura 12.7 se muestran los resultados obtenidos para v_s en función de R.

El análisis de las Figuras mencionadas y de la ecuación 12.11 indica que el comportamiento observado se debe a la presencia de 2 efectos. En primer lugar a medida que aumenta el valor de R, aumenta la fracción de la luz absorbida por el H₂O₂ observándose un aumento en v_s para bajos valores de R (curva en rojo de la Figura 12.6). Por otra parte a valores más grandes de R, el aumento de concentración de H₂O₂ incrementa la velocidad de la reacción (**B**), que compite con la reacción (**D**) por los radicales HO·. A concentraciones de H₂O₂ muy altas, la vida media de los radicales HO· disminuye y por lo tanto la probabilidad de que ataquen al sustrato será menor (curva negra de la Figura 12.6).

12.3. Velocidad óptima de degradación de los sustratos

Las curvas experimentales de v_s en función de R presentan en todos los casos un valor de R para el que la eficiencia inicial en la degradación es máxima. Puede obtenerse una expresión para el máximo de la curva a partir de la derivada de v_s respecto de R. El cálculo de esta derivada resulta más sencillo si la ecuación 12.11 se escribe de la siguiente forma:

$$v_s = \frac{I_0}{\epsilon \cdot R + 1} \left\{ \Phi_s + \frac{2 \cdot \Phi_H \cdot \epsilon \cdot R}{k \cdot R + 1} \right\} \quad (12.12)$$

en donde $\epsilon = \epsilon_H / \epsilon_S$ y $k = k_H / k_S$ son los valores relativos del coeficiente de extinción y la constante de velocidad respectivamente.

Reordenando la ecuación 12.12 se obtiene:

$$V_s = \frac{I_0 \cdot \{\Phi_s + (2 \cdot \Phi_H \cdot \epsilon + \Phi_s \cdot k) \cdot R\}}{(\epsilon \cdot R + 1) \cdot (k \cdot R + 1)} \quad (12.13)$$

Derivando la expresión 12.13 respecto de R, e igualando a cero el numerador resulta:

$$R^2 (2\Phi_H \cdot \epsilon \cdot k + \Phi_s \cdot k^2) + R (2\Phi_s \cdot k) + (\Phi_s - 2\Phi_H) = 0 \quad (12.14)$$

de donde se obtiene el siguiente valor para R óptimo:

$$R_{OPT} = \frac{\sqrt{4 \cdot \Phi_H^2 \cdot \epsilon \cdot k + 2 \cdot \Phi_H \cdot \Phi_s \cdot (k^2 - \epsilon \cdot k)} - 2 \cdot \Phi_s \cdot k}{k \cdot (2 \cdot \Phi_H \cdot \epsilon + \Phi_s \cdot k)} \quad (12.15)$$

donde R_{OPT} representa a la relación de concentraciones que permite una máxima velocidad inicial de degradación.

La ecuación 12.15 se obtuvo considerando dos vías de degradación diferentes: la degradación oxidativa iniciada por los $HO\cdot$ y la fotodegradación directa del sustrato por efecto de la luz UV. Los valores de eficiencias de degradación obtenidos (Capítulos VIII, IX y X) para los compuestos estudiados en ausencia de H_2O_2 , indican que los rendimientos cuánticos de fotólisis directa son muy pequeños, y por lo tanto la reacción (C) puede despreciarse respecto de la oxidación fotoinducida en presencia de H_2O_2 . Además, la cantidad de luz absorbida por los sustratos disminuye a medida que aumenta R. Esta consideración implica, desde un punto de vista matemático, despreciar los términos que contienen a Φ_s .

De este modo la ecuación 12.15 se reduce a una forma muy simple:

$$R_{OPT} = \sqrt{\frac{1}{k \cdot \epsilon}} = \sqrt{\frac{k_s \cdot \epsilon_s}{k_H \cdot \epsilon_H}} \quad 12.16$$

La ecuación 12.16 puede ser utilizada de dos formas diferentes:

- a) Si se evalúa experimentalmente la concentración óptima de aditivo, puede estimarse el valor de k_S .
- b) Si se conoce el valor de k_S , puede calcularse la concentración óptima de H_2O_2 para obtener la máxima velocidad inicial de degradación.

El conocimiento de constantes de velocidad es uno de los objetivos de cualquier estudio cinético y/o fotoquímico. La gran mayoría de los resultados que pueden hallarse en bases de datos⁽²²⁾, han sido evaluados con técnicas de radiólisis de pulso, donde además del sustrato están presentes altas concentraciones de agentes que secuestran radicales. La gran ventaja de la ecuación 12.16, radica en que la misma conduce a parámetros cinéticos de calidad comparable al método mencionado, pero obtenidos en sistemas mucho más sencillos en donde las únicas especies presentes en altas concentraciones son el H_2O_2 y el sustrato a degradar.

Por otro lado, la ecuación 12.16 puede utilizarse para estimar las condiciones de concentración necesarias para obtener velocidades de degradación óptimas. Este hecho es relevante para la actividad industrial ya que permite realizar predicciones relacionadas con la eficiencia en el empleo del capital.

En principio, los resultados obtenidos son aplicables independientemente de la geometría del reactor utilizado.

Como se verá en análisis presentado en el Capítulo XIII la falta de monocromaticidad de la fuente de irradiación, es un factor importante que puede introducirse en el análisis cinético. En este caso se requiere el conocimiento del espectro de emisión de la fuente de radiación, los espectros de los sustratos y el espectro del peróxido de hidrógeno.

Finalmente, un aspecto que no se ha discutido en este trabajo está asociado con el hecho de que, tomando en consideración las características propias de cada proceso, podrían realizarse análisis similares al presentado en este trabajo para cualquiera de las técnicas AOP.

12.4. Estimación de R_{OPT}

En caso de utilizar la ecuación 12.16 para evaluar constantes de velocidad entre el sustrato y el radical $HO\cdot$, la determinación precisa de la posición del máximo a partir de datos experimentales (curvas 12.1 a 12.5) resulta muy difícil. Se han desarrollado 2 métodos diferentes para estimar R_{OPT} .

El primer método es un algoritmo que combina el desarrollo de la curva experimental como una serie de Taylor alrededor de cada punto, con el análisis de regresión polinomial. La función así obtenida representa el comportamiento de los datos en todo el dominio experimental y la determinación del valor de R_{OPT} se hace a partir de su derivada. La descripción detallada de este algoritmo se dará en el capítulo XIV.

El segundo método utilizado para la determinación del máximo se obtiene a partir de la expresión para la velocidad de degradación del sustrato. Si se desprecia la reacción (C), la ecuación 12.13 puede escribirse de la siguiente forma:

$$v_s = \frac{2 \cdot I_0 \cdot \Phi_H \cdot \epsilon \cdot R}{(\epsilon \cdot R + 1) \cdot (k \cdot R + 1)} \quad (12.17)$$

reordenando esta ecuación se obtiene:

$$\frac{R}{v_s} = \frac{(\epsilon \cdot R + 1) \cdot (k \cdot R + 1)}{2 \cdot I_0 \cdot \Phi_H \cdot \epsilon} \quad (12.18)$$

es decir que la gráfica de R/v_s es un polinomio de segundo orden en R:

$$\frac{R}{v_s} = a \cdot R^2 + b \cdot R + c \quad (12.19)$$

en donde $a = \epsilon \cdot k / (2I_0 \Phi_H \epsilon)$, $b = (\epsilon + k) / (2I_0 \Phi_H \epsilon)$ y $c = 1 / (2I_0 \Phi_H \epsilon)$ son los coeficientes del polinomio. Tomando el cociente c/a se obtiene $1/(\epsilon \cdot k)$ que, de acuerdo con la ecuación

12.16, es igual al cuadrado de la relación óptima.

En las Figuras 12.8 a 12.12 se muestran los comportamientos de R/v_s en función de R para los sustratos analizados en el presente trabajo.

Figura 12.8

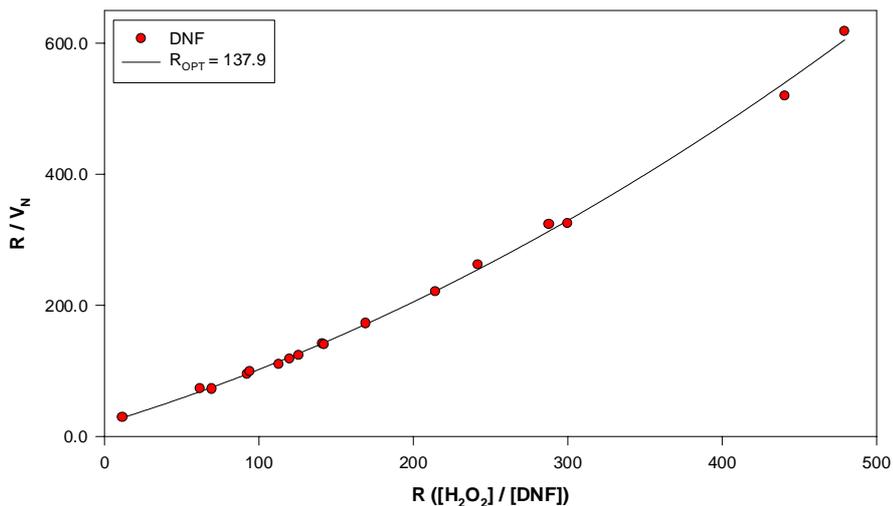


Figura 12.8: Comportamiento cuadrático de R/V_N en función de R para el DNF.

Figura 12.9

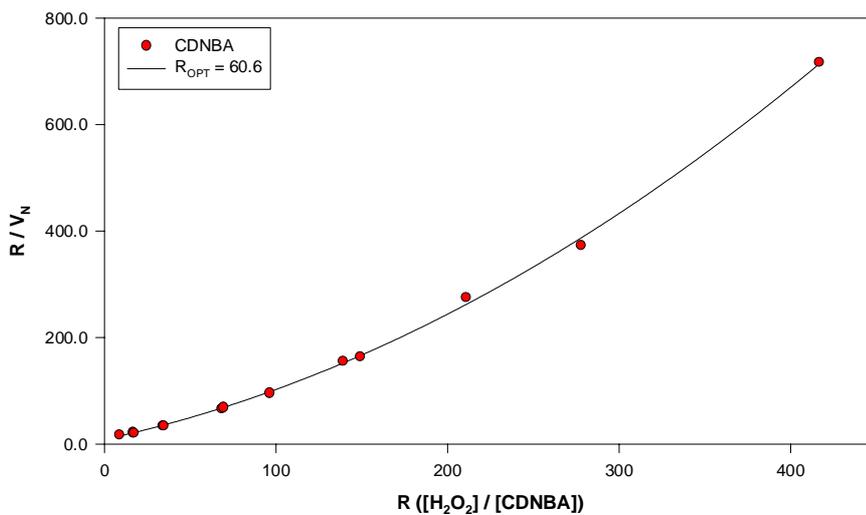


Figura 12.9: Comportamiento cuadrático de R/V_N en función de R para el CDNBA.

En todos los casos puede observarse que el comportamiento experimental se ajusta a una dependencia cuadrática de la forma 12.19.

Figura 12.10

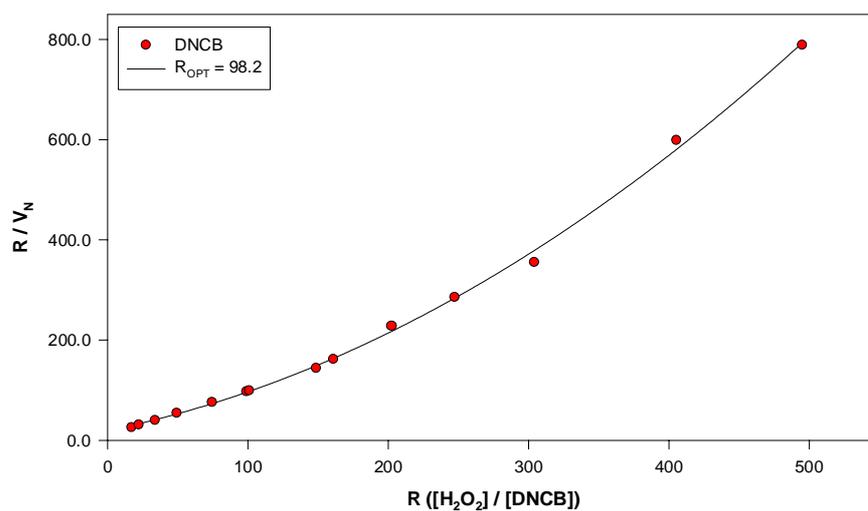


Figura 12.10: Comportamiento cuadrático de R/V_N en función de R para el DNCB.

Figura 12.11

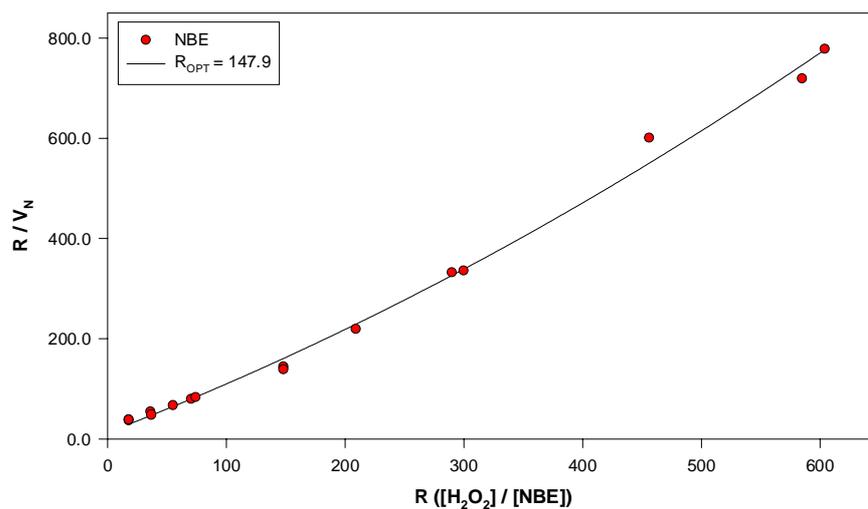


Figura 12.11: Comportamiento cuadrático de R/V_N en función de R para el NBE.

Figura 12.12

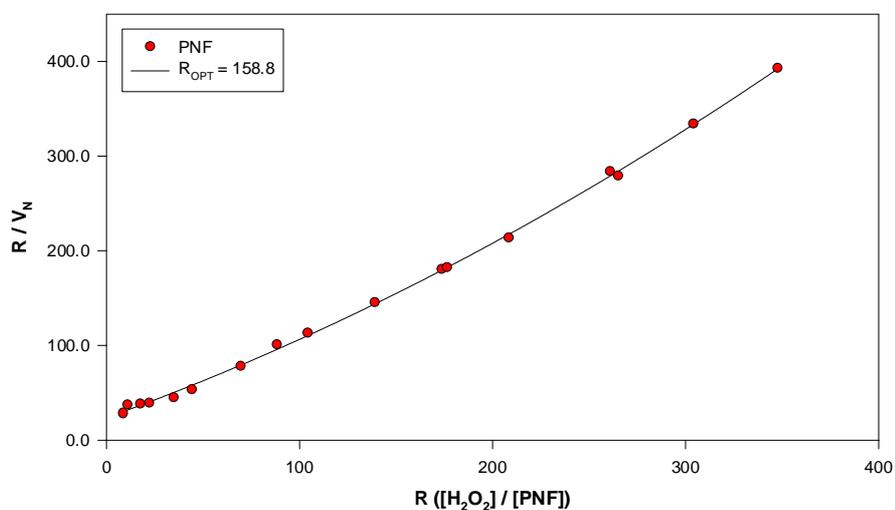


Figura 12.12: Comportamiento cuadrático de R/V_N en función de R para el PNF.

En la Tabla 12.1 se presentan los resultados obtenidos para R_{OPT} utilizando ambos métodos.

Tabla 12.1

Compuesto	Método 1	Método 2
DNF	134 ± 9	138 ± 9
CDNBA	57 ± 9	61 ± 7
DNCB	105 ± 18	98 ± 15
NBE	152 ± 13	148 ± 12
PNF	165 ± 7	159 ± 10

Los resultados presentados indican que, si bien la magnitud del error obtenida con el método N° 2 es menor, no se observan diferencias significativas entre ambos procedimientos.

Es interesante observar que la tendencia para los valores de R_{OPT} entre los

diferentes compuestos es similar a la observada para las constantes de velocidad obtenida a partir de los experimentos de competencia.

12.5. Referencias

- (1) P. Ho, *Environ. Sci. Technol.*, **20**, 260, (1986).
- (2) J. Lopez, F. García Einschlag, M. González, A. Capparelli, E. Oliveros, T. Hashem, A. Braun, *J. Photochem. Photobiol., A: Chem.*, **137**, 177, (2000).
- (3) N. Karpel Vel Leitner, B. Gombert, R. Ben Abdessalem, M. Doré, *Chemosphere*, **32**, 893, (1996).
- (4) B. Weir, D. Sundstrom, *Chemosphere*, **27**, 1279, (1993).
- (5) D. Sundstrom, H. Klei, T. Nalette, D. Reidy, B. Weir, *Hazardous Waste and Hazardous Materials*, **3**, 101, (1986).
- (6) S. Guittonneau, J. de Laat, M. Dore, J. P. Douget, C. Bonnel, *Environ. Tech. Letters*, **9**, 1115, (1988).
- (7) S. Carter, M. Stefan, J. Bolton, A. Amiri, *Environ. Sci. Technol.*, **34**, 659, (2000).
- (8) M. Stefan, A. Hoy, J. Bolton, *Environ. Sci. Technol.*, **30**, 2382, (1996).
- (9) J. Symons, H. Prengle, D. Belhateche, *Proc. Annu. Conf., An. Water works Assoc.*, **2**, 1403, (1989).
- (10) M. Stefan, J. Bolton, *Environ. Sci. Technol.*, **32**, 1588, (1998).
- (11) M. Stefan, J. Mack, J. Bolton, *Environ. Sci. Technol.*, **34**, 650, (2000).
- (12) M. Stefan, J. Bolton, *Environ. Sci. Technol.*, **33**, 870, (1999).
- (13) E. Lipczynska-Kochany, J. Bolton, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, **58**, 315, (1991).
- (14) A. Alif, J. Pilichowski, P. Boule, *J. Photochem. Phobiol. A Chem.*, **59**, 209, (1991).
- (15) J. Mack, J. Bolton, *J. Photochem. Photobiol., A: Chem.*, **128**, 1, (1999).
- (16) M. González, A. Braun, *Res. Chem. Intermed.*, **21**, 837, (1995).
- (17) M. Simic, *“Fast Proceses in Radiation Chemistry and Biology”*, J Wiley, 162, (1975).
- (18) N. Getoff, *“Peroxyl Radicals in the treatment of Waste Solutions”*, John Willey & Sons Ltd., (1997).

- (19) A. Nadezhdin, H. Dumford, *Can. J. Chem.*, **57**, 3017, (1979).
- (20) A. Braun, M. Maurette, E. Oliveros, “*Technologie Photochimique*”, Presses Polytechniques Romandes, Suisse, (1986).
- (21) G. Ferraudi, “*Elements of Inorganic Photochemistry*”, John Wiley & Sons, Inc., USA, (1988).
- (22) A. Ross, W. Mallard, W. Helman, G. Buxton, R. Huie, P. Neta “*NIST Standard Reference Database: Ver. 3.0*”, Notre Dame Radiation Laboratory, IN and National Institute of Standards and Technology, Gaithersburg, MD, (1998).

Capítulo XIII

Fotodegradación Con Fuentes Policromáticas

13.1. Introducción

En el Capítulo XII se ha considerado la oxidación fotoasistida de los contaminantes en presencia de peróxido de hidrógeno utilizando radiación monocromática. Para este tipo de radiación en la técnica H_2O_2/UV en general se utilizan lámparas de arco de mercurio de baja presión⁽¹⁻²⁾. Estas lámparas presentan una línea muy importante de emisión a 253,7 nm, (algunas construidas con cuarzo suprasil presentan otra línea alrededor de 185 nm).

La interpretación de los resultados de laboratorio resulta mucho más sencilla si se utiliza radiación de una única longitud de onda. Sin embargo, las lámparas policromáticas son ampliamente utilizadas tanto en laboratorios como a escala industrial⁽³⁾.

En todos los experimentos de eficiencia del presente trabajo de tesis se ha utilizado una lámpara de arco de mercurio de media presión de marca Philips modelo HPK 125. La potencia eléctrica consumida por esta fuente es de 125 Watts y su espectro de emisión entre 200 y 300 nm, ha sido medido en nuestro laboratorio con un espectrómetro Ocean Optics Inc. Modelo SD2000⁽⁴⁾.

En la Figura 13.1 se presenta el espectro de emisión relativo de la lámpara HPK125.

Figura 13.1

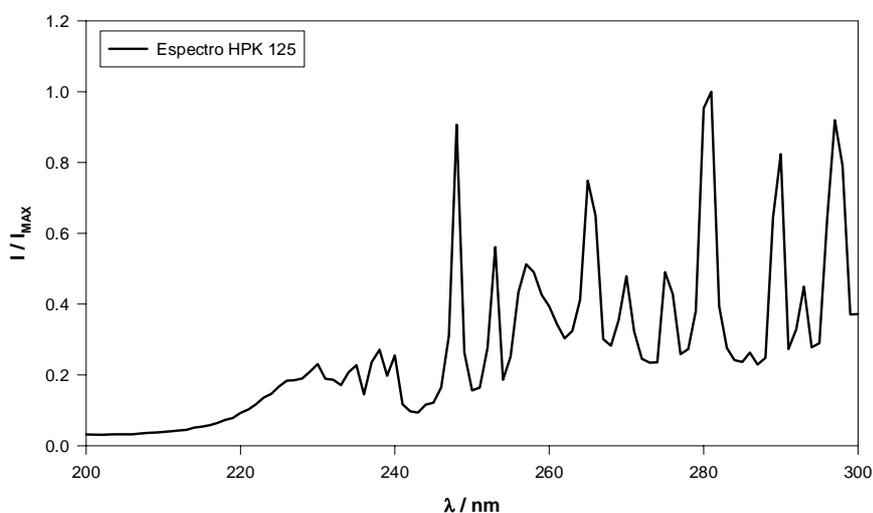


Figura 13.1: Espectro de la lámpara HPK 125 entre 200 y 300 nm.

Con el objeto de investigar el efecto del tipo de radiación incidente en la velocidad de degradación se realizaron experimentos de fotólisis con soluciones acuosas de PNF y H_2O_2 de idéntica concentración. Se colocaron, en la camisa de refrigeración de la lámpara, cinco mezclas con propiedades ópticas diferentes. Las soluciones utilizadas como filtro fueron las siguientes:

- a) Agua corriente (Corte a $\lambda < 190$ nm),
- b) Solución de ácido acético en agua al 25 % (Corte a $\lambda < 230$ nm),
- c) Ácido acético puro (Corte a $\lambda < 240$ nm),
- d) Solución de tolueno en isooctano al 12.5% (Corte a $\lambda < 270$ nm),
- e) Tolueno puro (Corte a $\lambda < 275$ nm).

Las concentraciones de PNF y H_2O_2 fueron, en todos los experimentos, $2,86 \cdot 10^{-4}$ M y 0,01 M respectivamente. Los resultados obtenidos en cada experimento se muestran en la Figura 13.2.

Puede apreciarse una clara disminución en la velocidad de degradación cuando las radiaciones de menores longitudes de onda son absorbidas por el filtro colocado entre la lámpara y la solución.

Figura 13.2

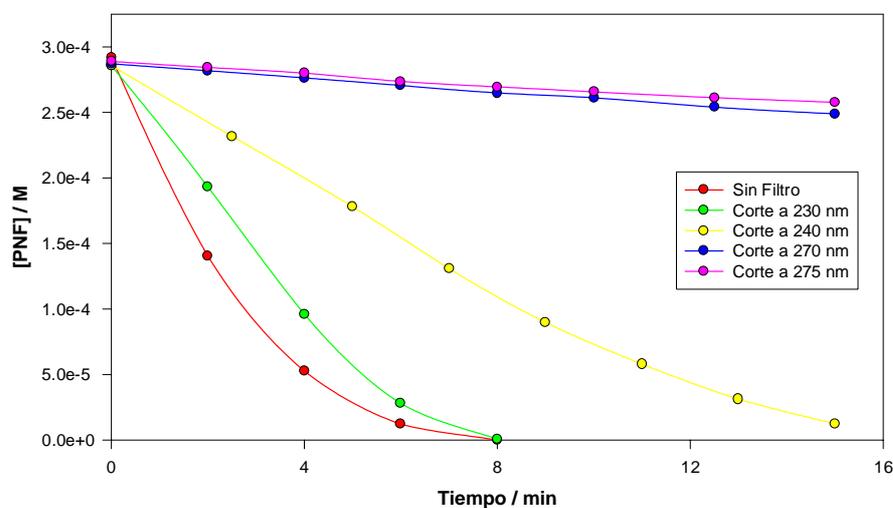


Figura 13.2: Degradación del PNF utilizando diferentes filtros de corte.

En la Tabla 13.1 se muestran las velocidades iniciales de degradación calculadas en las diferentes condiciones:

Tabla 13.1

Corte / nm	Velocidad inicial / M.s ⁻¹
190	1,23.10 ⁻⁴
230	7,79.10 ⁻⁵
240	2,71.10 ⁻⁵
270	2,73.10 ⁻⁶
275	2,26.10 ⁻⁶

Los valores de la Tabla 13.1 sugieren que, aunque la fracción de energía emitida por la lámpara por debajo de 245 nm. es menor al 20%, más de un 75% del proceso de degradación fotoasistida se produce con radiación correspondiente a esta zona del espectro. Este hecho se debe al incremento del coeficiente de extinción del peróxido de hidrógeno que va desde un valor de alrededor de 28,6 hasta 196,2 M⁻¹.cm⁻¹ en el

intervalo de longitudes de onda mencionado.

13.2. Ecuación general para v_s

A partir del mecanismo planteado en el Capítulo XII para los instantes iniciales de reacción, y considerando despreciable la fotólisis directa de los sustratos puede derivarse una expresión para la velocidad de degradación con radiación policromática. En este caso se obtiene una expresión equivalente a la ecuación 12.8 pero expresada en forma de integral sobre el rango de longitudes de onda considerado:

$$I_H = \int_{\lambda} \frac{I_0(\lambda) \cdot (1 - 10^{-Abs(\lambda)}) \cdot \epsilon_H(\lambda) \cdot C_H}{\epsilon_H(\lambda) \cdot C_H + \epsilon_S(\lambda) \cdot C_S} d\lambda \quad (13.1)$$

donde las cantidades $I_0(\lambda)$, $Abs(\lambda)$, $\epsilon_H(\lambda)$ y $\epsilon_S(\lambda)$ representan a la emisión, la absorbancia y los coeficientes de extinción a cada longitud de onda. En realidad el cálculo de I_H se realiza como una sumatoria discreta para intervalos de 1 manómetro entre 200 y 300 nm:

$$I_H = \sum_i I_0^i \cdot (1 - 10^{-Abs^i}) \frac{\epsilon_{H,C_H}^i}{\epsilon_{H,C_H}^i + \epsilon_{S,C_S}^i} \quad (13.2)$$

esta ecuación es la expresión equivalente a la ecuación 12.8 en donde el superíndice i hace referencia a la i -ésima longitud de onda. En consecuencia, la expresión para la velocidad de producción de radicales hidroxilo tendrá la forma:

$$vp_{HO} = \sum_i \frac{2 \cdot I_0^i \cdot \Phi_{H,C_H}^i \cdot (1 - 10^{-Abs^i}) \cdot \epsilon_{H,C_H}^i}{\epsilon_{H,C_H}^i + \epsilon_{S,C_S}^i} \quad (13.3)$$

combinando este resultado con la ecuación 12.7 se obtiene para la concentración estacionaria de radicales HO· la expresión:

$$[\text{HO}\cdot]_{\text{EE}} = \sum_i \frac{2 \cdot I_0^i \cdot \Phi_{\text{H}}^i \cdot (1 - 10^{-\text{Abs}^i}) \cdot \epsilon_{\text{H}}^i \cdot C_{\text{H}}}{(\epsilon_{\text{H}}^i \cdot C_{\text{H}} + \epsilon_{\text{S}}^i \cdot C_{\text{S}}) \cdot (k_{\text{H}} \cdot C_{\text{H}} + k_{\text{S}} \cdot C_{\text{S}})} \quad (13.4)$$

y por lo tanto la expresión para v_{S} estará dada por:

$$v_{\text{S}} = \sum_i \frac{2 \cdot I_0^i \cdot \Phi_{\text{H}}^i \cdot (1 - 10^{-\text{Abs}^i}) \cdot k_{\text{S}} \cdot \epsilon_{\text{H}}^i \cdot C_{\text{S}} \cdot C_{\text{H}}}{(\epsilon_{\text{H}}^i \cdot C_{\text{H}} + \epsilon_{\text{S}}^i \cdot C_{\text{S}}) \cdot (k_{\text{H}} \cdot C_{\text{H}} + k_{\text{S}} \cdot C_{\text{S}})} \quad (13.5)$$

La expresión 13.5 puede simplificarse utilizando una notación más compacta y suponiendo absorbancia mayor que 2 en el intervalo de longitudes de onda considerado:

$$v_{\text{S}} = \sum_i \frac{2 \cdot I_0^i \cdot \Phi_{\text{H}}^i \cdot \epsilon^i \cdot R}{(\epsilon^i \cdot R + 1) \cdot (k \cdot R + 1)} \quad (13.6)$$

donde R es el cociente $C_{\text{H}}/C_{\text{S}}$, ϵ^i el cociente $\epsilon_{\text{H}}^i/\epsilon_{\text{S}}^i$, y k el cociente $k_{\text{H}}/k_{\text{S}}$.

13.3. Derivación de una expresión para k_{S}

Las Figuras 12.1 a 12.5 muestran que utilizando radiación policromática las curvas de v_{S} en función de R presentan un máximo. Para encontrar la relación óptima de concentraciones se procede de la misma forma que en el Capítulo XII, en este caso la derivada de la ecuación 13.6 respecto de R resulta:

$$\frac{dv_{\text{S}}}{dR} = \frac{2}{(k \cdot R + 1)^2} \sum_i \frac{I_0^i \cdot \Phi_{\text{H}}^i \cdot \epsilon^i \cdot (1 - k \cdot \epsilon^i \cdot R^2)}{(\epsilon^i \cdot R + 1)^2} \quad (13.7)$$

igualando a cero la sumatoria se obtiene:

$$\sum_i \frac{I^i_0 \cdot \Phi^i_H \cdot \epsilon^i}{(\epsilon^i \cdot R_{OPT} + 1)^2} = k \cdot \sum_i \frac{I^i_0 \cdot \Phi^i_H \cdot \epsilon^{i^2} \cdot R_{OPT}^2}{(\epsilon^i \cdot R_{OPT} + 1)^2} \quad (13.8)$$

donde R_{OPT} es la relación óptima. De la ecuación 13.8 puede derivarse una expresión para el cálculo de k_S a partir del valor de R_{OPT} , del espectro de la lámpara y de los coeficientes de extinción relativos a cada longitud de onda:

$$k_S = k_H \frac{\sum_i \frac{I^i_0 \cdot \Phi^i_H \cdot \epsilon^{i^2} \cdot R_{OPT}^2}{(\epsilon^i \cdot R_{OPT} + 1)^2}}{\sum_i \frac{I^i_0 \cdot \Phi^i_H \cdot \epsilon^i}{(\epsilon^i \cdot R_{OPT} + 1)^2}} \quad (13.9)$$

La ecuación 13.9 contiene como caso particular a la ecuación 12.16. En efecto si se considera radiación monocromática, las sumatorias se reducen a un único término y luego de simplificar, se obtiene:

$$k_S = k_H \frac{\epsilon_H}{\epsilon_S} R_{OPT}^2 \quad (13.10)$$

13.4. Estimación de las constantes de velocidad

Se han estimado los valores de las constantes de velocidad mediante dos métodos diferentes. En primer lugar se ha calculado directamente mediante la expresión para k_S dada por la ecuación 13.9. En segundo lugar se ha utilizado el análisis de regresión no lineal aplicando la ecuación 13.6 que contiene a k_S en forma implícita.

Para determinar las constantes de velocidad a partir de las ecuaciones mencionadas, es necesario conocer el espectro de la lámpara (Figura 13.1), la eficiencia

cuántica del proceso, la constante de velocidad de reacción entre los radicales HO· y el peróxido de hidrógeno y el comportamiento de los coeficientes de extinción relativos en el rango de longitudes de onda de trabajo.

Se ha publicado que la eficiencia cuántica para la fotodisociación del peróxido de hidrógeno es alrededor de 0,5 o menor debido a reacciones de recombinación que sufren los radicales HO· en la caja de solvente⁽⁵⁾.

Debido a la competencia entre los sustratos y el H₂O₂ por los radicales HO·, en las ecuaciones 3.8 a 3.10 aparece el valor de k_H. Se ha utilizado 3,5·10⁷ M⁻¹·s⁻¹ como valor de referencia⁽⁶⁾ para la constante de velocidad de la reacción 3.11.



En la Figura 13.3 se muestran los perfiles para los valores de los coeficientes de extinción relativos (ϵ^1) para cada compuesto.

Figura 13.3

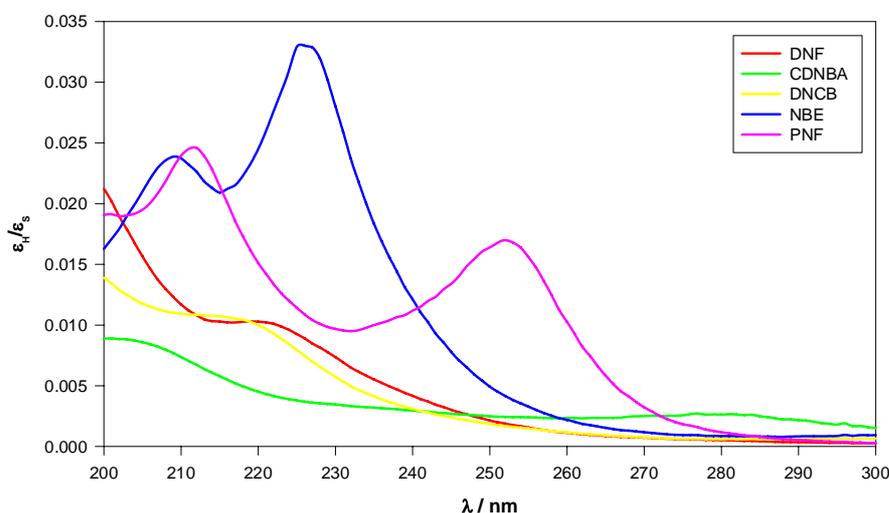


Figura 13.3: Coeficientes de extinción relativos al H₂O₂ para cada sustrato.

En la Tabla 13.1 se muestran los valores para las constantes de velocidad de los diferentes sustratos obtenidos con ambos métodos.

Tabla 13.1

Compuesto	Método A / $M^{-1}.s^{-1}$	Método B / $M^{-1}.s^{-1}$
DNF	$2,1 \pm 0,4 \cdot 10^9$	$2,4 \pm 0,2 \cdot 10^9$
CDNBA	$2,9 \pm 1,1 \cdot 10^8$	$3,2 \pm 0,2 \cdot 10^8$
DNCB	$1,0 \pm 0,4 \cdot 10^9$	$8,7 \pm 0,5 \cdot 10^8$
NBE	$4,4 \pm 1,3 \cdot 10^9$	$4,3 \pm 0,4 \cdot 10^9$
PNF	$6,5 \pm 1,1 \cdot 10^9$	$5,1 \pm 0,5 \cdot 10^9$

Los valores presentados como Método A se obtuvieron utilizando la ecuación 13.9 y los valores para R_{OPT} de la Tabla 12.1 (método 2). Por otra parte los valores presentados como Método B se calcularon mediante la ecuación 13.6 utilizando el análisis de regresión no lineal cuya descripción se dará en el Capítulo XV.

Figura 13.4

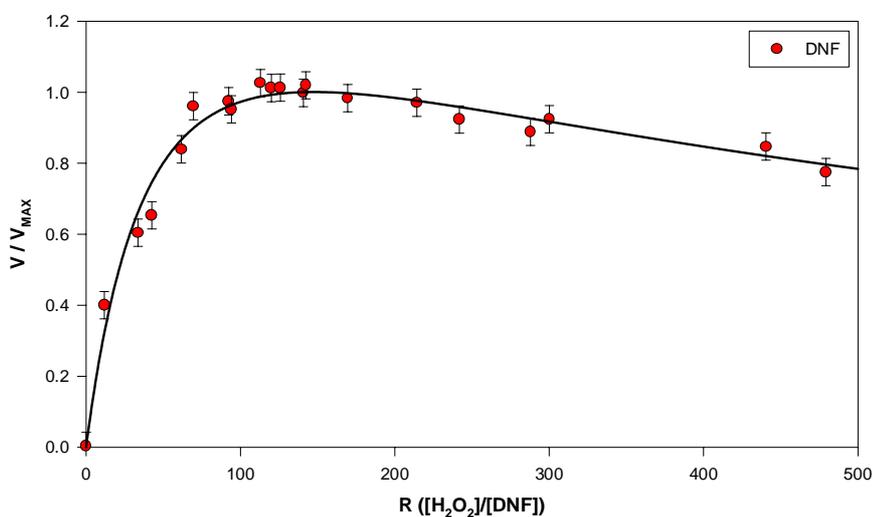


Figura 13.4: Ajuste de las velocidades iniciales para el DNF.

Los resultados de la Tabla 13.1 indican que aplicando ambos métodos se obtienen valores muy similares de constantes de velocidad. No obstante, con la aplicación del Método B además de estimar las constantes de velocidad, pueden

contrastarse los perfiles experimentales normalizados de v_s con los valores predichos por el modelo.

Figura 13.5

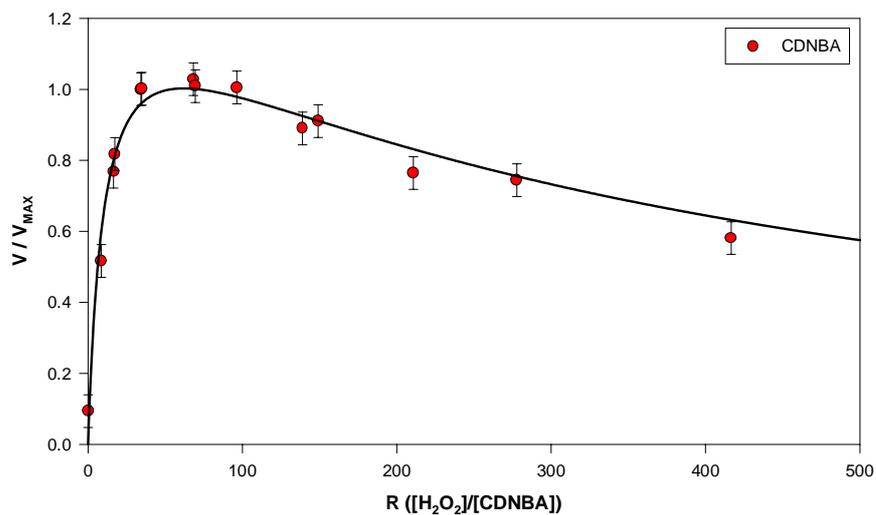


Figura 13.5: Ajuste de las velocidades iniciales para el CDNBA.

Figura 13.6

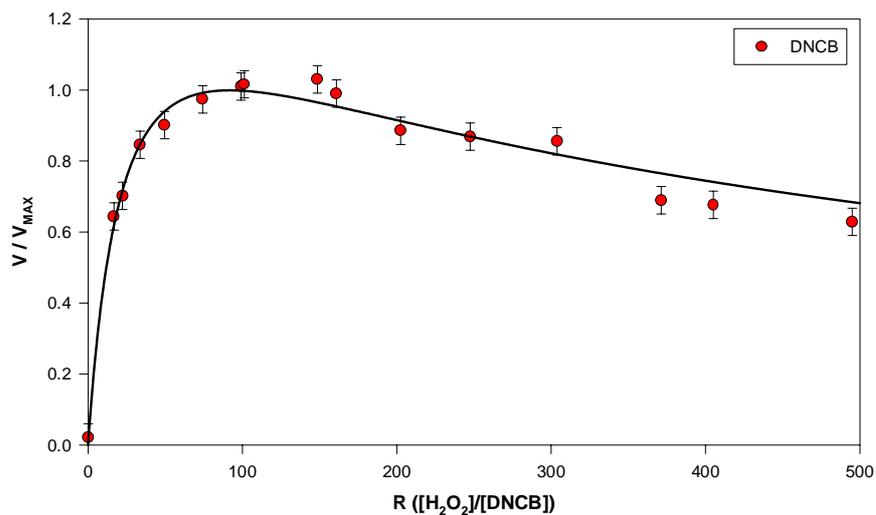


Figura 13.6: Ajuste de las velocidades iniciales para el DNCB.

Figura 13.7

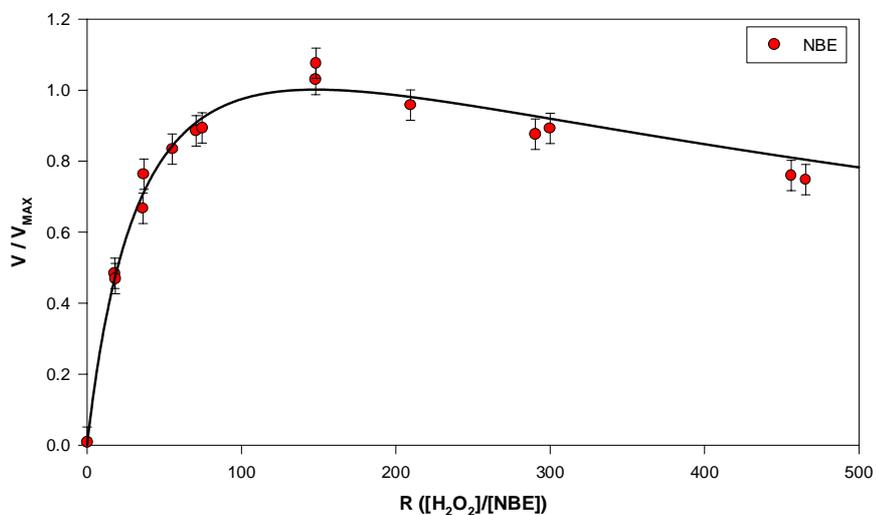


Figura 13.7: Ajuste de las velocidades iniciales para el NBE.

Figura 13.8

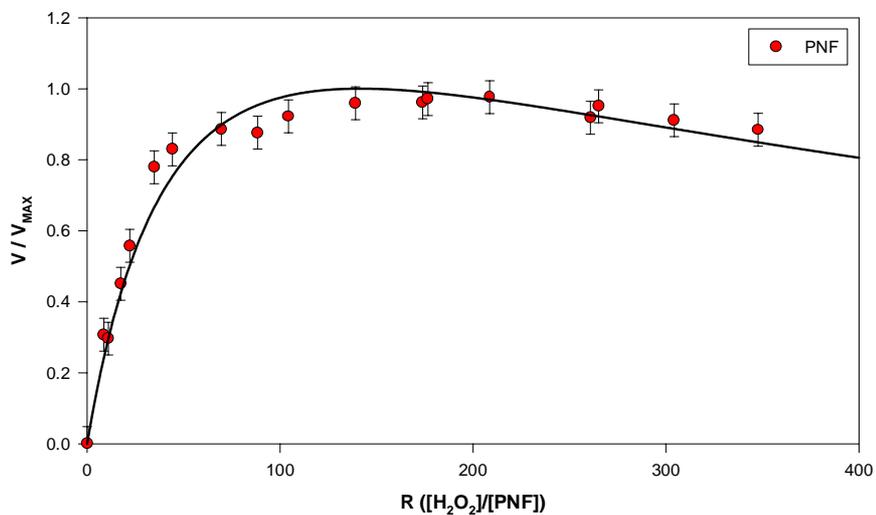


Figura 13.8: Ajuste de las velocidades iniciales para el PNF.

En las Figuras 13.4 a 13.8 se muestran los ajustes obtenidos por regresión no lineal de las velocidades experimentales a la ecuación 13.6. Las curvas presentadas muestran una buena correlación entre los resultados experimentales y los perfiles

calculados. Las barras de error presentadas corresponden a un desvío estándar.

El análisis de los valores de la Tabla 13.1 indica que el orden de reactividad frente al radical hidroxilo coincide con la tendencia observada en el Capítulo XI para los experimentos de competencia entre sustratos.

13.5. Referencias

- (1) J. Rabek, *"Experimental Methods in Photochemistry and Photophysics"* Wiley Interscience, New York, Part 2, (1982).
- (2) A. Braun, M. Maurette, E. Oliveros, *"Technologie Photochimique"*, Presses Polytechniques Romandes, Suisse, (1986).
- (3) S. Carter, M. Stefan, J. Bolton, A. Amiri., *Environ. Sci. Technol.*, **34**, 659, (2000).
- (4) *"Operation Manual and User's Guide: S2000 Miniature Fiber Optic Spectrometers and Accessories"*, Ocean Optics Inc., (1999).
- (5) J. Lopez, F. García Einschlag, M. González, A. Capparelli, E. Oliveros, T. Hashem, A. Braun, *J. Photochem. Photobiol., A: Chem.* **137**,177, (2000).
- (6) J. De Laat, H. Gallard, *Environ. Sci. Technol.*, **33**, 2726, (1999).

PARTE III

*Desarrollo de Herramientas para
el Tratamiento Matemático de
la Información Experimental*

Capítulo XIV

Tratamiento Matemático de Curvas Experimentales

14.1. Introducción

El término error se utiliza para expresar la desviación de un resultado experimental respecto del valor verdadero. Frecuentemente el valor verdadero es desconocido y por lo tanto se debe trabajar con estimaciones del error inherente a los experimentos⁽¹⁻³⁾.

En general los errores pueden clasificarse como aleatorios y sistemáticos. El análisis estadístico es una herramienta apropiada para estimar la magnitud de las fluctuaciones asociadas al error aleatorio.

La estimación tanto del valor verdadero como del error aleatorio asociado a un proceso de medida se obtiene generalmente realizando un experimento repetidas veces y promediando los valores registrados. En este caso el tratamiento estadístico de la información experimental es relativamente sencillo.

Por otra parte, cuando se intenta determinar una dependencia funcional es necesario realizar varias mediciones en diferentes regiones del dominio experimental para obtener la función deseada. Por lo tanto el número de experimentos requeridos puede ser muy grande, especialmente cuando la función que relaciona las variables

estudiadas es compleja.

El análisis de regresión es una herramienta muy poderosa para manejar la información experimental cuando se conoce la expresión matemática que correlaciona las variables de la dependencia funcional estudiada. Sin embargo en muchas ocasiones la forma funcional no se conoce completamente y, en consecuencia, el análisis de regresión no es aplicable.

Otro problema, que frecuentemente surge con relación al análisis de dependencias obtenidas a partir de experimentos, es la evaluación de las derivadas de la función estudiada.

Como parte del presente trabajo de tesis, se ha desarrollado un conjunto de algoritmos para el tratamiento y análisis de la información experimental asociada al estudio de dependencias funcionales cuya expresión matemática exacta es extremadamente compleja o bien desconocida. Los métodos desarrollados han sido de mucha utilidad para la solución de diversos problemas surgidos durante el trabajo de tesis.

14.2. Desarrollo de filtros para el análisis de información experimental con baja relación señal/ruido

Con frecuencia, se realizan determinaciones en el laboratorio en las que, la magnitud del error aleatorio no es despreciable frente al valor de la señal que se mide. Ejemplos de esta clase son las trazas cinéticas obtenidas en los experimentos de fotólisis flash del peróxido de hidrógeno a pH 2,5.

Para mejorar la calidad de las trazas se promediaron entre dos y cuatro disparos para disminuir la magnitud del ruido. No obstante, las fluctuaciones inevitables en la energía de descarga de las lámparas de flash introduce un error adicional al promediar las señales.

Con el objeto de incrementar la relación señal/ruido utilizando la información correspondiente a una única traza cinética, se han desarrollado tres procedimientos para análisis de la señal. En todos los casos, el efecto final conduce a suavizar el perfil de las curvas experimentales disminuyendo la magnitud del ruido que esta conlleva.

14.2.1. Algoritmo 1

Las señales obtenidas en los experimentos de fotólisis flash se registran con un osciloscopio digital. Este instrumento registra durante cada experimento cinético un total de 1024 valores de tensión de salida del fototubo en diferentes instantes de tiempo. Si una traza experimental está relacionada con k parámetros cinéticos, debido a que normalmente $k \ll 1024$, es posible utilizar la información contenida una misma señal para realizar un análisis con sentido estadístico.

El número de datos en la señal es lo suficientemente grande como para que se pueda promediar un dato con sus vecinos adyacentes sin alterar el perfil y la(s) constante(s) de tiempo del proceso registrado. Este algoritmo, sencillo de programar, funciona de la siguiente manera:

Supongamos que se realiza un experimento en el que se miden dos variables y se intenta obtener una dependencia funcional entre ellas y se obtiene un conjunto de valores X-Y. Sean (x_{i-1}, y_{i-1}) , (x_i, y_i) y (x_{i+1}, y_{i+1}) los pares ordenados correspondientes a tres puntos contiguos cualesquiera de la curva experimental. En este caso las primeras diferencias divididas finitas hacia atrás y hacia adelante estarán dadas por las siguientes expresiones:

$$f_{-}'(X_i) = \frac{y_i - y_{(i-1)}}{X_i - X_{(i-1)}} \quad (14.1)$$

$$f_{+}'(X_i) = \frac{y_{(i+1)} - y_i}{X_{(i+1)} - X_i} \quad (14.2)$$

donde las cantidades $f_{-}'(x_i)$ y $f_{+}'(x_i)$ son estimaciones de las derivadas a izquierda y a derecha de la función experimental en un entorno del valor x_i .

Suponiendo que la función a estudiar tiene un comportamiento suave, su primera derivada debe ser continua y por lo tanto debe cumplirse que:

$$f_{-}'(X_i) = f_{+}'(X_i) \quad (14.3)$$

combinando las expresiones 14.1, 14.2 y 14.3 se obtiene que la función tiene un comportamiento suave en un entorno de x_i si se cumple la siguiente condición:

$$f(x_i) \cong y_{(i+1)} \frac{\Delta_-}{\Delta_+ + \Delta_-} + y_{(i-1)} \frac{\Delta_+}{\Delta_+ + \Delta_-} \quad (14.4)$$

donde $\Delta_- = x_i - x_{i-1}$ y $\Delta_+ = x_{i+1} - x_i$. En el caso en el que la distancia entre los valores de la abscisa sea constante, la ecuación 14.4 se reduce a la sencilla expresión:

$$f(x_i) \cong \frac{y_{(i+1)} + y_{(i-1)}}{2} \quad (14.5)$$

es decir que la condición de continuidad en la derivada primera implica que el valor de la función en el punto x_i debe ser aproximadamente igual al promedio entre los valores adyacentes. Esta aproximación es válida solo para un entorno pequeño del punto x_i .

Con el objeto de atenuar las fluctuaciones debidas al error aleatorio el algoritmo calcula el promedio, entre la aproximación 14.5 y el valor experimental, para obtener una estimación del valor verdadero mediante la siguiente ecuación:

$$f_{\text{Cal}}(x_i) = \frac{2 \cdot y_i + y_{(i+1)} + y_{(i-1)}}{4} \quad (14.6)$$

El programa ejecuta el cómputo de la ecuación 14.6 sobre el conjunto completo de datos experimentales. Si este proceso se aplica repetidas veces entonces puede obtenerse una curva “suavizada” ($f_{\text{Cal}}(x_i)$), es decir una traza con menor dispersión.

Luego de finalizado el proceso, se calculan los residuos como $r_i = (f_{\text{Cal}}(x_i) - y_i)$ y se ejecuta el mismo procedimiento sobre el conjunto de los r_i . Finalmente, se suman los $f_{\text{Cal}}(x_i)$ con los r_i suavizados para corregir potenciales deformaciones que pueda sufrir la señal debido a la gran cantidad de iteraciones realizadas.

Los resultados del tratamiento de una traza experimental con el algoritmo descrito se presentan en la Figura 14.1.

Figura 14.1

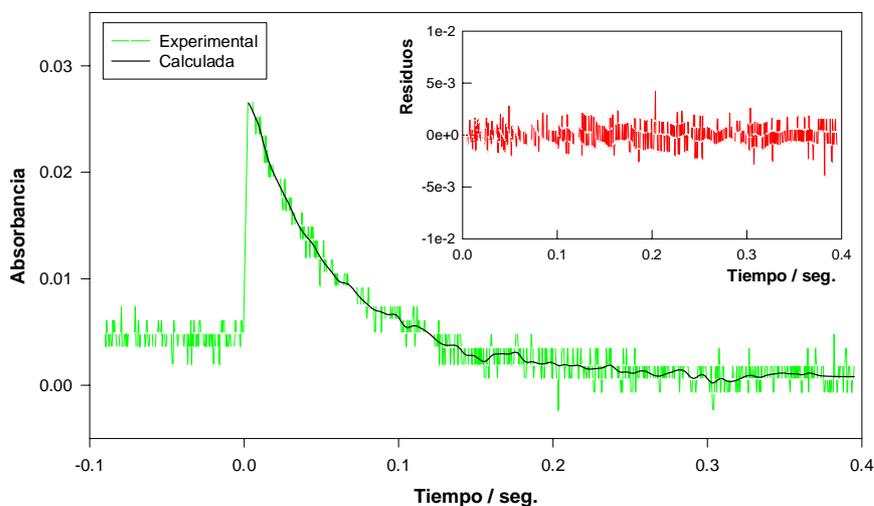


Figura 14.1: Traza cinética suavizada con el algoritmo N° 1.

Puede observarse que las fluctuaciones de la curva calculada son mucho menores que las pertenecientes a la curva experimental. En el gráfico inserto se muestran los residuos, calculados como la diferencia entre los valores de la curva calculada y la experimental. La aplicación del algoritmo ha permitido suavizar la traza cinética y estimar para magnitud del error experimental (σ) un valor de $8,0 \cdot 10^{-4}$ unidades de absorbancia.

14.2.2. Algoritmo 2

Los perfiles cinéticos que se obtienen del equipo de fotólisis flash convencional en algunos casos presentan, además del error asociado al sistema de detección de la luz absorbida, fluctuaciones de intensidad debidas a variaciones en la trayectoria de la descarga de la lámpara de análisis. Estas irregularidades se presentan en una escala de tiempo mayor y por lo tanto su tratamiento es más complejo.

Se ha desarrollado otro procedimiento para resolver este problema y para realizar extrapolaciones de la señal. El mismo está basado en el algoritmo de interpolación cúbica segmentaria⁽⁴⁻⁵⁾.

Interpolación cúbica segmentaria:

La interpolación segmentaria es una técnica que interpola una curva experimental utilizando polinomios cuyos coeficientes se calculan a partir de subconjuntos de datos.

En el caso de la interpolación cúbica se utilizan polinomios de tercer orden, para cada uno de los intervalos entre medidas, de la forma:

$$f_i(x) = a_i \cdot x^3 + b_i \cdot x^2 + c_i \cdot x + d_i \quad (14.7)$$

en donde “i” representa el i-ésimo intervalo considerado.

Los coeficientes de estos polinomios deben satisfacer una serie de condiciones relacionadas con la continuidad de la función a interpolarse y de su primera derivada. Las condiciones anteriores generan un sistema de ecuaciones lineales que permite obtener los coeficientes de los polinomios del tipo 14.7⁽⁴⁻⁵⁾.

Descripción del algoritmo N° 2:

Consideremos una señal que cuenta con N valores experimentales. Definimos m subconjuntos ($5 \leq m \leq 20$) que contienen N/m datos. Cada subconjunto se construye de la siguiente manera: supongamos que la parte entera de N/m es 20, entonces el primer subconjunto se construye con los valores $y_1, y_{21}, y_{41}, y_{61}$, etc., el segundo subconjunto se construye con los valores $y_2, y_{22}, y_{42}, y_{62}$, etc., así hasta completar todos los subconjuntos.

Una vez definidos los subconjuntos se calculan los coeficientes de los polinomios de la forma 14.7, mediante la resolución de sistemas de ecuaciones lineales correspondientes a cada uno de los m subconjuntos. Con los coeficientes de cada uno de los subconjuntos se calculan los valores de las ordenadas para las N abscisas obteniéndose de esta forma m curvas interpoladas. Posteriormente, las curvas generadas se promedian entre sí para obtener la “función suavizada”.

El tratamiento de los residuos, para la corrección de potenciales deformaciones que pueda sufrir la señal, es idéntico al aplicado en el algoritmo anterior.

En la Figura 14.2 se muestran los resultados obtenidos con este algoritmo.

Figura 14.2

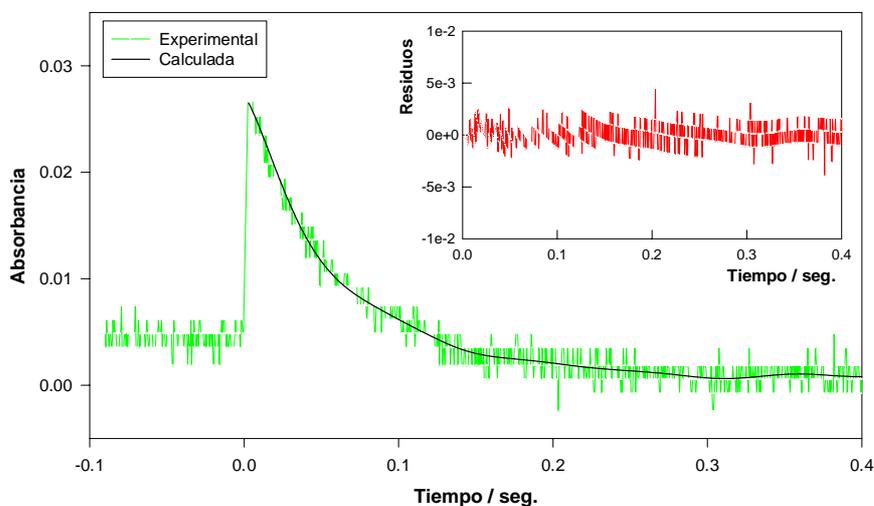


Figura 14.2: Traza cinética suavizada con el algoritmo N° 2.

Si bien la estimación del error en este caso es del mismo orden que la obtenida con el algoritmo anterior ($8,4 \cdot 10^{-4}$ unidades de absorbancia), la periodicidad observada para los residuos muestra que este procedimiento ha permitido eliminar parcialmente las fluctuaciones de la señal debidas a la lámpara.

Además los coeficientes de los polinomios correspondientes a los extremos del intervalo pueden utilizarse para realizar extrapolaciones y obtener estimaciones del valor de la señal a tiempo cero.

14.2.3. Algoritmo 3

Con el fin de analizar trazas y espectros con considerable nivel de ruido, se ha utilizado un procedimiento basado en el análisis de regresión sobre desarrollos en serie de Taylor alrededor de cada punto experimental. Este algoritmo ha resultado mucho más poderoso que los anteriores. Las ventajas que presenta se enumeran a continuación:

- Se obtiene un mejor suavizado de las curvas y, como consecuencia, se obtiene una mejor estimación del error aleatorio.
- Debido al método utilizado para realizar los cálculos no requiere un gran

número de puntos experimentales.

- Permite la evaluación de las derivadas numéricas de la dependencia determinada en forma experimental.
- Cuando se dispone de un número reducido de datos, interpola la función medida en el dominio experimental.
- Permite obtener extrapolaciones más precisas que el algoritmo anterior.
- No requiere que los intervalos entre mediciones sean iguales entre sí.

El método realiza en un entorno de cada dato experimental una aproximación a la función mediante un desarrollo en serie de potencias:

$$f(x) = a_{i0} + a_{i1}.\Delta x + a_{i2}.\Delta x^2 + a_{i3}.\Delta x^3 + \dots + R_n \quad (14.8)$$

donde a_{i0} es el valor de la función en el i -ésimo punto, a_{i1} su primera derivada, $a_{i2}/2$ su segunda derivada, etc. R_n representa el error de truncamiento de la función.

El algoritmo consiste en hallar el conjunto de coeficientes a_i que permitan la mejor representación de la función en el entorno del punto considerado. De acuerdo a las características de la dependencia que se analiza, el usuario determina el orden (n) utilizado para la aproximación así como también el ancho del intervalo (d) utilizado para determinar los coeficientes del desarrollo.

Una vez determinado el orden de la aproximación y el ancho del entorno el programa calcula mediante regresión lineal los coeficientes del polinomio correspondiente. Si bien desde un punto de vista teórico puede utilizarse cualquier valor para n , por razones de cómputo y memoria el orden seleccionado debe estar comprendido entre 1 y 4. Calculado el polinomio 14.8 se estiman los desvíos estándares (σ) de los valores experimentales del entorno respecto de los valores predichos por el polinomio (considerados valores teóricos). Si algún dato experimental presenta un desvío mayor que $2.\sigma$, se promedia con el valor teórico y se vuelven a calcular por regresión lineal los coeficientes del polinomio. Este corredor de errores se aplica en forma iterativa hasta que todos los valores del intervalo presenten desvíos menores que $2.\sigma$.

El procedimiento descrito en el párrafo anterior se repite para todos los puntos que componen la señal. Cuando el proceso finaliza se obtienen arreglos con los coeficientes de los polinomios de cada punto. Los coeficientes de orden cero corresponden a la señal filtrada, los de orden 1 a la primera derivada de la señal, los de orden 2 a la segunda derivada, etc.

En la Figura 14.3 se muestran los resultados obtenidos al aplicar este método a la traza cinética previamente analizada con los algoritmos anteriores. Se observa que el procedimiento permite atenuar fluctuaciones con diferentes constantes de tiempo. El error estimado en este caso es de $8,3 \cdot 10^{-4}$ unidades de absorbancia.

Una ventaja adicional es que las estimaciones del valor inicial de absorbancia, obtenidas por extrapolación, son mucho más reproducibles que las obtenidas con los algoritmos anteriores.

Figura 14.3

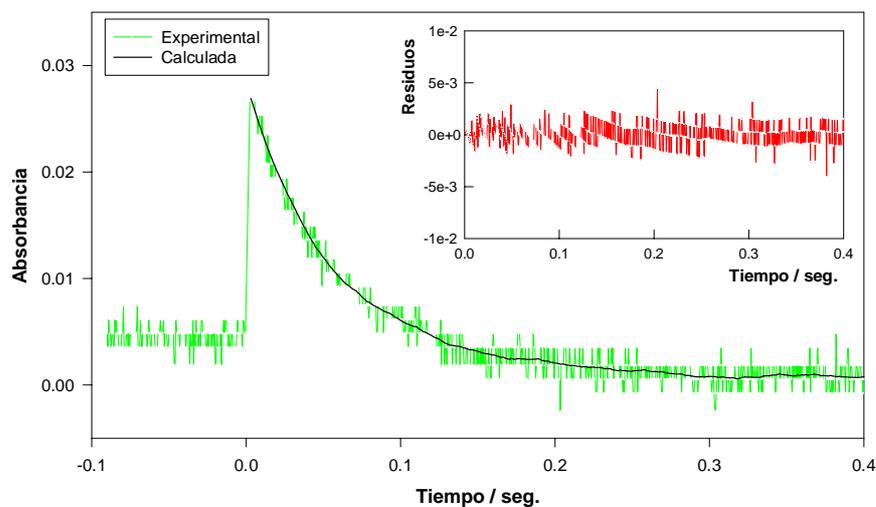


Figura 14.3: Traza cinética suavizada con el algoritmo N° 3.

El mayor rango de aplicación y los mejores resultados obtenidos con este método han permitido aplicarlo no sólo el tratamiento de perfiles cinéticos, sino también al tratamiento de espectros, interpolación de curvas complejas y cálculos de derivadas numéricas.

Tratamiento de espectros:

En la Figura 14.4 se muestra un ejemplo de funcionamiento de este filtro con una curva obtenida por combinación de dos funciones de tipo Gaussiano a la que se le ha simulado un ruido aleatorio. La curva inferior representa el comportamiento de los residuos a lo largo del dominio de la función.

En general, la relación señal ruido en los espectrofotómetros modernos es suficientemente grande como para obtener espectros de muy buena calidad. Sin embargo, en muchos estudios cinéticos la propiedad que desea medirse está relacionada no con un espectro en particular, sino con la diferencia entre 2 espectros muy similares. En este caso las fluctuaciones en los espectros diferencia, debidas a los errores aleatorios individuales de cada espectro, pueden llegar a ser muy importantes.

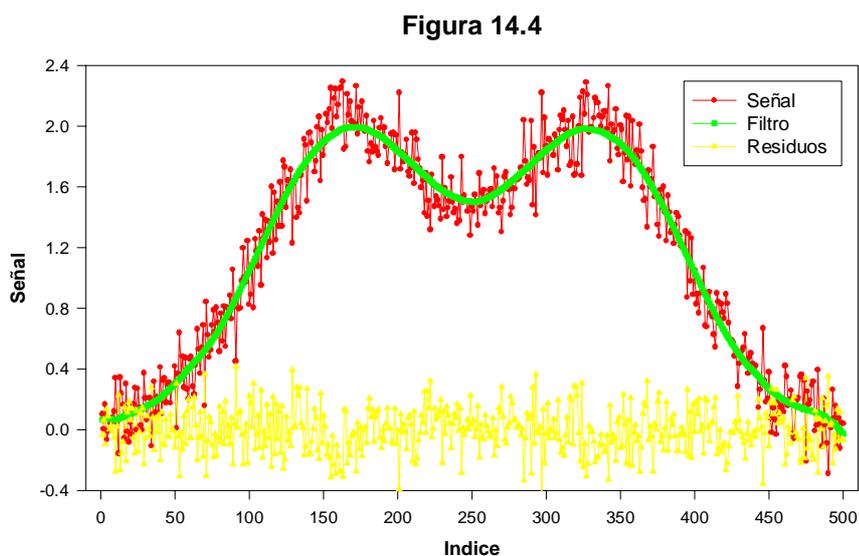


Figura 14.4: Espectro suavizado con el algoritmo N° 3.

Para observar las ventajas de este algoritmo se han generado pares de “espectros simulados” en donde un error aleatorio del 3% se superpone a los “espectros teóricos”. Posteriormente se calcularon mediante la aplicación del algoritmo N° 3 los “espectros filtrados”. A partir de cada par de espectros se obtuvieron los espectros diferencia correspondientes.

En las Figuras 14.5.a se muestran los espectros diferencia obtenidos simulando un error del 2%, mientras que los de la Figura y 14.5.b. corresponden a un error relativo

del 10%. Se observa una mejora sustancial en la calidad de la estimación realizada con el procedimiento desarrollado. En particular la baja relación señal ruido que presenta el “espectro simulado” de la Figura 14.5.b enmascara la tendencia teórica. Sin embargo la misma puede observarse claramente en el “espectro filtrado” obtenido con la ayuda del algoritmo.

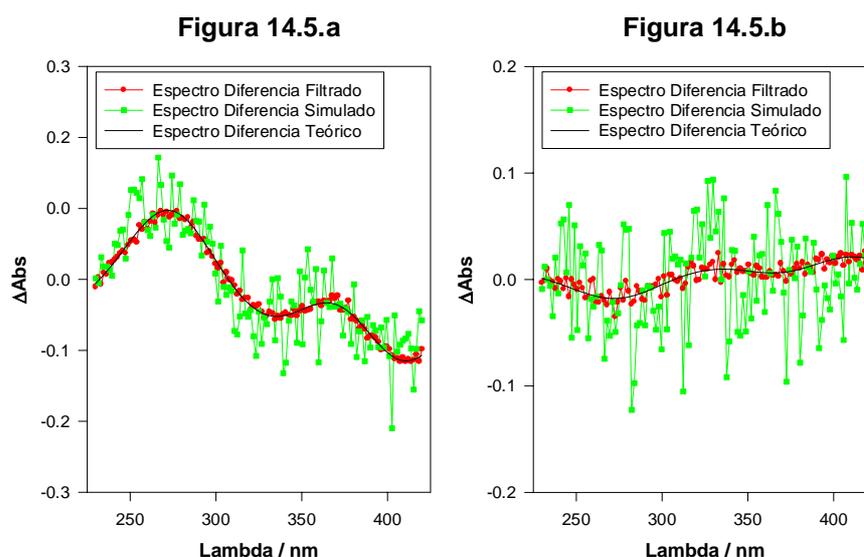


Figura 14.5: Espectros diferencia estimados con el algoritmo N° 3.

Interpolación de curvas:

En el estudio de la eficiencia de la fotodegradación de contaminantes presentado en la segunda parte de este trabajo fue necesario estimar la posición de los valores máximos de velocidad de degradación (Figuras 12.1 a 12.5 del Capítulo XII). A partir de la relación óptima es posible evaluar las constantes de velocidad para la reacción entre los sustratos y el radical HO·.

Sin embargo, la determinación precisa de la posición del máximo es muy difícil, a pesar del gran número de experimentos realizados con cada sustrato. En este trabajo debería requerirse un número mucho mayor de experimentos para evaluar la relación de concentraciones óptima. En consecuencia se ha desarrollado un tratamiento que permite optimizar la relación entre la cantidad de experimentos realizados y la calidad de los resultados obtenidos. A continuación se describe el criterio utilizado para obtener una

curva suave que represente el comportamiento observado en todo el dominio experimental.

Para obtener la “curva interpolada”, el programa inicialmente aplica el algoritmo N° 3 para obtener polinomios de la forma 14.8 en cada uno de los N puntos experimentales. Una vez obtenidos los coeficientes, se generan valores para todo el rango de abscisas con cada uno de los N polinomios 14.8. La curva interpolada se obtiene mediante un promedio pesado de las funciones generadas con polinomios correspondientes a los puntos cercanos al segmento en cuestión. Los factores de peso decrecen exponencialmente con la distancia entre la abscisa que se calcula y el punto a partir del cual se calcularon los coeficientes del polinomio⁽⁶⁾.

En la Figura 14.6 se ilustra el procedimiento descrito para dos puntos adyacentes (cuarto y quinto) de la curva experimental presentada en color rojo.

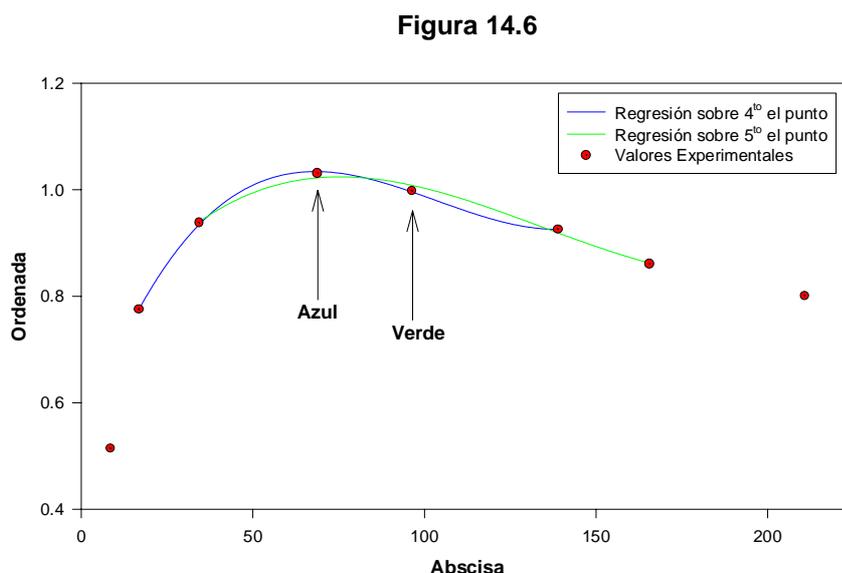


Figura 14.6: Descripción del método de interpolación.

En color azul se representa el desarrollo de la función alrededor del cuarto valor experimental y en color verde se presenta el desarrollo correspondiente al quinto valor. Como ya se explicó anteriormente, los términos independientes de cada polinomio representan la estimación que el algoritmo realiza de los valores de la función en cada uno de los puntos.

Figura 14.7

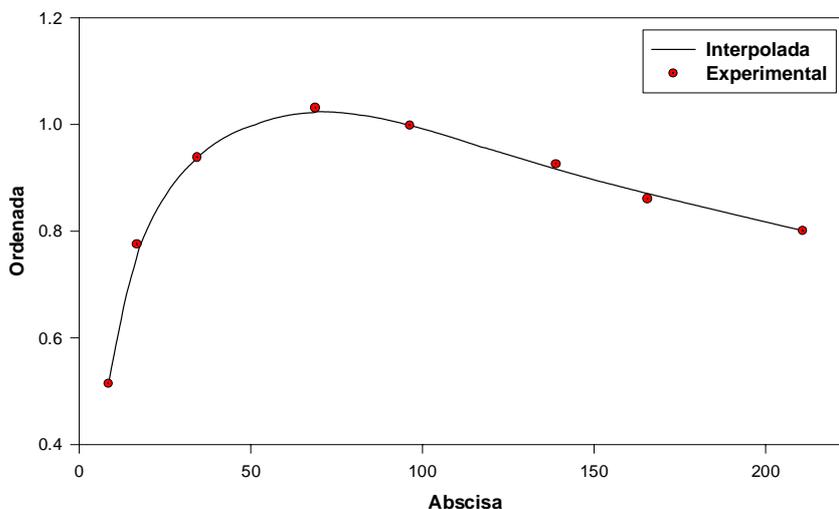


Figura 14.7: Curva interpolada con el método descrito.

Para realizar una estimación de los valores de la curva en el intervalo comprendido entre dos abscisas cualesquiera el programa realiza un promedio, pesado en función de la distancia, de las funciones obtenidas por regresión en el entorno del intervalo considerado. Esto implica que la contribución de los puntos experimentales cercanos al intervalo considerado sea máxima.

En el ejemplo presentado, la curva interpolada entre los valores 4 y 5 será muy similar al promedio entre las curvas verde y azul, ya que son las que contribuyen con mayor peso por corresponder a valores cercanos al intervalo.

En la Figura 14.7 se presentan los resultados obtenidos para la curva de la Figura 14.6 interpolada en la totalidad del dominio experimental. Puede observarse que la aplicación del método permite reducir la incertidumbre asociada a la posición de máximo. Este procedimiento ha sido utilizado en el Capítulo XII, sección 12.4, para estimar las relaciones de concentración óptimas \mathbf{R} ($[\text{H}_2\text{O}_2]/[\text{S}]$).

Diferenciación numérica:

Los resultados empíricos pertenecen necesariamente a un conjunto discreto de valores. Por lo tanto las derivadas de una dependencia funcional que se ha determinado experimentalmente no pueden calcularse aplicando la definición de derivada, es decir tomando el límite del cociente de Newton para un intervalo infinitamente pequeño.

Generalmente, la estimación de la derivada de una función obtenida experimentalmente se realiza a partir de diferencias divididas finitas. La principal desventaja de este procedimiento es que los valores utilizados, para calcular el cociente entre incrementos finitos, contienen asociado el error inherente a la medición. En particular cuando la diferencia entre los valores de las abscisas es pequeña, el error en la diferencia calculada puede ser mayor que la propia diferencia. En estos casos el método no permite obtener una buena estimación de la derivada.

Si se utiliza el algoritmo N° 3 para determinar la derivada de la función a partir de los coeficientes de polinomios de la forma 14.8 alrededor de cada punto experimental, se obtienen estimaciones mucho mejores de la derivada de la función por dos razones. En primer lugar, los coeficientes de los polinomios se calculan por regresión lineal y de esta forma parte del error asociado a los datos es eliminado. En segundo lugar para la determinación de cada polinomio se utilizan al menos $n+1$ datos experimentales, en donde n es el grado de la expansión en serie utilizada, por lo tanto la derivada se estima a partir de un número mayor de datos que en el caso de las diferencias divididas finitas.

En la Figura 14.8 se comparan los resultados de la derivación de una función aplicando diferencias divididas finitas con los obtenidos mediante el algoritmo N° 3.

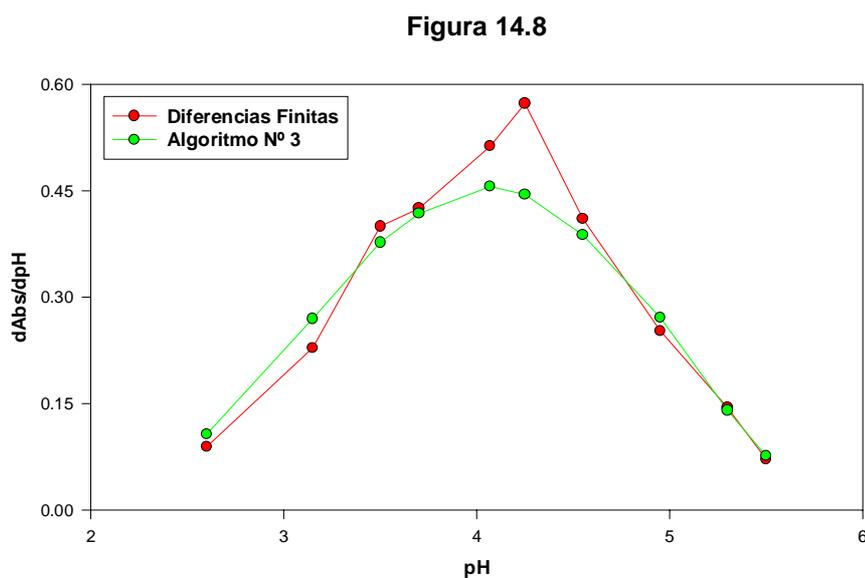


Figura 14.8: Derivación de funciones: Diferencias divididas finitas vs. algoritmo N° 3.

Las curvas presentadas corresponden a la determinación del pKa del 2,4 DNF presentada en el Capítulo IX. La Figura ilustra claramente las ventajas del método desarrollado ya que la derivada calculada con el algoritmo N° 3 presenta un comportamiento más suave en todo el intervalo que la derivada calculada por diferencias divididas finitas. Además, pequeños errores en la determinación del pH, en la zona del máximo de la curva de titulación, producen una dispersión considerable en la estimación de la derivada por diferencias divididas finitas.

El algoritmo N° 3 y el procedimiento para la obtención de curvas interpoladas han sido incorporados a programas para computadoras, desarrollados en lenguaje QuickBasic 4.5 de programación⁽⁷⁻¹⁰⁾, registrados en la Dirección Nacional del Derecho del Autor⁽¹¹⁻¹²⁾.

Estimación del error aleatorio:

Cuando se estudia experimentalmente una dependencia funcional entre dos magnitudes físicas es muy común considerar que la denominada variable independiente ha sido medida con mucha mayor precisión que la variable dependiente. En este caso en el tratamiento de la información se supone que todo el error experimental recae sobre la variable dependiente.

Un claro ejemplo de este tipo son los experimentos de fotólisis flash en los que la medición del tiempo tiene una precisión muy grande comparada con el error asociado a los valores de absorbancia registrados, ya que el osciloscopio genera intervalos de tiempo altamente reproducibles mediante su reloj interno.

Sin embargo en muchos casos, la magnitud del error relativo asociado a la medición de la variable independiente no puede despreciarse frente al error asociado a la variable dependiente. Por lo tanto un análisis completo no debería ignorar la imprecisión asociada a la medición de la variable independiente.

Las determinaciones de pK_a y R_{OPT} realizadas en la Parte II del presente trabajo son ejemplos de esta clase de experimentos, donde no puede despreciarse el error asociado a las medidas de pH o el error asociado a la determinación de R en los experimentos de eficiencia.

Para realizar la estimación de los errores de cada una de las variables el programa desarrollado realiza un análisis cruzado utilizando ambas variables. A

diferencia del tratamiento estándar en análisis de regresión⁽²⁾, aquí se adoptó un procedimiento en el que se utiliza el algoritmo 3 para estimar las dispersiones s_x^2 y s_y^2 asociadas a cada una de las variables. A continuación se describe el procedimiento utilizado.

En primer lugar supone que los valores de la variable dependiente “y” han sido determinados sin error y utiliza el algoritmo N° 3 para estimar un conjunto “x” de valores “teóricos” de la variable independiente “y”. Luego el programa supone libres de error a los valores de la variable independiente “x” y aplica el algoritmo N° 3 para estimar un conjunto “teórico” de valores “y”. Una vez calculados los conjuntos x’ e y’, los pares ordenados de la curva suavizada se obtienen promediando x con x’ e y con y’.

Finalmente la estimación de las dispersiones en los valores de x e y se realiza utilizando las ecuaciones 14.9:

$$S_x^2 = \sum_{i=1}^N \sum_{j=i-d}^{i+d} \frac{(X_{jc} - X_{je})^2}{(2.d - n)} \quad (14.9.a)$$

$$S_y^2 = \sum_{i=1}^N \sum_{j=i-d}^{i+d} \frac{(y_{jc} - y_{je})^2}{(2.d - n)} \quad (14.9.b)$$

donde los subíndices **c** y **e** se refieren a valores calculados y experimentales respectivamente, **N** es el número total de puntos experimentales, **d** es el ancho del entorno utilizado para la regresión y **n** es el orden de la misma. El número de grados de libertad para cada entorno se obtiene restando el número de coeficientes determinado ($n + 1$) al número de puntos contenidos en el intervalo $(2.d + 1)$.

14.2.4. Algoritmo 4

En general cuando se realizan estudios cinéticos mediante espectrofotometría UV/Visible se realizan determinaciones de la absorbancia en función del tiempo a

diferentes longitudes de onda. En consecuencia se dispone de una matriz rectangular de datos experimentales.

Aunque la aplicación del algoritmo N° 3 a las filas o columnas individuales de este tipo de matrices incrementa la relación señal ruido, es posible obtener mejores resultados si el análisis de la información se realiza en un entorno bidimensional alrededor de cada resultado experimental. Mediante la generalización del algoritmo N° 3 a dos dimensiones es posible realizar el suavizado de superficies utilizando toda la información disponible.

Utilizando un desarrollo en serie de Taylor alrededor de cada punto se pueden obtener, por regresión lineal los coeficientes de un polinomio que permite calcular el valor “suavizado” de una función en un punto así como también sus derivadas parciales. Sea \mathbf{z}_{ij} un conjunto de datos experimentales de una función de 2 variables (x e y) y sea $f(\mathbf{x}, \mathbf{y})$ la función que se va a utilizar para obtener un valor “filtrado” de z y de sus derivadas en un entorno del punto $\mathbf{P}_0(\mathbf{x}_{i0}, \mathbf{y}_{j0})$. Considerando un desarrollo en serie de potencias se tiene:

$$f(x,y) = a_{00} + a_{10}.\Delta x + a_{01}.\Delta y + a_{20}.\Delta x^2 + a_{02}.\Delta y^2 + a_{11}.\Delta x.\Delta y + \dots + R_n \quad (14.9)$$

donde $\Delta \mathbf{x} = (x - x_0)$ y $\Delta \mathbf{y} = (y - y_0)$. Para facilitar el desarrollo del algoritmo, es conveniente imponer la restricción de que se utilice un rectángulo en las derivadas parciales, es decir tomar un orden de derivadas para “y” y otro orden para “x” y considerar todos los términos en los que figuren las derivadas de cada orden elegido. De esta forma, suponiendo que se toman derivadas de hasta segundo orden para “x” y hasta primer orden para “y”, la ecuación anterior se puede reescribir:

$$f(x,y) = a_{00} + a_{10}.\Delta x + a_{20}.\Delta x^2 + a_{01}.\Delta y + a_{11}.\Delta x.\Delta y + a_{21}.\Delta x^2.\Delta y \quad (14.10)$$

de esta forma los coeficientes del desarrollo, que son las derivadas parciales de la función en el entorno de punto $\mathbf{P}_0(x_0, y_0)$, se pueden escribir en una matriz rectangular de la siguiente forma:

$$\begin{array}{ccc} \mathbf{a}_{00} & \mathbf{a}_{10} & \mathbf{a}_{20} \\ \mathbf{a}_{01} & \mathbf{a}_{11} & \mathbf{a}_{21} \end{array}$$

así se tiene que los coeficientes de la primera fila barren sobre las derivadas de “x” en el orden cero para “y”, y los coeficientes de la segunda fila también barren sobre las derivadas de “x” pero en el primer orden para “y”.

Las cantidades \mathbf{a}_{ij} corresponden a la función $f(x, y)$ y a sus derivadas parciales:

$$\mathbf{a}_{00} = f(x, y), \quad \mathbf{a}_{10} = \frac{\partial f(x, y)}{\partial x}, \quad \mathbf{a}_{20} = \frac{\partial^2 f(x, y)}{\partial x^2} \quad (14.11.a)$$

$$\mathbf{a}_{01} = \frac{\partial f(x, y)}{\partial y}, \quad \mathbf{a}_{11} = \frac{\partial^2 f(x, y)}{\partial x \partial y}, \quad \mathbf{a}_{21} = \frac{\partial^3 f(x, y)}{\partial x^2 \partial y} \quad (14.11.b)$$

Los valores para \mathbf{a}_{ij} óptimos se obtendrán minimizando la sumatoria de los cuadrados de los desvíos:

$$S = \sum [z - f(x, y)]^2 \quad (14.12)$$

para encontrar el mínimo de esta función deben calcularse las derivadas parciales de S respecto de los coeficientes \mathbf{a}_{ij} y luego resolver el sistema de ecuaciones lineales correspondiente:

$$\frac{\partial S}{\partial \mathbf{a}_{00}} \Rightarrow \mathbf{a}_{00} \cdot \mathbf{b}_{00} + \mathbf{a}_{10} \cdot \mathbf{b}_{10} + \mathbf{a}_{20} \cdot \mathbf{b}_{20} + \mathbf{a}_{01} \cdot \mathbf{b}_{01} + \mathbf{a}_{11} \cdot \mathbf{b}_{11} + \mathbf{a}_{21} \cdot \mathbf{b}_{21} = \mathbf{f}_{00}$$

$$\frac{\partial S}{\partial \mathbf{a}_{10}} \Rightarrow \mathbf{a}_{00} \cdot \mathbf{b}_{10} + \mathbf{a}_{10} \cdot \mathbf{b}_{20} + \mathbf{a}_{20} \cdot \mathbf{b}_{30} + \mathbf{a}_{01} \cdot \mathbf{b}_{11} + \mathbf{a}_{11} \cdot \mathbf{b}_{21} + \mathbf{a}_{21} \cdot \mathbf{b}_{31} = \mathbf{f}_{10}$$

$$\frac{\partial S}{\partial \mathbf{a}_{20}} \Rightarrow \mathbf{a}_{00} \cdot \mathbf{b}_{20} + \mathbf{a}_{10} \cdot \mathbf{b}_{30} + \mathbf{a}_{20} \cdot \mathbf{b}_{40} + \mathbf{a}_{01} \cdot \mathbf{b}_{21} + \mathbf{a}_{11} \cdot \mathbf{b}_{31} + \mathbf{a}_{21} \cdot \mathbf{b}_{41} = \mathbf{f}_{20}$$

$$\frac{\partial S}{\partial \mathbf{a}_{01}} \Rightarrow \mathbf{a}_{00} \cdot \mathbf{b}_{01} + \mathbf{a}_{10} \cdot \mathbf{b}_{11} + \mathbf{a}_{20} \cdot \mathbf{b}_{21} + \mathbf{a}_{01} \cdot \mathbf{b}_{02} + \mathbf{a}_{11} \cdot \mathbf{b}_{12} + \mathbf{a}_{21} \cdot \mathbf{b}_{22} = \mathbf{f}_{01}$$

$$\begin{aligned} \frac{\partial S}{\partial a_{11}} &\Rightarrow a_{00} \cdot b_{11} + a_{10} \cdot b_{21} + a_{20} \cdot b_{31} + a_{01} \cdot b_{12} + a_{11} \cdot b_{22} + a_{21} \cdot b_{32} = f_{11} \\ \frac{\partial S}{\partial a_{21}} &\Rightarrow a_{00} \cdot b_{21} + a_{10} \cdot b_{31} + a_{20} \cdot b_{41} + a_{01} \cdot b_{22} + a_{11} \cdot b_{32} + a_{21} \cdot b_{42} = f_{21} \end{aligned} \quad (14.13)$$

donde los coeficientes están definidos por b_{ij} y f_{ij} están definidos por las ecuaciones:

$$b_{ij} = \sum \Delta x^i \cdot \Delta y^j, \quad f_{ij} = \sum f(x, y) \cdot \Delta x^i \cdot \Delta y^j \quad (14.14)$$

Los índices i y j de cada coeficiente b_{ij} , que corresponden a los exponentes de Δx y Δy respectivamente, se obtienen sumando los índices de a_{ij} con los índices de $\partial S / \partial a_{ij}$ en cada f_{ij} .

Por lo tanto la matriz de los coeficientes puede escribirse como:

b_{00}	b_{10}	b_{20}	b_{01}	b_{11}	b_{21}
b_{10}	b_{20}	b_{30}	b_{11}	b_{21}	b_{31}
b_{20}	b_{30}	b_{40}	b_{21}	b_{31}	b_{41}
b_{01}	b_{11}	b_{21}	b_{02}	b_{12}	b_{22}
b_{11}	b_{21}	b_{31}	b_{12}	b_{22}	b_{32}
b_{21}	b_{31}	b_{41}	b_{22}	b_{32}	b_{42}

Para calcular el valor óptimo de la función así como también sus derivadas parciales en cada punto de la función debe invertirse la matriz (B) para resolver el sistema de ecuaciones y obtener el vector de las derivadas a_{ij} :

$$a_{ij} = (a_{00}, a_{10}, a_{20}, a_{01}, a_{11}, a_{21}) \quad (14.16)$$

Como ejemplo de aplicación de este algoritmo se ha simulado una matriz de absorbancia a diferentes tiempos y longitudes de onda con un error del 10%. Con fines

comparativos los algoritmos 3 y 4 fueron utilizados para eliminar parte del error experimental considerando el mismo intervalo de análisis y el mismo orden del desarrollo en serie. En la Figura 14.9 se presentan las trazas de la matriz problema de absorbancia a dos longitudes de onda.

Figura 14.9

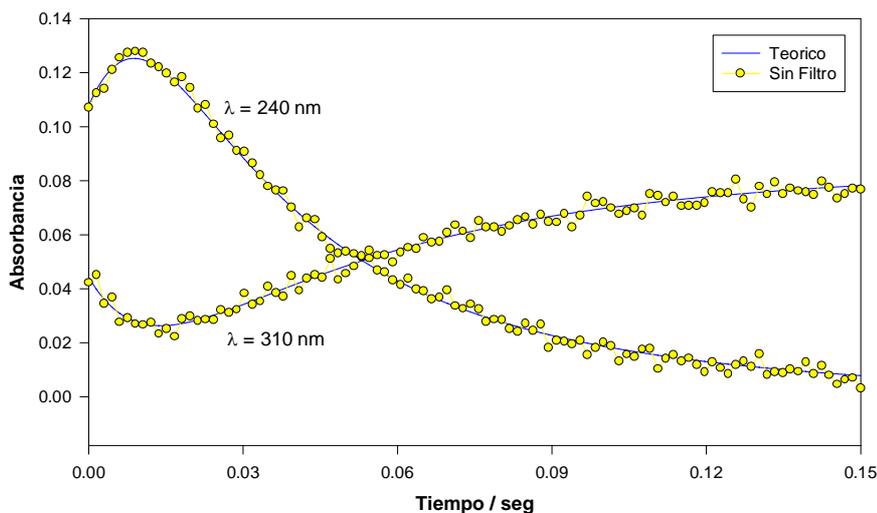


Figura 14.9: Perfiles de la matriz problema a dos longitudes de onda diferentes.

Figura 14.10

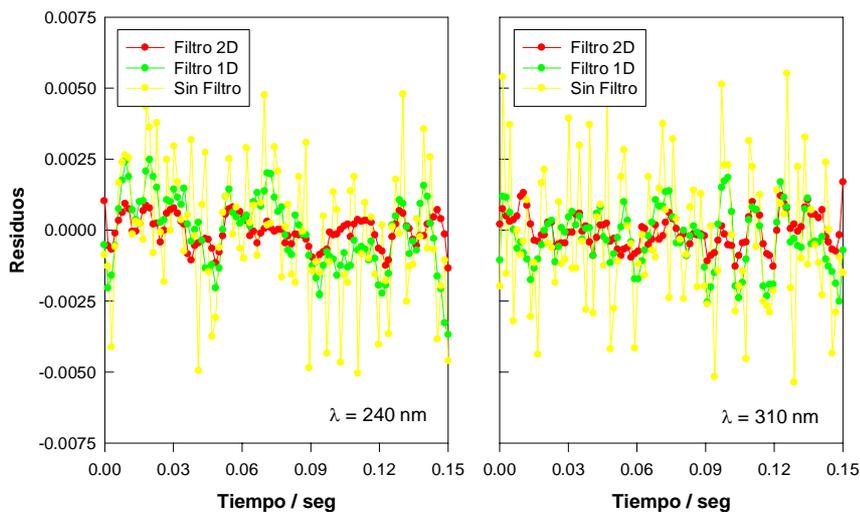


Figura 14.10: Comparación entre residuos obtenidos para los valores sin filtrar y suavizados con ambos algoritmos.

Los resultados de la aplicación ambos algoritmos a la matriz de absorbancia se muestran en la Figura 14.10 en donde se presentan los residuos respecto del valor verdadero para los datos sin filtrar, para los valores suavizados con el algoritmo N° 3 (**Filtro 1D**) y para los valores suavizados con el algoritmo N° 4 (**Filtro 2D**).

Puede observarse que el filtro N° 4 permite un mayor suavizado de las curvas ya que utiliza una mayor cantidad de información experimental para hacer el análisis estadístico.

14.3. Referencias

- (1) P. Bevington, “*Data Reduction and Error Analysis for the Physical Sciences*”, McGraw-Hill, USA., (1969).
- (2) V. Spiridonov, A. Lopatkin, “*Tratamiento Matemático de Datos Físico-Químicos*”, MIR, URSS, (1973).
- (3) A. Ralston, “*A First Course in Numerical Analysis*”, International Student Edition, McGraw-Hill Book Company, Japan, (1965).
- (4) W. Press, S. Teuklosky, W. Vetterling, B. Flannery, “*Numerical Recipes in Fortran*”, Cambridge University Press, USA, (1992).
- (5) S. Chapra, P. Canale, “*Métodos Numéricos para Ingenieros*”, McGraw-Hill/Interamericana, México, (1988).
- (6) P. Lancaster, K. Salkauskas, “*Curve and Surface Fitting: An Introduction*”, Academic Press Inc., London, (1986).
- (7) L. Aguilar, “*Programación en Quik Basic 4.0/4.5*”, McGraw-Hill/Interamericana, España, (1990).
- (8) K. Brown, “*Visual Basic*”, Limusa, México, (1992).
- (9) G. Cornell, “*Manual de Visual Basic 3 para Windows*”, Osborne / McGraw-Hill, España, (1994).
- (10) P. De Miguel Anasagasti, “*Fundamentos de los Computadores*”, Paraninfo, España, (1988).
- (11) F. García Einschlag, A. Capparelli, “*Obra de Software: FILTRO 1.0*”, Dirección

Nacional del Derecho de Autor, Argentina, Expediente N°: 040954, (2000).

(12) F. García Einschlag, A. Capparelli, “*Obra de Software: PROMABS 7.0*”,
Dirección Nacional del Derecho de Autor, Argentina, Expediente N°: 040956, (2000).

Capítulo XV

Algoritmos Utilizados para el Análisis de Sistemas Complejos

15.1. Introducción

En el estudio de reacciones rápidas no es posible efectuar análisis químicos ni aplicar separaciones físicas para determinar las concentraciones de las especies involucradas en función del tiempo. Esta dificultad se resuelve empleando técnicas que permiten medir en forma instantánea alguna propiedad del sistema relacionada con las concentraciones. Para reacciones en solución suelen emplearse métodos espectrofotométricos. La fluorescencia, la conductividad eléctrica y la rotación óptica, son otras propiedades que pueden medirse en estudios de alta velocidad^(1,2).

El análisis espectrofotométrico se realiza haciendo pasar un haz de luz monocromática por la celda de reacción y para el análisis de los resultados se aplica la ley de Lambert-Beer para cada una de las longitudes de onda analizadas. Sin embargo cuando varias especies participan en la reacción estudiada tanto el análisis espectral como el análisis cinético de la información experimental pueden resultar muy difíciles. En este tipo de sistemas pueden presentarse los siguientes problemas:

- 1) Determinar el número de especies presentes en el sistema.

- 2) Caracterizar los espectros de los intermediarios.
- 3) Integrar las ecuaciones cinéticas que describen al sistema.
- 4) Evaluar los parámetros asociados al mecanismo.

Se ha desarrollado en nuestro laboratorio un programa que permite encarar aspectos importantes para el análisis cinético de cualquier sistema de reacciones. El programa posee algoritmos que ejecutan diferentes funciones asociadas con los problemas mencionados:

Para el tratamiento de los problemas **1** y **2** se utiliza el *Cálculo Matricial*. La estimación del número de especies presentes en el sistema se realiza con un algoritmo denominado **Análisis de Factores**, mientras que para caracterizar los espectros de los intermediarios el programa utiliza el **Análisis de Regresión Lineal Múltiple**.

Para el análisis de los problemas **3** y **4** se utiliza el *Cálculo Numérico*. La **Integración Numérica** se aplica para resolver el sistema de ecuaciones diferenciales que representa a la reacción y el **Análisis de Regresión no Lineal** permite la optimización de los parámetros asociados al mecanismo.

15.2. Análisis de factores

El análisis de factores es una técnica matemática que se utiliza para resolver problemas multidimensionales. La determinación del número de factores presentes en una matriz resulta muy sencilla cuando los datos no contienen error experimental asociado. En este caso el número de factores es igual al número de vectores linealmente independientes presentes en la matriz.

El problema de la determinación del número de factores en una matriz que contiene error experimental no ha sido totalmente resuelto. La presencia de errores introduce factores adicionales que no deben tomarse en consideración para la descripción del sistema. En consecuencia, la etapa crítica del análisis de factores consiste en determinar cuáles de los factores se encuentran asociados únicamente al error experimental⁽³⁾. A continuación se presenta una breve descripción de la teoría y del procedimiento ejecutado por el programa.

El objetivo de este algoritmo es la determinación del número de especies que contribuyen a la absorbancia total en sistemas constituidos por varias especies químicas. Según la ley de Lambert-Beer en un sistema de varios componentes si la absorbancia se considera una propiedad aditiva, en el i -ésimo instante de tiempo y a la j -ésima longitud de onda la absorbancia total del sistema puede expresarse como:

$$a_{ij} = b \cdot \sum c_{ik} \cdot \epsilon_{kj} \quad (15.1)$$

donde b es el camino óptico, c_{ik} es la concentración de la k -ésima especie al i -ésimo tiempo y ϵ_{kj} es el coeficiente de extinción de la k -ésima especie a la j -ésima longitud de onda.

Si N_t y N_λ son los números de medidas a diferentes tiempos y longitudes de onda, se tendrá un conjunto de $N_t \times N_\lambda$ datos experimentales y por lo tanto un sistema de $N_t \times N_\lambda$ ecuaciones de la forma 15.1. Este conjunto de ecuaciones puede escribirse en notación matricial como:

$$[A] = [c] \cdot [\epsilon] \quad (15.2)$$

donde para mayor claridad se ha supuesto un camino óptico unitario.

Si N_e es el número de factores entonces los tamaños de las matrices $[A]$, $[c]$ y $[\epsilon]$ serán $N_t \times N_\lambda$, $N_t \times N_e$ y $N_e \times N_\lambda$ respectivamente.

En las matrices que contienen datos experimentales, aparecen errores asociados a cada medida, en este caso podemos representar a la matriz experimental como:

$$[A] = [A^0] + [D] \quad (15.3)$$

en donde $[A^0]$ es la matriz de valores “verdaderos” de absorbancia y $[D]$ es la matriz de los errores.

El objetivo del análisis de factores es determinar N_e que en principio es igual al número mínimo de vectores linealmente independientes necesarios para reproducir los

datos experimentales. Sin embargo, la presencia de errores conduce a la aparición de vectores linealmente independientes adicionales, que deben ser desechados. Si los vectores asociados al error no se discriminan, se corre el riesgo de reproducir no sólo la matriz de valores verdaderos $[A^0]$ sino también a la matriz $[D]$.

La determinación del número de vectores linealmente independientes se realiza luego de diagonalizar una matriz asociada a $[A]$, denominada matriz covarianza. Posteriormente los autovalores de la matriz covarianza se agrupan en autovalores primarios relacionados con $[A^0]$ y autovalores secundarios asociados exclusivamente con la matriz $[D]$.

El programa ejecuta la siguiente secuencia para estimar el número de especies linealmente independientes:

- 1) Se define la matriz covarianza $[a]$ a través de la ecuación:

$$[a] = [A]^t \cdot [A] \quad \text{o bien} \quad [a] = [A] \cdot [A]^t \quad (15.4)$$

El tamaño de $[a]$ puede ser $(N_\lambda \times N_\lambda)$ o bien $(N_t \times N_t)$, el programa selecciona automáticamente el menor de ellos para disminuir el tiempo de cálculo y los requerimientos de memoria.

- 2) La matriz covarianza se diagonaliza mediante una matriz $[V]$ tal que:

$$[V]^{-1} \cdot [a] \cdot [V] = [q_r \cdot \delta_{rs}] \quad (15.5)$$

donde q_r son los autovalores de la matriz $[a]$ y δ_{rs} es la matriz identidad.

- 3) Para determinar el número de autovalores con significación N_s , en primer lugar, los autovalores de la matriz covarianza son ordenados en forma decreciente.

Los autovalores más pequeños se agrupan en el conjunto de autovalores secundarios ya que representan solamente al error experimental. Existen diferentes criterios para la determinación del límite, entre autovalores primarios y secundarios, generalmente basados en criterios estadísticos.

En el programa desarrollado, el número correcto es estimado aplicando dos

metodologías diferentes. Ambos procedimientos puede aplicarse en todo el intervalo de tiempos y longitudes de onda de trabajo o en cualquier submatriz de la matriz de absorbancia experimental.

15.2.1. Método A

Este método, debido a Malinowski⁽³⁻⁴⁾, realiza una estimación del error experimental utilizando los autovalores de la matriz covarianza. mediante la siguiente ecuación:

$$\text{RSD} = \sqrt{\sum_{r=N_s+1}^{N_\lambda} \frac{q_r}{N_t \cdot (N_\lambda - N_s)}} \quad (15.6)$$

la cantidad **RSD** se denomina desviación estándar y es una medida del error experimental. A partir de esta estimación aplica una función empírica denominada “Función Indicadora de Factores” (**IND**) definida por la ecuación:

$$\text{IND} = \frac{\text{RSD}}{(N_\lambda - N_s)^2} \quad (15.7)$$

esta función debe alcanzar un mínimo cuando el N_s considerado es el correcto. *Nota:* Las ecuaciones 15.6 y 15.7 corresponden a la primera de las ecuaciones 15.4, si se utiliza la segunda ecuación 15.4 las ecuaciones correctas se obtienen intercambiando los valores de N_λ y N_t entre sí.

Este procedimiento ha sido puesto a prueba con diferentes matrices [A] generadas a partir de las ecuaciones 15.2, usando perfiles de concentración y espectros conocidos, y 15.3 en donde se han simulado errores aleatorios con distribución normal.

Los resultados obtenidos muestran que las ecuaciones 15.6 y 15.7 conducen al número correcto de especies solamente cuando la magnitud del error experimental es pequeña, y los espectros y/o trazas cinéticas no presentan un alto grado de correlación.

En particular si los perfiles espectrales o los perfiles de concentración de las especies involucradas presentan similitudes, la función IND no presenta mínimos bien definidos y la estimación de N_s resulta imposible aún cuando la magnitud del error asociado es pequeña.

15.2.2. Método B

Como parte del presente trabajo se ha desarrollado un método alternativo para discernir los autovalores que corresponden a las especies presentes en el sistema de aquellos que se encuentran relacionados exclusivamente con el error experimental. El fundamento de este nuevo método es el siguiente.

A partir de la matriz de “absorbancia experimental” se construye una matriz covarianza, se diagonaliza y se ordenan los autovalores en forma decreciente. Paralelamente se aplica el mismo procedimiento a una matriz de “absorbancia suavizada” obtenida por aplicación del Algoritmo N° 3 presentado en el Capítulo XIV. Finalmente se calcula la diferencia porcentual entre los autovalores obtenidos mediante ambos procedimientos.

En principio, la única diferencia entre ambas matrices es que en la “matriz suavizada” parte del error experimental ha sido eliminado. Por lo tanto los autovalores asociados a los verdaderos factores no deben presentar variaciones apreciables, mientras que los autovalores relacionados con el error en la matriz “experimental” deben ser diferentes de los correspondientes a la matriz “suavizada”.

Como criterio para determinar el número de factores independientes se compara el porcentaje de variación de cada autovalor con el coeficiente de variación medio calculado entre los datos experimentales y los valores obtenidos por filtración. Se consideran como autovalores secundarios asociados exclusivamente al error a aquellos cuya la variación relativa, entre la matriz experimental y la matriz filtrada, es mayor que dos veces el coeficiente de variación medio.

Con este nuevo procedimiento se han obtenido mejores resultados que con el método anterior. A diferencia del *método A*, la incertidumbre asociada al número de factores es mucho menor ya que el algoritmo es capaz de acotar el límite entre

autovalores primarios y secundarios a un rango mucho más pequeño.

En el Capítulo XVI se presentarán ejemplos de la aplicación de ambos métodos al análisis para el número factores presentes en una matriz de absorbancia.

15.3. Análisis de regresión lineal múltiple

De acuerdo con la ecuación 15.2, si se conocen los espectros $[\epsilon]$ o los perfiles de concentración $[c]$ de todas las especies involucradas en un sistema, las concentraciones o los coeficientes de extinción pueden calcularse a partir de los datos de la matriz de absorbancia experimental $[A]$. Esto puede expresarse matemáticamente mediante las ecuaciones:

$$[A].[c]^{-1} = [\epsilon] \quad \text{y} \quad [c]^{-1}.[A] = [\epsilon] \quad (15.8)$$

Para utilizar las ecuaciones 15.8 debe invertirse las matrices $[\epsilon]$ o $[c]$. En general el número de longitudes de onda y de instantes de tiempo medidos, supera holgadamente el número total de especies presentes en el sistema. Por lo tanto para realizar la inversión de las matrices requeridas por las ecuaciones 15.8, deben utilizarse submatrices de $[\epsilon]$ o $[c]$ cuadradas. Esto implica desechar una cantidad importante de información experimental y obtener resultados con mayor margen de error.

En lugar de aplicar directamente las ecuaciones 15.8, el programa puede utilizar el análisis de regresión lineal múltiple para calcular los espectros o las trazas cinéticas a partir de toda la información experimental disponible.

Si se aplica el método de los cuadrados mínimos a una función de la forma general⁽⁵⁾:

$$y = a_1.X_1 + a_2.X_2 + \dots + a_m.X_m \quad (15.9)$$

lineal en los coeficientes a_j y donde las m cantidades X_j correspondientes un total de m términos son independientes entre sí, se obtiene para la sumatoria de los cuadrados de

los desvíos la siguiente expresión:

$$\chi^2 = \sum_i \left\{ y_i - \sum_j a_j \cdot X_j \right\}^2 \quad (15.10)$$

en donde la sumatoria sobre el índice i corre hasta el número de datos experimentales y la sumatoria sobre j corre hasta el número de factores en el desarrollo 15.9.

Para minimizar el error se debe derivar la cantidad χ^2 , respecto de los coeficientes a_j del desarrollo e igualar a cero:

$$\frac{\partial \chi^2}{\partial a_k} = \frac{\partial}{\partial a_k} \sum_i \left\{ y_i - \sum_j a_j \cdot X_j \right\}^2 = 0 \quad (15.11)$$

Las expresiones 15.11 conducen a un conjunto de m ecuaciones lineales de la forma:

$$\begin{aligned} \sum y_i \cdot X_1 &= a_1 \sum_i X_1^2 + a_2 \sum_i X_2 \cdot X_1 + \dots + a_m \sum_i X_m \cdot X_1 \\ \sum y_i \cdot X_2 &= a_1 \sum_i X_1 \cdot X_2 + a_2 \sum_i X_2^2 + \dots + a_m \sum_i X_m \cdot X_2 \\ &\quad - \quad \quad \quad - \quad \quad \quad - \quad \quad \quad - \\ &\quad - \quad \quad \quad - \quad \quad \quad - \quad \quad \quad - \\ \sum y_i \cdot X_m &= a_1 \sum_i X_1 \cdot X_m + a_2 \sum_i X_2 \cdot X_m + \dots + a_m \sum_i X_m^2 \end{aligned} \quad (15.12)$$

donde las cantidades a_j son los m coeficientes para los cuales χ^2 es mínima.

El sistema de ecuaciones lineales 15.12 puede ser resuelto de manera muy eficiente y escribirse de un modo mucho más compacto si se utilizan matrices para representarlo⁽⁶⁻⁸⁾:

$$[\mathbf{X}].[\mathbf{a}] = [\mathbf{f}] \quad (15.13)$$

donde $[\mathbf{a}]$ es una matriz columna cuyos elementos son los coeficientes a_j , $[\mathbf{f}]$ es una matriz columna cuyos elementos están definidos por $f_k = \sum y_i \cdot X_k$ y $[\mathbf{X}]$ es una matriz cuadrada cuyos elementos están definidos por $X_{jk} = \sum X_j \cdot X_k$. Las soluciones del sistema 15.12 se obtienen multiplicando ambos miembros de la ecuación 15.13 por la matriz inversa de $[\mathbf{X}]$:

$$[\mathbf{a}] = [\mathbf{X}]^{-1} \cdot [\mathbf{X}].[\mathbf{a}] = [\mathbf{X}]^{-1} \cdot [\mathbf{f}] \quad (15.14)$$

En un sistema en el que m especies contribuyen a la absorbancia total, en cada instante de tiempo y a cada longitud de onda la absorbancia $A_{\lambda,t}$ estará dada por la siguiente expresión:

$$A_{\lambda,t} = b \cdot (\epsilon_{\lambda,1} \cdot c_{1,t} + \epsilon_{\lambda,2} \cdot c_{2,t} + \dots + \epsilon_{\lambda,m} \cdot c_{m,t}) \quad (15.15)$$

donde b es el camino óptico, $\epsilon_{\lambda,j}$ representa al coeficiente de extinción de la especie j a la longitud de onda λ y $c_{j,t}$ representa la concentración de la especie j en el instante de tiempo t .

La ecuación 15.15 tiene la misma forma que la ecuación 15.9. La aplicación del análisis de regresión lineal múltiple a la ecuación 15.15 permite obtener resultados de mayor precisión que los obtenidos con las ecuaciones 15.8, ya que se utiliza la totalidad de la información disponible. En el Capítulo XVI se presentan resultados del análisis de regresión lineal múltiple obtenidos con el programa en diferentes sistemas.

15.4. Análisis matricial para sistemas complejos

Con el fin de aumentar las prestaciones de este programa, se ha encarado el

desarrollo de un algoritmo que permite hacer una estimación de la forma de los espectros y perfiles de concentración de los intermediarios, cuando la única información disponible son los valores experimentales de absorbancia.

A diferencia de lo que sucede cuando alguna de las matrices $[c]$ o $[\varepsilon]$ es conocida, si no se conocen ni las concentraciones ni los coeficientes de extinción, es muy difícil extraer las verdaderas matrices $[c]$ y $[\varepsilon]$ a partir de la matriz $[A]$.

Cada columna de la matriz de absorbancia es una combinación lineal de los perfiles cinéticos de todas las especies presentes. Por otra parte, cada fila de la matriz de absorbancia es una combinación lineal de los espectros de todas las especies. De este modo, es posible elegir m columnas y m filas de $[A]$ como aproximaciones iniciales de las matrices $[c]$ y $[\varepsilon]$ respectivamente. Las matrices $[C^*]$ y $[E^*]$ así obtenidas representan el papel de estimadores ya que son combinaciones lineales de las verdaderas matrices.

Desde un punto de vista matemático existe un conjunto infinito de pares de matrices tales que el producto $[C^*] \times [E^*]$ dé como resultado una matriz equivalente a la matriz $[A]$. Sin embargo aquellas matrices que carecen de significado físico deben ser descartadas. Para que las matrices $[C^*]$ y $[E^*]$ sean buenos estimadores de las verdaderas matrices, no deben contener elementos negativos y su producto debe reproducir los valores de absorbancia experimentales.

A continuación se presentan 2 procedimientos que han sido desarrollados e incorporados al programa para el tratamiento de este problema:

15.4.1. Procedimiento I

Un par de matrices aproximadas $[C']$ y $[E']$ se selecciona manual o automáticamente de la matriz de absorbancia como matrices de partida. Debido al solapamiento de los espectros o de los perfiles cinéticos en la matriz experimental, $[C']$ y $[E']$ están relacionadas con las matrices verdaderas $[c]$ y $[\varepsilon]$ a través de las siguientes transformaciones de equivalencia entre matrices⁽⁸⁾:

$$[c] = \tau_c \cdot [C'] \quad \text{y} \quad [\varepsilon] = \tau_\varepsilon \cdot [E'] \quad (15.16)$$

donde τ_c y τ_ε son dos matrices auxiliares. Los elementos de partida asignados por el programa a las matrices auxiliares son $t_{ii} = 1/m$ y $t_{ij} = -\text{rnd}/m$, en donde **rnd** es un número aleatorio comprendido entre 0 y 1. Posteriormente se aplica alternativamente el análisis de regresión no lineal a los elementos de las matrices τ_c y τ_ε , hasta encontrar un par de matrices $[C^*]$ y $[E^*]$ que no contengan elementos negativos y que minimicen la sumatoria de los cuadrados de los residuos dada por la ecuación:

$$\chi^2 = \sum_i \{E^*_{\lambda,j} \cdot C^*_{j,t} - A_{\lambda,t}\}^2 \quad (15.17)$$

15.4.2. Procedimiento II

Se selecciona un par de matrices aproximadas $[C']$ y $[E']$ del mismo modo que en el método I, luego se selecciona una matriz de partida por ejemplo $[C']$ y se calcula mediante regresión lineal múltiple una matriz $[E^*]$. Si la matriz de partida $[C']$ conduce a valores $[E^*]$ negativos que carecen de significado físico, el programa introduce una perturbación que combina linealmente $[E^*]$ con $[E']$ de manera de eliminar los elementos negativos de $[E^*]$. Una vez obtenida la estimación $[E^*]$ se aplica el mismo procedimiento para obtener una estimación $[C^*]$ que no contenga elementos negativos. Si como matriz de partida se selecciona $[E']$, los roles de ambas matrices se intercambian y el método aplicado es idéntico.

En ambos métodos se utilizan solamente matrices normalizadas durante las etapas de regresión. Los algoritmos descriptos se aplican repetidamente hasta obtener estimaciones para $[c]$ y para $[\varepsilon]$ que satisfagan las restricciones mencionadas anteriormente.

La aplicación de los procedimientos desarrollados ha permitido obtener buenas estimaciones de $[c]$ y de $[\varepsilon]$ para sistemas en donde los espectros y los perfiles cinéticos no presentan un elevado grado de correlación. Los resultados parciales obtenidos en esta línea de trabajo sugieren que, en general, con el Procedimiento I se obtienen mejores resultados que con el Procedimiento II ya que el primero es menos sensible a la elección

de las matrices de partida. Ejemplos de funcionamiento de estos algoritmos se muestran en el Capítulo XVI.

15.5. Simulación numérica de mecanismos de reacción

En el estudio cinético de reacciones complejas, como por ejemplo en el análisis de las trazas correspondientes a los experimentos de Fotólisis Flash del peróxido de hidrógeno, no es posible aplicar procedimientos estándar para evaluar las constantes de velocidad de las reacciones involucradas. Los sistemas de ecuaciones diferenciales, que representan a este tipo de mecanismos de reacción, o bien son muy difíciles de resolver o bien no poseen solución analítica (aún considerando aproximaciones tales como las del estado estacionario para algunos de los intermediarios). En estos casos la integración numérica del sistema de ecuaciones diferenciales⁽⁹⁻¹³⁾ es una herramienta muy útil para el tratamiento de la información experimental.

El programa permite simular numéricamente la evolución de los perfiles de concentración de las especies involucradas en una reacción química homogénea. Para poder realizar la simulación, debe definirse tanto el sistema de ecuaciones diferenciales como sus condiciones de contorno. Se calculan las concentraciones de todas las especies involucradas en cada instante de tiempo. Dado un cierto mecanismo el programa resuelve el sistema de ecuaciones diferenciales acopladas utilizando los métodos de Runge-Kutta de primero, segundo y cuarto orden^(9, 13). Con el fin de lograr una mayor velocidad de cálculo, las rutinas correspondientes a la integración numérica han sido codificadas en el lenguaje “C” de programación⁽¹⁴⁾. A continuación se da una breve descripción de los métodos de Runge Kutta de primero y cuarto orden.

15.5.1. Método de Euler o Runge-Kutta de primer orden

Existen muchos modelos matemáticos que no pueden resolverse exactamente. En muchos de los casos, la única alternativa es desarrollar una solución numérica que se aproxime a la solución exacta. Los métodos numéricos son aquellos en los que el

problema matemático se reformula de modo que pueda resolverse mediante operaciones aritméticas. Como se mencionó en el Capítulo anterior, la diferenciación numérica se realiza a partir de diferencias divididas finitas, por lo tanto dada una ecuación diferencial ordinaria de la forma:

$$\frac{dy}{dx} = f(x,y) \quad (15.18)$$

la cantidad del miembro izquierdo debe escribirse en forma aproximada como $\Delta y/\Delta x$. Reemplazando la derivada por la expresión anterior y reordenado se obtiene:

$$y_{i+1} \cong f(x,y).(x_{i+1} - x_i) + y_i \quad (15.19)$$

de este modo, la ecuación diferencial 15.18 se ha transformado en una ecuación que puede resolverse algebraicamente para y_{i+1} . Si se conoce la derivada $f(x,y)$, y se da el valor inicial y_i , se puede calcular fácilmente el valor de la función en x_{i+1} . Este nuevo valor de y en x_{i+1} puede utilizarse para calcular el valor de y en x_{i+2} y así sucesivamente. De este modo se va trazando la trayectoria de la solución de la ecuación diferencial.

La validez de la ecuación 15.19 depende de la longitud del intervalo considerado. Para intervalos pequeños, la cantidad $f(x,y)$ puede considerarse constante a lo largo del intervalo, sin embargo si la derivada de la función cambia a lo largo del intervalo la ecuación 15.19 conduce a resultados incorrectos.

15.5.2. Método de Runge-Kutta de cuarto orden

Los métodos de Runge-Kutta (RK) son métodos que logran un alto grado de exactitud sin necesidad de calcular derivadas superiores. Existen muchas variantes pero todas ellas se pueden ajustar a la forma general:

$$y_{i+1} = y_i + \phi(x_i, y_i, h).h \quad (15.20)$$

donde h es el ancho del intervalo y la cantidad $\phi(x_i, y_i, h)$ se denomina función incremento y puede interpretarse como el promedio de la pendiente sobre el intervalo. La función de incremento se puede escribir en la forma general como

$$\phi = a_1.k_1 + a_2.k_2 + \dots + a_n.k_n \quad (15.21)$$

en donde las a son constantes y las k son relaciones recurrentes. Esto es, k_1 aparece en la expresión de k_2 , que aparece en la ecuación de k_3 , etc. Esta recurrencia hace que los métodos de RK sean muy eficientes para su cálculo en computadora.

En el método clásico de cuarto orden, la función incremento se calcula mediante la ecuación:

$$\phi = \frac{1}{6} (k_1 + 2.k_2 + 2.k_3 + k_4) \quad (15.22)$$

donde

$$\begin{aligned} k_1 &= f(x_i, y_i) & k_2 &= f(x_i + \frac{1}{2}h, y_i + \frac{1}{2}h.k_1) \\ k_3 &= f(x_i + \frac{1}{2}h, y_i + \frac{1}{2}h.k_2) & k_4 &= f(x_i + h, y_i + h.k_3) \end{aligned}$$

Aunque se utiliza la expresión lineal 15.20 para extrapolar los valores de la función, la estimación de la pendiente media a lo largo del intervalo, a través de la ecuación 15.22, permite obtener una exactitud equivalente a la obtenida aplicando una serie de Taylor con derivadas de hasta un cuarto orden.

15.5.3. Integraciones numéricas y estado estacionario

Cuando un sistema de ecuaciones diferenciales se integra numéricamente, el tamaño de paso apropiado para realizar la integración está determinado por la etapa más rápida de la reacción. Si se utilizan tamaños de paso demasiado grandes, se corre el

riesgo de ignorar los procesos que ocurren en escalas de tiempo pequeñas.

La integración numérica de un mecanismo que contiene una o más reacciones mucho más rápidas que las otras reacciones que participan del proceso puede demandar mucho tiempo de cálculo, aun utilizando computadoras muy potentes, debido a que el tamaño de paso está limitado por las reacciones más rápidas.

Generalmente los intermediarios involucrados en las reacciones más rápidas son muy reactivos y como consecuencia no se acumulan en grado sustancial durante el transcurso de la reacción. Su gran reactividad determina que luego de un breve periodo de inducción, la velocidad de degradación de estas especies es esencialmente igual su velocidad de generación y por lo tanto la concentración de las mismas alcanza un valor pequeño que permanece prácticamente constante en el tiempo.

En estos casos la aplicación del estado estacionario, sólo para las especies involucradas en las etapas más rápidas de la reacción, permite una disminución sustancial en la cantidad de tiempo necesaria para realizar el cálculo.

Este procedimiento ha sido aplicado con éxito en las simulaciones de los perfiles de concentración en función del tiempo, para la fotólisis estacionaria del peróxido de hidrógeno. En este caso, debido a la gran reactividad de los radicales HO· frente al H₂O₂, deben utilizarse tamaños de paso del orden de 10⁻⁸ segundos para concentraciones de peróxido de hidrógeno 0,2 M. La simulación de 30 minutos de fotólisis con un paso de 10⁻⁸ segundos requiere un número enorme de pasos de integración.

Sin embargo si se aplica la hipótesis del estado estacionario a los radicales HO· se puede obtener una expresión analítica para la concentración de los mismos y reemplazarla en las ecuaciones de velocidad de las otras especies presentes. En este caso se pueden utilizar tamaños de paso varios ordenes de magnitud mayores para simular los perfiles de concentración de las otras especies que participan en el mecanismo.

Los valores calculados con este método son idénticos a los obtenidos por la integración numérica de la totalidad del sistema de ecuaciones diferenciales. Debido a la menor cantidad de operaciones realizadas, tanto los errores asociados al cálculo numérico como el tiempo de cómputo son mucho menores.

15.6. Análisis de regresión no lineal

El método de los cuadrados mínimos no está restringido a funciones lineales, sino que también puede aplicarse a funciones no dependientes linealmente de sus parámetros. En este último caso el método se denomina cuadrados mínimos no lineales⁽⁵⁾. De la misma forma que en el análisis de regresión lineal, la sumatoria de los cuadrados de los desvíos se utiliza como una medida de la bondad del ajuste:

$$\chi^2 = \sum_i \{y_i - y(x_i, a_j)\}^2 \quad (15.23)$$

donde la sumatoria corre desde 1 hasta el número de datos experimentales, y_i son los valores medidos y los valores calculados mediante la función con parámetros a_j de los se representan mediante $y(x_i, a_j)$.

De acuerdo con el método de los cuadrados mínimos para minimizar el error se debe derivar la cantidad χ^2 , respecto de los coeficientes a_j del desarrollo e igualar a cero:

$$\frac{\partial \chi^2}{\partial a_j} = \frac{\partial}{\partial a_j} \sum_i \{y_i - y(x_i, a_j)\}^2 = 0 \quad (15.24)$$

En general no es conveniente derivar expresiones analíticas para calcular los parámetros de una función no lineal. En lugar de ello χ^2 se considera una función continua de los m parámetros a_j que describen una hipersuperficie m -dimensional en donde debe encontrarse el mínimo para χ^2 .

Una de las dificultades asociadas a este tipo de búsqueda es que para una función arbitraria puede existir más de un mínimo para χ^2 en un rango razonable de valores para los parámetros a_j . Esta dificultad se resuelve comenzando la búsqueda en varios puntos de la hipersuperficie. Si se toma un número suficiente de puntos de partida diferentes, pueden encontrarse todos los mínimos locales que posee la función en una cierta región de la hipersuperficie.

15.6.1. Método del gradiente

Existen diferentes métodos para optimizar los parámetros a_j . El programa desarrollado utiliza el *Método del Gradiente*. Si bien este algoritmo no es el más eficiente cuando los valores a_j se encuentran cerca del valor óptimo, es relativamente sencillo de programar y no presenta problemas de convergencia aun cuando los valores iniciales de los parámetros se encuentran muy alejados de los valores óptimos.

El método de los cuadrados mínimos consiste en determinar los valores de los parámetros a_j de la función $y(x_i, a_j)$ para los cuales la cantidad χ^2 definida por la ecuación 15.23 es mínima. El procedimiento utilizado para encontrar los mínimos es el siguiente:

Dado un conjunto inicial de valores para los parámetros a_j , se evalúa la cantidad χ^2 y sus primeras derivadas respecto de cada uno de los parámetros. Luego cada parámetro se incrementa de modo tal que la búsqueda en el espacio paramétrico se realice en la dirección del gradiente de χ^2 .

El gradiente $\nabla\chi^2$ es un vector cuyas componentes son iguales a la velocidad de cambio de la función a lo largo de cada eje:

$$\nabla\chi^2 = \sum_j \left[\frac{\partial\chi^2}{\partial a_j} \hat{a}_j \right] \quad (15.25)$$

donde \hat{a}_j representa el vector unitario (versor) en la dirección j . En el cálculo del gradiente, la variación de χ^2 en la vecindad del punto de partida se determina independientemente para cada parámetro para obtener una aproximación al valor de las primeras derivadas:

$$(\nabla\chi^2)_j = \frac{\partial\chi^2}{\partial a_j} \cong \frac{\chi^2(a_j + f \cdot \Delta a_j) - \chi^2(a_j)}{f \cdot \Delta a_j} \quad (15.26)$$

en donde Δa_j representa al tamaño de paso de la búsqueda y f es una cantidad que en

general se encuentra entre 0,05 y 0,15.

Debido a que los parámetros pueden tener diferentes magnitudes y diferentes dimensiones, es conveniente definir un gradiente adimensional de magnitud unitaria mediante la ecuación:

$$\gamma_j = \frac{\frac{\partial \chi^2}{\partial b_j}}{\sqrt{\sum_k \frac{\partial \chi^2}{\partial b_k}}} \quad (15.27)$$

donde $b_j = a_j/\Delta a_j$.

La búsqueda de los valores óptimos para los parámetros se realiza de forma tal de obtener el mayor descenso en χ^2 , esto es la misma dirección que el gradiente pero en sentido contrario:

$$\delta a_j = -\gamma_j \cdot \Delta a_j \quad (15.28)$$

donde γ_j representa al gradiente adimensional. El signo menos asegura una disminución en el valor de χ^2 .

Una vez evaluado el gradiente, cada parámetro se modifica de acuerdo con la ecuación 15.28 y se calcula el valor de χ^2 . La búsqueda continúa hasta que χ^2 comienza a crecer nuevamente. En este punto se recalcula el gradiente y comienza otra búsqueda a lo largo de la dirección determinada por el nuevo gradiente.

El proceso descrito en el párrafo anterior se repite hasta que la disminución lograda para χ^2 en la última iteración no sea significativa de acuerdo con el criterio de convergencia establecido.

15.7. Referencias

(1) K. Laidler, J. Meiser, “Fisicoquímica”, CECSA, México, (1997).

- (2) I. Levine, “*Fisicoquímica*”, McGraw-Hill/Interamericana, España, (1996).
- (3) E. Malinowski, *Anal. Chem.*, **49**, 606, (1977).
- (4) E. Malinowski, *Anal. Chem.*, **49**, 612, (1977).
- (5) P. Bevington, “*Data Reduction and Error Analysis for the Physical Sciences*”, McGraw-Hill, U.S.A., (1969).
- (6) A. Rojo, “*Algebra II*”, Ateneo, Buenos Aires, (1991).
- (7) F. Hohn, “*Elementary Matrix Algebra*”, The Macmillan Company, U.S.A., (1970).
- (8) G. Hadley, “*Linear Algebra*”, Addison Wesley, U.S.A., (1961).
- (9) E. San Román, M. González, *J. Phys. Chem.*, **93**, 3532, (1989).
- (10) S. Chapra, R. Canale, “*Métodos Numéricos para Ingenieros*”, McGraw-Hill/Interamericana, México, (1988).
- (11) J. Baeza Baeza, F. Pérez Plá, G. Ramis Ramos, *Journal of Computational Chemistry*, **13**, 810, (1992).
- (12) F. Pérez Plá, J. Baeza Baeza, G. Ramis Ramos, J. Palou, *Journal of Computational Chemistry*, **12**, 283, (1991).
- (13) A. Ralston, “*A First Course in Numerical Analysis*”, International Student Edition, McGraw-Hill Book Company, Japan, (1965).
- (14) B. Kernighan, D. M. Ritchie, “*El lenguaje de programación C*”, Prentice-Hall Hispanoamericana, México, (1991).

Capítulo XVI

Programa KINESIM:

Desarrollo de un Software Polifuncional

16.1. Introducción

En el estudio de reacciones complejas como las encaradas en el presente trabajo fue necesario resolver sistemas de ecuaciones diferenciales de complejidad variable y utilizar la totalidad de la información espectrofotométrica obtenida a diferentes longitudes de onda y tiempos de análisis.

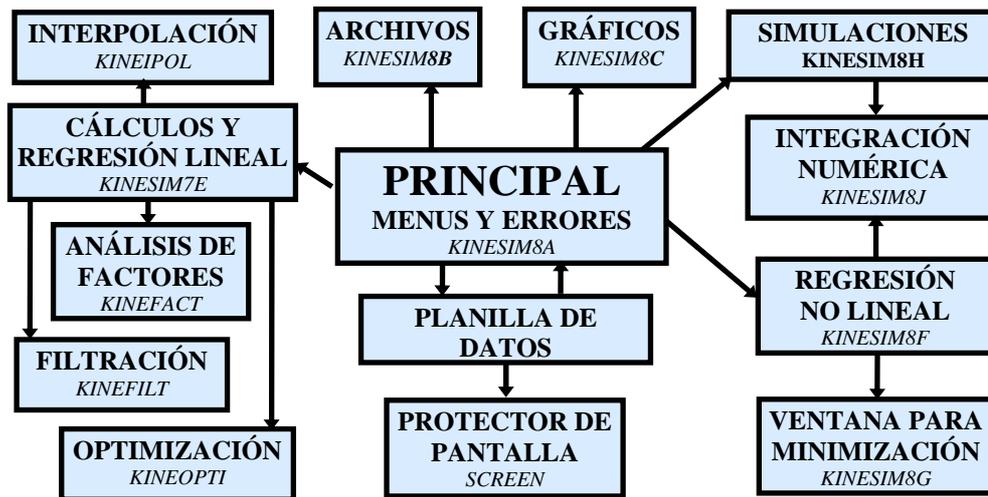
Con el objeto de incrementar la capacidad de cómputo existente en nuestro laboratorio, se ha desarrollado un programa de cálculo denominado KINESIM que ha contribuido a facilitar el análisis de la información experimental. La descripción de los algoritmos utilizados se presentó en el Capítulo anterior. A continuación se da una breve descripción de la estructura del programa y se muestran ejemplos de los resultados obtenidos en el análisis de diferentes sistemas reales y simulados.

16.2. Descripción de la estructura del programa

El programa, desarrollado en los lenguajes⁽¹⁻⁵⁾ QuickBasic 4.5 y C 7.0, consta de

15 módulos nueve de los cuales se encuentran integrados al programa principal KINSIM85.EXE. Además existen otros 6 módulos como archivos ejecutables independientes. El diagrama de bloques del programa se muestra en el esquema 16.1:

Esquema 16.1



Esquema 16.1: Diagrama de los bloques principales del programa KINESIM.

El diseño es muy similar al de las planillas de cálculo utilizadas en D.O.S. Toda la información necesaria es ingresada a través de diferentes ventanas cada una de las cuales posee su propio menú.

16.2.1. Menú archivos

Este menú es el encargado del manejo de entrada y salida de información:

- a) maneja los archivos,
- b) controla la impresión,
- c) crea una ventana de acceso al D.O.S,
- d) contiene el comando que permite la salida del programa.

El acceso a cada menú se obtiene presionando las letras que se encuentran resaltadas en color blanco (el programa reconoce tanto letras minúsculas como

mayúsculas).

En la Figura 16.1 se muestra el menú de archivos y el cuadro de diálogo para abrir archivos desplegado por el programa.

Figura 16.1



Figura 16.1: Menú de archivos presentado por el programa.

16.2.2. Menú gráficos

En la ventana correspondiente a los gráficos pueden graficarse tanto trazas cinéticas como espectros.

Cinéticas: Pueden graficarse los perfiles de absorbancia, de concentración y/o de la matriz calculada (si esta última es de absorbancia o de concentración) en función del tiempo.

Espectros: Pueden graficarse los perfiles de absorbancia, los coeficientes de extinción y/o la matriz calculada (si esta última es de absorbancia o es de coeficientes de extinción) en función de la longitud de onda.

Una vez definido un gráfico la ventana permite:

- manejar las escalas de graficación,
- normalizar las curvas presentadas,
- utilizar símbolos y/o líneas para presentar la información,

d) seleccionar o eliminar curvas.

En la Figura 16.2 se muestra un ejemplo de los espectros desplegados en la ventana de gráficos.

Figura 16.2

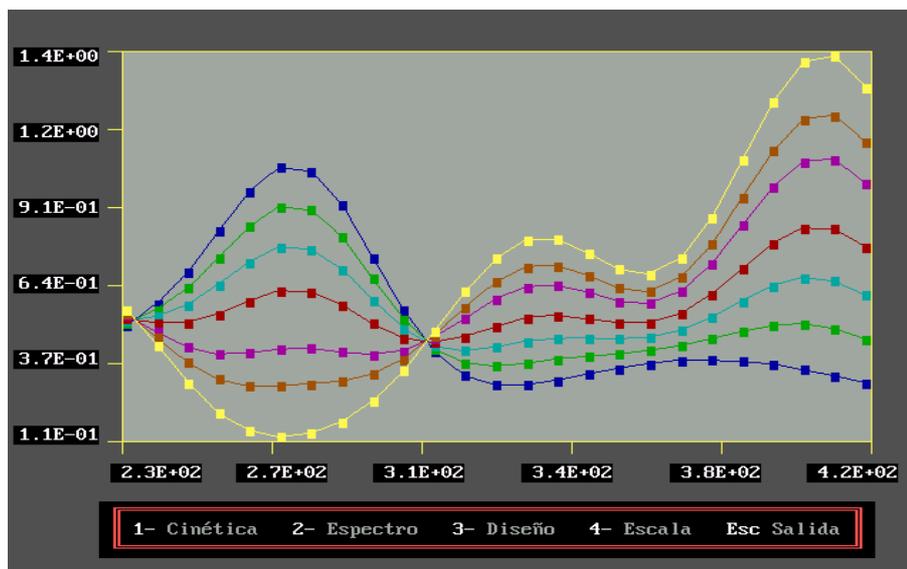


Figura 16.2: Graficación de espectros resueltos en el tiempo.

16.2.3. Menú ver

El programa maneja cuatro planillas simultáneamente, este menú permite seleccionar cual de las matrices es desplegada en la hoja de trabajo:

- a) *Absorbancia,*
- b) *Calculada,*
- c) *Concentración,*
- d) *Coefficientes de Extinción.*

16.2.4. Menú fitear (Ajuste de parámetros)

Esta ventana es el lugar en el que se definen las condiciones de los cálculos de regresión lineal múltiple y regresión no lineal.

Desde este menú se accede directamente al cálculo de espectros o perfiles cinéticos mediante la aplicación del análisis de regresión lineal múltiple que se describió en el Capítulo XV.

El programa permite dos tipos de regresión no lineal: cinético y espectral. Los parámetros seleccionados como variables de ajuste así como también las opciones de ajuste se presentan en la *Ventana de Ajuste no Lineal*.

En la Figura 16.3 se muestra una ventana de regresión no lineal utilizada para calcular, mediante la combinación de la integración numérica con el análisis de regresión descritos en el Capítulo XV, las constantes de velocidad en los experimentos de Fotólisis Flash del peróxido de hidrógeno presentados en el Capítulo III.

Figura 16.3

Modo.: Concentración		PARAMETROS VARIABLES ▶ C0		Esc: Salida
Especie Graf.: 1	Parám = Up/Dwn	Tamaño de Paso.: 5.00E-06		
Máx. Iterac.: 100	PgUp SubeConst	PorcentajeIni.: 2.00E+01		
Parámetros...: 2	PgDn BajaConst	PorcentajeFin.: 1.25E+00		
Grad_Libert.: 50	Dependencias 0	Espec_Visibles.: 1.00E+00		

C0(1) = 1.271E-06...	C0(2) = 8.096E-11...	C0(3) = 4.350E-04...		
k2(1, 1, 1)=-6.20E+06	k2(1, 1, 2)=-5.00E+10	k2(1, 1, 3)=-1.45E+04		
k2(1, 2, 3)= 2.50E+07	k2(2, 1, 2)=-5.00E+10	k2(2, 1, 3)= 5.41E+02		
k2(2, 2, 2)=-8.00E+09	k2(2, 2, 3)=-2.50E+07	k2(3, 1, 1)= 3.10E+06		
k2(3, 1, 3)=-1.45E+04	k2(3, 2, 2)= 4.00E+09	k2(3, 2, 3)=-2.50E+07		

▶ Parámetro n° 1 :	3.102E+06	3,1,1; 1,1,1;	kuel orden 2	
Parámetro n° 2 :	1.454E+04	1,1,3; 3,1,3;	kuel orden 2	
Parámetro n° 3 :			-----	
Parámetro n° 4 :			-----	
Parámetro n° 5 :			-----	
ChiCuaRed.	kvelocidad	Concentración	Fitear Parám	

Figura 16.3: Ventana para monitoreo de los ajustes no lineales.

Durante el ajuste de los parámetros se presenta una *Ventana de Monitoreo* que contiene información acerca de la etapa de cálculo de regresión que se ejecuta. Esta ventana presenta en forma simultánea los valores experimentales y los calculados con el modelo propuesto, de esta forma puede observarse el proceso de ajuste.

La Figura 16.4 muestra la información contenida en una Ventana de Monitoreo espectral. En color rojo se presentan los valores que deben reproducirse, mientras que los valores estimados con los parámetros del modelo se presentan en color blanco.

Figura 16.4

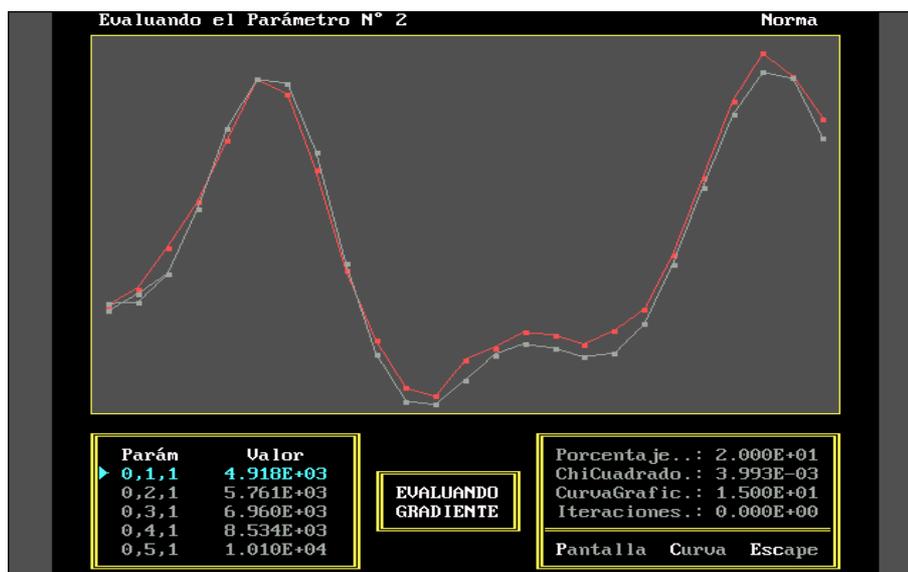


Figura 16.4: Ventana para monitoreo de los ajustes no lineales.

16.2.5. Menú cálculos

Este menú permite realizar diferentes tipos de cálculo empleando los algoritmos descritos en el Capítulo XV:

- a) simulaciones con los métodos de *Runge-Kutta*,
- b) cálculos matriciales sencillos,
- c) estimación del número de especies mediante el *Análisis de Factores*,
- d) obtener aproximaciones iniciales de los espectros y perfiles de concentración cuando son desconocidos aplicando el *Análisis Matricial para Sistemas Complejos*,
- e) interpolación de los valores de la matriz de absorbancia,
- f) cálculo de residuos para la matriz calculada.

16.2.6. Menú matrices

Este menú permite realizar diferentes operaciones con los elementos de las matrices que maneja el programa:

- a) definir los tamaños de las matrices,
- b) seleccionar submatrices para realizar cálculos matriciales,
- c) guardar los resultados de la matriz calculada,
- d) normalizar las columnas de cada matriz,
- e) realizar operaciones sencillas con los elementos de las matrices,
- f) calcular el desvío cuadrático total entre la matrices absorbancia y calculada
- g) aplicar el algoritmo para el suavizado de curvas descrito en el Capítulo XIV a cualquiera de las matrices de trabajo.

16.2.7. Menú parámetros

Esta ventana despliega información relacionada con el mecanismo de reacción propuesto:

- a) número de especies totales,
- b) tiempo inicial,
- c) tiempo final,
- d) número de tiempos,
- e) tamaño de paso utilizado para la integración,
- f) concentraciones iniciales,
- g) constantes de velocidad,
- h) de longitudes de onda,
- i) camino óptico
- j) permite el acceso a la ventana de edición para ecuaciones de estado estacionario.

Con el menú inferior se pueden modificar todos los parámetros y redefinir completamente un mecanismo de reacción para poder realizar una nueva simulación.

En la Figura 16.5 se muestra como ejemplo, el aspecto de la ventana de parámetros para un mecanismo con cuatro especies y constantes de velocidad de orden cero, uno y dos.

Figura 16.5

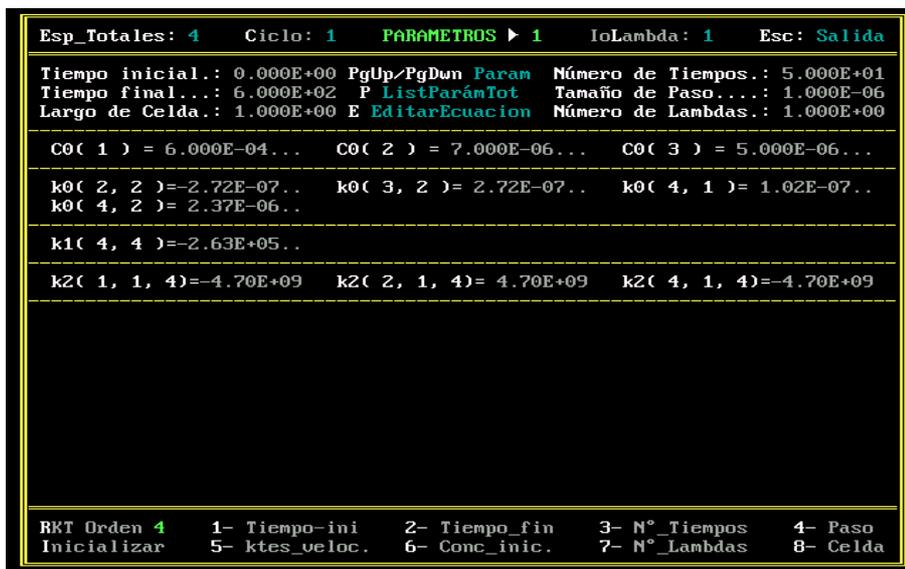


Figura 16.5: Ventana de parámetros del mecanismo.

16.2.8. Menú ayuda

El programa contiene una ayuda para el usuario en donde se explica el funcionamiento del programa, se muestran algunos ejemplos de aplicación y se brinda información acerca de los requerimientos de hardware del programa.

El software desarrollado ha sido comprobado con numerosos sistemas simulados y ha demostrado ser de gran utilidad cuando fue utilizado para el análisis de los siguientes sistemas en estudio en nuestro laboratorio: a) fotólisis flash del H₂O₂ (Capítulos III y IV del presente trabajo), b) fotólisis flash y fotólisis estacionaria del ácido pteroilglutámico, c) fotólisis estacionaria del ácido 4-cloro-3,5-dinitrobenzoico, d) cinética de reacción de la trietanolamina con el estado excitado del Re(CO)₃(4phenpy)₃CF₃SO₃ y e) estudio de las condiciones óptimas y cálculo de constantes de velocidad en el marco de la técnica UV/H₂O₂ (Capítulos XII y XIII del presente trabajo).

El programa **KINESIM** ha sido registrado en la Dirección Nacional del Derecho de Autor. Pueden adquirirse versiones del mismo en Castellano o en Inglés⁽⁶⁾.

16.3. Ejemplos de aplicación del programa

En esta sección se muestran diferentes aplicaciones del programa desarrollado.

16.3.1. Ejemplo A

Con el objeto de ilustrar el funcionamiento de la integración numérica y del cálculo de regresión no lineal, se ha seleccionado como mecanismo de reacción un par de reacciones irreversibles consecutivas y de primer orden:



Las ecuaciones de velocidad de cada una de las especies involucradas estarán dadas por:

$$\frac{d[\mathbf{A}]}{dt} = -k_A \cdot [\mathbf{A}] \quad (16.2a)$$

$$\frac{d[\mathbf{B}]}{dt} = k_A \cdot [\mathbf{A}] - k_B \cdot [\mathbf{B}] \quad (16.2b)$$

$$\frac{d[\mathbf{C}]}{dt} = k_B \cdot [\mathbf{B}] \quad (16.2c)$$

Se ha tomado como ejemplo el mecanismo 16.1 ya que el sistema de ecuaciones diferenciales acopladas 16.2 puede resolverse en forma analítica⁽⁷⁾. Las ecuaciones que rigen las concentraciones de las especies **A**, **B** y **C** en el tiempo son:

$$[\mathbf{A}] = [\mathbf{A}]_0 \cdot e^{-k_A \cdot t} \quad (16.3a)$$

$$[B] = \frac{k_A \cdot [A]_0}{k_B - k_A} (e^{-k_A t} - e^{-k_B t}) \quad (16.3b)$$

$$[C] = [A]_0 \left(1 - \frac{k_B}{k_B - k_A} e^{-k_A t} + \frac{k_A}{k_B - k_A} e^{-k_B t} \right) \quad (16.3c)$$

Se han utilizado las ecuaciones 16.3 para calcular con exactitud los perfiles de concentración en el tiempo para un mecanismo de tipo 16.1. Como parámetros del sistema se utilizaron los siguientes valores: $[A]_0 = 2,75 \cdot 10^{-3}$ M, $k_A = 1,750 \cdot 10^{-2}$ s⁻¹ y $k_B = 1,250 \cdot 10^{-1}$ s⁻¹.

Para ingresar la información acerca del mecanismo de reacción al programa y realizar la integración numérica se utilizaron las siguientes ecuaciones:

$$\frac{d[1]}{dt} = k_1[1,1] \quad (16.4a)$$

$$\frac{d[2]}{dt} = k_1[2,1] + k_1[2,2] \quad (16.4b)$$

$$\frac{d[3]}{dt} = k_1[3,2] \quad (16.4c)$$

en donde los números **1**, **2** y **3** representan a las especies A, B y C respectivamente. Los símbolos de la forma $k_1[x,y]$ tienen el siguiente significado: k_1 representa a términos de primer orden en las ecuaciones de velocidad, x representa al número de la ecuación de velocidad que incluye a ese término, finalmente y representa a la especie que participa como reactivo en esa etapa de primer orden. Los valores $k_1[x,y]$ deben ingresarse con el signo apropiado, por ejemplo: $k_1[1,1] = -k_1[2,1] = -k_A$.

Para comprobar el funcionamiento del programa se han considerado desconocidos los valores de k_A y k_B . Los perfiles “teóricos” calculados con las

ecuaciones 16.3 fueron ingresados en la matriz de concentraciones. Posteriormente en la ventana de Optimización se plantearon como parámetros de ajuste variables las constantes k_A y k_B (representadas mediante los símbolos $k_1[x,y]$) y se indicó al programa que ajuste k_A y k_B para minimizar las diferencias entre las concentraciones simuladas y los perfiles teóricos.

Como parámetros iniciales para el ajuste se eligieron los valores $k_A = 1 \text{ s}^{-1}$ y $k_B = 1 \text{ s}^{-1}$, una vez alcanzada la convergencia los valores óptimos estimados por el programa, mediante la combinación de la simulación numérica y el análisis de regresión no lineal, fueron $k_A = 1,750 \cdot 10^{-2} \text{ s}^{-1}$ y $k_B = 1,257 \cdot 10^{-1} \text{ s}^{-1}$.

En la Figura 16.6 se representan con líneas las soluciones de las ecuaciones 16.3 y mediante puntos los perfiles de concentración simulados con los valores óptimos obtenidos para las constantes de velocidad estimadas por el programa.

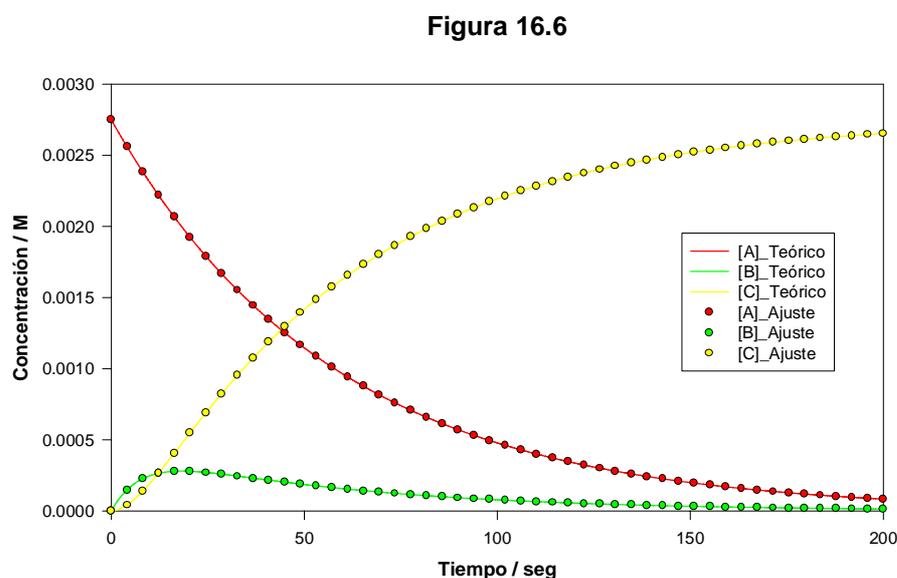


Figura 16.6: Ajustes obtenidos por integración numérica y regresión no lineal.

Puede observarse que el programa calculó los valores correctos de k_A y k_B y que la simulación numérica del mecanismo conduce a perfiles de concentración idénticos a los obtenidos con las ecuaciones 16.3.

16.3.2. Ejemplo B

En este ejemplo se muestra la aplicación del Análisis de Factores y el método desarrollado para el análisis de sistemas con múltiples componentes. Utilizando únicamente la información contenida en la matriz de absorbancia, el programa determina el número de factores linealmente independientes y luego se estiman las trazas cinéticas y los perfiles espectrales correspondientes a cada una de las especies.

Para evaluar la potencia del programa se ha propuesto un mecanismo con reacciones competitivas ya que la presencia de reacciones paralelas dificulta tanto el Análisis de Factores como el Análisis de Múltiples Componentes. En mecanismos compuestos solo por reacciones secuenciales cada especie posee una “ventana de tiempo” característica y el análisis resulta más sencillo.

Como ejemplo se ha considerado un sistema de cuatro componentes que obedecen al siguiente mecanismo de reacción:



donde **A** es el reactivo, **B** es un intermediario y, **C** y **D** los productos de reacción.

Como matriz problema se simuló un conjunto de valores de absorbancia a diferentes tiempos y longitudes de onda obtenidos utilizando el siguiente procedimiento:

- Los perfiles de concentración “teóricos” se obtuvieron mediante la simulación numérica del mecanismo 16.5 usando los siguientes parámetros: $k_A = 75 \text{ s}^{-1}$, $k_{B1} = 15 \text{ s}^{-1}$, $k_{B2} = 2,0 \cdot 10^5 \text{ M}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ y $C_{A0} = 2,0 \cdot 10^{-4} \text{ M}$.
- Los espectros fueron simulados utilizando funciones de tipo Gaussiano. Con el fin de analizar la potencialidad del método, los espectros simulados presentan, en algunas regiones, un solapamiento importante.

- c. Se calculó el producto entre las matrices de concentración y de espectros.
- d. A la matriz producto se le introdujeron errores con distribución normal cuyo coeficiente de variación medio fue de alrededor del 8%.

La matriz de absorbancia simulada fue ingresada al programa como la única información disponible acerca del sistema.

Como primera etapa del estudio se aplicó el análisis de factores para determinar el número de especies presentes en el sistema. De acuerdo con la metodología descrita en el Capítulo XV, luego de diagonalizar las matrices “problema” y “suavizada”, el programa utilizó como criterios para discriminar los autovalores primarios de los secundarios la ecuación 15.7 (método A) y el coeficiente de variación medio (método B). En la Tabla 16.1 se muestran los resultados obtenidos:

Tabla 16.1

Número de Factor	Autovalores de la Matriz Problema	Función Indicadora IND	Autovalores de la Matriz Filtrada	Error Relativo Porcentual	Autovalores de la Matriz Teórica
1	$8,602.10^0$	$3,657.10^{-6}$	$8,602.10^0$	$7,487.10^{-3}$	$8,474.10^0$
2	$1,745.10^0$	$2,136.10^{-6}$	$1,746.10^0$	$1,014.10^{-2}$	$1,722.10^0$
3	$4,507.10^{-1}$	$2,444.10^{-8}$	$4,505.10^{-1}$	$5,257.10^{-2}$	$4,483.10^{-1}$
4	$2,614.10^{-3}$	$1,242.10^{-7}$	$2,330.10^{-3}$	$1,219.10^1$	$1,825.10^{-3}$
5	$1,150.10^{-3}$	$2,772.10^{-7}$	$4,059.10^{-4}$	$1,834.10^2$	$1,502.10^{-12}$
6	$1,061.10^{-3}$	$2,761.10^{-7}$	$3,665.10^{-4}$	$1,975.10^2$	$1,172.10^{-12}$
7	$1,038.10^{-3}$	$2,618.10^{-7}$	$3,341.10^{-4}$	$2,106.10^2$	$7,475.10^{-13}$
8	$9,601.10^{-4}$	$2,639.10^{-7}$	$2,823.10^{-4}$	$2,401.10^2$	$3,591.10^{-13}$
9	$9,218.10^{-4}$	$2,656.10^{-7}$	$2,424.10^{-4}$	$2,802.10^2$	$3,075.10^{-13}$

Se observa que de acuerdo con el criterio establecido por el **método A** (mínimo para la Función Indicadora) el número de especies linealmente independientes sugerido es **3**, mientras que de acuerdo al criterio utilizado por el **método B** (error relativo

porcentual menor que 2.CV%) se estimó un total de 4 especies usando una cota del 16,1% obtenida para 2.CV%.

Para una matriz libre de error experimental, el número de factores puede determinarse sencillamente a partir de los autovalores de la matriz covarianza. La inspección de la Tabla 16.1 revela que la magnitud de los autovalores asociados a la matriz teórica disminuye claramente hasta que se alcanza el número de factores correcto. Luego, se observa un brusco cambio en la tendencia ya que los autovalores secundarios son varios órdenes de magnitud menores y decrecen suavemente.

Sin embargo, el análisis anterior no es posible con los autovalores de la matriz problema debido a que, la presencia de errores introduce autovalores ficticios cuyo orden de magnitud no puede despreciarse respecto de los autovalores primarios más pequeños. En este caso en particular, la estimación del número de factores mediante la función indicadora es incorrecta.

La comparación de los valores de la matriz filtrada con la matriz problema indica que el suavizado de los datos experimentales representa un progreso en la búsqueda de la solución, ya que disminuye significativamente la magnitud de los autovalores secundarios. Se puede apreciar que mientras que los primeros cuatro autovalores primarios se han modificado en menos de un 12,5%, el resto de los autovalores presentan una variación relativa mayor al 180%.

Una vez determinado el número de factores necesarios para reproducir el comportamiento de la matriz problema, se ha utilizado el programa para estimar los perfiles de concentración y espectros de cada uno de los factores.

Con el módulo KINEOPTI del esquema 16.1 se seleccionaron como aproximaciones iniciales cuatro espectros y cuatro trazas cinéticas a partir de las filas y las columnas de la matriz de absorbancia. El criterio de selección se basó en la búsqueda de grupos de filas y columnas con el menor grado de correlación posible.

En la Figura 16.7 se comparan los espectros verdaderos normalizados (representados mediante líneas) con las aproximaciones iniciales obtenidas por el programa KINESIM (representadas mediante símbolos).

Puede observarse que a través de la búsqueda de filas no correlacionadas entre sí se ha obtenido una buena aproximación al perfil de la especie A, una regular aproximación al espectro del intermediario B y muy malas estimaciones de los

espectros correspondientes a los productos. Las reacciones paralelas 16.5b y 16.5c determinan que la evolución de los productos C y D tenga lugar en una misma escala de tiempo y por lo tanto la separación de las contribuciones de cada producto a la absorbancia total no es sencilla.

Figura 16.7

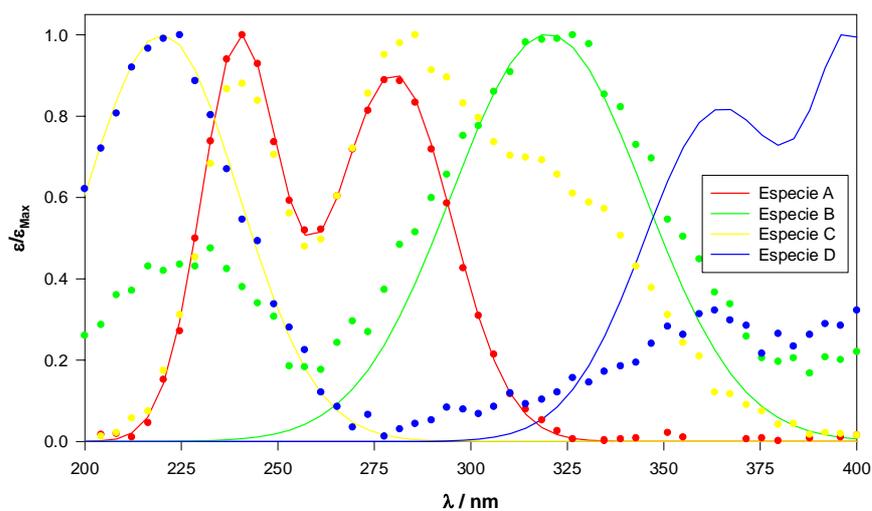


Figura 16.7: Espectros verdaderos (líneas) vs. aproximaciones iniciales (símbolos).

Figura 16.8

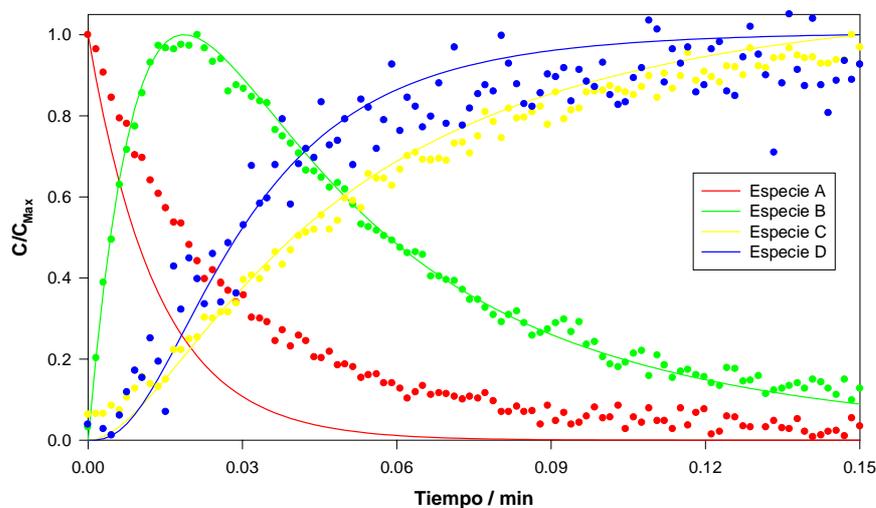


Figura 16.8: Perfiles cinéticos verdaderos (líneas) vs. aproximaciones iniciales (símbolos).

En la Figura 16.8 se comparan los perfiles de concentración verdaderos normalizados (representados mediante líneas) con sus aproximaciones iniciales respectivas (representadas mediante símbolos).

Puede observarse que a partir de la búsqueda de columnas con baja correlación entre sí se han obtenido buenas aproximaciones a los perfiles de las especies B y C, y regulares estimaciones de las trazas correspondientes a A y a D.

Utilizando como base los perfiles aproximados de las Figuras 16.8 y 16.9 el programa utilizó el análisis matricial para sistemas de varios componentes, descrito en las secciones 15.4.1 y 15.4.2 del Capítulo XV, para refinar las estimaciones de los espectros y perfiles de concentración.

Mediante la combinación de las transformaciones elementales dadas por las ecuaciones 15.16 con el análisis de regresión no lineal definido por la ecuación 15.17, el programa obtuvo un nuevo par de matrices que no contienen elementos negativos y cuyo producto reproduce los valores de la matriz problema.

En las Figuras 16.9 y 16.10 se comparan los resultados obtenidos con las matrices verdaderas.

Figura 16.9

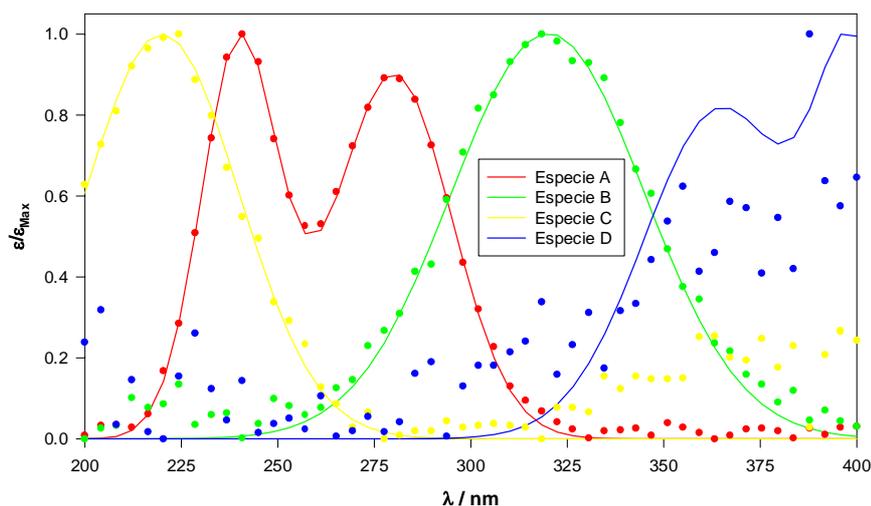


Figura 16.9: Espectros verdaderos (líneas) vs. espectros estimados (símbolos).

Figura 16.10

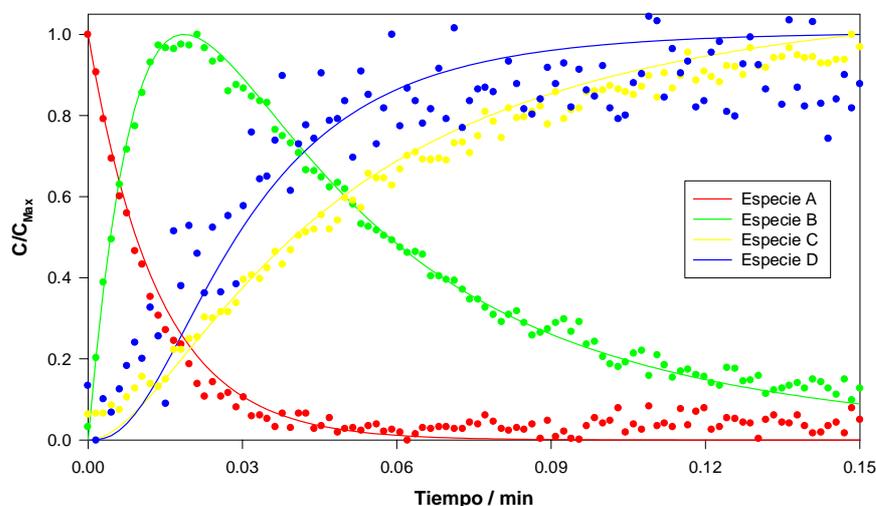


Figura 16.10: Perfiles cinéticos verdaderos (líneas) vs. perfiles cinéticos estimados (símbolos).

Puede apreciarse que la aplicación del método de análisis desarrollado permite obtener buenas estimaciones de los espectros y los perfiles de concentración de las especies A, B y C. El perfil de concentraciones obtenido para la especie D, a pesar de que presenta una gran dispersión, es semejante al perfil cinético verdadero.

Por otra parte el algoritmo no ha logrado desacoplar los espectros de los productos y en consecuencia no se obtuvo una buena estimación del espectro de la especie D. La dificultad para resolver los espectros de los productos es una consecuencia directa de la elevada correlación entre sus perfiles cinéticos.

El problema del análisis multivariable, cuando los espectros o las trazas cinéticas son muy similares entre sí, hasta el momento no ha sido resuelto totalmente⁽⁸⁻¹¹⁾. Sin embargo, la utilización del programa como herramienta de análisis ha resultado de mucha utilidad ya que, en general, además de los valores experimentales de absorbancia se dispone de algún tipo de información adicional (espectros de reactivos y/o productos, constantes de velocidad, etc.) acerca del sistema.

16.3.3. Ejemplo C

En este ejemplo se muestra la utilidad del programa como herramienta para el análisis de los resultados experimentales obtenidos en la fotodegradación del DNCB en presencia de peróxido de hidrógeno estudiada en el Capítulo VIII.

Los modelos matemáticos que describen este tipo de sistemas involucran una gran cantidad de especies y, en consecuencia, es necesario recurrir a soluciones numéricas de los sistemas de ecuaciones diferenciales. Una dificultad adicional que se presenta en estos casos, es el tiempo requerido para simular el comportamiento de sistemas irradiados en forma continua durante largos períodos. En estas condiciones se necesita un tamaño de paso de integración muy pequeño para simular correctamente a las reacciones que involucran radicales HO·, especialmente para cuando se utilizan altas concentraciones de H₂O₂. Para resolver esta dificultad, el programa dispone de un módulo para ingresar las ecuaciones correspondientes a la hipótesis del estado estacionario para especies muy reactivas. Este procedimiento permite incrementar en algunos casos hasta 8 ordenes de magnitud el tamaño de paso sin afectar la exactitud de los resultados.

En el presente ejemplo la simulación directa de 5 minutos de reacción consume más de 6 hs. en una PC Pentium II de 533 MHz, mientras que la aplicación de la hipótesis del estado estacionario para los radicales HO· conduce a los mismos resultados en menos de 3.5 segundos con la misma computadora.

El estudio de la eficiencia de la degradación fotoinducida de sustratos orgánicos presentado en los Capítulos XII y XIII, estuvo restringido al análisis del comportamiento de las velocidades iniciales de degradación. El análisis completo de los mecanismos de reacción asociados a la técnica UV/H₂O₂ es muy difícil⁽¹²⁻¹⁷⁾. La determinación de los perfiles de concentración de todos los intermediarios y productos de reacción requiere del uso de moderno instrumental analítico (HPLC, IC, GC-MS, etc.) y no es una tarea sencilla. Debido a que no se han detectado todos los intermediarios de reacción se ha propuesto un modelo muy simplificado que puede explicar las tendencias generales observadas.

El conjunto de reacciones consideradas se presenta el esquema 16.2

Esquema 16.2

Reacciones	Parámetro
$\text{H}_2\text{O}_2 + h\nu \longrightarrow \text{HO}\cdot$	$I_0 = 1,50 \cdot 10^{-6} \text{ M}\cdot\text{s}^{-1}$
$\text{HO}\cdot + \text{H}_2\text{O}_2 \longrightarrow \text{HO}_2\cdot$	$k_1 = 3,50 \cdot 10^7 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$
$\text{HO}_2\cdot + \text{HO}_2\cdot \longrightarrow \text{H}_2\text{O}_2 + \text{O}_2$	$k_2 = 4,00 \cdot 10^6 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$
$\text{HO}_2\cdot + \text{H}_2\text{O}_2 \longrightarrow \text{HO}\cdot + \text{O}_2 + \text{H}_2\text{O}$	$k_3 = 2,50 \cdot 10^0 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$
$\text{HO}\cdot + \text{DNCB} \longrightarrow \text{I} + 2 \text{HCOOH} + \text{Cl}^- + \text{NO}_2^-$	$k_4 = 2,15 \cdot 10^9 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$
$\text{HO}\cdot + \text{I} \longrightarrow \text{HCOOH} + \text{HOCCOOH} + \text{NO}_2^-$	$k_5 = 7,50 \cdot 10^9 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$
$\text{HO}\cdot + \text{HCOOH} \longrightarrow \text{CO}_2$	$k_6 = 3,25 \cdot 10^9 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$
$\text{HO}\cdot + \text{HOCCOOH} \longrightarrow \text{CO}_2$	$k_7 = 5,00 \cdot 10^8 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$
$\text{NO}_2^- \longrightarrow \text{NO}_3^-$	$k_8 = 2,50 \cdot 10^{-2} \text{ s}^{-1}$

Las etapas **4** a **8** no corresponden a procesos elementales y han sido propuestas, sobre la base de los perfiles cinéticos presentados en las Figuras 8.11 y 8.25, para ilustrar el funcionamiento del programa.

A continuación se presentan los argumentos relacionados con los procesos globales considerados:

Reacción 4:

Permite dar cuenta de la liberación cuantitativa observada para los aniones Cl^- , que ocurre en la misma escala de tiempo en la que se degrada el sustrato.

Considera la liberación de dos aniones formiato, de acuerdo con la velocidad inicial experimental observada para los mismos.

Los perfiles de NO_2^- y NO_3^- sugieren la liberación de los grupos nitro inicialmente bajo la forma de NO_2^- y su posterior oxidación para formar NO_3^- . El comportamiento del balance de nitrógeno sugiere la presencia de especies intermedias que contienen parte del nitrógeno total del sistema. Esta observación indica que la liberación del mismo ocurre en más de una etapa.

De acuerdo con las conclusiones extraídas a partir del análisis de factores y el análisis multifactorial presentado en las Figuras 8.24 y 8.25, solo es necesario

postular la formación de un único intermediario para reproducir la matriz experimental de absorbancia.

Reacción 5:

El ataque de los radicales HO· es considerado la única vía de degradación del intermediario I. La evidencia experimental indica que en ausencia de radiación los espectros registrados entre 300 y 500 nm., para las muestras obtenidas en diferentes instantes de fotólisis, no sufren modificaciones en las escalas de tiempo consideradas.

La formación de oxalato ha sido propuesta en esta etapa ya que el perfil cinético experimental sugiere que el mismo se genera en una instancia posterior a la reacción primaria de degradación del DNCB.

Se ha considerado la liberación del nitrógeno orgánico remanente en el intermediario I bajo la forma de NO₂⁻.

Los perfiles experimentales indican que por cada mol de DNCB degradado se generan más de 2 moles de formiato. En consecuencia se postula esta etapa como vía adicional de generación de estos aniones.

Reacciones 6 y 7:

En estas etapas se consideran las reacciones globales mediante las cuales el ataque de los radicales HO· sobre los aniones formiato y oxalato inicia una serie de procesos que conducen a la mineralización de aniones orgánicos.

Reacción 8:

Finalmente la reacción 8 representa en forma muy simplificada al complejo mecanismo de oxidación de iones nitrito para dar iones nitrato⁽¹²⁾.

En la Figura 16.11 se comparan los resultados de la simulación obtenida del mecanismo del Esquema 16.2 (representados mediante líneas), con los perfiles de concentración experimentales (representados mediante símbolos).

Puede apreciarse que, a pesar de su simplicidad, el modelo propuesto permite reproducir las tendencias generales observadas.

Figura 16.11

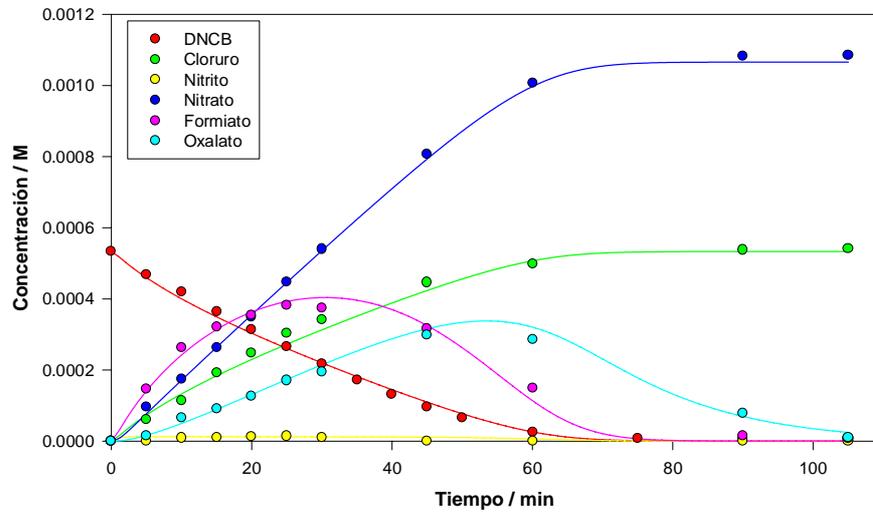


Figura 16.11: Perfiles cinéticos experimentales (símbolos) vs. simulación (líneas).

En la Figura 16.12 se comparan los resultados del análisis de factores y del análisis multifactorial, aplicados a la fotodegradación del DNCB en el Capítulo VIII, con los perfiles de concentración obtenidos a partir de la simulación del mecanismo propuesto en el Esquema 16.2.

Figura 16.12

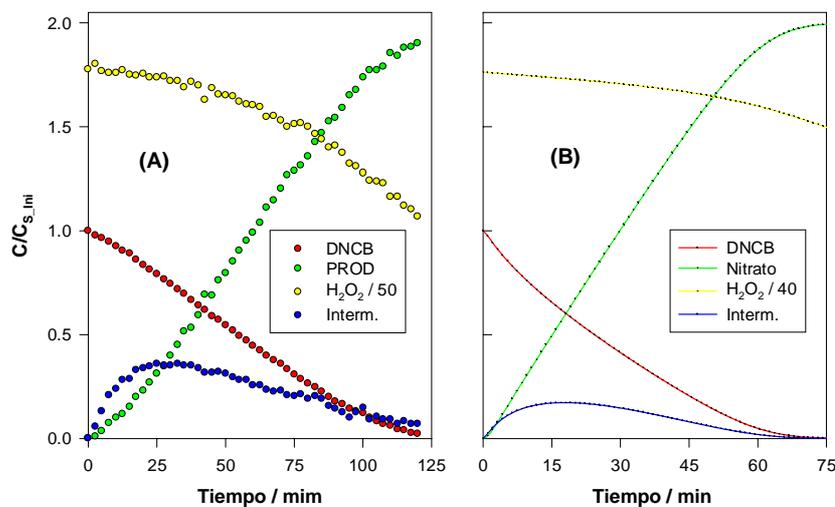


Figura 16.12: Perfiles Experimentales y simulados para DNCB, H_2O_2 , Intermediario y Producto.

Puede observarse que, aunque las Figuras 16.12.A y 16.12.B se relacionan con procesos registrados en distintas condiciones experimentales (reactor, lámpara y concentraciones iniciales diferentes), las tendencias generales seguidas por el DNCB, el peróxido de hidrógeno, el intermediario y uno de los productos, son muy similares.

16.4. Conclusiones

Las herramientas de análisis desarrolladas en el presente trabajo se basan en tratamientos generales existentes en la literatura^(8-11, 19-26). La integración y adaptación de los métodos ha permitido encarar el análisis de sistemas complejos que involucran reacciones en cadena, mecanismos con un número de intermediarios desconocido y sistemas de varios componentes con espectros muy solapados. Estos sistemas no pueden ser atacados con otro software accesible en nuestro laboratorio.

Entre las contribuciones más relevantes obtenidas como consecuencia de estos desarrollos podemos señalar:

- a) Ampliación de la capacidad del Análisis de Factores mediante la introducción del algoritmo N° 3 para eliminar parcialmente el error aleatorio.
- b) Definición de condiciones para reducir en una primera etapa el número de matrices \mathbf{c} y $\mathbf{\epsilon}$ compatibles con la matriz de absorbancia, de modo de estimar perfiles cinéticos y espectrales que puedan encaminar la dilucidación del mecanismo aplicando como única información disponible la absorbancia experimental.
- c) Combinación de técnicas de integración numérica y análisis de regresión no lineal para la optimización de parámetros asociados a mecanismos complejos.
- d) Optimización de la eficiencia en las simulaciones numéricas de mecanismos con especies muy reactivas mediante la introducción de la hipótesis de estado estacionario para las mismas.

16.5. Referencias

- (1) L. Aguilar, “*Programación en Quik Basic 4.0/4.5*”, McGraw-Hill/Interamericana, España, (1990).
- (2) K. Brown, “*Visual Basic*”, Limusa, México, (1992).
- (3) G. Cornell, “*Manual de Visual Basic 3 para Windows*”, Osborne / McGraw-Hill, España, (1994).
- (4) B. Kernighan, D. Ritchie, “*El lenguaje de programación C*”, Prentice-Hall Hispanoamericana, México, (1991).
- (5) P. De Miguel Anasagasti, “*Fundamentos de los Computadores*”, Paraninfo, España, (1988).
- (6) F. García Einschlag, A. Capparelli, “*Obra de Software: KINESIM 8.5*”, Dirección Nacional del Derecho de Autor, Argentina, Expediente N°: 040958, (2000).
- (7) I. Levine, “*Fisicoquímica*”, 4^{ta} Ed., McGraw-Hill/Interamericana, España, (1996).
- (8) K. Paterson, J. Sagady, D. Hooper, Environ. Sci. Technol., **33**, 635, (1999).
- (9) A. Garrido Freinch, M. Martínez Galera, J. Martínez Vidal, D. Massart, J. Torres-Lapasió, K. De Brackeleer, J. Hong Wang, P Hopke, Analítica Chimica Acta, **411**,145, (2000).
- (10) Z. Chen, J. Jiang, H. Shen, Y. Liag, and R. Yu, Analítica Chimica Acta, **381**, 233, (1999).
- (11) N. Faber, Analítica Chimica Acta, **411**, 157, (2000).
- (12) J. Mack, J. Bolton, J. Photochem. Photobiol., A: Chem, **128**, 1, (1999).
- (13) P. Ho. Environ. Sci. Technol., **20**, 260, (1986).
- (14) M. Stefan, J. Bolton, Environ. Sci. Technol., **32**, 1588, (1998).
- (15) M. Stefan, J. Mack, J. Bolton, Environ. Sci. Technol., **34**, 650, (2000).
- (16) S. Carter, M. Stefan, J. Bolton, A. Amiri., Environ. Sci. Technol., **34**, 659, (2000).
- (17) M. Stefan, A. Hoy, J. Bolton, Environ. Sci. Technol., **30**, 2382, (1996).
- (18) M. Stefan, J. Bolton, Environ. Sci. Technol., **33**, 870, (1999).
- (19) E. Malinowski, Anal. Chem, **49**, 606, (1977).
- (20) E. Malinowski, Anal. Chem, **49**, 612, (1977).
- (21) P. Bevington, “*Data Reduction and Error Analysis for the Physical Sciences*”, McGraw-Hill, U.S.A., (1969).

- (22) E. San Román, M. González, *J. Phys. Chem.*, **93**,3532, (1989).
- (23) S. Chapra, R. Canale, “*Métodos Numéricos para Ingenieros*”, McGraw-Hill/Interamericana, México, (1988).
- (24) J. Baeza Baeza, F. Pérez Plá, G. Ramis Ramos, *Journal of Computational Chemistry*, **13**, 810, (1992).
- (25) F. Pérez Plá, J. Baeza Baeza, G. Ramis Ramos, J. Palou, *Journal of Computational Chemistry*, **12**, 283, (1991).
- (26) A. Ralston, “*A First Course in Numerical Analysis*”, International Student Edition, McGraw-Hill Book Company, Japan, (1965).

Conclusiones Generales

Conclusiones Generales

En el presente trabajo se ha encarado el estudio de la eficiencia de la oxidación fotoasistida de contaminantes en presencia de peróxido de hidrógeno. Esta técnica normalmente designada UV/H₂O₂, por el empleo de fuentes de radiación que emiten en la región UV del espectro, se enmarca en el conjunto de técnicas modernas de remediación denominadas tecnologías de oxidación avanzada (AOP).

El análisis de los resultados obtenidos ha requerido el conocimiento de las reacciones en las que participa el peróxido de hidrógeno. En consecuencia, se ha estudiado la fotoquímica del H₂O₂ en ausencia de materia orgánica.

La complejidad de los sistemas estudiados exigió el desarrollo de un conjunto de herramientas para el tratamiento matemático de los resultados experimentales. Algunas de estas contribuciones representan reales mejoras a los procedimientos existentes en la literatura.

A continuación se presenta un resumen de las conclusiones obtenidas en cada una de las partes del presente trabajo:

Parte I

- El estudio sistemático de la fotoquímica del peróxido de hidrógeno en soluciones de pH menores que 7, realizado con el apoyo de técnicas estacionarias y resueltas en el tiempo, muestra la importancia de la comparación entre los resultados obtenidos en

diferentes escalas de tiempo y de concentración;

- Las diferencias entre los valores publicados y los obtenidos en el presente trabajo, para las constantes k_7 y k_8 que describen las reacciones entre los radicales peróxido y el H_2O_2 , admiten una explicación sobre la base de procesos complejos que involucran la formación de especies intermedias que posteriormente se descomponen para formar O_2 ;
- Las energías de activación evaluadas a partir de experimentos de fotólisis flash y de fotólisis estacionaria apoyan esta hipótesis.

Parte II

- El comportamiento de la eficiencia en la fotodegradación de los sustratos estudiados puede interpretarse sobre la base de un modelo sencillo. Este modelo considera la contribución de dos efectos: A) la competencia entre el peróxido de hidrógeno y el sustrato por la radiación incidente y B) la competencia entre el sustrato y el peróxido de hidrógeno por los radicales $HO\cdot$;
- El mecanismo mínimo utilizado para describir los sistemas permite obtener una expresión muy sencilla para la relación óptima de concentraciones cuando se emplea radiación monocromática. Si se utilizan fuentes policromáticas el modelo requiere del conocimiento del espectro de emisión y del espectro de los sustratos a degradar;
- Debido a la formación de intermediarios orgánicos, la fotodescomposición de un determinado contaminante no implica necesariamente la eliminación total de la carga de materia orgánica. Una descripción completa del mecanismo requiere del conocimiento de la cinética de descomposición de todos los intermediarios de reacción. Sin embargo en el presente estudio, se ha observado que las condiciones óptimas para la destrucción de la materia orgánica (TOC) son muy similares a las relaciones de concentración en las que la velocidad de degradación de los sustratos es máxima;
- Los estudios de eficiencia del proceso UV/H_2O_2 publicados en la literatura han considerado modelos completamente empíricos o modelos extremadamente complejos para el análisis de los resultados. La metodología descrita en el presente

trabajo ha permitido racionalizar el análisis de la eficiencia. En particular, ha sido posible demostrar que se requiere un mínimo de información experimental (constantes de velocidad y coeficientes de extinción de los sustratos, espectros de emisión de las lámparas, etc.) para obtener una buena descripción del sistema y estimar condiciones de máxima eficiencia;

- La determinación de condiciones óptimas para el proceso UV/H₂O₂ es relevante para la actividad industrial ya que permite la evaluación de la eficiencia en el empleo del capital;
- Un resultado importante de señalar es la posibilidad de estimar constantes de velocidad, de las reacciones entre el sustrato y los radicales hidroxilo, a partir del conocimiento experimental de la relación óptima de concentraciones entre el peróxido de hidrógeno y el sustrato.

Parte III

- La combinación de desarrollos en serie de Taylor por intervalos con el análisis cruzado de variables (" $y = f(x)$ " y " $x = g(y)$ ") ha permitido obtener un algoritmo muy potente para el suavizado de curvas experimentales cuando se trabaja con un número pequeño de datos;
- La introducción del algoritmo N° 3 para eliminar parcialmente el error aleatorio ha permitido ampliar la capacidad del Análisis de Factores;
- Se han definido condiciones para reducir el número de matrices c y compatibles con la matriz de absorbancia, de modo de estimar perfiles cinéticos y espectrales. Estos perfiles, obtenidos utilizando como única información la absorbancia experimental, pueden encaminar la dilucidación del mecanismo;
- La combinación de técnicas de integración numérica y análisis de regresión no lineal ha permitido la optimización de parámetros asociados con mecanismos de reacción complejos;
- La introducción de la hipótesis del estado estacionario para especies muy reactivas ha permitido optimizar las simulaciones numéricas de experimentos de fotólisis estacionarias.