



Universidad Nacional de La Plata  
Facultad de Ciencias Exactas  
Departamento de Química

Biblioteca Central  
Fac. Cs. Exactas  
U.N.L.P.  
INV. 590/0

INIFTA  
CONICET  
U N L P

# Desarrollo y optimización de procesos ambientalmente benignos para la degradación de contaminantes

Lic. Verónica C. Mora

TESIS N° 1245

Directora: Dra. Mónica C. González  
Co- director: Dr. Daniel O. Mártire

REGISTRACION.....

Fecha..... 16-09-2010

Inv. B..... INV..... B. 590/0




Biblioteca Central  
Fac. Cs. Exactas  
U.N.L.P.

INV. 59010

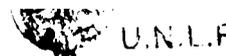
El presente trabajo de Tesis se realizó en el Instituto de Investigaciones Fisicoquímicas Teóricas y Aplicadas (INIFTA) bajo la dirección de la Dra. Mónica C. González y la codirección del Dr. Daniel O. Mártire.

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 la abuela Yoli  
Al abuelo José María  
Al tío Bernardo

"Hay una fuerza motriz más poderosa que el vapor, la  
electricidad y la energía atómica: **la voluntad**"  
(Albert Einstein)

## Agradecimientos



Empezando por lo más mundano agradezco a quienes me han financiado mis estudios de doctorado, ellos son la Comisión de Investigaciones Científicas de la Pcia de Bs As (CIC), Repsol-YPF, Conicet.

A mis directores *Mónica González* y *Daniel Mártire*, por buscarme, por aceptarme dos veces en su grupo y guiarme en el comienzo de mi carrera científica y profesional.

Al Dr. *Caparelli* y la Dra. *Laura Villata* con quienes me inicié en el mundo científico.

A mis compañeros de trabajo del primer piso que desde lo más simple como el saludo matutino, o la pregunta " como vas con tu tesis??" han hecho que los días acá sean diferentes y placenteros, ellos son: el Chino, *Larisa*, *Ezequiel*, *Ulises*, *Carlos*, *Adela*, *María Eugenia*, *Paula B.*, *Mario*, *Laura D.*, *Paula D.*, *Seba*, *Andrés*, *Carolina*, *Mariana*, *Daniela*.

A mis compas del LEAR!! (*Laura*, *María Laura*, *Manu*, *Marce*, *Gaby*, *Pedro*, *Pau*, *Jani*, *Andre*, *Vale*, *Lucho*) con los que compartí no solo experimentos y protestas por equipos rotos etc, sino también mates, tortas, las cremonas y almuerzos, asados, pizzas, paellas, etc etc.

A mis amigos del alma: *Andre*, *Oriana*, *Lore F*, *Flor*, *Daniela*, *Marce*, *Vale*, *Lu*, *Edgardo*, *Leo*, *Pablo*, *César*, *Dieguito*, *Victoria*, *Lujan* y *Lore P* (desde la distancia... desde el chat), que me han aguantado todo este tiempo, tarea complicada!! Si las hay!!! GRACIAS, GRACIAS, por todo el apoyo!!!, sin ustedes... muchas veces me hubiera dejado vencer... por las reacciones, los equipos etc, etc.

*Paula*, *Pedro*, y *Janina*, no creo que existan palabras con las que pueda expresar lo mucho que agradezco su amistad, y toda la fuerza que me han dado. En lo profesional y por suerte para mí en lo personal, los quiero mucho! GRACIAS.

Al Dr. *Antonio Arques* y su grupo de trabajo por la oportunidad de utilizar los equipos analíticos y los simuladores solares que tienen en la Universidad Politécnica de Valencia, en Alcoy, especialmente al Dr. *Lucas Santos Juanes* y al Ing *Juan Soler*, por haber hecho que mi estadía en su laboratorio haya sido productiva y muy pero muy divertida.

A mis ex compañeros de Procesos: *Diego*, *Ramón*, *Hernán*, *Mariana*, *Sole*, *Analía*, *Julieta*, *Andrea*, *Joaquín*, *Luciana*, *Gustavo*, *Juan V....* que aunque estuvieran un poco alejados de la ciencia, siempre me apoyaron en mi deseo.

Al personal administrativo y técnicos del INIFTA. Especialmente al Ing *Masaruti* por su buena voluntad, predisposición y ayuda en todo momento que se lo he solicitado.

## Agradecimientos

---

A los directivos del Instituto de Investigaciones Fisicoquímicas Teóricas y Aplicadas, por haber accedido a que realizara mis actividades en esta institución.

También agradezco especialmente al Profesor Dr. André Braun por la donación de equipamiento que fue utilizado para realizar esta tesis.

A mi familia, mamá, papá, Minina, Víctor, Patricia y Jimena que me han apoyado incondicionalmente en este camino.

Al dueño de mi corazón, mi novio Javier, que me conoció ya en la recta final de la tesis y a pesar de mis locuras, siempre con gran paciencia, me brindó su apoyo y amor todos los días! Y no salió corriendo!.

Cuando era chica a la noche rezaba: "Angel de la guarda, dulce compañía, no me desampares ni de noche ni de día" y tanto, tanto pedí que Dios me mandó a mi angel de la guarda: mi amiga Andrea que me aguanta desde hace MUCHO. GRACIAS por todo, por las lágrimas compartidas, las risas, los viajes, los finales, los aprobados... en resumidas cuentas por compartir tu vida conmigo.

### ¡PIU AVANTI!

No te des por vencido, ni aun vencido,  
no te sientas esclavo, ni aun esclavo;  
trémulo de pavor, piénsate bravo,  
y arremete feroz, ya mal herido.  
Ten el tesón del clavo enmohecido  
que ya viejo y ruin, vuelve a ser clavo;  
no la cobarde estupidez del pavo  
que amaina su plumaje al primer ruido.  
Procede como Dios que nunca llora;  
o como Lucifer, que nunca reza;  
o como el robledal, cuya grandeza  
necesita del agua y no la implora...  
Que muerda y vocifere vengadora,  
ya rodando en el polvo, tu cabeza!

**Almafuerte (Pedro B. Palacios)**

# Indice

UNIVERSIDAD NACIONAL SPOLO

Capítulo I: Introducción	1
I.1) La importancia del agua	1
I.2) Tratamiento de aguas contaminadas	2
I.3) Toxicidad	6
I.4) Objetivos	7
I.5) Características de las sustancias químicas estudiadas	8
Capítulo II: Materiales y métodos	11
II-1) Métodos analíticos	11
II-1.1) Electrodo ión selectivo de cloruros	11
II-1.2) pH	11
II-1.3) HPLC	12
II-1.4) Determinación de carbono orgánico total (TOC)	13
II-1.5) Espectrofotometría UV-visible	14
II-1.6) Cromatógrafo de gases con detector de masas (CG-MS)	14
II-1.7) Demanda química de oxígeno (DQO)	16
II-1.8) Determinación de la Demanda Bioquímica de Oxígeno en 5 días (DBO <sub>5</sub> ) por respirometría electrolítica.	18
II-1.9) Determinación de la inhibición de la DBO <sub>5</sub>	22
II-1.10) Determinación de la toxicidad por inhibición de la respiración de fangos activos	23
II-1.11) Cálculo de toxicidad por inhibición de la luminiscencia de bacterias <i>Vibrio fischeri</i>	26
II-1.12) Espectroscopia de fluorescencia	29
II-1.13) Método computacional Gear	30
II-1.14) Método computacional Runge- Kutta	31
II-1.15) Análisis de regresión bilineal	32
II-2) Simulador solar	32
II-3) Metodología de extracción de muestra en la cinética	34
II-3.1) Reactor solar	34
II-3.2) Reactor térmico	34
II-3.3) Reactor térmico para agua contaminada con nafta	35
II-4) Estado de oxidación promedio (AOS) y estado de oxidación del	

# Índice

---

carbono (COS)	36
II-5) Relación DBO <sub>5</sub> /DQO	37
II-6) Reactivos utilizados y preparación de soluciones	37
Capítulo III: Resultados y Discusión	39
1) SO <sub>4</sub> <sup>•-</sup> generado por la activación térmica del PS	39
I) Introducción	39
II) Degradación de TCA en medio oxidativo	40
III) Degradación de fenol en medio oxidativo	59
IV) Degradación de contaminantes en aguas contaminadas por nafta	79
IV-1) Medidas de la fluorescencia como parámetro global de caracterización de muestras contaminadas por naftas	85
V) Conclusiones	98
2) Radical anión sulfato generado por la activación fotoquímica del PS	100
I) Introducción	100
II) Pruebas de toxicidad del peroxodisulfato en los fangos	101
III) Tratamiento de aguas contaminadas por nafta, con PS y catalizado por Cu(II) y luz solar	104
III-1) Agregado de PS inicial	104
III-2) Agregados sucesivos de PS	111
IV) Conclusiones	118
3) Radical anión dióxido de carbono	119
I) Introducción	119
II) TCA en medio reductivo	120
III) Conclusiones	130
Capítulo IV: Conclusiones generales	131
Capítulo V: Bibliografía	134
Apéndice	139

# Capítulo I

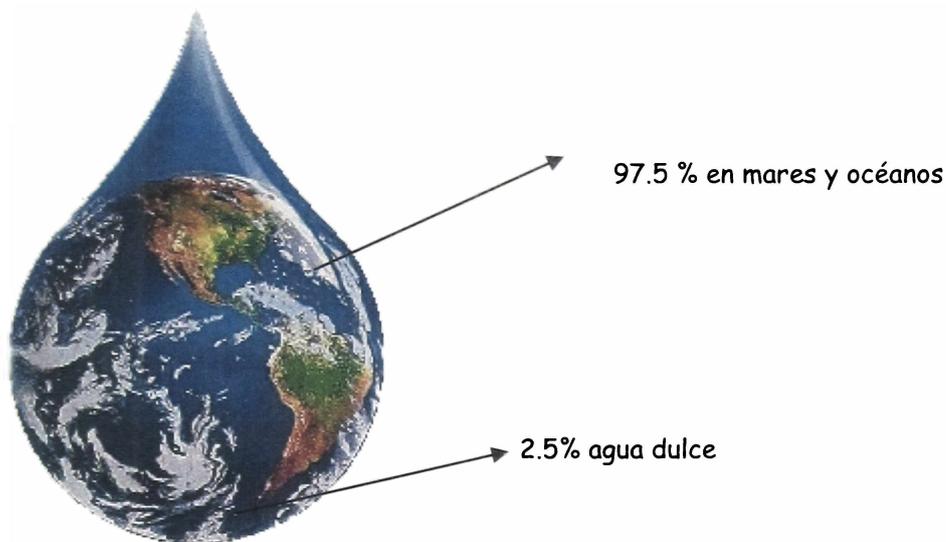
## Introducción

# Capítulo I: Introducción

---

## I.1) La importancia del agua

El 70% de la superficie terrestre está cubierta por agua, pero el 97.5% del agua se encuentra en mares y océanos, es decir, es agua salada, el 2.5% restante es agua dulce. La mayor concentración de agua dulce se encuentra congelada en los casquetes polares (80%) y en el agua subterránea almacenada hasta los 1000 m de profundidad (19%), mientras que el agua fácilmente accesible de lagos y ríos del mundo, es solo el 1%. La distribución del agua se muestra en la Figura I.1.1. La distribución de agua dulce en el planeta no es uniforme (Fernandez Cirelli y du Mortier, 2005).



**Figura I.1.1:** esquema de la distribución del agua en el mundo.

Las mayores causas de contaminación del agua superficial y subterránea son las descargas industriales, el uso excesivo de plaguicidas y fertilizantes (agroquímicos) especialmente en los cultivos transgénicos, y el agua de uso doméstico.

La agricultura es el uso que mayor demanda del agua a nivel mundial. El riego de tierras agrícolas supone la utilización de un 70% de los recursos hídricos en el mundo. En los países en vías de desarrollo muchas veces el agua utilizada para regadío representa el 95% del total del agua consumida, y juega un papel esencial en la producción y seguridad de los alimentos. A largo plazo, el desarrollo y mejora de las estrategias agrícolas para estos países está condicionado al mantenimiento, mejora y expansión de la agricultura de regadío.

# Capítulo I: Introducción

---

El incremento en el uso de los recursos hídricos para la agricultura compite con el uso del agua para otros fines y representa una amenaza para el medio ambiente. Esta situación conduce a una utilización insostenible de los recursos hídricos del planeta. Además, puede crear tensiones y conflictos entre países que comparten este recurso a través de sus ríos. Con las técnicas agrícolas utilizadas actualmente se necesitan 1-3 toneladas de agua libre de patógenos para cultivar 1 kg de cereales. Los requisitos mínimos de agua de consumo humano por persona y por día son de 2 a 4 litros, pero a menudo se olvida tener en cuenta que se necesitan de 2000 a 5000 litros de agua dulce para producir la comida diaria necesaria para una persona (Fernandez Ibañez, 2009).

Las Refinerías de Petróleo generan grandes cantidades de aguas de desecho provenientes de los diferentes procesos que tienen lugar para transformar el crudo en la nafta y sus derivados. Esta agua de desecho se caracteriza por estar altamente contaminada con sustancias de muy diferente naturaleza química, como amoníaco, compuestos de azufre, ácidos inorgánicos y numerosos compuestos orgánicos tóxicos como fenol y organohalogenados.

## I.2) Tratamiento de aguas contaminadas

El tratamiento típico de aguas residuales consiste en la combinación de etapas mecánicas, procesos biológicos, físicos y químicos. La metodología elegida para tratar las aguas contaminadas depende de la calidad de la misma, los requerimientos finales de estas (tanto legales como de procesos) y los aspectos económicos.

Por esto, el tratamiento resulta en una combinación de muchas operaciones como filtración, floculación, esterilización, u oxidación química de contaminantes orgánicos. Luego de la filtración y la eliminación de las partículas en suspensión, el tratamiento biológico es el proceso ideal por ser muy económico y eficiente para la mayoría de los casos, por ejemplo desechos cloacales. Desafortunadamente, no todos los contaminantes orgánicos son biodegradables, y hay una clase de estos productos que son biorrecalcitrantes. Por ello se busca en la descontaminación de aguas poder degradar estos compuestos, y aunque no se llegue a la mineralización total, resulta importante que los productos oxidados derivados del contaminante sean biodegradables y menos tóxicos. Esta situación es deseable ya que la

## Capítulo I: Introducción

---

biodegradación de los derivados es más económica y tiene menor costo operativo que los tratamientos químicos.

Los métodos químicos que se utilizan consisten en la formación de sustancias químicas muy reactivas, las cuales reaccionan con las moléculas orgánicas más recalcitrantes obteniéndose productos biodegradables (Malato *et al.*, 2002; Marco *et al.*, 1997).

Los tratamientos de oxidación química *in situ* (ISCO) constan en la inyección de oxidantes en la zona contaminada, ya sea en suelos o en aguas superficiales o subterráneas. El oxidante reacciona con los contaminantes orgánicos, oxidándolos para finalmente mineralizarlos a  $CO_2$ ,  $H_2O$ , y en el caso que el compuesto contenga heteroátomos, ácidos inorgánicos; es deseable que los productos de oxidación intermedios no sean tóxicos.

Entre los oxidantes utilizados se encuentran el ozono ( $O_3$ ), el permanganato de potasio ( $KMnO_4$ ), el peroxodisulfato de sodio ( $Na_2S_2O_8$ ) y el peróxido de hidrógeno ( $H_2O_2$ ); los dos primeros son los de mayor uso. La selección del mejor oxidante a utilizar requiere de la evaluación del material a degradar y de los requerimientos de inyección, en el caso que sea en un suelo. La persistencia del oxidante en la superficie es muy importante por los tiempos necesarios para el contacto y el transporte por difusión a otras zonas contaminadas más profundas. Por ejemplo, el permanganato persiste por períodos largos de tiempo y puede difundir en materiales poco permeables y así ser transportado grandes distancias en un medio poroso. Se ha encontrado que el peróxido de hidrógeno puede persistir en el suelo y en los acuíferos por minutos hasta algunas horas, y por lo tanto la distancia que recorre por el transporte por difusión y advección es limitada. Los radicales que se forman a partir de los oxidantes  $S_2O_8^{2-}$ ,  $O_3$  y  $H_2O_2$ , son, en la mayor parte de los casos, los responsables de muchas de las transformaciones químicas que producen estos oxidantes. La persistencia de estos radicales en el medio es muy corta, de menos de 1 segundo (Huling y Pivetz, 2006) y su concentración menor que los micromoles. Por ello, la generación en forma continua de estos radicales en concentraciones útiles para los propósitos de descontaminación, requiere la activación de los oxidantes.

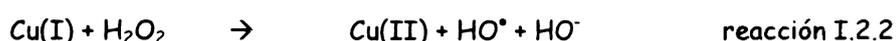
El  $H_2O_2$  cuando es activado por metales de transición, radiación UV y  $TiO_2$  forma el radical  $HO^\bullet$ , un agente muy oxidante. Como ejemplo se puede nombrar a las reacciones de Fenton y tipo-Fenton, que son las más conocidas. Cuando se usan metales de transición para su activación, en particular  $Fe(II)$ , se debe controlar el pH, ya que según la literatura,

## Capítulo I: Introducción

---

estas reacciones solo son efectivas a pH ácido, a pH mayores el metal precipita. Una forma de evitar este inconveniente es agregando agentes quelantes a la solución y de esta forma se puede tener un complejo del metal a pH alcalino sin perder las propiedades catalíticas de este (Lin y Wu, 2005)

Se ha observado un efecto de catálisis en la mineralización de contaminantes cuando se agrega peróxido de hidrógeno, Cu(II) y se lo irradia con luz solar (Santos- Juanes, 2008), ver reacciones I.2.1 y I.2.2.



Cuando a una solución con  $\text{H}_2\text{O}_2$  se le agregan aditivos tipo ácido fórmico, se puede cambiar el medio de reacción, es decir pasar de uno oxidante (debido a la presencia del radical  $\text{HO}^\bullet$ ) a uno reductivo, ya que tiene lugar, muy eficientemente, la reacción entre el  $\text{HO}^\bullet$  y el aditivo, formando de esta manera otro radical de características reductivas. Por ejemplo, la oxidación del ácido fórmico o de su base conjugada por el radical hidroxilo lleva a la formación del radical anión dióxido de carbono,  $\text{CO}_2^{\bullet-}$ , (Elliot *et al.*, 1990), ver reacción I.2.3. Este radical tiene un potencial redox  $E(\text{CO}_2/\text{CO}_2^{\bullet-}) = - 2.0 \text{ V vs SHE}$  (Wardman, 1989).



La generación de radicales reductivos permite iniciar en forma eficiente la degradación de compuestos perhalogenados alifáticos, difíciles de mineralizar en mezclas oxidativas.

La sal de peroxodisulfato se disocia en agua para dar el anión  $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ , (PS), el cual es un oxidante muy fuerte ( $E^\circ (\text{S}_2\text{O}_8^{2-}/2 \text{HSO}_4^-) = 2.1 \text{ V vs. NHE}$  (Latimer, 1952)), aunque su cinética de reacción con la mayor parte de los compuestos orgánicos es muy lenta (Osgerby, 2006).

El PS puede ser activado químicamente, fotoquímicamente, térmicamente y por medio de metales de transición (Anipsitakis y Dionysiou, 2004), generando así, un oxidante mucho más fuerte como es el radical anión sulfato  $\text{SO}_4^{\bullet-}$  (House, 1962; Huang *et al.*, 2005; Liang

## Capítulo I: Introducción

---

*et al.*, 2003), el cual tiene un potencial redox  $E^{\circ} (\text{SO}_4^{\bullet-}/\text{SO}_4^{2-}) = 2.6 \text{ V vs. NHE}$  (Wardman, 1989). La generación de estos radicales pueden acelerar significativamente la cinética de oxidación en una gran cantidad de condiciones de matriz.

El radical anión sulfato es capaz de oxidar gran variedad de compuestos orgánicos e inorgánicos ( $\text{Cl}^-$ ,  $\text{CN}^-$ ,  $\text{CO}_3^{2-}$ ). La velocidad de estas reacciones depende del potencial redox del sustrato. Puede reaccionar con iones metálicos por sustitución en la esfera de coordinación y posterior transferencia electrónica para formar complejos de sulfato. Reacciona por abstracción de H con los alcanos y otros compuestos orgánicos saturados. Tanto las constantes de velocidad como las energías de activación exhiben una buena correlación con la energía de disociación del enlace C-H. Las constantes de velocidad dependen del solvente, principalmente para los alcoholes y éteres. Esto se debe a que la solvatación selectiva del  $\text{H}_2\text{O}$  sobre el grupo alcohol facilita la reacción con  $\text{SO}_4^{\bullet-}$  (Huie y Barker, 1995). También es capaz de abstraer H de enlaces N-H y P-H de sustratos tales como  $\text{NH}_2\text{OH}$ ,  $\text{N}_2\text{H}_4$ ,  $\text{H}_2\text{PO}_2^-$  o  $\text{HPO}_3^{2-}$  (Maruthamuthu y Neta, 1978).

La adición a dobles enlaces es rápida, en general las constantes bimoleculares son mayores que  $5 \cdot 10^8 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ; sin embargo no se ha observado esta reacción en moléculas con enlaces triples  $\text{C} \equiv \text{C}$ .

Además el radical anión sulfato es menos reactivo que el radical hidroxilo, entonces puede difundir desde el sitio donde fue formado y reaccionar con moléculas más alejadas. Su menor reactividad y su gran poder oxidante le confieren mayor selectividad que la observada para el radical  $\text{HO}^{\bullet}$ .

El PS es más estable que el  $\text{H}_2\text{O}_2$  y el  $\text{O}_3$  (Huang *et al.*, 2002), no reacciona con la materia orgánica del suelo con tanta eficiencia como el  $\text{MnO}_4^-$  y no está involucrado significativamente en procesos de sorción. Estas propiedades lo convierten en un compuesto atractivo porque persiste durante semanas en las capas subterráneas, puede ser inyectado en altas concentraciones, transportado en medios porosos y es capaz de desplazarse por difusión o por diferencia de densidad hacia materiales de baja permeabilidad (Huling y Pivetz, 2006), y luego ser activado in situ térmicamente a través de la inyección de vapor o de aire caliente, o mediante una resistencia eléctrica o por radio frecuencia.

## Capítulo I: Introducción

---

Se ha demostrado que el PS activado térmicamente es capaz de degradar muchos contaminantes en sistemas acuosos, tales como metanos, etanos y etenos clorados (Huang *et al.*, 2005; Killian y Bruell, 2003; Liang *et al.*, 2003, 2004; Waldemer *et al.*, 2007). La velocidad de degradación del sustrato aumenta con el aumento de la temperatura y el aumento de la concentración del oxidante, aunque se ve afectada por los componentes de la matriz donde se encuentran, como el carbonato presente y el pH (Liang *et al.*, 2006, 2007).

### I.3) Toxicidad

Uno de los aspectos más importantes hoy en día en el estudio de las aguas residuales es comprobar las características de ecotoxicidad que presentan las aguas luego de los tratamientos usados para su descontaminación.

La *toxicidad* ha sido definida como la capacidad de una sustancia para producir daños en los tejidos vivos, lesiones en el sistema nervioso central, enfermedad grave o, en casos extremos, la muerte cuando se ingiere, inhala o se absorbe a través de los tejidos vivos. Es, por tanto, una característica no deseada de numerosas sustancias químicas y efluentes. Así, según su biodegradabilidad una sustancia química puede ser:

- Fácilmente biodegradable: es metabolizada rápidamente
- Difícilmente biodegradable: puede ser metabolizada, pero requiere tiempo y adaptación.
- Refractaria: no puede ser metabolizada pero no es perjudicial para los microorganismos.
- Inhibidora: Impide temporalmente la acción de los micro-organismos.
- Tóxica: daña de modo permanente a los seres vivos

Algunas sustancias son tóxicas por sí mismas y otras pueden llegar a serlo por efecto de la bioacumulación o la bioampliación en los propios medios receptores. También la persistencia o degradación que sufren estas sustancias en el medio puede hacer variar su toxicidad.

## Capítulo I: Introducción

---

La administración de una dosis particular de una sustancia química a un animal de laboratorio, y la subsiguiente respuesta, puede ayudar a predecir si dicho compuesto químico tendrá efectos tóxicos en el ser humano. La representación de dosis-respuesta demuestra que no todos los individuos responden de la misma manera a una dosis particular, por lo que podemos considerar la toxicidad como un valor promedio entre todos estos.

El control de los efluentes industriales ha sido tradicionalmente regulado usando métodos con respuestas no específicas y midiendo parámetros globales, como la medida del carbono orgánico disuelto (COD) o la demanda química de oxígeno (DQO). Sin embargo, estos métodos no proporcionan información sobre los efectos tóxicos de los efluentes en el medio ambiente, por lo que deben definirse otros parámetros y ensayos.

La toxicidad de un efluente no puede ser entendida, ni explicada, solamente por el análisis de las concentraciones de sustancias o parámetros individuales. Por el contrario, es la resultante de la interacción entre cada uno de los componentes en los efluentes. Por lo tanto, la única manera de evaluar la potencia tóxica es mediante la aplicación de ensayos o tests de toxicidad utilizando organismos estandarizados (Vicente *et al.*, 2009).

Tradicionalmente para los ensayos de biotoxicidad se utilizan crustáceos, algas y peces. Estos test requieren mucho tiempo y una gran cantidad de muestra. Además los ensayos que utilizan peces, más allá de tener una buena respuesta y que permiten un análisis en tiempo real, tienen el problema que son difíciles de estandarizar.

En cambio, los ensayos de toxicidad con microorganismos son muchos más rápidos, de menor costo y más reproducibles. Este tipo de pruebas se dividen en 5 categorías de acuerdo con la inhibición que produce el tóxico en ellos: crecimiento de la población, tasa de respiración, luminiscencia del ATP, consumo del sustrato y bioluminiscencia. Cuando se quiere usar un test con una buena relación costo tiempo se utiliza la inhibición de la bioluminiscencia (Parvez *et al.*, 2006). Las especies de microorganismos utilizadas para la inhibición de la bioluminiscencia, son *Vibrio fischeri*, *Photobacterium phosphoreum*, *Vibrio harveyi* y *Pseudomonas fluorescens*.

### I.4) Objetivos

## Capítulo I: Introducción

---

El objetivo de este trabajo de tesis es investigar y optimizar procesos eficientes de aplicación en sistemas ambientales basados en la utilización de PS como aditivo, debido a las ventajas de su utilización descritas anteriormente.

Para tal fin se estudiaron los mecanismos y las cinéticas de su activación térmica para generar especies reactivas oxidantes tales como  $SO_4^{\bullet-}$ , y reductivas como  $CO_2^{\bullet-}$ . Se analizaron los productos de reacción generados con las técnicas de GC/MS, HPLC/UV, espectroscopia UV-vis, IR y de fluorescencia. El análisis de los resultados mediante la ayuda del modelado cinético permitió proponer los mecanismos de reacción, los que son fundamentales para lograr una optimización racional de los procesos y conocer sus limitaciones.

Se estudiaron los siguientes sistemas:

Activación térmica del PS aplicada a la degradación del ácido tricloroacético (TCA), como sustancia modelo, (ver Capítulo III Resultados sección 1-II).

Activación térmica del PS aplicada a la degradación de fenol, como sustancia modelo, (ver Capítulo III Resultados sección 1-III).

Efecto del agregado de aditivos como ácido fórmico al sistema PS térmico: efecto sobre la degradación del ácido tricloroacético (TCA), como sustancia modelo, (ver Capítulo III Resultados sección 3).

Degradación de aguas contaminadas con naftas, con el PS activado térmicamente, (ver Capítulo III Resultados, sección 1-IV), y con el PS activado con Cu(II) y luz solar, (ver Capítulo III Resultados, sección 2).

### I.5) Características de las sustancias químicas estudiadas

Los compuestos orgánicos alifáticos y aromáticos pertenecen al grupo de contaminantes que se encuentran tanto en los sistemas acuáticos como en los suelos de todos los países industrializados. Muchos de estos compuestos son altamente tóxicos para los microorganismos como así también para las plantas y animales. Debido a su utilización masiva, su concentración en muchas ecosistemas del ambiente sigue aumentando (Holzel, 1995).

## Capítulo I: Introducción

---

El ácido tricloroacético (TCA) se encuentra en los suelos de los bosques, en la nieve y las lluvias. Es producto secundario en el tratamiento de aguas contaminadas, cuando estas son tratadas con cloro; en estos casos entra directamente en la naturaleza a través de las descargas y como es muy soluble se espera que se lo encuentre en este compartimiento ambiental (McCulloch, 2002).

Se pensó en utilizar el ácido tricloroacético (TCA) como una sustancia modelo para investigar la capacidad reductiva de la mezcla de reacción ya que es refractaria a la mineralización a temperatura ambiente por procesos oxidativos y fue demostrado que el cloro orgánico se libera cuantitativamente como ión cloruro cuando reacciona con especies reductoras (David Gara *et al.*, 2007).

Las estructuras fenólicas están ampliamente distribuidas en la naturaleza, por ejemplo son las responsables del color de muchas plantas y frutas. Por lo tanto tenemos sustancias fenólicas provenientes de la degradación natural de las plantas y de las descargas de los efluentes de muchas industrias.

El fenol es uno de los contaminantes que se encuentran en la lista de contaminantes prioritarios de la US Environmental Protection Agency (EPA). Tiene un olor característico y es muy tóxico por lo cual la concentración de descarga en efluentes está limitada por la ley; además es un compuesto que es tóxico para muchos de los microorganismos (Holzel, 1995).

El fenol es uno de los contaminantes más peligrosos en las aguas de desecho de las refinerías, y es difícil de remover. La mayoría de las refinerías tienen plantas de tratamiento de agua, donde esta pasa por una combinación de tratamientos para reducir la concentración de fenol a niveles aceptables de descarga (Agosba resolución 287/98 Pcia de Buenos Aires).

Por estas razones y debido a que el fenol ha sido utilizado en la literatura como compuesto modelo para evaluar la potencial utilidad de diferentes métodos AOP (advanced oxidation processes) e ISCO (Gernjak *et al.*, 2003) se lo ha elegido como contaminante prueba por su relevancia ambiental y por su alta reactividad con el radical anión sulfato.

Debido a la gran cantidad de derrames de naftas y petróleo que ocurren en los tanques que los contienen en las Refinerías el estudio de la remediación natural o remediación pasiva (sin el agregado de una sustancia externa al medio) de estos contaminantes en tierras y en aguas subterráneas, es de gran interés internacional. El proceso de atenuación

## Capítulo I: Introducción

---

natural incluye transformaciones físicas, químicas y biológicas (por ejemplo biodegradación aeróbica, anaeróbica, dispersión, volatilización, oxidación, reducción y adsorción). La degradación aeróbica depende tanto de la cantidad de oxígeno disuelto como del aceptor de electrones utilizado por los microorganismos de la superficie. Los procesos anaeróbicos se refieren a una variedad de mecanismos de biodegradación que utilizan nitrato, el ión férrico [Fe(III)], sulfato ( $\text{SO}_4^{2-}$ ) y dióxido de carbono como aceptores de electrones (Kao y Wang, 2000)

Las Naftas poseen una composición química muy compleja que incluye componentes como benceno, tolueno, etilbenceno y xilenos (BTEX), metil-t-butil éter (MTBE), naftaleno, 1,3,5-trimetilbenceno y 1,2,4-trimetilbenceno; todos ellos tóxicos para el ser humano. Los estudios realizados demuestran que la biodegradación de los BTEX es efectiva en un plazo de dos años, pero hay compuestos que son recalcitrantes a este proceso como por ejemplo 1,2,4-trimetilbenceno que es frecuentemente utilizado como un trazador (Kao y Prosser, 2001).

Se eligieron las aguas contaminadas con naftas de manera de evaluar la efectividad de los métodos investigados en degradarlas.

# Capítulo II

## Materiales y métodos

## Capítulo II Materiales y métodos

### II-1) Métodos analíticos:

#### II-1.1) Electrodo ión selectivo de cloruros:

El análisis de aniones cloruro se realizó con un electrodo sensible a este anión (Phoenix Electrode Company). El límite de detección fue de  $[Cl^-] \cong 10^{-5} M$ .

Para medir cloruros en mezclas de reacción es necesario conocer la fiabilidad de la respuesta del electrodo de ión selectivo, por lo que se agregaron cantidades conocidas de KCl a alícuotas tomadas en diferentes tiempos de avance de la reacción (en este caso se utilizó para la degradación de TCA). La diferencia de lectura antes y después del agregado de KCl, da como resultado la cantidad de ión cloruro que hemos agregado, con un error del 15%, como se muestra en la Tabla II.1.1.

Tabla II.1.1: Respuesta del electrodo de ión selectivo para diferentes grados de avance de la reacción para experimentos realizados a  $80^\circ C$  con  $2.5 \times 10^{-3} M$  TCA,  $1 \times 10^{-2} M$   $Na_2S_2O_8$ ,  $1 \times 10^{-2} M$   $KHCO_2$  y buffer de  $K_2HPO_4 / KH_2PO_4$ .

Tiempo de reacción/min	$[Cl^-]$ durante la reacción	$[Cl^-]$ con agregado de KCl	$\Delta[Cl^-]$
0.5	$2.94 \times 10^{-4}$	$5.06 \times 10^{-3}$	$4.76 \times 10^{-3}$
3	$4.60 \times 10^{-4}$	$5.29 \times 10^{-3}$	$4.83 \times 10^{-3}$
6	$9.43 \times 10^{-4}$	$6.33 \times 10^{-3}$	$5.38 \times 10^{-3}$
9.25	$1.08 \times 10^{-3}$	$5.53 \times 10^{-3}$	$4.45 \times 10^{-3}$
15	$1.93 \times 10^{-3}$	$6.92 \times 10^{-3}$	$4.99 \times 10^{-3}$
20	$2.42 \times 10^{-3}$	$6.92 \times 10^{-3}$	$4.50 \times 10^{-3}$
25	$3.17 \times 10^{-3}$	$7.24 \times 10^{-3}$	$4.07 \times 10^{-3}$

Media (*)	$(4.8 \pm 0.7) \times 10^{-3}$
-----------	--------------------------------

(\*) Media calculada a partir de los  $\Delta[Cl^-]$  de la tabla.

#### II-1.2) pH

El pH de las soluciones fueron medidas con un equipo Consort pH meter model C832.

## Capítulo II Materiales y métodos

---

El pH de las soluciones utilizadas en los experimentos con PS y TCA estaba en el rango de 3 - 4, por lo cual el TCA ( $pK_a = 0.77$ ) estaba presente como su base conjugada y por lo tanto no fue necesario modificarlo. El pH de las soluciones con PS, TCA y formiato fue controlado en el rango de 6 - 7, lográndose esto debido al agregado de un buffer de  $K_2HPO_4$  y  $KH_2PO_4$  (0.2 M de cada uno). En estas condiciones de pH, principalmente se encuentra presente en la solución la base conjugada del ácido ( $pK_a = 3.75$  a temperatura ambiente).

### II-1.3) HPLC- UV

Se utilizó un equipo Hewlett-Packard HPLC modelo 1050 (Ti series) con detector de longitud de onda múltiple, una columna C18 Restek Pinnacle II (tamaño de partícula de 5  $\mu m$ , 2.1 mm de diámetro interno x 250 mm) (ver Figura II.1.1). Se usaron como eluyentes mezclas de solventes, los que se sonicaron durante 20 minutos antes de su utilización.

Para determinar TCA y otros ácidos clorados se usó una mezcla de solventes 25/75/0.1 (v/v) metanol/agua/ $H_3PO_4$  como eluyente con un flujo constante de 0.5 ml/min (OSHA PV 2017 modificado), un volumen de inyección de 15  $\mu l$ , y se leyó el área a 200 nm. El límite de detección fue de  $2 \times 10^{-4}$  M para TCA. Este mismo método permitió la determinación de PS en un tiempo de retención de aproximadamente 1 minuto, y el límite de detección fue de  $1 \times 10^{-3}$  M.

Para las determinaciones de fenol, el método utiliza una mezcla de solventes 50/50/0.1 (v/v) metanol/agua/ $H_3PO_4$  como eluyente con un flujo constante de 0.3 ml/min, un volumen de inyección de 15  $\mu l$ , y se leyó el área a 200 nm, aunque también se monitorearon las longitudes de onda 270 nm y 450 nm.



Figura II.1.1: HPLC con detección UV.

### II-1.4) Determinación de carbono orgánico total (TOC)

El método consiste en oxidar a  $\text{CO}_2$  todo el carbono orgánico presente en la solución, para ello se somete la muestra a altas temperaturas y además se la hace pasar por un catalizador de platino. El resultado se expresa en mg C/l o ppm C.

Se utilizó un equipo Shimadzu TOC-5000A. Este modelo posee dos canales de análisis. Uno para la determinación del carbono total (TC), donde todo el carbono de la muestra es oxidado a  $\text{CO}_2$  catalíticamente en un horno a  $680^\circ\text{C}$ , y luego es transportado por medio de un flujo constante de gas portador al sistema de detección.

En el segundo canal, usado para la determinación del carbono inorgánico (CI), los carbonatos y bicarbonatos presentes en la muestra se convierten a  $\text{CO}_2$ , acidificando a baja temperatura la solución con una solución de ácido fosfórico. El  $\text{CO}_2$  es llevado al analizador por el mismo gas portador. Dada la baja temperatura de este canal y la ausencia de catalizador, el carbono orgánico contenido en la muestra no es convertido a  $\text{CO}_2$ . Antes de entrar la muestra gaseosa en la celda de análisis, el vapor de agua es condensado y removido en el dehumificador.

## Capítulo II Materiales y métodos

---

El analizador utiliza una fuente de radiación infrarroja, que se divide en dos haces. Estos atraviesan las celdas ópticas asociadas a la muestra y la referencia. La celda de la 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 que contiene  $N_2$ , el que no absorbe a  $4.3 \mu m$  en el IR. La radiación infrarroja es absorbida por el  $CO_2$  en la celda de la muestra, y el porcentaje de la radiación absorbida es proporcional al valor de la concentración de  $CO_2$ .

Con el uso de los dos canales del instrumento se determina el carbono orgánico total (TOC) en una muestra, como la resta del valor de TC menos el de CI,  $TOC = TC - CI$ .

Para la calibración se utilizaron cuatro soluciones de biftalato de potasio de concentración conocida, preparadas por pesada.

### II-1.5) Espectrofotometría UV-visible

Las medidas de absorbancia se realizaron con un espectrofotómetro de doble haz Cary 3 UV-Visible (Varian, Australia), con ancho de banda entre 0.2 y 4.0 nm de acuerdo con el ancho de rendija seleccionado. Las celdas utilizadas son de cuarzo de 0.2 o 1.0 cm de camino óptico, dependiendo del volumen disponible.

### II-1.6) Cromatógrafo de gases con detector de masas (CG-MS)

Los contaminantes provenientes de las naftas, así como sus productos de degradación fueron identificados con un cromatógrafo gaseoso QP2010S marca Shimadzu equipado con una columna capilar TRB-5 (30 m x 0.25 mm x 0.25  $\mu m$ ) (ver Figura II.1.2).

El espectrómetro de masas posee una fuente de ionización de impacto de electrones con control independiente de la temperatura. Las muestras ionizadas pasan por un filtro de masas cuadrupolo y llegan al detector multiplicador de electrones.

Previamente a la inyección en el cromatógrafo de gases se realizó una extracción en fase sólida de las muestras usando cartuchos Spe-ed amino de 500 mg de la marca Merck. Finalmente las muestras se concentraron en metanol (Panreac 99,9%).

La temperatura inicial del horno fue de  $30^\circ C$ , la del inyector de  $250^\circ C$ , una relación de split de 30:1 y un flujo en la columna de 0.95 ml/min. Se utilizó Helio (Praxair) como gas portador.

## Capítulo II Materiales y métodos

---

La rampa de temperatura utilizada fue la siguiente:

Se mantuvo el horno a una temperatura de 30°C durante 4 min, luego se llevó hasta 60°C con una velocidad de 5°C/min, a continuación la temperatura se elevó a 100°C con una velocidad de 2°C/min y por último se llegó hasta 140°C con una velocidad de 20°C/min.



Figura II.1.2: Cromatógrafo de gases con detector de masas.

Para la determinación de los productos de oxidación del fenol, se utilizó una columna HP-5MS (30 m x 0.25 mm x 25  $\mu$ m). Previamente a la inyección en el cromatógrafo de gases se realizó una extracción en fase sólida de las muestras usando cartuchos Spe-ed amino de 500 mg de la marca Merck. Finalmente las muestras se concentraron en metanol (Panreac 99,9%).

La temperatura inicial del horno fue de 30°C, la del inyector de 250°C, se hizo con splitless y un flujo en la columna de 0.95 ml/min. Se utilizó Helio (Praxair) como gas portador.

La rampa de temperatura utilizada fue la siguiente:

Se mantuvo el horno a una temperatura de 30°C durante 2 min, luego se llevó hasta 100°C con una velocidad de 5°C/min, se mantuvo esta temperatura durante un minuto y a continuación la temperatura se elevó a 210°C con una velocidad de 10°C/min y se mantuvo por 2 min.

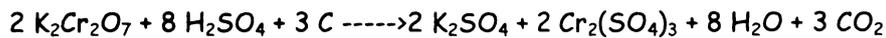
## Capítulo II Materiales y métodos

---

### II-1.7) Demanda química de oxígeno (DQO)

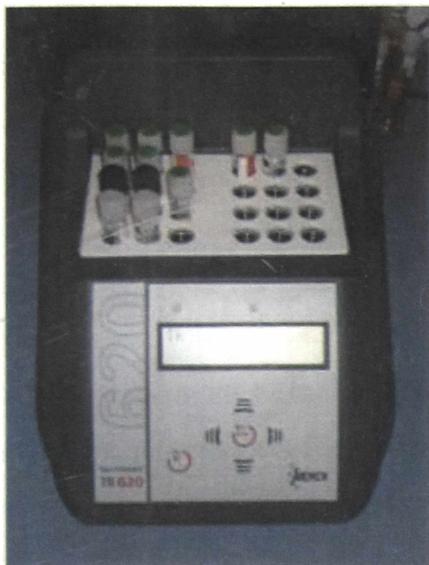
Con esta medida se obtiene la cantidad de oxígeno necesaria para oxidar completamente la materia orgánica de un efluente a  $CO_2$ , se expresa en  $mg\ O_2/l$  y el oxidante que se utiliza, en la mayoría de los casos es dicromato de potasio ( $K_2Cr_2O_7$ ) aunque el permanganato de potasio también se usa; se coloca en un horno (digestión) durante 120 min a  $T=148^\circ C$ . Luego se mide espectrofotométricamente el  $K_2Cr_2O_7$  que no ha reaccionado (naranja) o el  $Cr(III)$  generado (verde).

La reacción que ocurre es la siguiente:



Se pueden utilizar kits comerciales en los cuales ya viene la mezcla de dicromato de potasio en medio ácido con sulfato de plata como catalizador y sulfato de mercurio para eliminar la interferencia de los cloruros, y luego de la reacción se mide la absorbancia correspondiente en un fotómetro, el cual ya está calibrado.

Para la determinación de la DQO en esta tesis se utilizaron tubos Corning de vidrio Pyrex, de  $16 \times 100$  mm con 10 ml de capacidad, de calidad óptica, donde se produce la digestión de la muestra a analizar. Estos tubos, cerrados con tapón de rosca hermético y junta de teflón, se colocan en un bloque termo-reactor MERCK modelo TR 620 (Figura II.1.3) con controlador automático de temperatura.



**Figura II.1.3:** Termo reactor

Para analizar los resultados obtenidos en la digestión se utiliza un fotómetro, modelo SPECTROQUANT® PHOTOMETER NOVA 60 (Figura II.1.4), que contiene 12 filtros a 340, 410, 445, 500, 525, 550, 565, 605, 620, 665, 690 y 820 nm. Su intervalo de medida está entre 0,001 UA y 1,000 UA y una resolución de 0,001 UA. Está equipado con unas celdas para cubetas rectangulares de 10, 20 y 50 mm y para cubetas redondeadas de 16 mm.



**Figura II.1.4:** Fotómetro

## Capítulo II Materiales y métodos

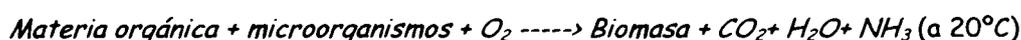
---

El fotómetro NOVA 60 mide las absorbancias o transmitancias de las muestras, y utilizando el software correspondiente puede dar los resultados expresados como mg O<sub>2</sub> /l de forma directa.

Como la determinación de la DQO es mediante una oxidación (con Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub><sup>2-</sup>) la presencia de otro oxidante en la solución traería un error por defecto en la determinación. Para establecer este error, se contaminó agua con nafta, se separó en dos alícuotas y a una de ellas se le agregó 0.01 M de PS. Los resultados fueron los siguientes: (1369 ± 3) mg O<sub>2</sub>/l para la muestra sin PS y (1172 ± 9) mg O<sub>2</sub>/l para la que contenía PS, lo que muestra una interferencia importante del PS. Por ello, en los ensayos donde se determina DQO se debe minimizar la concentración de peroxodisulfato. Tal como se describirá en el Capítulo III sección 2, sobre el radical anión sulfato fotoquímico, la utilización de concentraciones de PS del orden de 2.6 × 10<sup>-5</sup> M previenen la interferencia de este oxidante en las medidas de DQO.

II-1.8) Determinación de la Demanda Bioquímica de Oxígeno en 5 días (DBO<sub>5</sub>) por respirometría electrolítica.

La demanda bioquímica de oxígeno (DBO) se define como la concentración en masa de oxígeno disuelto consumido, en condiciones estandarizadas, por la oxidación biológica de las materias orgánicas y/o inorgánicas contenidas en el agua. Es decir, se mide la cantidad de oxígeno necesaria para degradar la materia orgánica por medio de microorganismos. La reacción es la siguiente:



Se lleva a cabo en completa oscuridad, evitando así posibles reacciones fotoquímicas. Se puede medir el resultado tras diferentes períodos de tiempo, pero el más habitual es 5 días (DBO<sub>5</sub>).

Las dificultades de aplicación, de interpretación de los resultados y de reproducibilidad, se deben al carácter biológico del método. La curva de consumo de oxígeno al principio sube levemente y después se eleva rápidamente hasta un máximo sostenido, aproximadamente a los 5 días, bajo la acción de la fase logarítmica de crecimiento microbiano. La oxidación de la materia orgánica no es sólo la causa del fenómeno, también intervienen la oxidación de

## Capítulo II Materiales y métodos

los nitritos y de las sales amoniacales, así como los fenómenos de asimilación y de formación de nuevas células. De igual modo, las variaciones se producen según las especies de gérmenes, su concentración y su edad, la presencia de bacterias nitrificantes y la de protozoos consumidores propios del oxígeno del que también se nutren las bacterias.

Para realizar la medida se añade un determinado volumen de muestra, según la cantidad de materia orgánica estimada (se puede hacer una estimación midiendo la DQO, teniendo en cuenta que siempre es mayor a la DBO), junto con un inóculo, en una botella cerrada y a temperatura controlada. La muestra se mantiene con agitación constante para que esté homogénea durante toda la reacción. La principal interferencia de esta determinación son los compuestos nitrogenados. Estos consumen el oxígeno para dar lugar al ión nitrato, debido a la presencia en los fangos de bacterias nitrificantes, dando lugar a valores erróneos de  $DBO_5$ . Para evitar esta interferencia, se coloca en la mezcla un inhibidor de la nitrificación, la N-Aliltiurea, la cantidad necesaria es proporcional al volumen de muestra a analizar.

Se utilizó un respirómetro electrolítico BI-2000 (Figura II.1.5), el cual proporciona una medida directa y continua del consumo de oxígeno en muestras de aguas, aguas residuales, suelos contaminados, disoluciones de compuestos químicos, etc.

El sistema básico consiste en un módulo del reactor, ocho botellas respirométricas o celdas electrolíticas, que actúan como reactores, un baño de agua, un controlador de temperatura (opcional), una PC, y un software de control.



## Capítulo II Materiales y métodos

Figura II.1.5: Respirómetro electrolítico BI-2000

El reactor es una celda electrolítica que está constituida por los siguientes componentes:

- Una botella respirométrica, que actúa de reactor, con capacidad para 1 litro
- Una trampa alcalina de hidróxido potásico
- Celda electrolítica

Cada uno de estos componentes está fabricado en vidrio de borosilicato de alta calidad. Se colocan los ocho reactores en la parte superior del módulo del reactor, en el baño de agua. Los reactores están conectados apropiadamente al conector correspondiente en el panel de conexión del módulo del reactor. En la Figura II.1.6 se puede observar un esquema del reactor con su celda electrolítica.

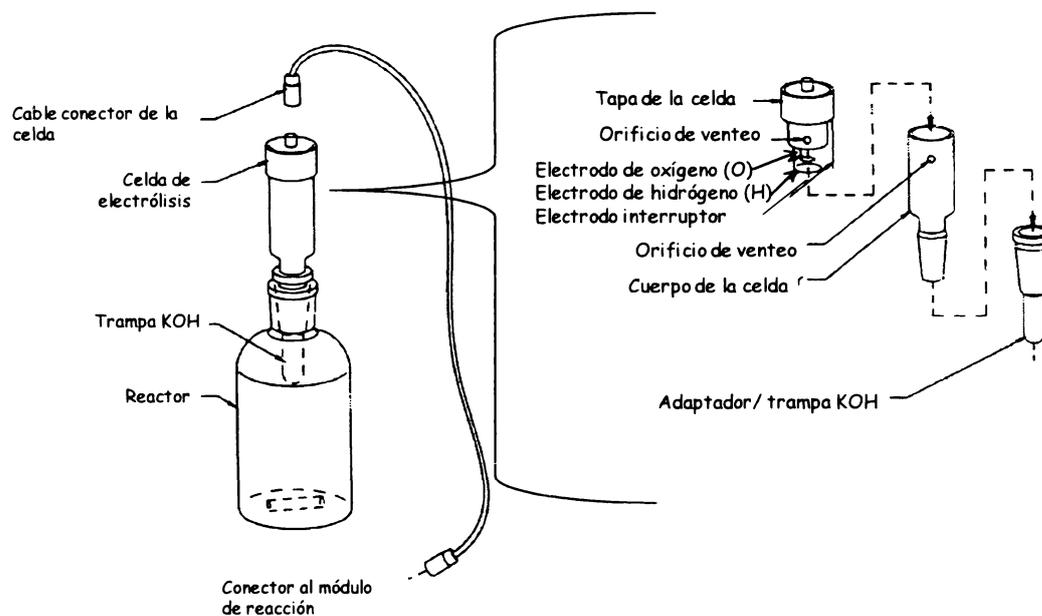


Figura II.1.6: Esquema del reactor con la celda electrolítica.

### Procedimiento

Para realizar la determinación de la  $DBO_5$ , es necesario agregar a la muestra disoluciones necesarias para que se produzca la degradación de la materia orgánica por las bacterias. Si se utiliza un volumen de 164 ml de muestra a analizar se debe agregar:

1. Disolución de nutrientes tamponada: se añade a cada frasco 1 ml de:

## Capítulo II Materiales y métodos

---

Buffer de fosfato preparado por disolución de 8.5 g de  $\text{KH}_2\text{PO}_4$ , 21.75 g de  $\text{K}_2\text{HPO}_4$ , 33.4 g de  $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ , y 1.7 g de  $\text{NH}_4\text{Cl}$  en aproximadamente de 500 ml de agua destilada. Posteriormente se lleva el volumen de disolución a 1 l por agregado de agua destilada. El pH debe ser 7.2 sin necesidad de posteriores ajustes.

2. Sales minerales: se añade a cada frasco 1 ml de cada una de ellas:

Solución de sulfato de magnesio preparada por disolución de 22.5 g de  $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  en cantidad suficiente de agua destilada para lograr un volumen de 1 l de disolución.

Solución de cloruro de calcio preparada por disolución de 27.5 g de  $\text{CaCl}_2$  en cantidad suficiente de agua destilada para lograr un volumen de 1 l de disolución.

Solución de cloruro férrico preparada por disolución de 0.25 g de  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  en cantidad suficiente de agua destilada para lograr un volumen de 1 l de disolución.

Inóculo: se añade 1 ml a cada frasco

El inóculo procede de los fangos activos de un proceso de tratamiento biológico.

3. Inhibidor de la nitrificación: se añade 1% del volumen de cada frasco de la disolución al 0.5% p/v de N-Aliltiurea ( $\text{C}_4\text{H}_8\text{N}_2\text{S}$ ).

Cuando el reactor está ya correctamente armado, la cámara interna de la celda está completamente aislada de la atmósfera.

Cuando los microorganismos empiezan a metabolizar los agentes químicos, consumen el oxígeno disuelto de la fase líquida y éstos, tras la reacción que tiene lugar (Materia orgánica + Oxígeno), producen dióxido de carbono. Este  $\text{CO}_2$  es absorbido en la trampa alcalina por la disolución de  $\text{KOH}$  y el resultado es la formación de un vacío, depresión en la celda electrolítica. Esto hace que el nivel de electrolito descienda.

Entonces cuando el nivel del electrolito varía en aproximadamente en 1 mm, el contacto entre el electrodo interruptor y el electrolito desaparece. Por tanto, la celda electrolítica se activa, pasando una corriente eléctrica entre los dos electrodos sumergidos (H y O). Esta corriente electroliza el agua en la disolución del electrolito generándose oxígeno e hidrógeno.

El oxígeno producido es proporcional a la corriente eléctrica generada, la cantidad producida se va añadiendo a la botella respirométrica hasta que llega un momento en que la presión inicial se restablece.

## Capítulo II Materiales y métodos

---

Cuando esto ocurre la disolución de electrolito aumenta su nivel, volviendo al inicial, entonces la reacción de electrólisis se frena. El oxígeno generado es registrado y almacenado por el software. El hidrógeno es expulsado a la atmósfera a través de los orificios de la carcasa más externa de la celda.

La agitación de líquido en el interior del reactor es fundamental en una respirometría. La adecuada agitación no sólo ayuda a mantener el contacto de las bacterias con los nutrientes y los contaminantes, sino que también ayuda en la transferencia de gases entre el líquido de la parte inferior y los gases situados en la parte superior de la celda electrolítica.

### II-1.9) Determinación de la inhibición de la $DBO_5$ .

Para evaluar la toxicidad de las muestras tratadas con este procedimiento, es necesario medir la DBO de una sustancia patrón para poder compararla con la DBO de la misma sustancia patrón junto a la de la sustancia contaminante a evaluar. Si se produce un descenso en la DBO indicará una inhibición en el consumo de oxígeno por parte de las bacterias.

Se basa en el procedimiento anterior (II-1.8), con la única diferencia que además se agrega una mezcla de glucosa-glutámico a las muestras de reacción (150 mg de cada uno en 1 l de solución, que presenta una DBO de 280 - 300 mg  $O_2/l$ ). La glucosa tiene una velocidad de oxidación alta y variable, pero cuando es empleada con ácido glutámico se estabiliza, y es similar a la obtenida con aguas residuales municipales.

Con lo cual cuando se leen los resultados, las curvas de las muestras que están por debajo de la muestra que contiene el inóculo han sufrido inhibición por los componentes de las muestras.

Con el objeto de verificar la calidad del agua de dilución sin inóculo y la limpieza del material, se debe utilizar un blanco de agua de dilución con las mismas cantidades y reactivos que todos los demás frascos, a excepción del patrón y las muestras a evaluar ( $DBO_{5B}$ ).

El cálculo del porcentaje de inhibición (%inh) se obtiene al cabo de 5 días relacionando el valor obtenido de la  $DBO_5$  del control de glucosa-glutámico ( $DBO_{5C}$ ), con la medida de la

## Capítulo II Materiales y métodos

---

DBO<sub>5</sub> de las muestras evaluadas que contienen también el patrón (DBO<sub>5M</sub>), según la Ecuación II.1.1.

$$\%inh = \left[ \frac{(DBO_{5C} - DBO_{5B}) - (DBO_{5M} - DBO_{5B})}{(DBO_{5C} - DBO_{5B})} \right] \times 100 \quad \text{Ecuación II.1.1}$$

### II-1.10) Determinación de la toxicidad por inhibición de la respiración de fangos activos

La medida de la respirometría se basa en el consumo de oxígeno por parte de los microorganismos contenidos en los fangos activos. A este consumo de oxígeno se lo designa como "respiración" y a la velocidad de consumo de oxígeno como "tasa de respiración" (R, y se mide en mg O<sub>2</sub>/l·h).

Los propios fangos activos presentan un consumo de oxígeno cuando se lleva a cabo la oxidación del sustrato que se encuentra entre las células (intercelular) en ausencia del sustrato extracelular (fuera de las células). A este consumo se le denomina "tasa de respiración endógena" (R<sub>end</sub>). La tasa de respiración endógena es directamente proporcional a la concentración de sólidos en suspensión totales específica del fango activo. Es importante destacar que el fango activo que se utiliza para este ensayo de toxicidad no está preadaptado a las diferentes muestras residuales que van a ser analizadas.

Los fangos activos utilizados proceden del reactor biológico de la estación depuradora de aguas residuales de Els Algars (Alcoy, España), del tipo doméstico e industrial. En el laboratorio fueron mantenidos con aireación continua y alimentados ocasionalmente con acetato sódico. Se utilizaron preferentemente entre 24 - 48 hs después de la toma de muestra. Presentaban un valor de sólidos sedimentados totales de entre 2 - 4 g/l.

Para realizar las medidas de respiración de los fangos activos se ha utilizado el respirómetro NEURTEK Medio Ambiente s.a., modelo BM3-LAB (Figura II.1.7). El modo de trabajo ha sido en discontinuo en circuito hidráulico cerrado. Eso significa que el fluido circula de forma repetitiva sobre un mismo circuito, que consta de:

- depósito aireado (ida)
- celda de flujo con sensor de oxígeno disuelto
- cámara de reacción no aireada
- sistema de conmutación

## Capítulo II Materiales y métodos

---

- depósito aireado (vuelta)

El funcionamiento del respirómetro está basado en la medida automática y continua de la tasa de respiración de los fangos activos ( $\text{mg O}_2/\text{l}\cdot\text{h}$ ). Para lo cual se llevan a cabo de forma secuencial las medidas de oxígeno disuelto (ISO 5814, 1990) a la entrada de la cámara de reacción y oxígeno disuelto a la salida de la cámara de reacción. El oxímetro utilizado es de tipo polarográfico, con un electrodo de membrana donde el elemento sensor está protegido por una membrana plástica de polietileno y fluorocarbono.



Figura II.1.7: Respirómetro de fangos activos

Este método está basado en la norma internacional estandarizada ISO 8192, 2007 y el test de la OCDE 209.

Para el ensayo de la inhibición de la respiración de fangos activos, se introducen 0,5 l de fangos activos no preadaptados (aireados durante un mínimo de 24 horas) en el reactor del equipo. A continuación se prende el equipo según el procedimiento que describe el manual de funcionamiento. Cuando se estabiliza la línea base ( $R_{\text{end}}$ ) en aproximadamente 5-10 min, se induce en el fango activo una tasa de respiración máxima ( $R_{\text{max}}$ ) por medio de la adición de un compuesto orgánico fácilmente asimilable por los fangos (1g de acetato sódico).

## Capítulo II Materiales y métodos

El propósito es que en el momento de la medida de la muestra a analizar, las bacterias se encuentren totalmente activas y establecer una referencia proporcional a la concentración de la biomasa. Esta  $R_{max}$  es suficientemente estable y su valor es proporcional al 100% de la actividad de la biomasa.

Una vez alcanzada la  $R_{max}$  y estabilizada, se añaden 250 ml de la muestra a analizar. En el caso que la muestra presente un cierto grado de toxicidad, la tasa de respiración empezará a descender a lo largo del tiempo hasta alcanzar una respiración básica otra vez estable ( $R_f$ ) (Figura II.1.8).

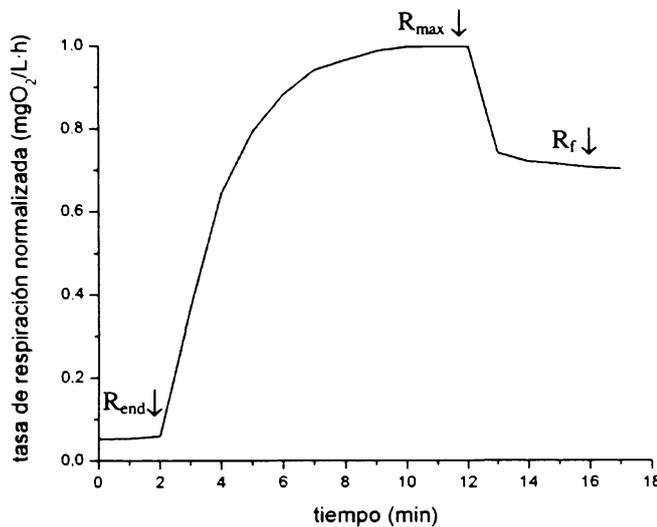


Figura II.1.8 Respirograma. Tasa de respiración de los fangos activos frente al tiempo.

Para calcular el porcentaje de inhibición (% inh) se utiliza el descenso del consumo de oxígeno de los fangos activos, con la Ecuación II.1.2.

$$\% \text{ inh} = \left( \frac{R_{max} - R_f}{R_{max}} \right) \times 100 \quad \text{Ecuación II.1.2}$$

La dilución de los fangos por la adición de los volúmenes de muestra provoca un descenso en la  $R$ , que se determina inicialmente en un experimento control ( $inh_b$ ). Por este motivo, se calcula una inhibición corregida ( $\%inh_c$ ) a través de la Ecuación II.1.3.

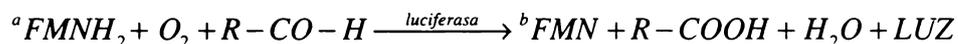
## Capítulo II Materiales y métodos

$$\% inh_c = \left( \frac{inh - inh_b}{100 - inh_b} \right) \times 100 \quad \text{Ecuación II.1.3}$$

II-1.11) Cálculo de toxicidad por inhibición de la luminiscencia de bacterias *Vibrio fischeri*

Este método está basado en la norma ISO 11348-3, 1998. El fundamento de este método es determinar la inhibición de la luminiscencia producida por cultivos de *Vibrio fischeri* mediante un ensayo de lotes, mezclando en una cubeta volúmenes iguales de la muestra a analizar, o de sucesivas diluciones, con una suspensión de bacterias luminiscentes. La medida de la intensidad de la luminiscencia se realiza en el Luminómetro BioFix®.

La luminiscencia de este tipo de bacterias se puede explicar según la siguiente ecuación:



<sup>a</sup>FMNH<sub>2</sub>: flavinmononucleótido hidrogenado.

<sup>b</sup>FMN: flavinmononucleótido deshidrogenado.

El criterio para la evaluación del ensayo es la disminución de la luminiscencia, medida tras unos tiempos de contacto de 15 ó 30 min. Los valores de la toxicidad de la muestra pueden expresarse en forma de valores de CE<sub>50</sub> (concentración del tóxico que produce una inhibición, calculada o interpolada, de la bioluminiscencia del 50% comparada con la de un ensayo en blanco). El porcentaje de inhibición (% inh) tiene una dependencia con la inversa de CE<sub>50</sub>.

Las sustancias insolubles, débilmente solubles o volátiles pueden afectar el resultado del ensayo o alterar su reproducibilidad. También las muestras coloreadas pueden producir pérdida de la luminiscencia por absorción o dispersión. Además si hay una baja concentración de oxígeno disuelto (las bacterias necesitan un mínimo de 0.5 mg O<sub>2</sub>/l para emitir luminiscencia) o elevada concentración de materia orgánica de rápida biodegradación pueden provocar alteraciones en el resultado.

## Capítulo II Materiales y métodos

---

La concentración salina es muy importante en este ensayo, para evitar problemas de hipo o hiperosmosidad de las bacterias. Puesto que en la regeneración de las bacterias se utiliza un medio salino, es conveniente analizar previamente el contenido en sal de las muestras a analizar, para que en las muestras de ensayo ya mezcladas (muestra más bacterias) no sobrepase los 35 g/l de NaCl.

El equipo utilizado para la medida de la intensidad de la bioluminiscencia emitida por *Vibrio fischeri* es un luminómetro, BioFix<sup>®</sup> Lumi-10 Macherey-Nagel GMBH & Co. KG (Figura II.1.9) con un detector de fotones de alta sensibilidad (ultra fast single photon counter) que trabaja a longitudes de onda entre 380 - 630 nm. El equipo, que presenta un display gráfico y puede ser conectado a un ordenador a través de un cable RS232, puede efectuar una serie de ensayos de toxicidad, mutagenicidad e incluso ensayos de biología molecular y bioquímicos, gracias al software integrado.



**Figura II.1.9:** Luminómetro

Los resultados se pueden mostrar opcionalmente en forma de % de inhibición, % de estimulación o unidades relativas de luz (RLU, del inglés, Relative Light Units). Las cubetas de medida utilizadas han sido de 50 mm de altura y 12 mm de diámetro.

Las bacterias comerciales están liofilizadas y se pueden mantener a una temperatura entre -18°C a -20°C. Para la regeneración de las mismas, se saca el cultivo liofilizado del

## Capítulo II Materiales y métodos

---

congelador inmediatamente antes de su utilización. En primer lugar, se añade 1 ml de agua ultrapura a 3°C en el recipiente, para evitar el deterioro de las células durante la rehidratación. Es importante añadir el agua rápidamente para que las bacterias entren en contacto rápidamente con el agua, no siendo crítica la exactitud del volumen añadido. A continuación, se prepara la suspensión de cultivo, añadiendo 11 ml de la solución regeneradora. Esta solución está compuesta por 20 g de NaCl, 2.035 g de  $MgCl_2 \cdot 6H_2O$  y 0.30 g de KCl todo disuelto en 1 l de agua ultrapura. Esta suspensión de bacterias ya regeneradas debe conservarse a 3°C. Luego de 90 min se pueden preparar las disoluciones del ensayo.

A las muestras a analizar se les debe ajustar el pH entre 6 y 8 y agregar un 2% p/v de NaCl, previo al agregado de las bacterias.

Para preparar las distintas muestras de ensayo, se utilizan los tubos proporcionados por el fabricante y se reparten 500  $\mu$ l de la solución regenerada de bacterias en los respectivos tubos según el número de análisis (generalmente 20). A continuación, y manteniendo estos tubos en un frigotermostato a 15 °C, a intervalos de tiempo equivalentes a los que se utilizarán posteriormente para la medida de la luminiscencia, se añade a cada tubo 500  $\mu$ l de las muestras a analizar o de diluciones de ellas.

En el lote de tubos preparado debe haber al menos dos tubos que no contengan muestra a analizar (se añaden 500  $\mu$ l de agua bidestilada) para tener el dato de la pérdida de la luminosidad por otros factores ajenos a la muestra a analizar, y también dos tubos con sustancia de referencia de la inhibición (se utiliza 2.2 mg/l de  $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$ , el cual produce un 31% de inhibición).

Tras un tiempo de aproximadamente 1 minuto, se mide la intensidad de la luminiscencia de todos los tubos para determinar la intensidad inicial de la suspensión de bacterias. Transcurridos al menos 15 minutos se mide la intensidad de todos los tubos y se anota (en este trabajo el equipo convierte directamente la medida en % inh). A los 30 minutos de mezclar la suspensión de bacterias con la muestra se vuelve a medir la intensidad anotándose el valor correspondiente a ese intervalo de tiempo. De esta manera se da por concluido el ensayo.

El porcentaje de inhibición (% inh) se calcula por la Ecuación II.1.4.

$$\% inh = \left( \frac{I_0 - I_i}{I_0} \right) \times 100 \quad \text{Ecuación II.1.4}$$

donde

$I_0$  es la intensidad de luminiscencia inicial de la suspensión de bacterias

$I_i$  es la intensidad de luminiscencia de cada muestra medida después de transcurridos 15 ó 30 min de contacto con la muestra analizada

### II-1.12) Espectroscopia de fluorescencia

Los espectros de fluorescencia fueron registrados con un espectrofluorometro Perkin-Elmer LS-50B, esquematizado en la Figura II.1.10. El equipo cuenta con un monocromador (de excitación) que permite seleccionar una determinada longitud de onda de la fuente de Xe. El haz resultante se focaliza sobre la cubeta. La emisión de la muestra se detecta a 90° con respecto al haz de excitación para evitar interferencias por efecto de la luz dispersada. El espectro de emisión se obtiene por barrido de un segundo monocromador (de emisión). El detector es un tubo fotomultiplicador R928 sensible al rojo. Las rendijas de excitación y emisión se ajustaron a un paso de banda de 5 nm. El espectrofotómetro registra los espectros en unidades arbitrarias (UA) con un máximo de emisión de 1000 UA.

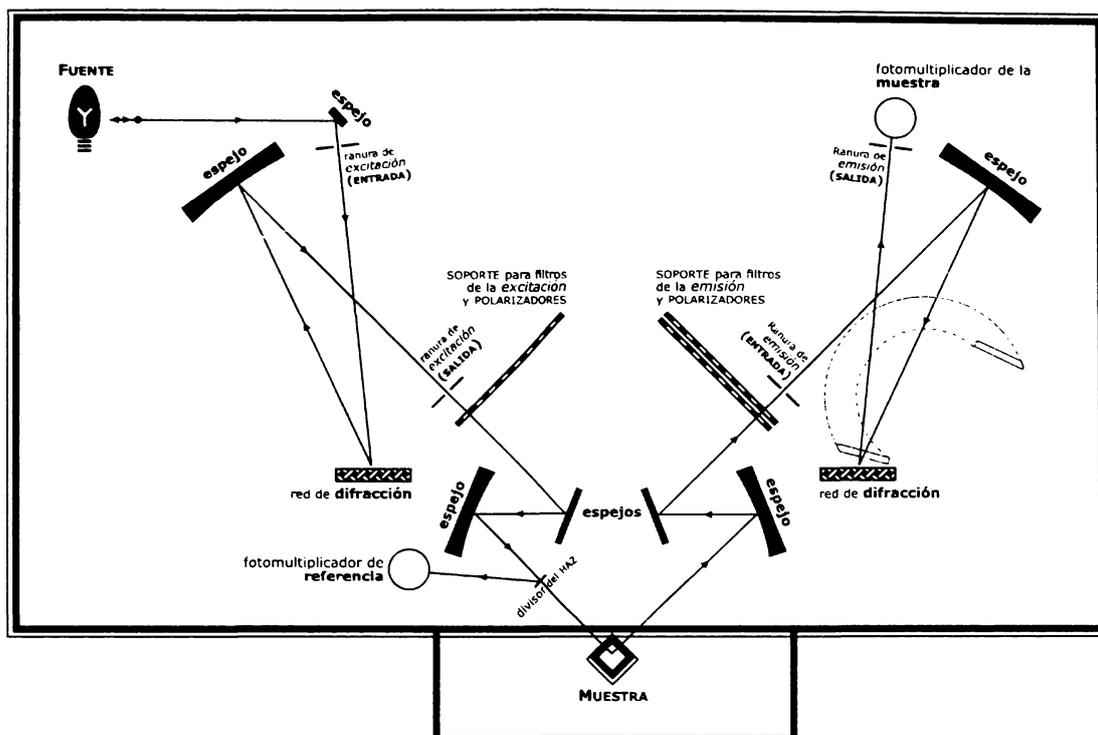


Figura 2.10: Diagrama esquemático del sistema óptico del espectrofluorómetro fluorescencia.

Los espectros de emisión obtenidos se corrigen por la respuesta del instrumento (la sensibilidad del detector y la eficiencia de los monocromadores varían con la longitud de onda). Para obtener la respuesta del instrumento se divide el espectro publicado de una sustancia de referencia por el espectro de la misma sustancia registrado en nuestro equipo. Para registrar las matrices de excitación - emisión de fluorescencia, la longitud de onda de excitación se incrementa de a 10 nm, desde 200 a 310 nm. Para cada longitud de onda de excitación se detectó la emisión desde los 200 a los 500 nm, tomando datos cada 0.5 nm a una velocidad de 500 nm/min.

### II-1.13) Método computacional Gear.

Los cálculos de las simulaciones cinéticas y el análisis global fueron realizados en colaboración con el Profesor Galo Carrillo Le Roux de la Escola Politecnica da USP, Departamento de Engenharia Química, São Paulo, Brasil. En el programa utilizado, desarrollado por el Profesor Le Roux (Carrillo, 1995), el modelo cinético para la simulación

## Capítulo II Materiales y métodos

---

se basa en los balances de los componentes y las ecuaciones de equilibrio formuladas en términos de un sistema diferencial de ecuaciones algebraicas que es resuelto por el método de Gear's Stiff (Gear, 1971) y el criterio de estimación por cuadrados mínimos (Mártire *et al.*, 2001).

La versión utilizada desarrolla la solución del sistema de ecuaciones algebraicas diferenciales concomitantemente a la evaluación de las sensibilidades de los diferentes parámetros que se basan en el método directo de desacoplamiento (Dunker, 1984). En consecuencia, la simulación del sistema es robusta, por lo cual puede utilizarse con éxito para diferentes valores paramétricos, mientras que las sensibilidades se obtienen sin demasiado esfuerzo computacional.

### II-1.14) Método computacional Runge- Kutta

Para simular el decaimiento de las especies generadas en los ensayos de radical anión sulfato con fenol se utilizó un programa basado en el balance de los componentes formulado en términos de un sistema de ecuaciones diferenciales, que se resuelven por el método de Runge Kutta (Gonzalez y Braun, 1995). En el caso en que intervengan constantes de velocidad que difieran entre sí en  $10^8 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ , el método se comparó con el descrito anteriormente.

El programa utiliza el conjunto de reacciones que incluyen a las especies involucradas en la reacción. Para las constantes de velocidad se utilizan los valores de constantes publicadas en la literatura, corregidas por la temperatura con la energía de activación. La integración numérica permite construir los perfiles de concentración de las especies involucradas.

Las constantes de velocidad se pueden ajustar de forma tal que los perfiles de concentración de la simulación y el obtenido experimentalmente sean, dentro del error experimental, muy similares. En caso que el resultado no sea satisfactorio, se varía el valor de las constantes de velocidad en el programa, se vuelve a simular y se compara con el valor experimental; esto se repite hasta obtener la mejor simulación de los perfiles de concentración experimentales.

### II-1.15) Análisis de regresión bilineal

Para que una sustancia exista en una única forma, su espectro de luminiscencia una dada longitud de onda de excitación debe ser invariante. Cuando se tiene una absorbancia baja de los fluoróscoros ( $<0.05$ ), la intensidad del estado estacionario de emisión a una longitud de onda de emisión dada ( $I(\lambda_m)$ ) es proporcional al coeficiente de absorción del fluoróscoro a la longitud de onda de excitación ( $\epsilon(\lambda_x)$ ), a la concentración del fluoróscoro y al factor  $F(\lambda_m)$  que representa la distribución de probabilidad de transiciones desde el nivel vibracional mas bajo del nivel electrónico excitado hacia diferentes niveles vibracionales del estado fundamental (Valeur, 2002).

El análisis de regresión bilineal aprovecha la linealidad de  $I(\lambda_m)$  tanto con  $(\epsilon(\lambda_x))$ , como con  $F(\lambda_m)$  y es aplicado a la matriz experimental de emisión de manera de poder obtener información del número mínimo de especies presentes y sus espectros relativos de emisión y excitación (San Román y Gonzalez, 1989). Se plantea una matriz de la forma  $[i_{xm}] = [\epsilon_{xj}] \cdot [f_{jm}]$ , donde los subíndices  $x$  y  $m$  representan las longitudes de onda de excitación y emisión, respectivamente, y donde  $[i_{xm}]$ ,  $[\epsilon_{xj}]$  y  $[f_{jm}]$ , representan la intensidad de emisión, el coeficiente de absorción y la matriz  $F(\lambda_m)$ , respectivamente. El procedimiento se basa en ir alternando los cálculos de las matrices  $[\epsilon_{xj}]$  y  $[f_{jm}]$  por múltiples iteraciones de regresiones lineales hasta convergencia. De la matriz error, se obtiene una matriz de intensidad de emisión corregida,  $[i_{xm}^c]$ . Cuando se observa una buena aproximación entre  $[i_{xm}]$  y  $[i_{xm}^c]$ , entonces el valor ingresado es el número mínimo de especies que intervienen en el sistema.

### II- 2) Simulador solar

Para realizar los experimentos a escala laboratorio se utilizó un simulador solar de la marca comercial Oriel Instruments, modelo 81160 (Figura II.2.1) equipado con una lámpara de Xenón. Dicha lámpara emite un espectro que se ajusta al solar que llega a la superficie de la Tierra (ver Figura II.2.2).

El simulador consta de una carcasa que contiene la lámpara, el interruptor de la lámpara, el integrador óptico, lentes de colimación, compuerta y fuente de alimentación. Posee un

## Capítulo II Materiales y métodos

reflector elipsoidal que recoge el 70% de la radiación producida. La radiación es focalizada en el integrador óptico, produciendo un haz de luz divergente recogido por las lentes, uniéndolo en un haz de área 51 x 51 mm.

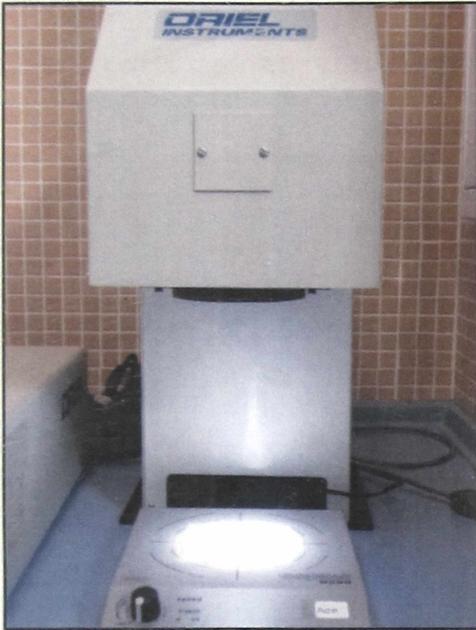


Figura II.2.1: simulador solar

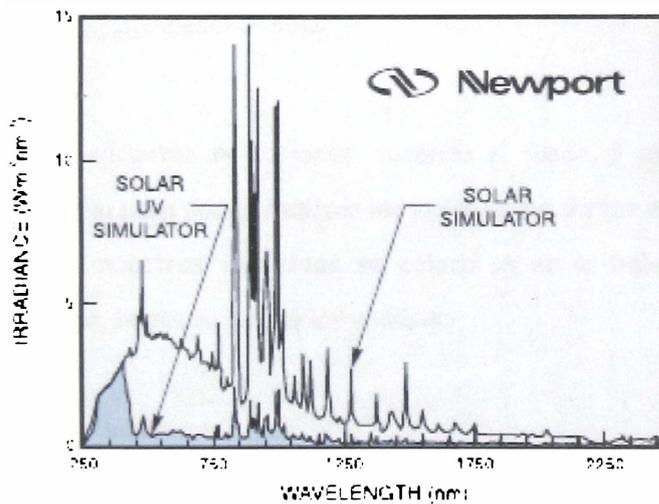


Figura II.2.2: Comparación entre el espectro generado con el simulador solar y el simulador solar UV, de 300 W. EL utilizado fue el simulador solar. Figura tomada de manual de instrucciones del equipo.

### II- 3) Metodología de extracción de muestra en la cinética

#### II-3.1) Reactor solar

El reactor fue un balón de 500 ml de capacidad de vidrio Pyrex, con una sola boca que fue tapada con el tapón correspondiente (ver Figura II.3.1).



Figura II.3.1: reactor solar

Las alícuotas se tomaron, sacando el tapón, y extrayendo con una pipeta la cantidad necesaria para poder realizar los ensayos sin cortar el suministro de luz.

Las muestras extraídas se colocaron en la heladera, en oscuridad, para detener la reacción, hasta su posterior análisis.

#### II-3.2) Reactor térmico

Las soluciones fueron calentadas por separado y luego mezcladas en un reactor de 250 ml de capacidad inmerso en el baño termostatzado (ver Figura II.3.2). Para asegurar un buen mezclado en la muestra se burbujearon durante 0.5 minutos las soluciones con oxígeno o argón.

Luego de la mezcla de los reactivos, se fueron extrayendo periódicamente alícuotas de 5 ml, las que fueron colocadas en un baño de agua/hielo (para detener la reacción) y luego

## Capítulo II Materiales y métodos

---

llevadas a temperatura ambiente para realizarle las medidas correspondientes. No hubo necesidad de agregar una sustancia secuestradora de PS debido a que tanto la formación del radical anión sulfato, como su reacción con TCA, a esta temperatura es muy lenta.



Figura II.3.2: reactor térmico

### II-3.3) Reactor térmico para agua contaminada con nafta

En los ensayos realizados con agua contaminada con nafta a 40°C, se le introdujo una modificación al reactor térmico utilizado para fenol y TCA, se le agregó un refrigerante conectado a un termostato con una temperatura del líquido refrigerante de 5°C, ver Figura II.3.3. Luego de la mezcla de los reactivos, se fueron extrayendo periódicamente alícuotas de 5 ml, las que fueron colocadas en recipientes con tapa a rosca, color caramelo, en un baño de agua/hielo (para detener la reacción) y luego llevadas a temperatura ambiente para realizarle las medidas correspondientes.



Figura II.3.3: reactor térmico para muestras de agua contaminada con nafta.

### II- 4) Estado de oxidación promedio (AOS) y estado de oxidación del carbono (COS)

Conociendo los valores de TOC y DQO de cada muestra se pueden calcular el estado de oxidación del carbono (COS) y el estado de oxidación promedio (AOS). Ambos parámetros son indicadores de la oxidación que se va produciendo en la materia orgánica de la muestra a medida que avanza un tratamiento. La principal diferencia es que el estado de oxidación del carbono utiliza el valor del carbono orgánico inicial (se tiene en cuenta el que se ha mineralizado), mientras que el estado de oxidación promedio emplea para su cálculo el valor de carbono orgánico de cada muestra (ver Ecuaciones II.4.1 y II.4.2), (Arques *et al.*, 2007). Se toma el valor de +4 como el valor de máxima oxidación que puede alcanzar el carbono ( $\text{CO}_2$ ) y el valor de -4 ( $\text{CH}_4$ ) para el mayor estado de reducción del carbono.

Mientras el estado de oxidación del carbono (COS) indica la eficiencia de la oxidación, el estado de oxidación promedio (AOS) indica las variaciones en la composición del efluente responsables de la variación de la toxicidad/biodegradabilidad de éste.

$$AOS = 4 - 1.5x \frac{DQO}{TOC} \quad \text{Ecuación II.4.1}$$

$$COS = 4 - 1.5x \frac{DQO}{TOC_0} \quad \text{Ecuación II.4.2}$$

### II-5) Relación DBO<sub>5</sub>/DQO

Basado en la norma ISO 10707, 1998, OCDE 301-D e ISO 6060, 1989, este método se fundamenta en la relación entre la medida de la DBO<sub>5</sub> y la DQO. Mide la biodegradabilidad final de compuestos orgánicos, a una concentración dada, mediante la acción de los microorganismos, utilizando un ensayo biológico y un ensayo tipo químico.

Esta relación indica qué proporción de toda la materia oxidable químicamente de una muestra puede ser oxidada biológicamente. En consecuencia un valor elevado de esta relación implica que la materia oxidable biológicamente es muy parecida a la oxidable químicamente por lo que la muestra se considera biodegradable. Valores superiores a 0.4 indican biodegradabilidad (Parra *et al.*, 2000).

### II-6) Reactivos utilizados y preparación de soluciones.

En este trabajo se utilizaron las siguientes drogas, tal como se recibieron y sin posterior purificación:

Acido tricloroacético (TCA) (Fluka, puriss), bifatalato de potasio (UCB, p. a.), formiato de potasio (Carlo Erba p. a.), Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub> y ácido fosfórico (Riedel-deHaen, AG), NaNO<sub>3</sub>, Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> y CuSO<sub>4</sub>.5H<sub>2</sub>O (Merck) y KCl, K<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub>, KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>, NaCl, fenol y metanol todos Baker ACS.

La nafta utilizada en esta tesis tiene como características generales (Circulares técnicas):

Benceno 0.9% v/v

MTBE (metil-terbutil-eter), TAME (ter-amil-metil-eter) 1.4%p/p

Nro de octanos 96

Azufre 0.02% p/p

## Capítulo II Materiales y métodos

---

El agua destilada utilizada se filtró mediante un sistema Millipore ( $>18 \text{ M}\Omega \text{ cm}$ ,  $< 20 \text{ ppb}$  de carbono orgánico). La temperatura del ensayo se controló con un termostato Grant model GD 1200, con una precisión  $\pm 1^\circ\text{C}$ .

Para la determinación de las masas se utilizó una balanza electrónica marca A&D modelo ER-182A cuya precisión es de  $\pm 0,1 \text{ mg}$ .

Se utilizó un lavador ultrasónico Testlab, modelo TB04TA.

Se prepararon soluciones frescas para cada ensayo y para cada reactivo por pesada. Con las muestras contaminadas por nafta se procedió de la siguiente manera: en una ampolla de decantación se colocaron 200 ml de agua bidestilada y se agregaron 10 ml de nafta, se mezcló y se dejó en reposo durante 5 a 10 minutos para asegurar la separación de fases. La fase acuosa se pasó a un matraz de 500 ml y se completó el volumen con agua bidestilada.

# Capítulo III

## Resultados y Discusión

## Capítulo III Resultados y Discusión

---

### 1) Radical anión sulfato generado por la activación térmica del PS

#### I) Introducción

En este subcapítulo se presentan los resultados obtenidos en la degradación de ácido tricloroacético (TCA), fenol y nafta iniciados por el radical anión sulfato. Este último generado a partir de la activación térmica del PS en solución.

La temperatura a la cual se sometió el sistema varió desde 40°C, para las aguas contaminadas por nafta (debido a la volatilidad de sus componentes), hasta una temperatura de 70 - 90°C para el fenol y TCA.

Para los compuestos modelo fenol y TCA se determinó el mecanismo de reacción y se calcularon constantes cinéticas. Debido a la complejidad en la composición de las naftas, en este caso se investigó la conveniencia de utilizar parámetros globales que permitan seguir la oxidación de los componentes.

## 1) $\text{SO}_4^{\bullet-}$ generado por la activación térmica del PS

### II) Degradación de TCA en medio oxidativo

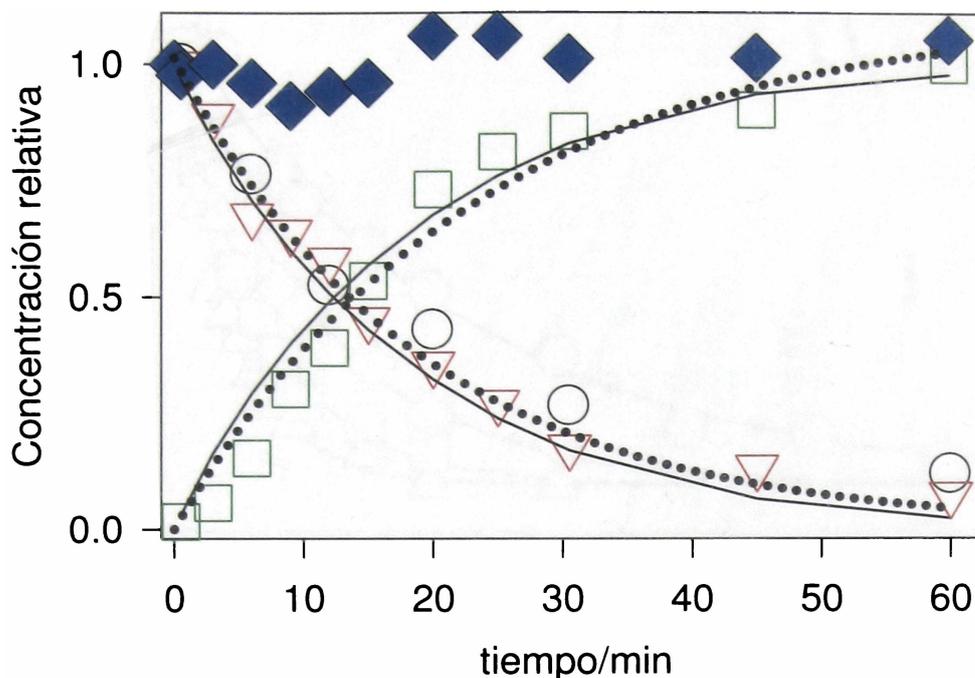
Se realizaron ensayos a  $T=80^\circ\text{C}$ , en soluciones saturadas con aire, en un rango de pH de 3 - 4. Las mismas contenían TCA en concentraciones en el intervalo de  $1 \times 10^{-3}$  -  $5 \times 10^{-3}$  M y PS en el intervalo de  $2.5 \times 10^{-3}$  -  $2.5 \times 10^{-2}$  M. Estos ensayos mostraron la degradación del TCA a dióxido de carbono y la formación simultánea de iones cloruros en un tiempo menor a las dos horas.

Los perfiles de tiempo de TCA, TOC y PS se ajustan a una ley de velocidad de pseudo primer orden, con una constante aparente  $k_{\text{app}}$  (TCA),  $k_{\text{app}}$  (TOC), y  $k_{\text{app}}$  ( $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ ) respectivamente. La formación de aniones cloruro se ajustó a un crecimiento exponencial de forma  $a \times (1 - \exp(-k \times t))$ , con una constante de velocidad de pseudo primer orden  $k = k_{\text{app}}(\text{Cl}^-)$  y donde "a" es la concentración final de cloruros. Experimentos similares realizados en ausencia de oxígeno molecular no mostraron la formación de  $\text{Cl}^-$ .

La Figura III.1.1 muestra la evolución temporal de  $[\text{TCA}]/[\text{TCA}]_0$ ,  $\text{TOC}/\text{TOC}_0$ ,  $[\text{Cl}^-]/[\text{Cl}^-]_f$ , para un experimento típico (el subíndice 0 indica las concentraciones iniciales y  $[\text{Cl}^-]_f = 3 \times [\text{TCA}]_0$  es la concentración final esperada de aniones cloruro luego de la mineralización completa de TCA).

Del ajuste de las trazas con la ley de velocidad de primer orden, se obtuvieron las constantes aparentes de velocidad  $k_{\text{app}}(\text{TCA}) = k_{\text{app}}(\text{TOC}) = k_{\text{app}}(\text{Cl}^-) = (8 \pm 1) \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$  y  $k_{\text{app}}(\text{S}_2\text{O}_8^{2-}) = (9 \pm 2) \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ . La evolución temporal del balance de materia para el átomo de cloro  $([\text{Cl}^-] + 3 \times [\text{TCA}]) / [\text{Cl}^-]_f \cong 1$  a lo largo del ensayo (como se ve en la Figura III.1.1). Las velocidades de degradación  $\text{TOC}/\text{TOC}_0$  y  $[\text{TCA}]/[\text{TCA}]_0$  son coincidentes. Ambas observaciones indican que es despreciable la formación de productos orgánicos clorados. Por lo tanto, las velocidades de producción de 3 moles de aniones cloruros y dos de  $\text{CO}_2$  coinciden con la velocidad de degradación molar de TCA.

## 1) $\text{SO}_4^{\bullet-}$ generado por la activación térmica del PS



**Figura III.1.1:**  $[\text{TCA}]/[\text{TCA}]_0$  (▼),  $\text{TOC}/\text{TOC}_0$  (○),  $[\text{Cl}^-]/[\text{Cl}^-]_f$  (□), y balance de masa de átomos de cloro ( $[\text{Cl}^-] + 3 \times [\text{TCA}] / [\text{Cl}^-]_f$ ) (◆) para ensayos realizados a  $T=80^\circ\text{C}$ , a pH 3 - 4, con soluciones con  $1 \times 10^{-3} \text{ M TCA}$  y  $1 \times 10^{-2} \text{ M Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ . Las líneas punteadas representan el ajuste a la ley de velocidad de primer orden. Las líneas llenas representan las simulaciones computacionales referidas en el texto.

La velocidad de degradación de TCA, TOC, y el aumento de aniones cloruros en solución aumenta con el aumento de la concentración inicial de PS de sodio,  $[\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8]_0$ , como se muestra en la Figura III.1.2 y III.1.3. La desaparición de PS es significativa durante el tiempo del experimento.

## 1) $\text{SO}_4^{\bullet-}$ generado por la activación térmica del PS

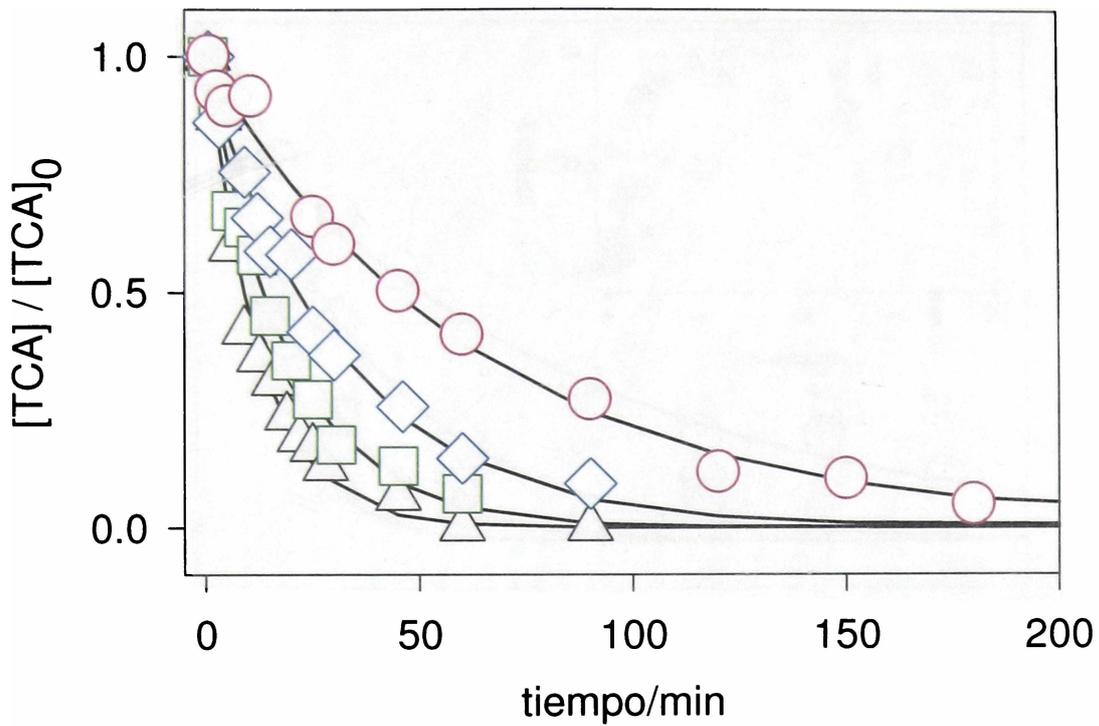


Figura III.1.2: Gráfico de  $[TCA]/[TCA]_0$ , en los experimentos realizados a  $80^\circ\text{C}$ , a pH 3 - 4, con soluciones  $1 \times 10^{-3}$  M de TCA y diferentes concentraciones iniciales de PS:  $2.5 \times 10^{-3}$  M ( $\circ$ ),  $7.5 \times 10^{-3}$  M ( $\diamond$ ),  $1 \times 10^{-2}$  M ( $\square$ ), and  $2 \times 10^{-2}$  M ( $\triangle$ ). Las líneas llenas representan el ajuste para una ley de velocidad de primer orden.

## 1) $\text{SO}_4^{\bullet-}$ generado por la activación térmica del PS

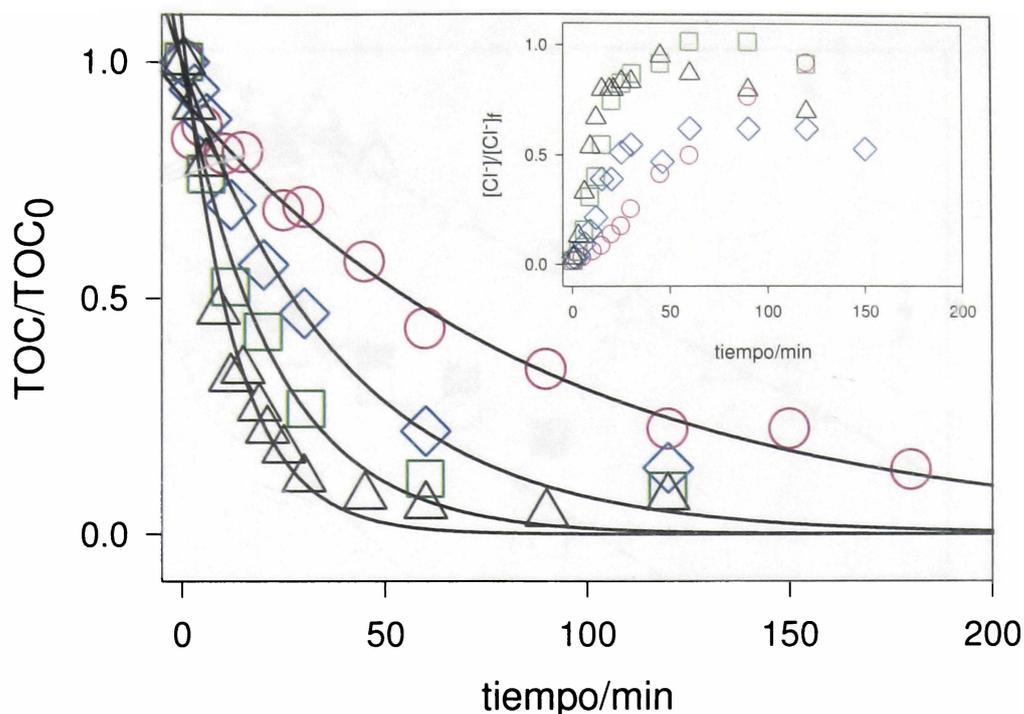


Figura III.1.3: Gráfico de  $[\text{TOC}]/[\text{TOC}]_0$ , en los experimentos realizados a  $80^\circ\text{C}$ , a pH 3 - 4, con soluciones  $1 \times 10^{-3} \text{ M}$  de TCA y diferentes concentraciones iniciales de PS:  $2.5 \times 10^{-3} \text{ M}$  (○),  $7.5 \times 10^{-3} \text{ M}$  (◇),  $1 \times 10^{-2} \text{ M}$  (□), and  $2 \times 10^{-2} \text{ M}$  (△). Las líneas llenas representan el ajuste para una ley de velocidad de primer orden. Recuadro: Evolución temporal  $[\text{Cl}^-]/[\text{Cl}^-]_0$ , para los mismos ensayos que la figura principal.

En la Figura III.1.4 puede observarse la representación en escala semilogarítmica de  $[\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8]$  vs. tiempo para ensayos realizados con diferentes concentraciones iniciales de TCA y PS.

También se observa, que las líneas rectas tienen, dentro del error experimental, todas la misma pendiente, lo que claramente demuestra que el PS decae según una ley de velocidad de primer orden, independiente de la concentración de TCA, con  $k_{\text{app}}(\text{PS}) = (1.0 \pm 0.5) \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ . Este valor coincide con el publicado en literatura para la activación térmica del PS (Johnson et. al. 2008).

## 1) $\text{SO}_4^{\bullet-}$ generado por la activación térmica del PS

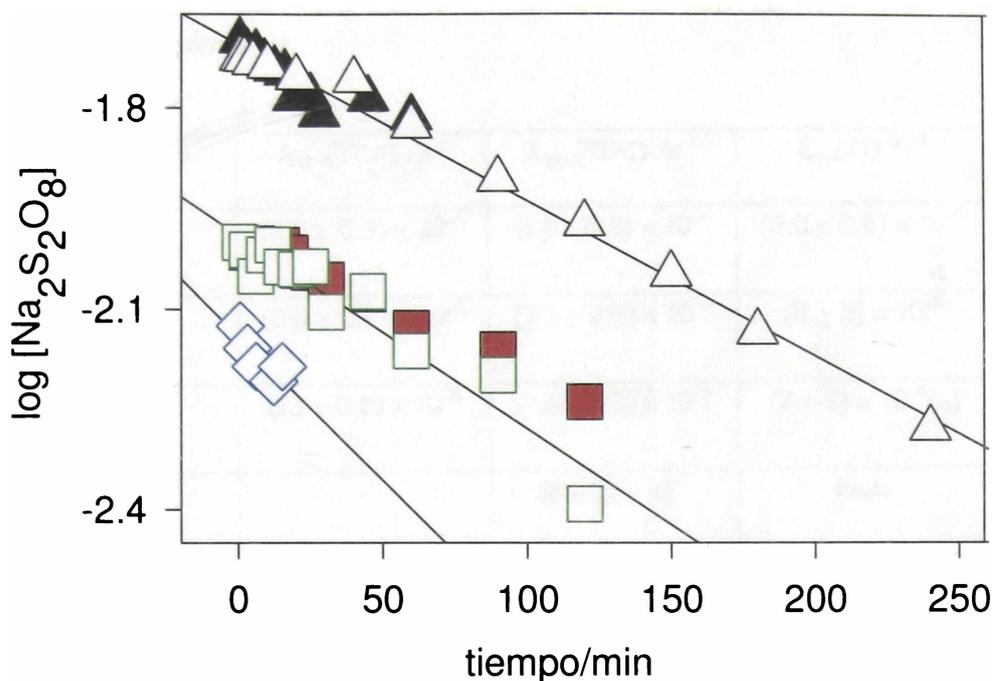


Figura III.1.4: Representación semilogarítmica de  $[\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8]$  vs. tiempo para experimentos realizados a  $80^\circ\text{C}$ , con  $1 \times 10^{-3}$  M TCA y diferentes concentraciones iniciales de PS,  $7.5 \times 10^{-3}$  M ( $\diamond$ ), 0.01 M ( $\square$ ), 0.02 M ( $\triangle$ ) y para ensayos con concentración inicial de TCA de  $2 \times 10^{-3}$  M y PS 0.01 M ( $\blacksquare$ ) y 0.02 M ( $\blacktriangle$ ).

Se estudió el efecto de la temperatura en la velocidad de degradación de TCA, de TOC y en la formación de aniones cloruros para experimentos a pH 3 - 4 realizados con soluciones  $1 \times 10^{-3}$  M de TCA y  $2.5 \times 10^{-3}$  de  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$  a las siguientes temperaturas: 25, 60, 70 y  $80^\circ\text{C}$ . Los ensayos realizados a  $25^\circ\text{C}$  no se muestran debido a que no se observó degradación de TCA luego de 7 días de reacción. Las constantes aparentes de reacción,  $k_{\text{app}}$  (TCA),  $k_{\text{app}}$  (TOC),  $k_{\text{app}}$  ( $\text{Cl}^-$ ), coinciden dentro del error experimental para temperaturas mayores que  $60^\circ\text{C}$ , ver Tabla III.1.1 y la energía de activación obtenida es de  $E_a = (115 \pm 10)$   $\text{kJ mol}^{-1}$ , (ver Figura III.1.5).

## 1) $\text{SO}_4^{\bullet-}$ generado por la activación térmica del PS

Tabla III.1.1: Constantes aparentes de reacción ( $k_{\text{app}}(\text{TCA})$ ,  $k_{\text{app}}(\text{TOC})$ ,  $k_{\text{app}}(\text{Cl}^-)$ ) calculadas como un decaimiento de primer orden a partir de los perfiles de concentración de TCA, TOC y  $\text{Cl}^-$  obtenidos para soluciones de pH 3 - 4, con  $10^{-3}$  M TCA y  $2.5 \times 10^{-3}$  M  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$  a diferentes temperaturas.

Temperatura	$k_{\text{app}}(\text{TCA}) / \text{s}^{-1}$	$k_{\text{app}}(\text{TOC}) / \text{s}^{-1}$	$k_{\text{app}}(\text{Cl}^-) / \text{s}^{-1}$
80°C	$(2.5 \pm 0.3) \times 10^{-4}$	$(1.8 \pm 0.2) \times 10^{-4}$	$(2.0 \pm 0.8) \times 10^{-4}$
70°C	$(3.0 \pm 0.2) \times 10^{-5}$	$(7.3 \pm 0.8) \times 10^{-5}$	$(5 \pm 3) \times 10^{-5}$
60°C	$(1.1 \pm 0.2) \times 10^{-5}$	$(1.5 \pm 0.5) \times 10^{-5}$	$(2 \pm 3) \times 10^{-5}(\text{a})$
25°C		$(8 \pm 2) \times 10^{-7}$	Nulo

(a) debido a que la reacción se vuelve muy lenta, no se llegó a recuperar toda la cantidad de cloruros, por lo cual en la regresión con la ecuación de decaimiento de primer orden se fuerza a que uno de sus parámetros sea la cantidad total de cloruros teórica contenida en el TCA inicial.

Estos resultados claramente demuestran un mecanismo complejo de reacción debido a que la velocidad de decaimiento del PS es independiente de  $[\text{TCA}]$ , aunque la degradación de TCA depende fuertemente de la concentración de PS y  $k_{\text{app}}(\text{TCA}) \neq k_{\text{app}}(\text{PS})$ . Esto indica que no hay una reacción directa entre el PS y el TCA, por lo tanto es radicalaria.

## 1) $\text{SO}_4^{\bullet-}$ generado por la activación térmica del PS

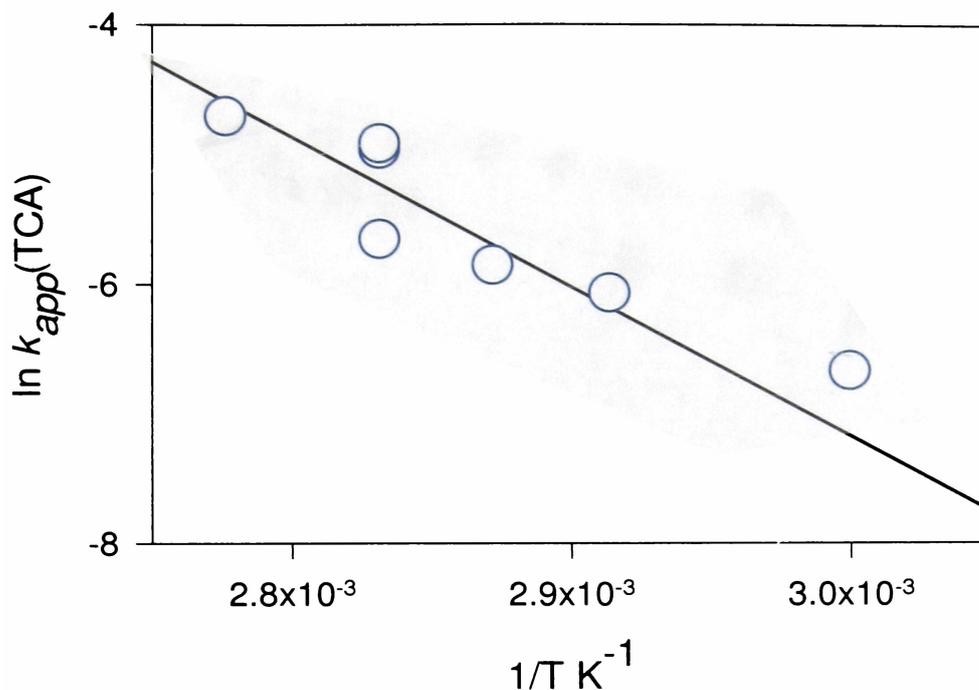


Figura III.15: Representación del  $\ln k_{app}(\text{TCA})$  vs.  $T^{-1}$  para los experimentos realizados con soluciones de pH 3 - 4 con  $1 \times 10^{-3}$  M TCA y  $1 \times 10^{-2}$  M PS a 60, 65, 70, 80 y 87 °C.

Para determinar la participación de los radicales sulfato formados en la reacción (1), se agregaron a la mezcla de reacción especies secuestradoras de estos radicales, tales como  $\text{HCO}_2^-/\text{H}_2\text{CO}_2$ ,  $\text{HCO}_3^-$ , y  $\text{HPO}_4^{2-}/\text{H}_2\text{PO}_4^-$ . En la Figura III.16 se puede observar el efecto de estos iones en la velocidad de degradación de TCA.



## 1) $\text{SO}_4^{\bullet-}$ generado por la activación térmica del PS

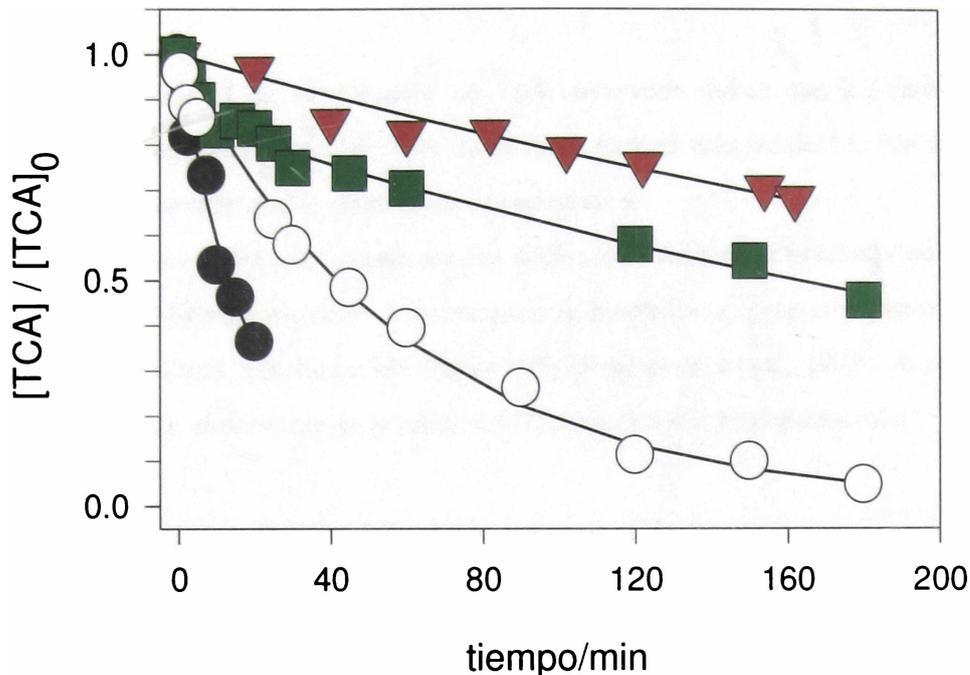
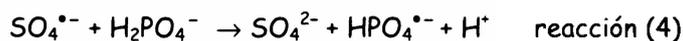


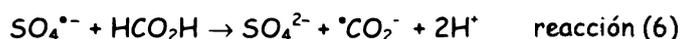
Figura III.1.6: Ensayos de degradación de TCA realizados a  $80^{\circ}\text{C}$  en soluciones que contenían  $1 \times 10^{-3} \text{ M}$  TCA y  $2.5 \times 10^{-2} \text{ M}$   $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$  con  $1 \times 10^{-2} \text{ M}$   $\text{KHCO}_2$  (●),  $0.2 \text{ M}$   $\text{Na}_2\text{HPO}_4/\text{NaH}_2\text{PO}_4$  (■),  $1 \times 10^{-2} \text{ M}$   $\text{NaHCO}_3$  (▼), y en ausencia de aditivos (○).

La velocidad de degradación de TCA es menor en presencia de  $\text{HCO}_3^-$  y  $\text{HPO}_4^{2-}/\text{H}_2\text{PO}_4^-$ , como es de esperar, debido a la competencia entre la reacción con el radical anión sulfato y la formación de oxidantes más débiles como el radical anión carbonato y fosfato (Ross *et al.*, 1998; Martire y Gonzalez, 2001), (reacciones (2), (3) y (4), respectivamente).



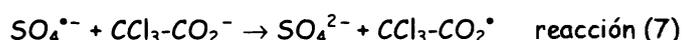
Por otro lado, la reacción del radical anión sulfato con  $\text{HCO}_2^-/\text{H}_2\text{CO}_2$  lleva a un aumento en la velocidad de decaimiento de TCA. El formiato reacciona con el radical anión sulfato según las reacciones (5) y (6) para dar radicales aniones  $^{\bullet}\text{CO}_2^-$  (la especie  $^{\bullet}\text{CO}_2\text{H}$  se desprotona fácilmente y su pKa es menor que 1).

## 1) $\text{SO}_4^{\bullet-}$ generado por la activación térmica del PS



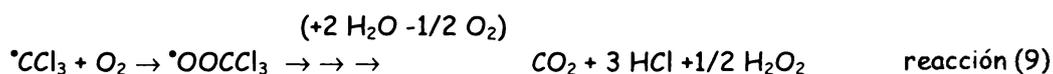
La mayor velocidad de decaimiento de TCA observada indica que los radicales  ${}^{\bullet}\text{CO}_2^-$  reaccionan eficientemente con el TCA como se discutirá más adelante. Por lo expuesto antes se puede concluir que el mecanismo es radicalario.

El radical anión sulfato reacciona con los ácidos carboxílicos clorados y con sus bases conjugadas por abstracción de H y transferencia electrónica, respectivamente, para dar radicales carboxílicos que luego eliminaran  $\text{CO}_2$  (Madhavan *et al.*, 1978; Maruthamuthu, 1995), como puede observarse en la reacción (7) para el anión tricloroacetato.



Debido a que se obtuvieron aniones cloruros inmediatamente después de la degradación de TCA y no se observaron productos orgánicos clorados, los radicales triclorometilos,  ${}^{\bullet}\text{CCl}_3$ , que se generan según la reacción (8), deben consumirse por reacciones térmicas muy eficientes.

Los radicales  ${}^{\bullet}\text{CCl}_3$ , son oxidados rápidamente por el oxígeno molecular disuelto en la solución (concentración de oxígeno en soluciones saturadas de aire a  $T=80^\circ\text{C}$ ,  $7.3 \times 10^{-5} \text{ M}$ ) y no se producen intermediarios clorados estables (Kin y Choi, 2002), reacción (9). Esta vía de reacción es respaldada con los ensayos realizados en ausencia de oxígeno molecular en los cuales no se observó la formación de  $\text{Cl}^-$ . En estas condiciones, es de esperar que los radicales  ${}^{\bullet}\text{CCl}_3$  se recombinen para generar productos clorados de mayor peso molecular (Gonzalez *et al.*, 2007).

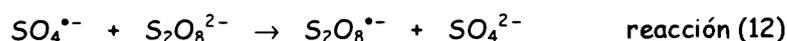


## 1) $\text{SO}_4^{\bullet-}$ generado por la activación térmica del PS

---

Debido a que no se observó dependencia en la descomposición del PS con la concentración de TCA (con un 30% de error), se descartaron otras reacciones entre el PS y radicales orgánicos.

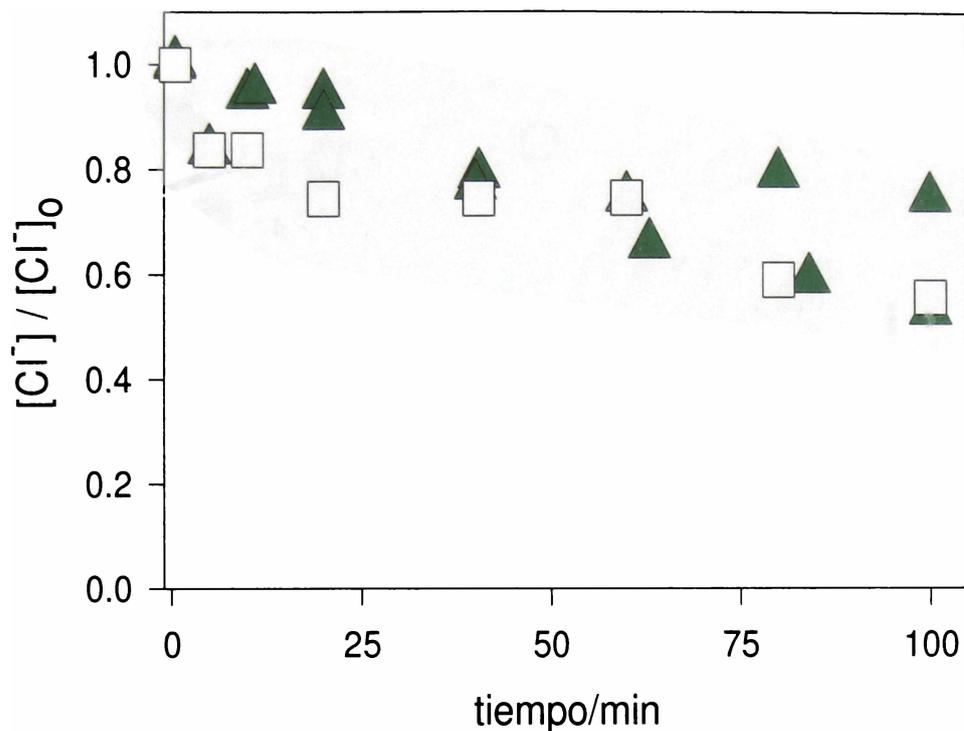
La recombinación del radical sulfato, reacción (10), su reacción con el agua, con  $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ , y con aniones  $\text{Cl}^-$  (Alegre *et al.*, 2000; Hermann, *et al.*, 1995; Huie y Clifton, 1990; Yu *et al.*, 2004), son reacciones que hay que tener en cuenta debido a que contribuyen a disminuir la eficiencia de la oxidación del TCA por  $\text{SO}_4^{\bullet-}$ , reacciones (11), (12) y (13), respectivamente.



Como consecuencia de estas reacciones se forman radicales  $\text{Cl}^{\bullet}$  y  $\text{HO}^{\bullet}$ , que pueden afectar la reacción global, y su importancia debe ser evaluada.

Se realizaron ensayos blanco (en ausencia de TCA) de soluciones a pH 2 con  $3 \times 10^{-3} \text{ M}$  NaCl y  $2 \times 10^{-2} \text{ M}$  o  $1 \times 10^{-2} \text{ M}$   $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$  a  $80^\circ\text{C}$ , en donde se observó una disminución de casi el 40% de la concentración inicial de aniones cloruro en 2 horas de reacción, ver Figura III.1.7, independientemente de la concentración de PS en el intervalo de concentraciones estudiado.

## 1) $\text{SO}_4^{\bullet-}$ generado por la activación térmica del PS



**Figura III.1.7:** Decaimiento de los iones cloruros en experimentos realizados a  $80^{\circ}\text{C}$ , con soluciones a pH 2.5 con  $3 \times 10^{-3} \text{ M NaCl}$  y ( $\blacktriangle$ )  $2 \times 10^{-2} \text{ M}$  o ( $\square$ )  $1 \times 10^{-2} \text{ M PS}$  y sin TCA.

En las condiciones experimentales de este trabajo, los ensayos de TCA con PS no muestran, dentro del error experimental, degradación del anión cloruro por radicales sulfato, como puede verse en la Figura III.1.8, donde se observa que el TCA es cuantitativamente degradado y la  $[\text{Cl}^-]$  medida es la esperada por la  $[\text{TCA}]_0$ . A tiempos más largos, y cuando todo el carbono orgánico fue oxidado a  $\text{CO}_2$ , se observó una disminución en la  $[\text{Cl}^-]$  en el tiempo. Este comportamiento puede entenderse si se tiene en cuenta la competencia entre el TCA y el  $\text{Cl}^-$  por el radical anión sulfato (reacciones (7) y (13)), la presencia de  $\text{O}_2$ , en la mezcla de reacción, para que tenga lugar la reacción (9) en forma eficiente así como otras reacciones que consumen el átomo de cloro formado.

## 1) $\text{SO}_4^{\bullet-}$ generado por la activación térmica del PS

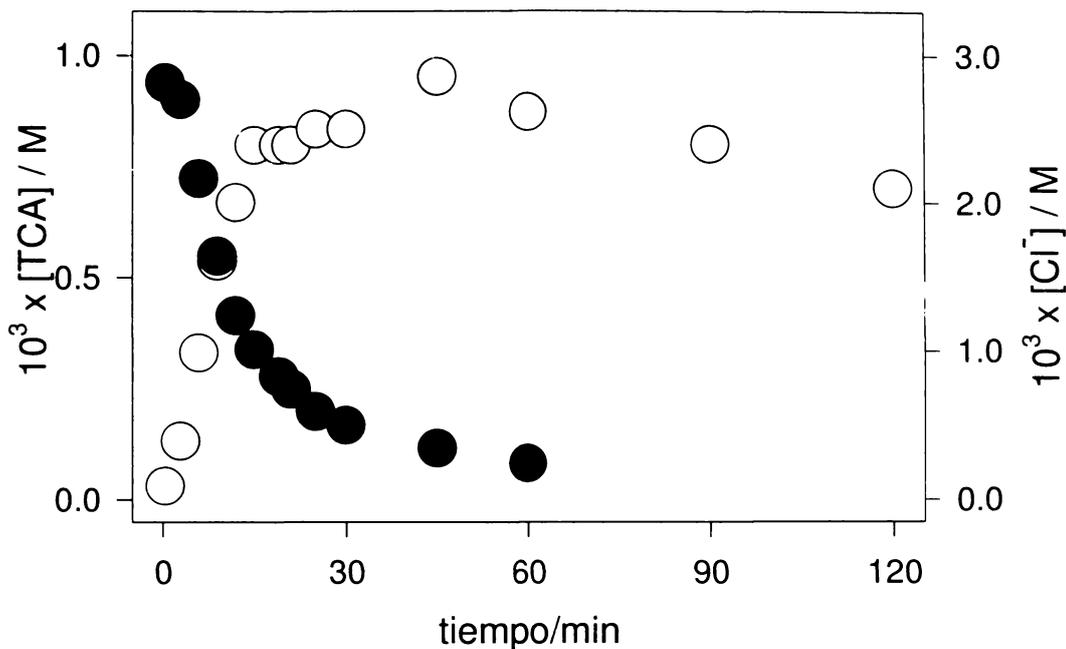
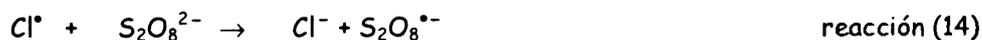
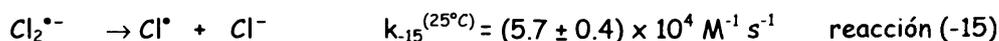
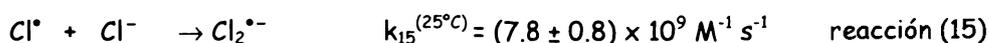


Figura III.1.8: Perfiles de concentración de iones cloruro (○) y TCA (●) observados en experimentos realizados en soluciones de pH 3 - 4 con  $1 \times 10^{-3} \text{ M}$  TCA y  $1 \times 10^{-2} \text{ M}$   $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$  a  $80^\circ\text{C}$ .

Entre las reacciones a tener en cuenta están la reacción del  $\text{SO}_4^{\bullet-}$  con los átomos de cloro, reacción (-13) (Padmaja *et al.*, 1993 , Hermann *et al.*, 1995). También se encuentra publicado en bibliografía (Yu *et al.*, 2004), la reacción, en solución, entre los átomos de cloro y el PS (14), que consume los  $\text{Cl}^\bullet$  presentes.

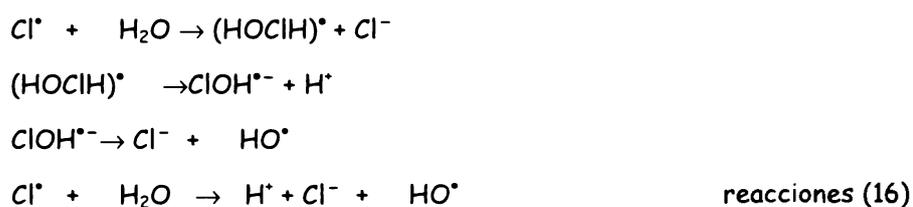


Por otro lado, los átomos de cloro ( $\text{Cl}^\bullet$ ) formados por la reacción (13), reaccionan reversiblemente con los aniones cloruros dando como resultado el radical anión  $\text{Cl}_2^{\bullet-}$ , reacciones (15) y (-15) (Yu *et al.*, 2004).



## 1) $\text{SO}_4^{\bullet-}$ generado por la activación térmica del PS

Sin embargo, debido a la alta reactividad de la especie  $\text{Cl}^\bullet$ , y a que la concentración de  $\text{Cl}^-$  en las soluciones acuosas es menor de  $3 \times 10^{-3} \text{ M}$ , esta reacción no es relevante (Alegre *et al.*, 2000). Por lo tanto, por simplicidad, no fue considerada la formación y el decaimiento de la especie  $\text{Cl}_2^{\bullet-}$ . La reacción del  $\text{Cl}^\bullet$  con agua, pone en juego una serie de reacciones, que lleva a la formación final de iones cloruros y radicales  $\text{HO}^\bullet$  (Alegre *et al.*, 2000). Cuando se consumen los radicales  $\text{HO}^\bullet$  producidos, no se puede establecer un equilibrio y las reacciones del radical  $\text{Cl}^\bullet$  con agua sigue una ley de velocidad de primer orden (Alegre *et al.*, 2000). El proceso global se muestra en las reacciones (16).



Las vías posibles de consumo de los radicales  $\text{HO}^\bullet$ , en nuestro sistema, son la recombinación del mismo y la reacción con  $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$  (reacción (17)).



El mecanismo simplificado planteado fue validado mediante una simulación global de los perfiles de concentración de TCA,  $\text{Cl}^-$  y PS obtenidos en 8 experimentos.

De acuerdo con la discusión previa, se introdujeron en el programa un número mínimo de reacciones en solución acuosa que tienen en cuenta la formación y el decaimiento del radical anión sulfato, el radical hidroxilo, y los átomos de cloro, así como sus reacciones con TCA y los intermediarios orgánicos generados (ver Tabla III.1.2).

Las constantes de reacción a  $80^\circ\text{C}$  para las reacciones (10) y (11), fueron calculadas a partir de la energías de activación publicadas (Ross *et al.*, 1998). La constante de velocidad de la reacción (9) fue estimada a partir del valor publicado a  $25^\circ\text{C}$  y corregida por la temperatura con la expresión matemática para constantes de velocidad limitadas por difusión de Smoluchowski (Steinfeld *et al.*, 1989). Por consiguiente, se impuso una restricción como límite superior de  $2 \times 10^{10} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ , para las constantes de velocidad

## 1) $\text{SO}_4^{\bullet-}$ generado por la activación térmica del PS

bimoleculares a  $80^\circ\text{C}$ , que no involucran interacciones de Coulomb entre los reactivos. Otros parámetros de entrada del programa son la concentración molar inicial de PS y TCA.

El programa simula simultáneamente todos los ensayos hasta encontrar el mejor ajuste en todos los perfiles de concentración. Los resultados de la simulación global están graficados con líneas sólidas en la Figura III.1.1, III.1.9 y III.1.10, para diferentes experimentos. Como se ve en todas las figuras, la coincidencia entre los datos experimentales y simulados es razonablemente buena.

El conjunto de reacciones mostradas en la Tabla III.1.2, son las más importantes y con mayor peso en la reacción global, ya que la eliminación de una de ellas empeora la comparación de las curvas simuladas con los datos experimentales. La Tabla III.1.2 muestra el mejor conjunto de valores para las constantes de velocidad obtenidos para las reacciones: (7), (9), (13), (-13), (14), y (16).

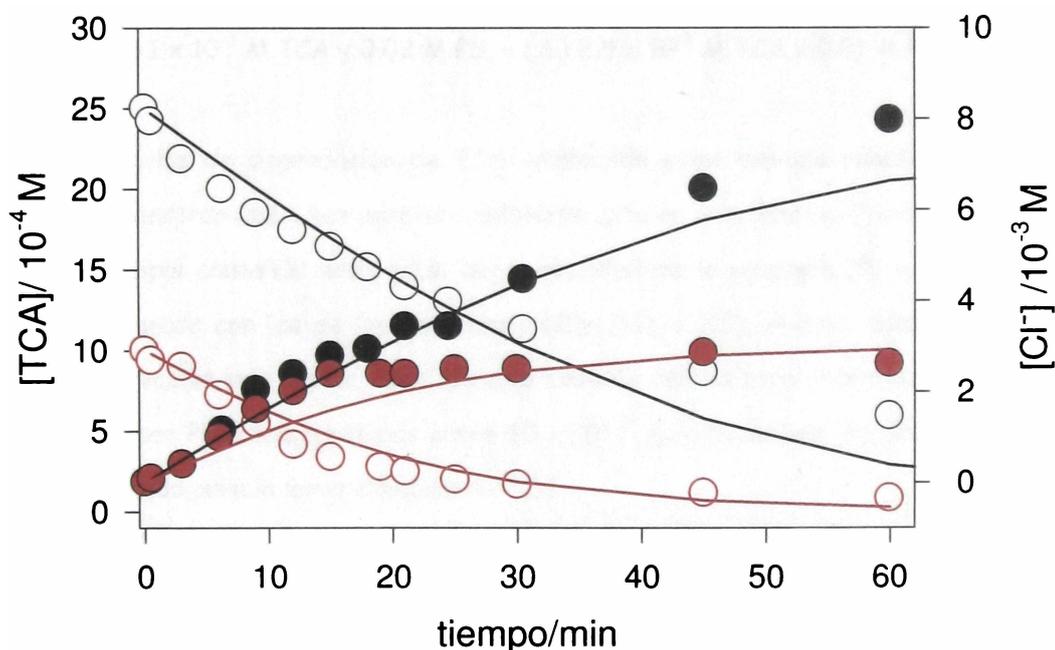


Figura III.1.9: Resultados del análisis global computacional (líneas), para experimentos a  $T=80^\circ\text{C}$  con (●)  $1 \times 10^{-3} \text{ M}$  TCA y  $2 \times 10^{-2} \text{ M}$  PS, y (●)  $2.5 \times 10^{-3} \text{ M}$  TCA y  $0.01 \text{ M}$  PS. Los símbolos llenos representan la evolución temporal de  $\text{Cl}^-$ , los símbolos sin relleno para la degradación de TCA.

## 1) $\text{SO}_4^{\bullet-}$ generado por la activación térmica del PS

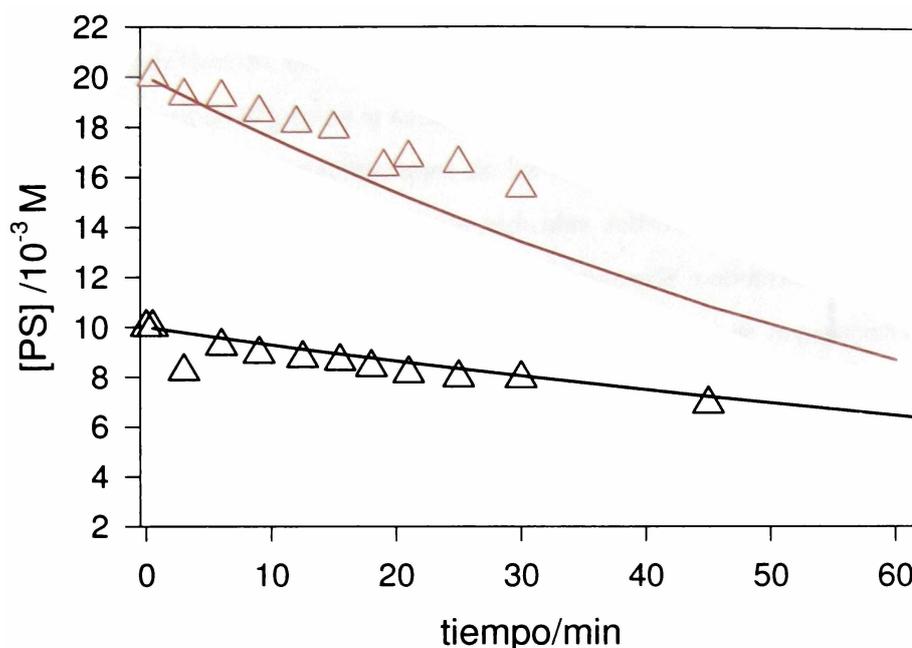


Figura III.1.10: Resultados del análisis global computacional (líneas), para experimentos a  $T=80^{\circ}\text{C}$  con ( $\triangle$ )  $1 \times 10^{-3}$  M TCA y 0.02 M PS, y ( $\triangle$ )  $2.5 \times 10^{-3}$  M TCA y 0.01 M PS.

Estudios previos de degradación de TCA empleando como especie reactiva al radical anión sulfato muestran que a temperatura ambiente esta no es eficiente (David Gara *et al.*, 2007). La principal causa de esto es la baja velocidad de la reacción (7) a temperatura ambiente comparada con las de las reacciones (10), (11), y (12). A altas temperaturas, la reacción (7) se vuelve más rápida y por lo tanto compite con las otras reacciones, entonces el tratamiento con PS a temperaturas entre  $60 - 80^{\circ}\text{C}$ , resulta un método ambientalmente benigno y adecuado para la mineralización de TCA.

Si se toma el límite superior de  $k_7 = 2 \times 10^6 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$  a temperatura ambiente (Ross *et al.*, 1998) y  $k_7 = (0.4 - 1) \times 10^8 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$  a  $80^{\circ}\text{C}$ , se obtiene un valor de energía de activación de  $43 - 64 \text{ kJ mol}^{-1}$  para la reacción (7). Este valor está de acuerdo con lo publicado para etanos clorados (Huang *et al.*, 2005; Liang *et al.*, 2004).

Esta reacción involucra una transferencia de un electrón del sustrato al radical, sin embargo el valor obtenido para el factor pre exponencial,  $10^{14} - 10^{17} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ , puede indicar que la reacción involucra aductos de tiempo de vida corta, producidos mediante un mecanismo de adición seguido por la transformación correspondiente. Un

## 1) $\text{SO}_4^{\bullet-}$ generado por la activación térmica del PS

---

mecanismo/comportamiento similar fue publicado para reacciones del  $\text{SO}_4^{\bullet-}$  con aniones inorgánicos (Waldemer *et al.*, 2007).

La energía de activación encontrada a partir de  $k_{\text{app}}(\text{TCA})$  es  $115 \text{ kJ mol}^{-1}$  y no puede asignársele a la reacción (7). Dada la complejidad de la reacción, esta energía de activación debe ser resultante de las contribuciones de las energías de activación de las reacciones (1) y (7) y de aquellas que compiten por los radicales sulfato (reacciones principales (11) - (13)). Es importante resaltar que en la activación térmica de oxidantes, la dependencia con la temperatura de la  $k_{\text{app}}$  del decaimiento del reactivo orgánico, no necesariamente refleja la dependencia con la temperatura de la constante de velocidad del radical generado con el orgánico tal como se postula en la literatura (Johnson *et al.*, 2008).

Si se grafica la concentración de TCA degradado ( $[\text{TCA}]_b$ ) vs. la concentración de PS consumido a un tiempo dado ( $[\text{S}_2\text{O}_8^{2-}]_t$ ) (Figura III.1.11) de allí se puede obtener información de la eficiencia del sistema en la degradación de TCA. Se observa que para el sistema conformado por  $10^{-3} \text{ M TCA}/10^{-3} \text{ M S}_2\text{O}_8^{2-}$ , hay una pendiente de 0.6. Cuando se le agrega  $10^{-3} \text{ M KHCO}_2$  la pendiente tiene un valor mayor a 0.6, esto significa que, este sistema, es más eficiente para la degradación de TCA por mol de oxidante consumido. En cambio, cuando al sistema se le agrega  $10^{-3} \text{ M Na}_2\text{CO}_3$ , la pendiente tiene un valor menor a 0.6, como es de esperar debido a que la especie  $\text{HCO}_3^-$  capta los radicales  $\text{SO}_4^{\bullet-}$ . Por lo tanto, la oxidación del TCA está limitada por la reacción (7), en acuerdo con lo publicado para la degradación de etenos clorados (Waldemer *et al.*, 2007) y no por la velocidad de descomposición del PS para generar radicales  $\text{SO}_4^{\bullet-}$ .

## 1) $\text{SO}_4^{\bullet-}$ generado por la activación térmica del PS

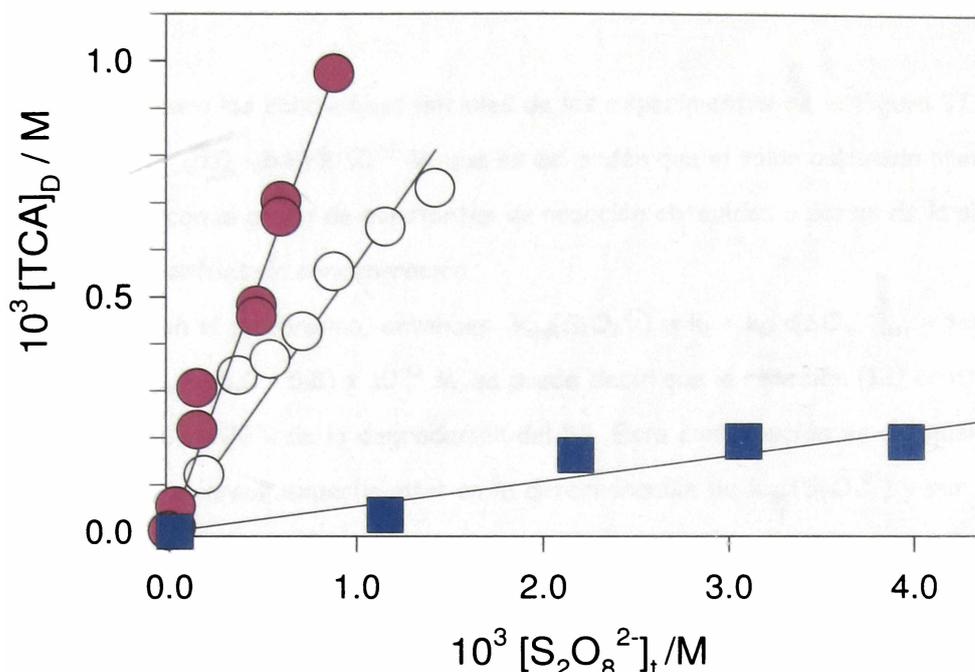


Figura III.1.11: Representación de la concentración de TCA degradado,  $[\text{TCA}]_a$ , vs la cantidad total de PS a un tiempo dado,  $[\text{S}_2\text{O}_8^{2-}]_t$ , para experimentos a  $80^\circ\text{C}$  con  $10^{-3}\text{ M}$  TCA y  $10^{-2}\text{ M}$   $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$  (○), con adición de  $10^{-2}\text{ M}$   $\text{KCO}_2\text{H}$  (●) y  $10^{-2}\text{ M}$   $\text{Na}_2\text{CO}_3$  (■).

De acuerdo al mecanismo planteado en la Tabla III.1.2, la cinética de degradación del TCA sigue un comportamiento cinético de tipo pseudo primer orden donde  $k_{\text{app}}(\text{TCA}) = (8 \pm 1) \times 10^{-4}\text{ s}^{-1}$ . Como se mencionó, la degradación de TCA es debida a la reacción con el radical anión sulfato, reacción (7), por lo cual  $k_{\text{app}}(\text{TCA}) = k_7 \times [\text{SO}_4^{\bullet-}]_{\text{ss}}$ , donde  $[\text{SO}_4^{\bullet-}]_{\text{ss}}$  es la concentración de radical anión sulfato en el estado estacionario. Si tomamos  $k_7 = (0.4 - 1.7) \times 10^8\text{ M}^{-1}\text{ s}^{-1}$ , el valor de  $k_{\text{app}}(\text{TCA})$  a  $80^\circ\text{C}$  obtenido a partir de las simulaciones de los experimentos, entonces la  $[\text{SO}_4^{\bullet-}]_{\text{ss}} \sim (20 - 4.5) \times 10^{-12}\text{ M}$ .

Si además, se plantean y se resuelven las ecuaciones cinéticas diferenciales para el mecanismo propuesto en la Tabla III.1.2, considerando estado estacionario para el radical anión sulfato y despreciando la recombinación de los radicales aniones sulfato (reacción (10)) y la reacción (13), en las condiciones experimentales seleccionadas, queda que (para la deducción ver Apéndice):

## 1) $\text{SO}_4^{\bullet-}$ generado por la activación térmica del PS

$$[\text{SO}_4^{\bullet-}]_{ss} \approx \frac{2 \times k_1 \times [\text{PS}]}{k_7 \times [\text{TCA}] + k_{12} \times [\text{PS}] + k_{11} \times [\text{H}_2\text{O}]} \quad \text{Ecuación III.1.1}$$

Por lo tanto, para las condiciones iniciales de los experimentos de la Figura III.1.1, nos da que  $[\text{SO}_4^{\bullet-}]_{ss} \sim (5.0 - 5.8) \times 10^{-12} \text{ M}$ , que es del orden que el valor calculado previamente y es consistente con el grupo de constantes de reacción obtenidas a partir de la simulación cinéticas de los perfiles de concentración.

De acuerdo con el mecanismo, entonces  $k_{app}(\text{S}_2\text{O}_8^{2-}) \equiv k_1 + k_{12} \times [\text{SO}_4^{\bullet-}]_{ss}$ , y tomando el valor de  $[\text{SO}_4^{\bullet-}]_{ss} \sim (5.0 - 5.8) \times 10^{-12} \text{ M}$ , se puede decir que la reacción (12) contribuye en aproximadamente un 20% de la degradación del PS. Esta contribución es del mismo orden de magnitud que el error experimental en la determinación de  $k_{app}(\text{S}_2\text{O}_8^{2-})$  y por lo tanto, las diferencias de  $k_{app}(\text{S}_2\text{O}_8^{2-})$  para los diferentes experimentos no pueden apreciarse.

**Tabla III.1.2:** Conjunto de reacciones que tienen lugar en la activación térmica de PS en presencia de TCA y sus correspondientes constantes de reacción a  $T=80^\circ\text{C}$ .

	$k$ a $80^\circ\text{C}$	$E_a$ (kJ/mol)	
$\text{S}_2\text{O}_8^{2-} \rightarrow 2 \text{SO}_4^{\bullet-}$	$(1.0 \pm 0.2) \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ (a)	$96 \pm 40$ (a)	(1)
$\text{SO}_4^{\bullet-} + \text{CCl}_3\text{-CO}_2^- \rightarrow \text{SO}_4^{2-} + \text{CCl}_3\text{-CO}_2^\bullet$	$(0.4 - 1.7) \times 10^9 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ (b)	$43 - 64$ (b)	(7)
$\text{CCl}_3\text{-CO}_2^\bullet \rightarrow \cdot\text{CCl}_3 + \text{CO}_2$	Muy rápida		(8)
$\cdot\text{CCl}_3 + \text{O}_2 \rightarrow \cdot\text{OCCl}_3 \rightarrow \text{CO}_2 + 3 \text{HCl} + 1/2 \text{H}_2\text{O}_2$ (+2 $\text{H}_2\text{O} - 1/2 \text{O}_2$ )	$1 \times 10^{10} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ (c)	$< 15$ (b)	(9)
$2 \text{SO}_4^{\bullet-} \rightarrow \text{S}_2\text{O}_8^{2-}$	$5 \times 10^8 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ (c)	$< 5$ (d)	(10)
$\text{SO}_4^{\bullet-} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{HO}^\bullet + \text{SO}_4^{2-} + \text{H}^\bullet$	$k_{11} \times [\text{H}_2\text{O}] = 1300 \text{ s}^{-1}$ (c)	$9.2$ (e)	(11)

## 1) SO<sub>4</sub><sup>•-</sup> generado por la activación térmica del PS

$\text{SO}_4^{\bullet-} + \text{S}_2\text{O}_8^{2-} \rightarrow \text{S}_2\text{O}_8^{\bullet-} + \text{SO}_4^{2-}$	$3 \times 10^7 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ (b)	~35 (f)	(12)
$\text{SO}_4^{\bullet-} + \text{Cl}^- \rightarrow \text{SO}_4^{2-} + \text{Cl}^\bullet$	$4 \times 10^8 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ (e)	0 (g)	(13)
$\text{SO}_4^{2-} + \text{Cl}^\bullet \rightarrow \text{SO}_4^{\bullet-} + \text{Cl}^-$	$3 \times 10^8 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ (e, h)		(-13)
$\text{Cl}^\bullet + \text{S}_2\text{O}_8^{2-} \rightarrow \text{Cl}^- + \text{S}_2\text{O}_8^{\bullet-}$	$6 \times 10^6 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ (g)		(14)
$\text{Cl}^\bullet + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}^\bullet + \text{Cl}^- + \text{HO}^\bullet$	$3 \times 10^5 \text{ s}^{-1}$ (g)		(16)
$\text{HO}^\bullet + \text{S}_2\text{O}_8^{2-} \rightarrow \text{S}_2\text{O}_8^{\bullet-} + \text{HO}^-$	$(3 - 5) \times 10^8 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ (b)	~40 (b)	(17)

(a) Obtenido en este trabajo a partir de la simulación de los experimentos y en concordancia con los valores publicados en literatura (House, 1962). (b) Obtenido en este trabajo a partir de la simulación de los experimentos. (c) Tomado de Ross *et al.*, 1998 y corregido por temperatura, ver texto (d) Tomado de David Gara *et al.*, 2008. (e) Obtenido de Herrmann *et al.*, 1995. (f) De este trabajo, en concordancia con  $E_{12} + E_{13} = 49 \text{ kJ/mol}$  (David Gara *et al.*, 2008). (g) Yu *et al.*, 2004. (h) La simulación no es sensible a esta reacción si  $k_7 > 4 \times 10^7 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ .

## 1) $\text{SO}_4^{\bullet-}$ generado por la activación térmica del PS

### III) Degradación de fenol en medio oxidativo

El objetivo de estas investigaciones es el de evaluar la capacidad del método de activación térmica de PS para degradar compuestos aromáticos. Para ello se realizaron experimentos con fenol y PS a diferentes temperaturas en presencia y en ausencia de oxígeno molecular. La cinética de reacción se siguió usando las técnicas de UV-visible, TOC, HPLC-UV y CG-MS para la determinación de fenol y posibles productos de reacción. Debido a la interferencia de estos últimos en los ensayos no pudo seguirse la evolución del PS a lo largo del tiempo de reacción.

De forma de encontrar rápidamente las condiciones experimentales óptimas de temperatura de trabajo se realizaron ensayos en el intervalo de temperatura de 65 a 94°C, en igual condición inicial de reactivos y con burbujeo constante de aire sintético. Estos experimentos mostraron un aumento en la velocidad de disminución de TOC con el aumento de la temperatura, tal como se muestra en la Figura III.1.12.

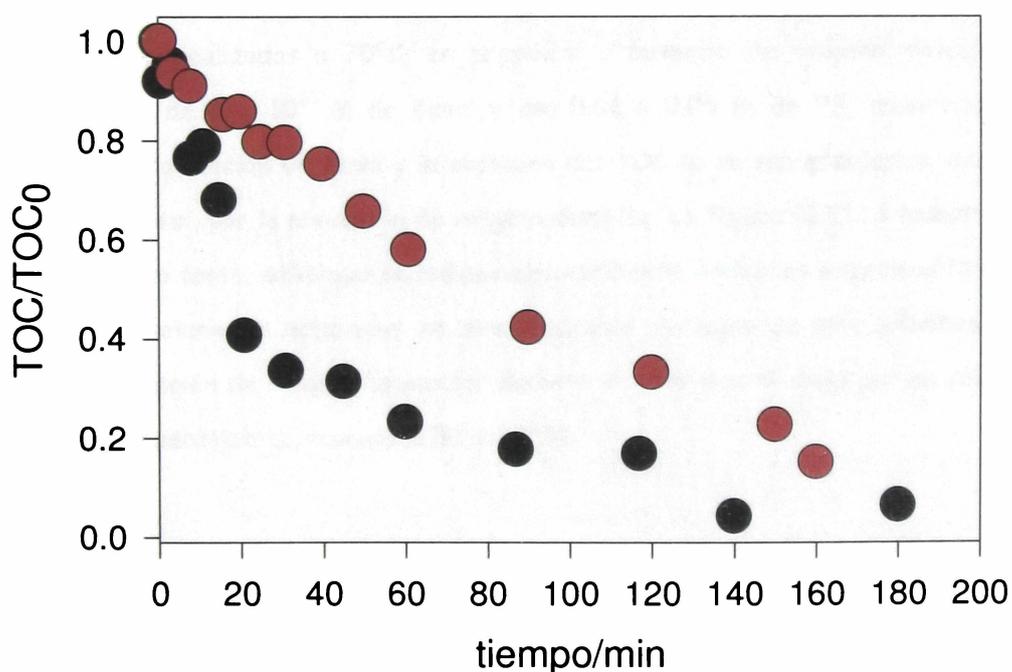


Figura III.1.12: Evolución temporal de  $\text{TOC}/\text{TOC}_0$ , para ensayos realizados con PS 0.05 M y Fenol  $5 \times 10^{-4}$  M, a diferentes temperaturas, (●) 70°C y (●) 74°C.

## 1) $\text{SO}_4^{\bullet-}$ generado por la activación térmica del PS

---

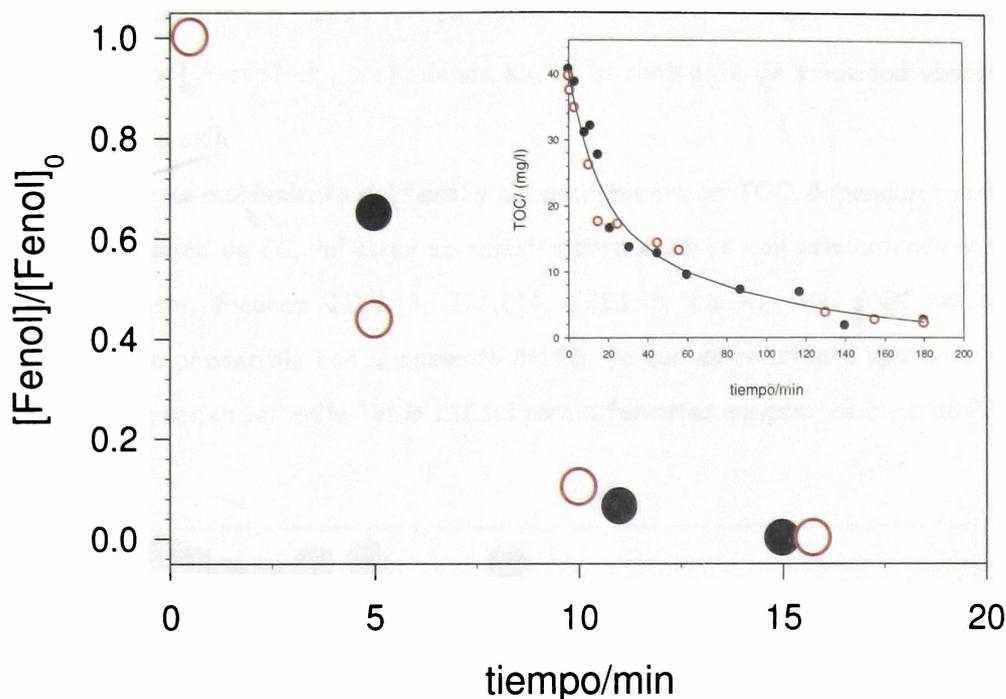
A temperaturas por debajo de los  $60^\circ\text{C}$  el sistema se vuelve demasiado lento como para tener utilidad práctica en la decontaminación de efluentes, ya que no se observan cambios en la concentración de TOC en un período de tiempo de varias horas. Estas observaciones están en concordancia con datos publicados donde se muestra que no hay degradación significativa de compuestos orgánicos volátiles por el PS a temperaturas menores a  $60^\circ\text{C}$  (Liang *et al.*, 2004).

A temperaturas  $> 85^\circ\text{C}$ , la velocidad de reacción se vuelve demasiado rápida como para obtener, con nuestros métodos de mezclado y toma de muestra, información detallada respecto de la naturaleza de los productos y eficiencia de mineralización. Por otro lado, la utilización de muy altas temperaturas reduce la aplicabilidad del método a los sistemas reales. Por estas razones estos estudios se limitaron al intervalo de temperaturas entre  $60$  y  $85^\circ\text{C}$ , donde se observa una fuerte dependencia de la velocidad de decaimiento de los valores de TOC con la temperatura de trabajo.

Se eligió entonces la temperatura de  $T=70^\circ\text{C}$  para estudiar el mecanismo de esta reacción y se realizaron ensayos variando la concentración de PS y fenol y se observó el efecto de la presencia de oxígeno disuelto en la mezcla de reacción.

Experimentos realizados a  $70^\circ\text{C}$ , en presencia y ausencia de oxígeno molecular con concentraciones de  $5 \times 10^{-4}$  M de fenol y con  $0.01$  ó  $0.05$  M de PS, muestran que la velocidad de desaparición de fenol y la evolución del TOC no se ven afectados, dentro del error experimental, por la presencia de oxígeno disuelto. La Figura III.1.13 muestra estos resultados. Por lo tanto, salvo que se indique expresamente, todos los experimentos fueron realizados con soluciones saturadas en aire, mediante burbujeo de aire sintético, por lo cual la concentración de oxígeno molecular durante el ensayo está dada por su solubilidad en agua a la temperatura de trabajo,  $1.52 \times 10^{-5}$  M.

## 1) $\text{SO}_4^{\bullet-}$ generado por la activación térmica del PS



**Figura III.1.13:** Variación de fenol a lo largo del tiempo de reacción, para experimentos realizados a 70 °C, con  $5 \times 10^{-4}$  M de fenol y 0.01 M de PS. Recuadro: evolución temporal de TOC para experimentos realizados con  $5 \times 10^{-4}$  M de fenol y 0.05 M de PS. Los símbolos (●) son en presencia y ausencia (○) de oxígeno molecular.

Como no fue posible medir la variación en la concentración de PS a lo largo del tiempo de reacción, un cálculo estimativo de su variación (ver ecuación III.1.2) obtenido considerando que la constante de descomposición térmica del PS es de  $2.2 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$  (ver Tabla III.1.4), y que no existen reacciones secundarias capaces de descomponerlo indica que este se consume aproximadamente un 7% luego de 40 minutos de reacción. Variaciones de concentración tan pequeñas permiten considerar, en una primera aproximación, que el PS se mantiene constante durante el tiempo de reacción observado.

$$\frac{(PS)_0 - (PS)_t}{(PS)_0} = 1 - e^{-kt}$$

Ecuación III.1.2

## 1) $\text{SO}_4^{\bullet-}$ generado por la activación térmica del PS

El decaimiento de fenol sigue una cinética de primer orden; las curvas de decaimiento en las figuras III.1.13 a III.1.15 permiten un ajuste a una función del tipo:  $[\text{fenol}] = [\text{fenol}]_0 \times \exp(-k_{\text{obs}} \times t)$ , donde  $k_{\text{obs}}$  es la constante de velocidad observada y  $t$  el tiempo de reacción.

La velocidad de decaimiento del fenol y del decaimiento de TOC, dependen fuertemente de la concentración de PS, tal como se muestra para ensayos con concentraciones de  $5 \times 10^{-4}$  M de fenol, Figuras III.1.13, III.1.14, III.1.15. La  $k_{\text{app}}$  del TOC no sigue un comportamiento predecible con el aumento del PS, ya que su constante aparente toma los valores que se pueden ver en la Tabla III.1.3 para diferentes concentraciones de PS.

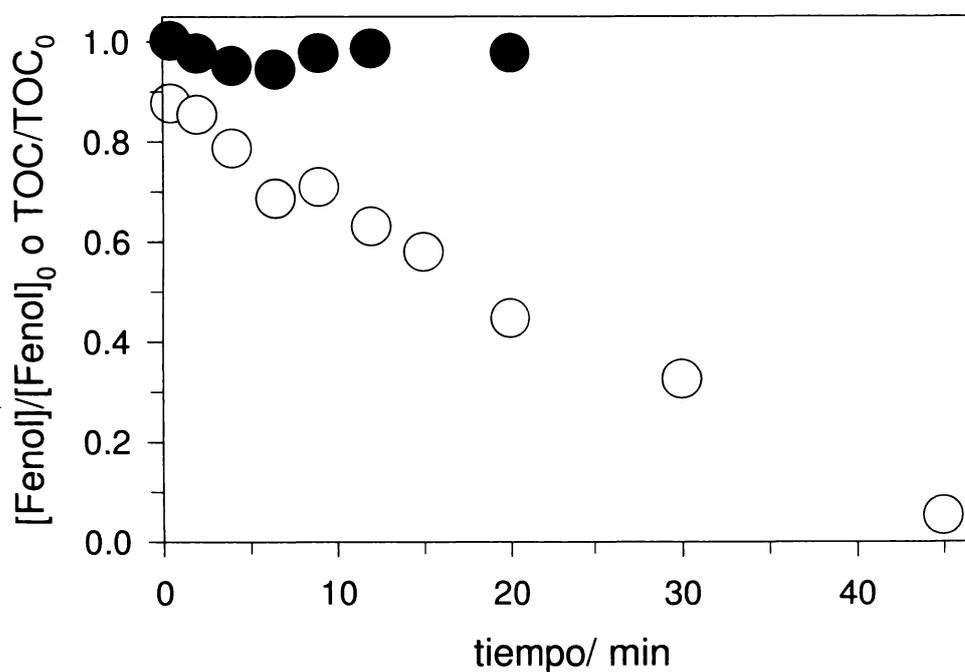


Figura III.1.14: Relación  $[\text{Fenol}]/[\text{Fenol}]_0$  (○) y  $\text{TOC}/\text{TOC}_0$  (●) para un experimento realizado a  $T=70^\circ\text{C}$  con  $1 \times 10^{-2}$  M PS y fenol  $4.7 \times 10^{-4}$  M.

## 1) $\text{SO}_4^{\bullet-}$ generado por la activación térmica del PS

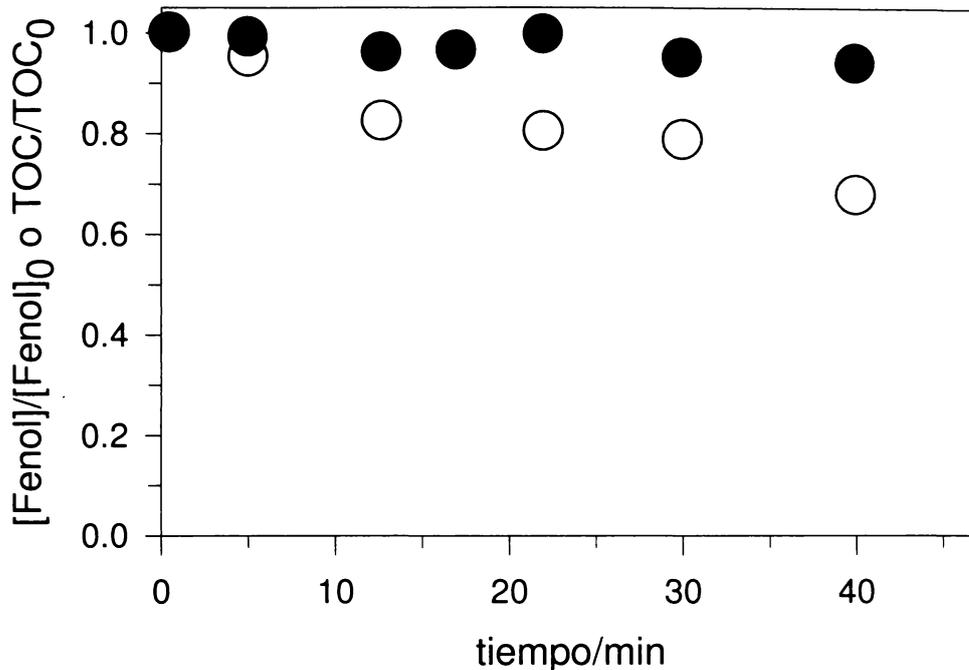


Figura III.1.15: Relación  $[\text{Fenol}]/[\text{Fenol}]_0$  (○) y  $\text{TOC}/\text{TOC}_0$  (●) para un experimento realizado a  $T=70^\circ\text{C}$  con  $5 \times 10^{-3}$  M PS y fenol  $5 \times 10^{-4}$  M.

Tabla III.1.3: Valores de  $k_{\text{app}}$  de TOC para ensayos con diferentes concentraciones de PS, y fenol  $5 \times 10^{-4}$  M.

[PS]/M	$k_{\text{app}}$ a $T=70^\circ\text{C}/\text{s}^{-1}$
$5 \times 10^{-3}$	$(2.8 \pm 0.3) \times 10^{-5}$
0.02	$(4.3 \pm 0.7) \times 10^{-4}$
0.05	$(1.57 \pm 0.07) \times 10^{-4}$

Los experimentos realizados con concentraciones menores de fenol, para una concentración de PS de 0.01 M, (ver Figuras III.1.14 y III.1.6), necesitan menores tiempos de reacción para lograr la desaparición del reactivo. Cuando se aumenta la concentración de fenol de  $1 \times 10^{-4}$  a  $5 \times 10^{-4}$  M, se observa que  $k_{\text{obs}}$  disminuye de  $(6 \pm 1) \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$  a  $(6.2 \pm 0.7) \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ . Estos resultados indican que la información cinética sobre la reacción no puede obtenerse de un análisis sencillo a partir de las variaciones de las  $k_{\text{obs}}$  con las distintas condiciones experimentales.

## 1) $\text{SO}_4^{\bullet-}$ generado por la activación térmica del PS

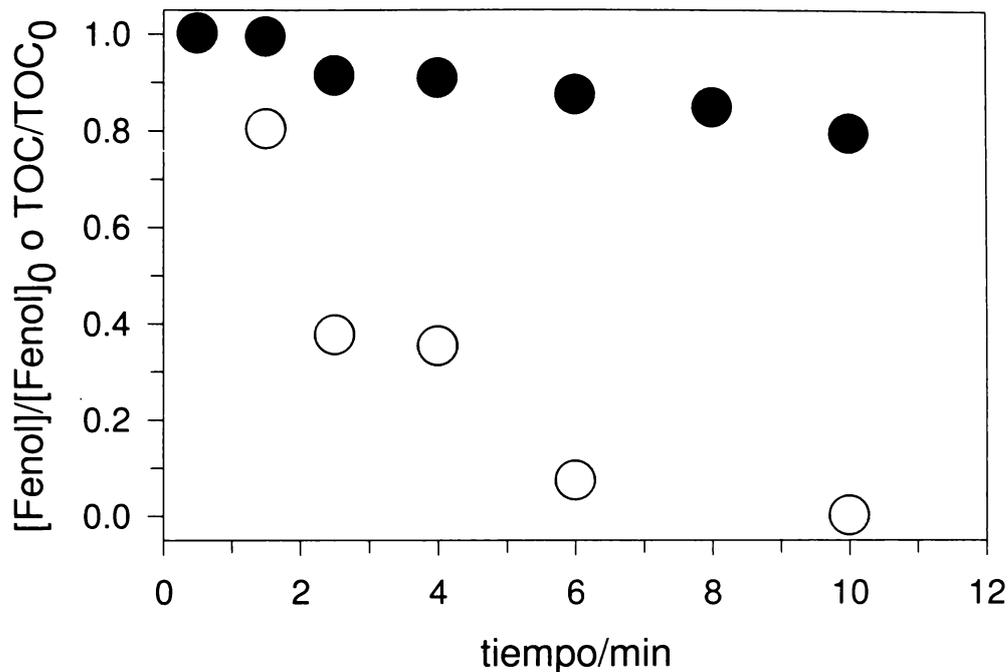


Figura III.1.16: Relación  $[\text{Fenol}]/[\text{Fenol}]_0$  (○) y  $\text{TOC}/\text{TOC}_0$  (●) para un experimento realizado a  $T=70^\circ\text{C}$  con  $1 \times 10^{-2}$  M PS y fenol  $1 \times 10^{-4}$  M.

En los cromatogramas obtenidos del HPLC-UV se puede observar la aparición de picos a tiempos mayores de retención que el correspondiente al fenol, los cuales no pudieron ser identificados. A medida que la reacción avanzó también se observó la desaparición de los picos. Productos típicos de la oxidación de fenol por métodos fuertemente oxidativos, publicados en la literatura (Land, 1993) son la benzoquinona e hidroquinona. Se sembraron estos patrones en el HPLC-UV. Los tiempos de retención de estos no corresponden a ninguno de los picos de productos observados, por lo que se deduce que estos no son productos de reacción en este sistema. La aparición de los productos observados por HPLC-UV está acompañado por una coloración parda en la mezcla de reacción que se intensifica con el avance del tiempo de reacción. De forma de poder identificar los productos mediante la técnica de CG-MS se realizaron extracciones con solventes orgánicos, tales como diclorometano y cloroformo. También se probó con una extracción sólido líquido utilizando un cartucho (Spe-ed amino 500 mg de la marca Merck) y luego extrayendo de este con metanol. En todos los casos solo se pudo detectar el pico correspondiente a fenol.

## 1) $\text{SO}_4^{\bullet-}$ generado por la activación térmica del PS

Una solución fresca con  $7.2 \times 10^{-4} \text{ M}$  de fenol y PS  $0.01 \text{ M}$  tiene una banda de absorción con un máximo en  $260 \text{ nm}$ , banda característica del fenol, y una banda mucho más intensa en la región de UV debido a la presencia del PS. Luego de algunos minutos u horas, dependiendo de la temperatura a la cual fue sometida la mezcla de reacción, la absorbancia de la solución cambia. A los pocos minutos de reacción se observa un incremento de absorción en la banda de  $260 \text{ nm}$  y la aparición de una nueva banda con máximo en  $400 \text{ nm}$ , ver Figura III.1.17. A tiempos más largos, los espectros muestran bandas anchas de absorción en todo el rango de luz visible que crecen con el tiempo de tratamiento para luego desaparecer, ver Figura III.1.18.

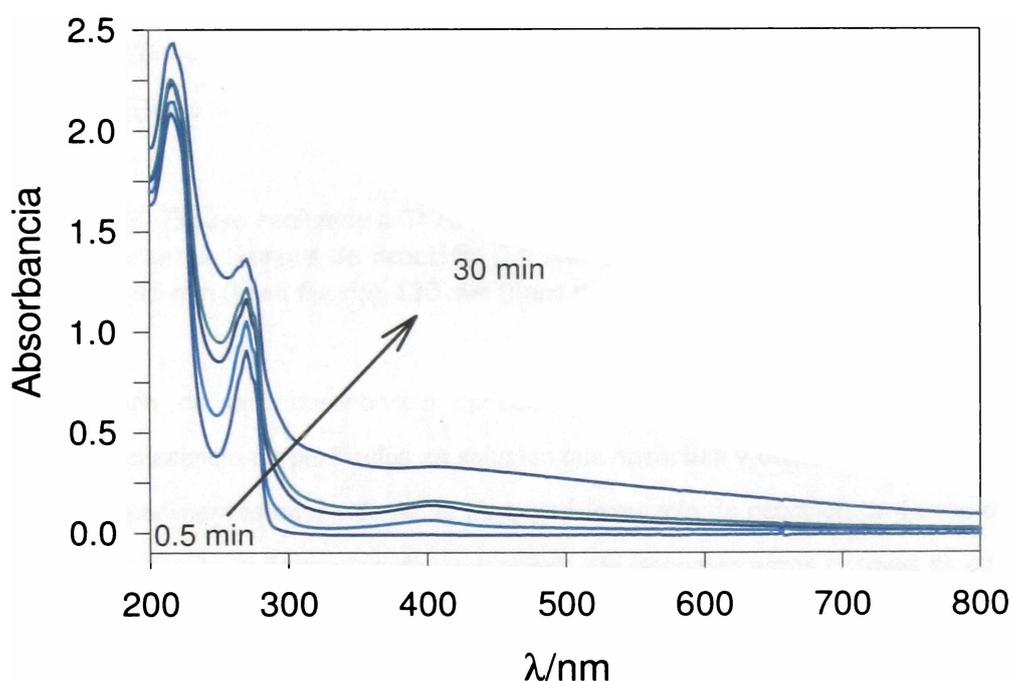


Figura III.1.17: Ensayo realizado a  $T=70^{\circ}\text{C}$ , para una solución con PS  $1 \times 10^{-2} \text{ M}$ , fenol  $7.2 \times 10^{-4} \text{ M}$ , para diferentes tiempos de reacción entre 0.5 y 30 minutos.

## 1) $\text{SO}_4^{\bullet-}$ generado por la activación térmica del PS

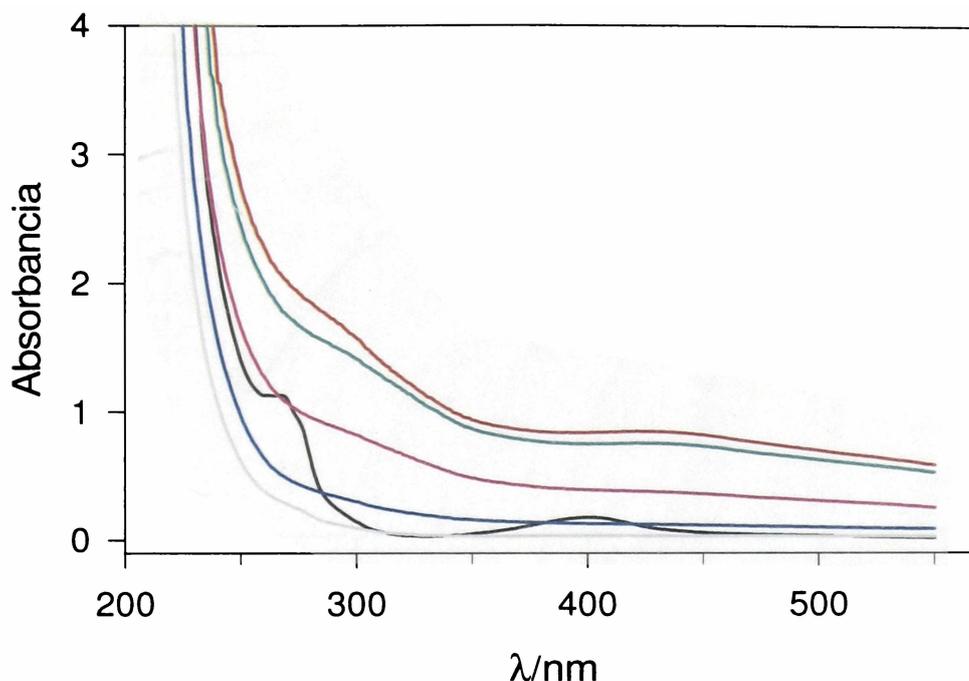


Figura III.1.18: Ensayo realizado a  $T=70^{\circ}\text{C}$ , para una solución con PS 0.05 M, fenol  $5 \times 10^{-4}$  M, para diferentes tiempos de reacción: 0.5 min (línea negra), 3 min (línea roja), 15 min (línea verde), 45 min (línea fucsia), 130 min (línea azul) y 180 min (línea gris).

La aparición de una absorbancia apreciable en todo el espectro visible permite sospechar la presencia de partículas en solución que absorben y dispersan la luz. Por ello se realizaron experimentos en donde no se burbujó la mezcla de reacción de forma de poder detectar visualmente la formación de precipitado. De hecho en estos ensayos se observó la aparición de opalescencia, debido a un precipitado pardo.

Se filtró la solución (filtro tipo 00H, tamaño de poro 1 - 2  $\mu\text{m}$ ) y se intentó solubilizar el mismo en diferentes solventes orgánicos tales como, metanol y diclorometano, sin éxito. Por lo tanto se le realizó un espectro IR a una pastilla de KBr que contenía el sólido (ver Figura III.1.19).

## 1) $\text{SO}_4^{\bullet-}$ generado por la activación térmica del PS

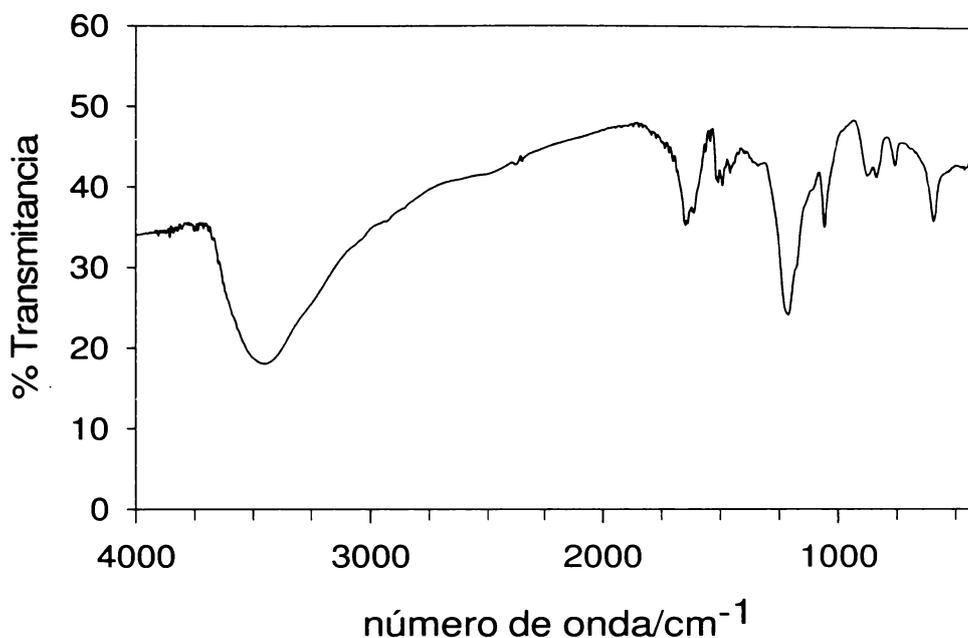


Figura III.1.19: Espectro FTIR del sólido pardo.

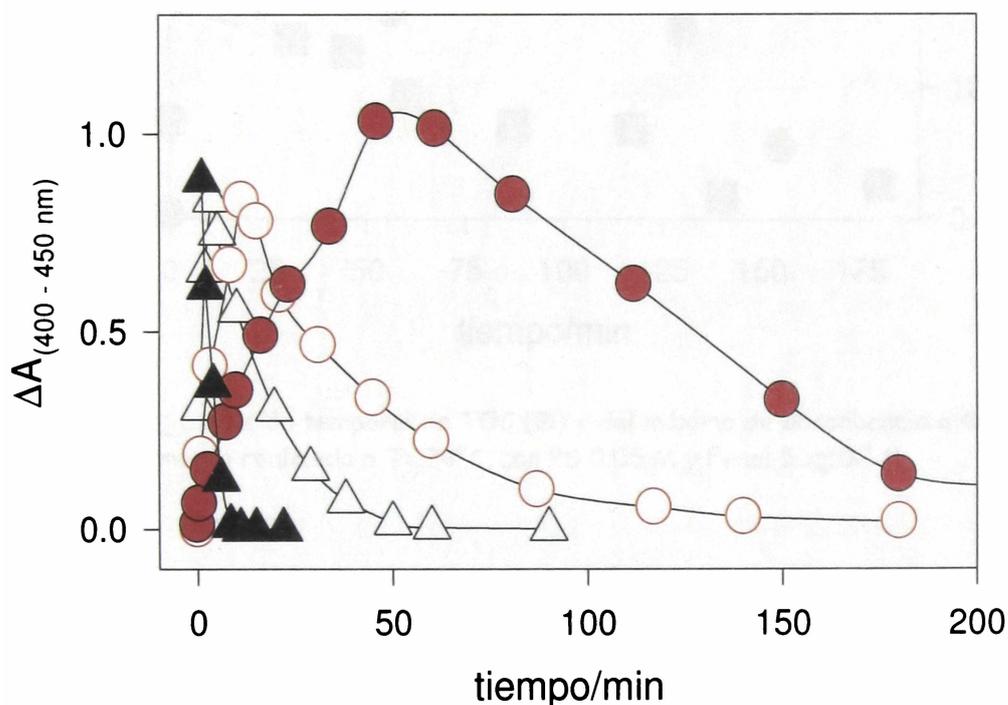
Como se puede observar del espectro, el sólido tiene dos bandas importantes a  $3450 \text{ cm}^{-1}$  y a  $1230 \text{ cm}^{-1}$ , que son características del estiramiento del O-H y C-O-C, respectivamente. La banda de  $1600 \text{ cm}^{-1}$  puede asignarse a un núcleo bencénico y las bandas por debajo de  $1000 \text{ cm}^{-1}$ , a estiramientos C-H fuera del plano del núcleo bencénico. Estos resultados nos indican que este producto contiene grupos oxifenilén (Phe-O-Phe), donde Phe es un núcleo bencénico. Dada la similitud del espectro obtenido con los espectros IR publicados de polímeros de fenol (Akita et. al, 2001.), donde se observan los mismos picos solo que con relaciones de intensidad diferentes, se puede inferir que el producto es un polímero de fenol.

Probablemente los polímeros generados solo contengan unas pocas unidades aromáticas, pero las suficientes como para volverse insolubles en muchos solventes orgánicos. Sin embargo, debido a su semejanza con el espectro IR y la baja solubilidad de los "polímeros de fenol" se los denominará de esta manera.

Una forma de poder obtener información respecto de la generación de estos polímeros es mediante la observación del comportamiento de la banda alrededor de  $400 \text{ nm}$ . En

## 1) $\text{SO}_4^{\bullet-}$ generado por la activación térmica del PS

ensayos realizados en el rango de temperatura de 65 a 94°C, para iguales condiciones iniciales de fenol y PS (ver Figura III.1.20), se puede apreciar que se alcanza un valor similar máximo de absorbancia, en el intervalo (400 - 450) nm, a las distintas temperaturas para  $T \geq 74^\circ\text{C}$ . Sin embargo, el tiempo en el cual la reacción llega a un máximo de absorbancia ( $t_{\text{max}}$ ) es considerablemente más corto a medida que aumenta la temperatura. Los ensayos realizados a las más altas temperaturas muestran la formación rápida de opalescencia y su rápida desaparición, no observándose precipitado en el fondo del reactor. Estas observaciones sugieren que a estas temperaturas el polímero se forma pero es rápidamente degradado.

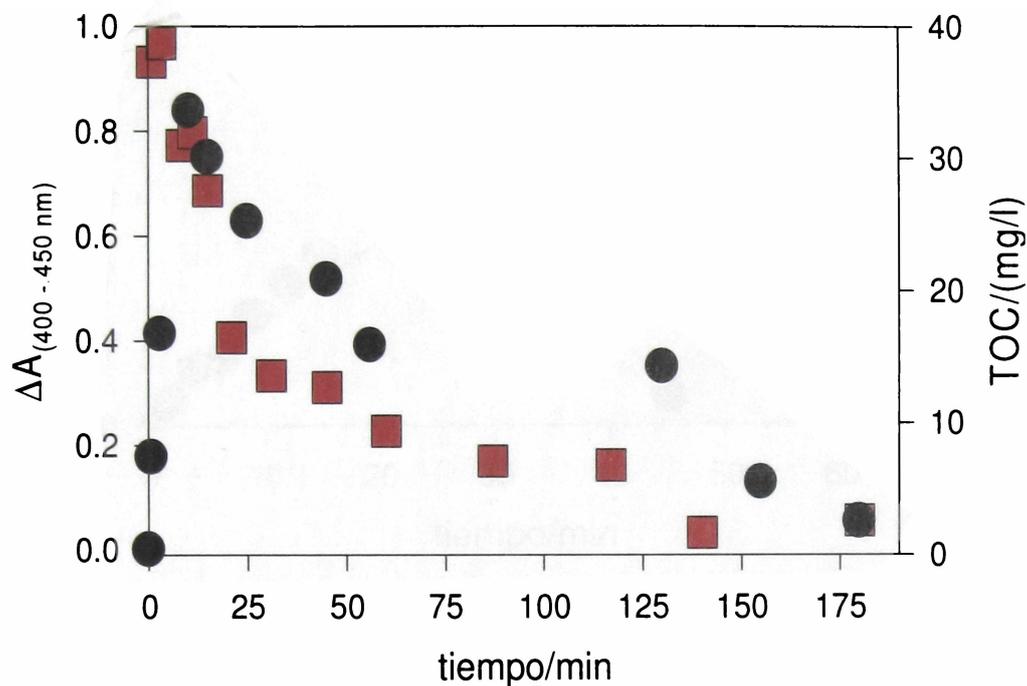


**Figura III.1.20:** Variación de la absorbancia en el rango (400 - 450) nm con el tiempo, para ensayos realizados con  $5 \times 10^{-4}$  M fenol y 0.05 M PS a 65°C (●), 74°C (○), 84°C (△) y 94°C (▲).

Estas conclusiones están de acuerdo con la velocidad de decaimiento del TOC que concuerda con la velocidad de disminución del máximo a 400 nm (ver Figura III.1.21). Por otro lado, la velocidad de decaimiento del fenol y la velocidad de aparición de la

## 1) $\text{SO}_4^{\bullet-}$ generado por la activación térmica del PS

absorbancia a 400 nm son del mismo orden de magnitud (ver Figura III.1.22), lo que indica que el polímero se forma durante los primeros pasos de la reacción.



**Figura III.1.21:** Evolución temporal de TOC (■) y del máximo de absorbancia a 400 nm (●), para un experimento realizado a  $T= 74^{\circ}\text{C}$ , con PS 0.05 M y Fenol  $5 \times 10^{-4}$  M.

## 1) $\text{SO}_4^{\bullet-}$ generado por la activación térmica del PS

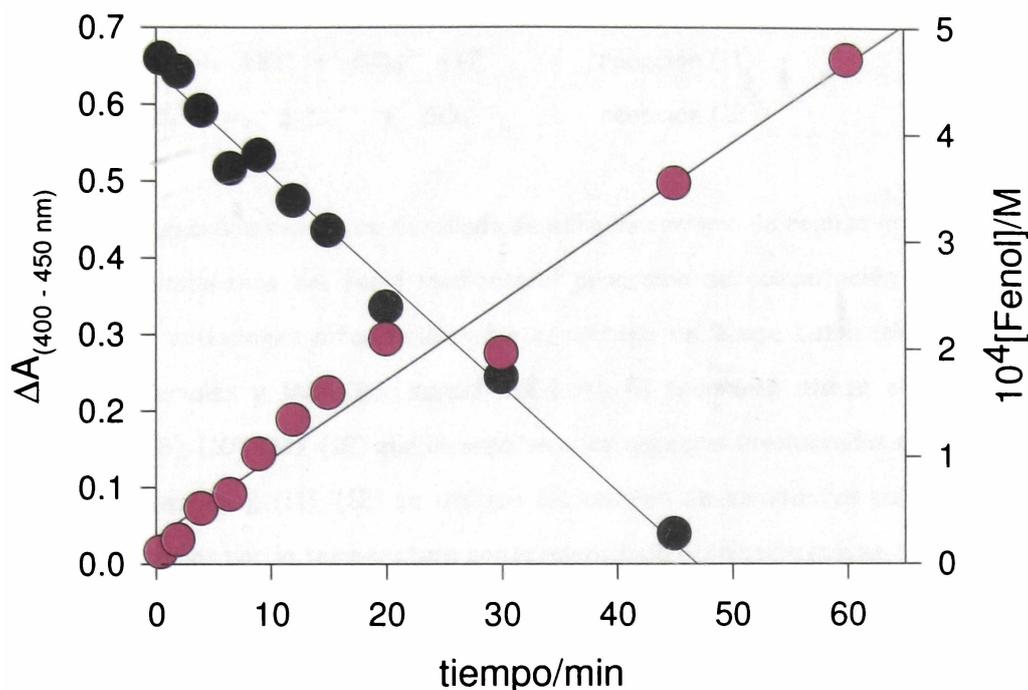


Figura III.1.22: Evolución temporal de [Fenol] (●) y del máximo de absorbanza a 400 nm (●), para un experimento realizado a  $T=74^\circ\text{C}$ , con PS 0.01 M y Fenol  $5 \times 10^{-4}$  M.

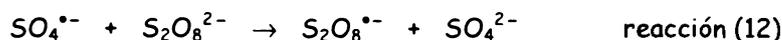
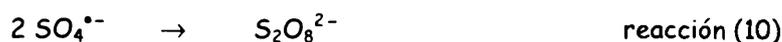
Un análisis cinético detallado que permita obtener información sobre las constantes de reacción solo puede obtenerse mediante una simulación cinética de los perfiles de concentración de fenol bajo las distintas condiciones experimentales, una vez propuesto el mecanismo de la reacción.

Por lo expuesto, un mecanismo simple de reacción debe considerar la descomposición del PS a radical sulfato, reacción (1), reacción del radical sulfato con el fenol (PhOH), reacción (18).



Se deben tener en cuenta también las reacciones que compiten con el fenol por el radical sulfato. Estas últimas son la recombinación del radical sulfato, su reacción con agua y su reacción con PS, reacciones (10, 11, 12), respectivamente.

## 1) $\text{SO}_4^{\bullet-}$ generado por la activación térmica del PS



Para realizar un análisis cinético detallado de este mecanismo se realiza la simulación de las trazas de decaimiento del fenol mediante el programa de computación basado en la resolución de las ecuaciones diferenciales por el método de Runge Kutta (descrito en el Capítulo II Materiales y Métodos, sección II-1.14). El programa utiliza el conjunto de reacciones (1), (18), (10), (11), (12) que incorporan a las especies involucradas en la reacción. Para las reacciones (10), (11), (12) se utilizan los valores de constantes publicadas en la literatura, corregidas por la temperatura con la energía de activación que se muestran en la Tabla III.1.4. Para la reacción (1) se utiliza el valor encontrado en este trabajo tal como se describió en la sección anterior. Para la reacción (18) se utiliza el valor publicado en la literatura a 25°C, corregido por el efecto de la temperatura, asumiendo una energía de activación 24.3 kJ/mol del orden de la observada para la fotoquímica del bifenilo con radical anión sulfato (Huang y Huang, 2009). Si bien este valor es una estimación grosera del valor de la constante a 70°C, este será posteriormente evaluado a partir de los resultados de las simulaciones.

**Tabla III.1.4:** Conjunto de reacciones utilizadas para la simulación, ver referencia en el texto

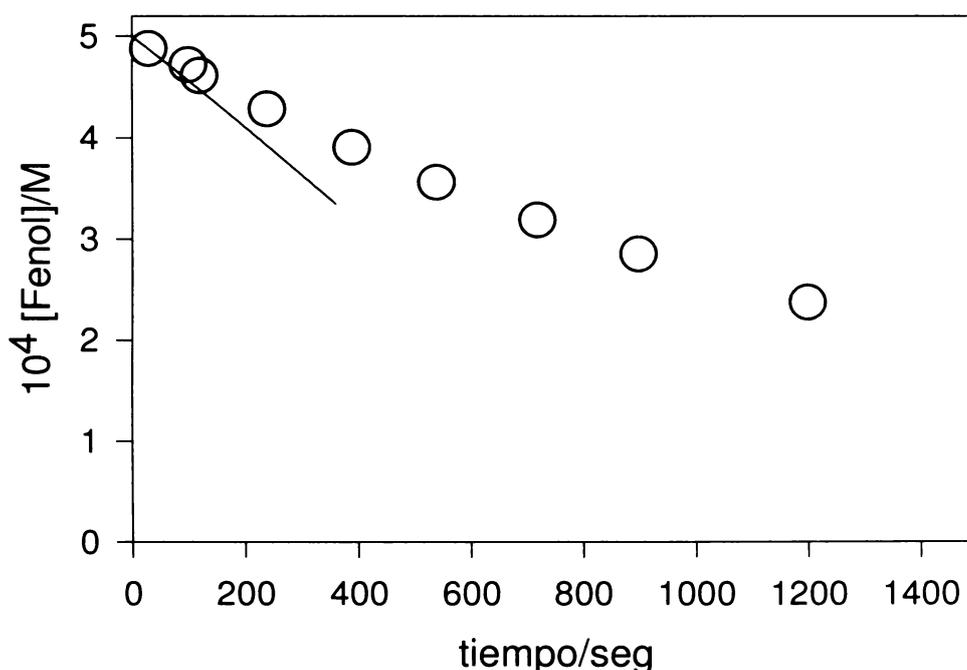
	$k$ a 70°C	
$\text{S}_2\text{O}_8^{2-} \rightarrow 2 \text{SO}_4^{\bullet-}$	$0.22 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ (a)	(1)
$\text{SO}_4^{\bullet-} + \text{PhOH} \rightarrow \text{PhO}^{\bullet} + \text{SO}_4^{2-} + \text{H}^+$	$8 \times 10^9 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ (b)	(18)
$2 \text{SO}_4^{\bullet-} \rightarrow \text{S}_2\text{O}_8^{2-}$	$5 \times 10^8 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ (a)	(10)
$\text{SO}_4^{\bullet-} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{HO}^{\bullet} + \text{SO}_4^{2-} + \text{H}^+$	$k_{11} \times [\text{H}_2\text{O}] = 1450 \text{ s}^{-1}$	(11)
$\text{SO}_4^{\bullet-} + \text{S}_2\text{O}_8^{2-} \rightarrow \text{S}_2\text{O}_8^{\bullet-} + \text{SO}_4^{2-}$	$2.1 \times 10^7 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$	(12)

(a) constante calculada a partir de la energía de activación y la constante de velocidad a 80°C, obtenidas en la sección anterior.

## 1) $\text{SO}_4^{\bullet-}$ generado por la activación térmica del PS

(b) ver referencia en el texto.

Sin embargo, a pesar de utilizar un valor mínimo para la constante de reacción del radical sulfato con fenol, los perfiles de decaimiento de fenol simulados son más rápidos que lo observado experimentalmente, tal como se muestra en la Figura III.1.23. Estas observaciones indican que el conjunto de reacciones utilizadas es incompleto y las reacciones de los intermediarios orgánicos generados a partir de la reacción (18) también afectan el decaimiento de fenol.

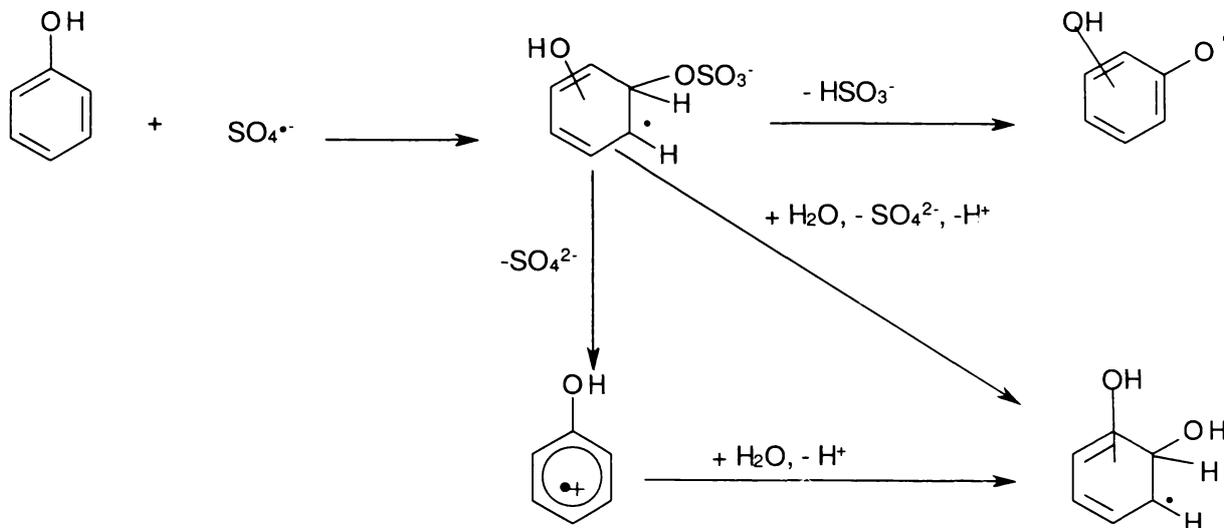


**Figura III.1.23:** Evolución temporal de la  $[\text{Fenol}]$ , para un experimento con PS  $1 \times 10^{-2} \text{ M}$  y fenol  $5 \times 10^{-4} \text{ M}$ ,  $T = 70^\circ\text{C}$ , la línea continua corresponde a la simulación y los (○) corresponden a los datos experimentales.

Las reacciones del radical  $\text{SO}_4^{\bullet-}$ , con varios compuestos aromáticos en general dan lugar a la formación del radical hidroxiciclohexadienilo (XHCHD). El radical XHCHD puede generarse por la hidrólisis del aducto formado por la adición al anillo del radical sulfato o a partir del radical catión producido por transferencia de un electrón del anillo aromático al  $\text{SO}_4^{\bullet-}$ , como puede verse en el Esquema III.1.1 (Merga *et al.*, 1994). Las constantes de

## 1) $\text{SO}_4^{\bullet-}$ generado por la activación térmica del PS

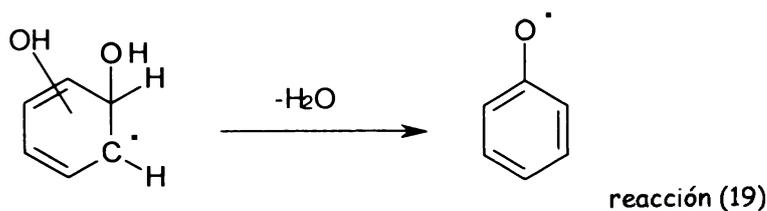
velocidad bimolecular dependen fuertemente del carácter aceptor o dador del sustituyente en el anillo aromático.



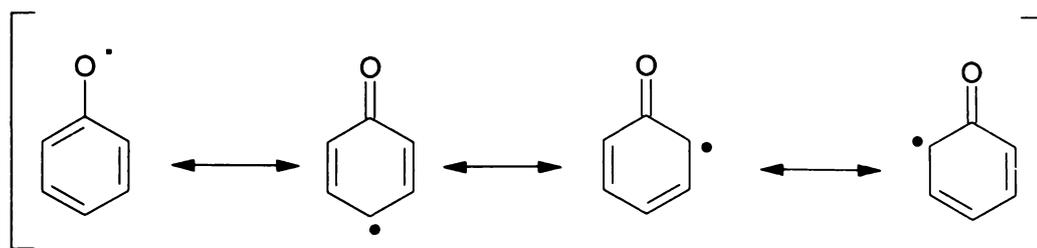
Esquema III.1.1

Se conoce de la literatura que el radical anión sulfato reacciona con el fenol, por adición al doble enlace, con constante bimolecular del orden de  $2.2 \times 10^8 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$  y resulta la formación del radical hidroxíciclohexadienilo (Gonzalez y Mártire, 1999). Las posibles vías de decaimiento de este radical involucran la desproporción para dar el benceno sustituido y su derivado monohidroxilado, la dimerización para dar bifenilos y la reacción con oxígeno para dar productos oxidados de cadena abierta.

Una reacción importante del radical hidroxíciclohexadienilo del fenol es la pérdida de agua para generar el radical fenoxilo, ver reacción (19). El esquema III.1.2 muestra las estructuras resonantes del radical fenoxilo.



## 1) $\text{SO}_4^{\bullet-}$ generado por la activación térmica del PS

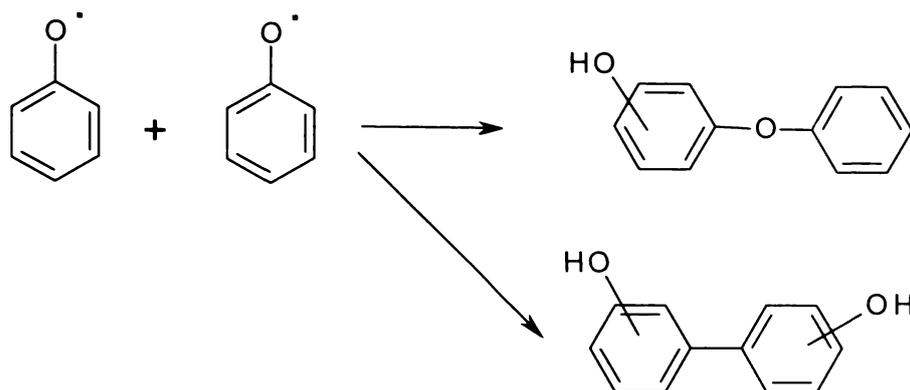


Esquema III.1.2

Debido a que no se detectó por HPLC-UV la formación de benzoquinona e hidrobenzoquinona, a las temperaturas de trabajo, la reacción (19) debe ser más rápida que otros decaimientos del radical ciclohexadienilo. Más aún, la formación de radicales fenoxilo como vía principal de reacción permite justificar la independencia del TOC con la concentración de oxígeno, ya que este radical no reacciona con el oxígeno (Rosso *et al.*, 1999).

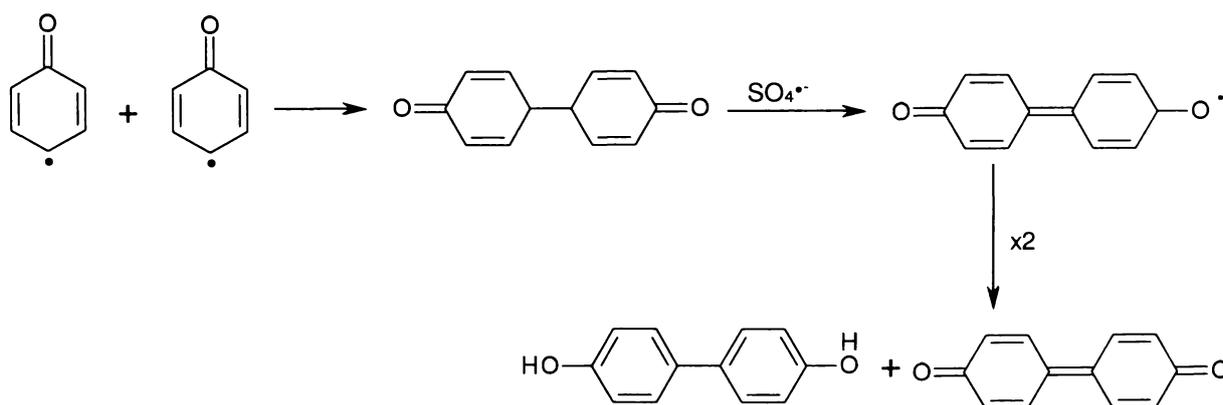
Unas de las principales vías de decaimiento del radical fenoxilo es por recombinación para dar bifenilos o fenilfenol (Uyama *et al.*, 2002), tal como se muestra en la reacción (20). Como no se observó la formación de dihidroxibencenos, benzoquinonas e hidroquinonas, la reacción de desproporción de los radicales fenoxilos no es importante a la temperatura de trabajo. De acuerdo a lo publicado en la literatura, los compuestos más probables, son, 2,2'-bifenilo, 2,4'-bifenilo, 4,4'-bifenilo, 2-fenoxifenol y 4-fenoxifenol, con una distribución de 0.7:1.7:1.0:0.35 (para este último valor se tomó la suma de los dos fenoxifenoles, (Das, 2009)). Si bien no se ha podido identificar estos compuestos, los picos con tiempos de retención mayor al del fenol observados por HPLC-UV, podrían deberse a ellos.

## 1) $\text{SO}_4^{\bullet-}$ generado por la activación térmica del PS



reacción (20)

De acuerdo a estudios recientemente publicados (Das, 2009), la recombinación de los radicales fenoxilos da lugar también a la generación de difenoquinona. Este compuesto presenta un pico de absorción importante a 400 nm ( $\epsilon = 31600 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ , Kuboyama, 1960). Todos los espectros de absorción obtenidos en experimentos realizados a  $70^\circ\text{C}$  y diferentes concentraciones de fenol y PS, muestran la aparición de un pico de absorción a 400 nm a los pocos minutos de reacción, ver Figura III.1.17. Las reacciones postuladas para su formación se describen en el Esquema III.1.3.

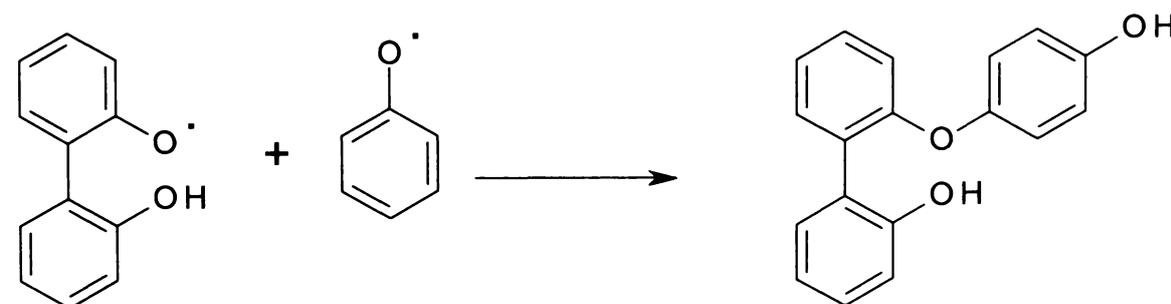
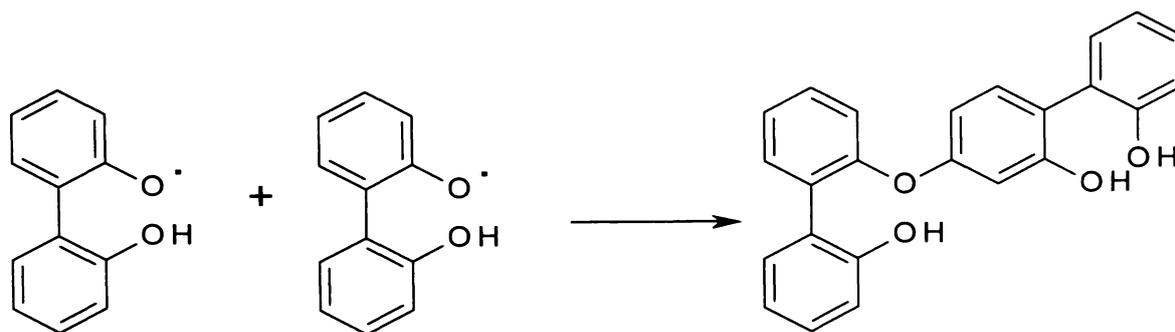
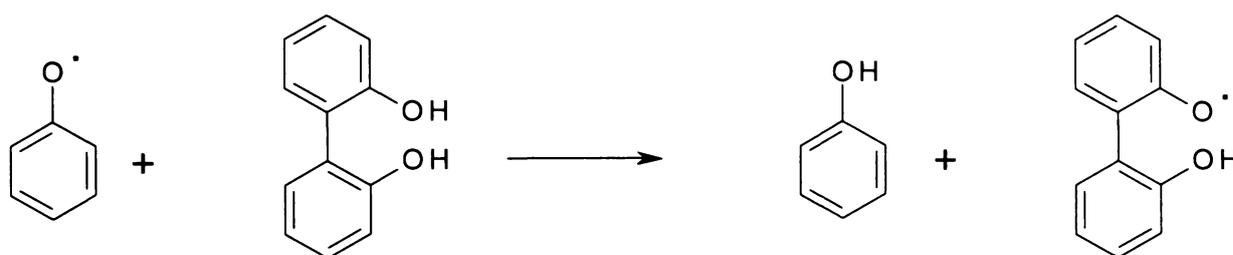


Esquema III.1.3

La formación de los polímeros de fenol indica que los dímeros bifenilos o fenilfenol reaccionan en la mezcla de reacción para dar productos de mayor peso molecular. La reacción de los radicales fenoxilo con el bifenilo (o el fenilfenol) puede dar lugar a la

## 1) $\text{SO}_4^{\cdot-}$ generado por la activación térmica del PS

formación del radical fenoxilo del bifenilo (o fenilfenol), reacción (21). La recombinación de estos últimos da lugar a la formación de tetrámeros de fenol, reacción (22). La formación de trímeros puede obtenerse a partir de la recombinación del radical fenoxilo y el radical del fenoxilo del bifenilo, reacción (23). Este tipo de reacciones son las responsables de la síntesis de los biopolímeros del fenol (Uyama *et al.*, 2002). En estos estudios, los autores proponen que el radical fenoxilo solo reacciona por recombinación o abstracción de hidrógeno, en concordancia con las presentes observaciones a la temperatura de trabajo.



## 1) $\text{SO}_4^{\bullet-}$ generado por la activación térmica del PS

---

Tal como se observó para los bencenos monosustituídos, es de esperar que la reacción del bifenilo o del fenilfenol con el radical sulfato dé lugar a la formación de ciclohexadienilos, ver por ejemplo Esquema III.1.1. Estos últimos radicales pueden llevar a la oxidación de los dímeros o bien generar en algunos casos radicales fenoxilos por pérdida de agua, reacción (19). La oxidación de los dímeros debería ser de mayor importancia que la generación de radicales fenoxilo, puesto que para altas concentraciones de PS se observó la mineralización de los polímeros.

Si se incluyen en el programa las reacciones (21) y (23) con constantes  $k_{21} = 6 \times 10^8 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$  y  $k_{23} = 4 \times 10^8 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$  del orden de los publicados de la recombinación del radical fenoxilo y la abstracción de H de fenoles por el radical fenoxilo (Neta y Grodkowski, 2005), se obtienen decaimientos más lentos de fenol, más en acuerdo con lo observado experimentalmente. Más aún, la consideración de la reacción del radical sulfato con los bifenilos y el fenilfenol, Esquema III.1.1, con constante de reacción del orden de la publicada para el fenol, permite obtener una buena concordancia entre los perfiles de concentración del fenol experimentales y el simulado, tal como se muestra en la Figura III.1.24. Debido al tiempo de computación requerido por el programa realizado por el grupo no se simuló el decaimiento de fenol a tiempos largos, fundamentalmente porque a estos tiempos se requiere considerar las reacciones de los polímeros.

## 1) $\text{SO}_4^{\bullet-}$ generado por la activación térmica del PS

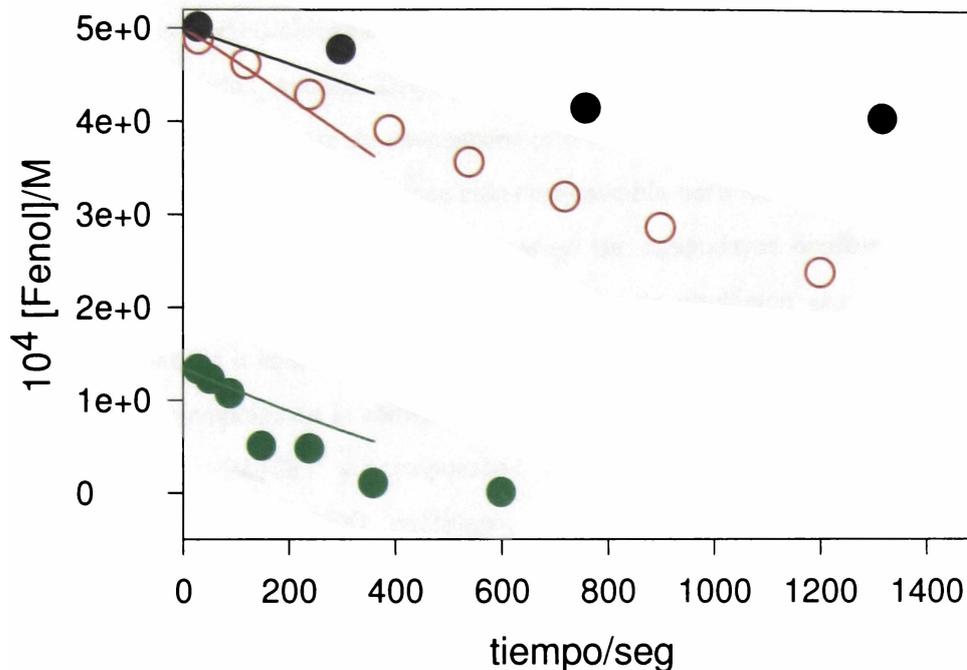


Figura III.1.24: Perfiles de concentración de fenol experimentales (símbolos) y simulado (línea continua), a 70°C, para fenol  $1.35 \times 10^{-4}$  M y PS 0.01 M (●), ó  $5 \times 10^{-3}$  (●), y fenol  $5 \times 10^{-4}$  M y PS 0.01 M (○).

Variaciones de la constante de velocidad de reacción entre fenol y el radical sulfato, muestran que los mejores ajustes se obtienen para valores de  $k_{18} \geq 8 \times 10^9 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$  a 70°C.

El análisis cinético exhaustivo muestra que la concentración estacionaria del radical fenoxilo es 4 órdenes de magnitud mayor que la concentración estacionaria del radical sulfato. Esto indica que la reacción del radical fenoxilo con los bifenilos o el fenilfenol es más importante que su oxidación. Estas condiciones experimentales autogeneradas favorecen la formación de polímeros, porque el radical fenoxilo solo puede abstraer hidrógeno o dimerizarse, en las condiciones experimentales del presente trabajo. Esta última conclusión no incluye a los fenoxilos de los polímeros de fenol generados por reacción con el radical anión sulfato, puesto que estos son capaces de oxidarse y degradarse a tiempos largos de reacción. En estos casos, la desproporción de los radicales fenoxilos de los polímeros de fenol deben ser de importancia en el mecanismo de la reacción, tal como se observó para el ácido gálico (David Gara *et al.*, 2008).

## 1) $\text{SO}_4^{\bullet-}$ generado por la activación térmica del PS

---

### IV) Degradación de contaminantes en aguas contaminadas por nafta

Se realizaron extracciones de nafta con agua de forma estandarizada (ver Capítulo II: Materiales y métodos, sección II-6) para simular la contaminación de las aguas naturales por pérdidas en los sistemas de almacenamiento o vertidos de naftas en acuíferos y poder disponer de estas mezclas con composición reproducible para los distintos ensayos.

La nafta o gasolina es una mezcla compleja de compuestos orgánicos, en su mayoría hidrocarburos (HC) alifáticos (de  $C_5$  a  $C_{10}$ , punto de ebullición entre  $40^\circ\text{C}$  y  $200^\circ\text{C}$ ) y aromáticos. Debido a la extremadamente baja solubilidad de los HC alifáticos en agua, los componentes principales de la contaminación del agua por naftas comprenden en su mayoría metil-t-butiléter (MTBE) y compuestos aromáticos tales como benceno, tolueno, etilbenceno y xilenos (BTEX), naftaleno, 1,3,5-trimetilbenceno y 1,2,4-trimetilbenceno. Estos compuestos tienen una presión de vapor que van desde 0.7 a 32.7 kPa a  $20^\circ\text{C}$ ; por lo cual se debió pensar en someter el sistema a una temperatura menor a la óptima encontrada en los ensayos con fenol y TCA. Por ello se realizó la activación térmica del PS a  $40^\circ\text{C}$ , temperatura a la cual este método podría tener utilidad práctica en los medios ambientales (Huang et al., 2005). Para evitar evaporaciones se conectó la boca del reactor a un tubo refrigerante con circulación de agua (a  $T < 10^\circ\text{C}$ ), (ver Figura II.3.3 en Capítulo II: Materiales y métodos). A las muestras contaminadas con naftas se le realizó determinaciones de TOC y de nitrógeno total, los valores obtenidos para este último parámetro son despreciables.

Se realizaron experimentos adicionando PS de concentración  $1 \times 10^{-2} \text{ M}$  a las aguas contaminadas con nafta ( $\text{TOC}_0 = 275 \text{ ppm}$ ) y calentando a  $40^\circ\text{C}$ . Estos ensayos muestran una disminución de sólo un 30% de  $\text{TOC}_0$  en 13 hs de reacción, no observándose mineralización aún después de 28 hs de tratamiento (ver meseta en la Figura III.1.25). Sin embargo, los cromatogramas obtenidos por CG-MS antes y después del tratamiento (ver Figuras III.1.26 y III.1.27) indican que algunos compuestos inicialmente presentes en la muestra, tales como benceno, xileno, tolueno y etilbenceno se consumen durante el tratamiento mientras que compuestos alifáticos como MTBE no se ven degradados al cabo de los 300 min de reacción, (ver Tabla III.1.5). La Figura III.1.27 también muestra la aparición de picos nuevos que pueden asignarse al benzaldehído ( $t_r$ : 14.8 min) y el metilbenzaldehído ( $t_r$ :

## 1) $\text{SO}_4^{\bullet-}$ generado por la activación térmica del PS

20.8 min), los cuales son productos de oxidación de compuestos como el xileno y el tolueno (en el Apéndice se muestra la identificación de los picos).

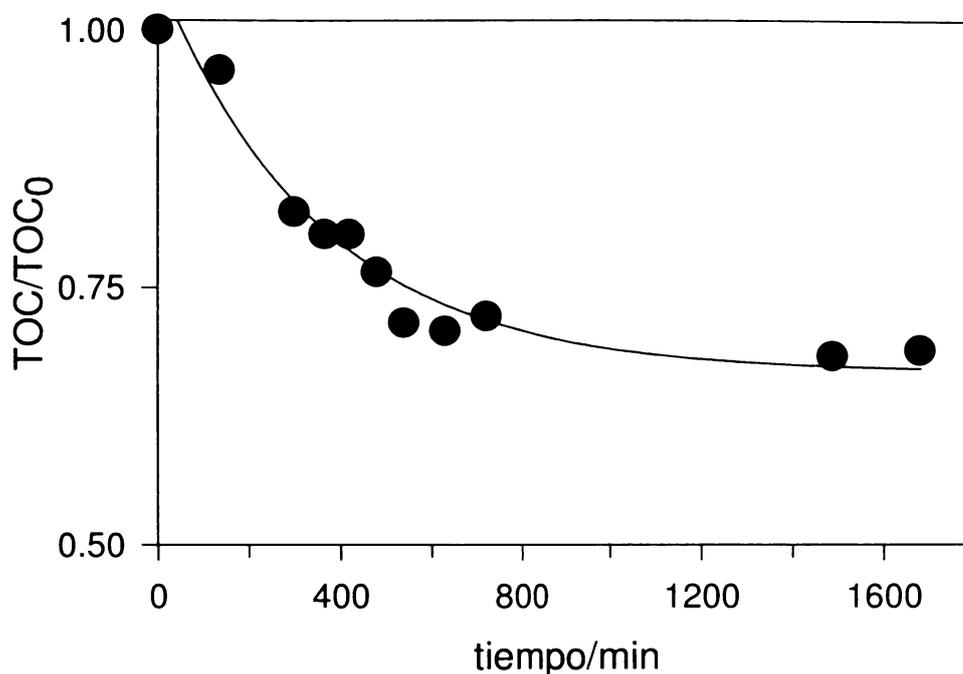


Figura III.1.25: Evolución temporal de la relación  $\text{TOC}/\text{TOC}_0$  para el ensayo realizado a  $T=40^\circ\text{C}$ , con agua contaminada con nafta y  $\text{S}_2\text{O}_8^{2-} 1 \times 10^{-2}\text{M}$ .

Tabla III.1.5: Lista de compuestos, tiempo de retención y % de desaparición para un experimento realizado a  $T=40^\circ\text{C}$ , con agua contaminada con nafta y  $\text{S}_2\text{O}_8^{2-} 1 \times 10^{-2}\text{M}$ , durante 28hs.

Compuesto	Tiempo de retención (min)	% de desaparición
Metilterbutiléter	3.05	0
Benceno	3.62	100
Tolueno	6.83	86
Etilbenceno	10.38	100
Xilenos	10.80	84

## 1) $\text{SO}_4^{\bullet-}$ generado por la activación térmica del PS

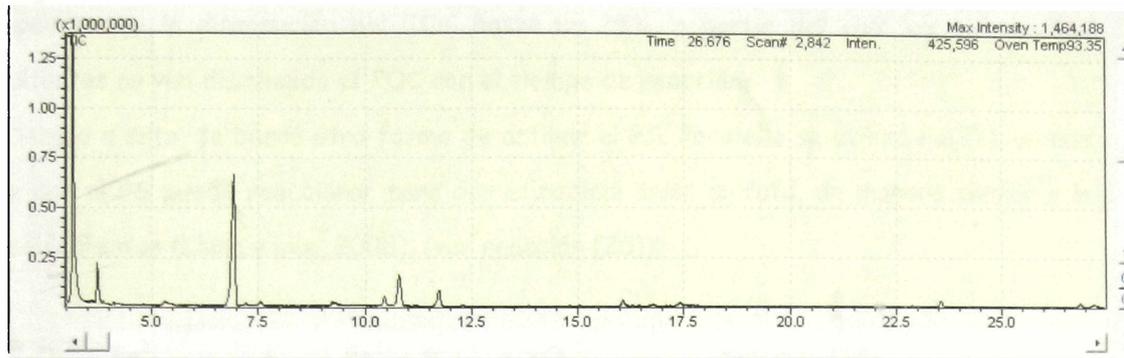


Figura III.1.26: cromatograma de una corrida inicial para una muestra contaminada con nafta (la escala del eje y es  $\times 1000000$ ).

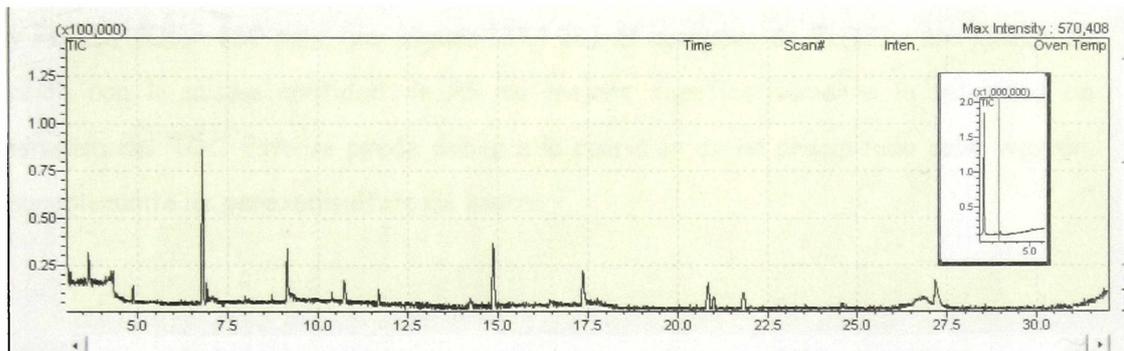


Figura III.1.27: Cromatograma para una muestra luego de 300 min de reacción, (la escala del eje y es  $\times 100000$ ). Recuadro: Pico de MTBE. Los picos no identificados eran impurezas del sistema.

Este análisis indica que en las primeras etapas de la oxidación de los hidrocarburos constituyentes de las naftas involucran la oxidación de los grupos sustituyentes en los anillos aromáticos. Mineralizados estos, los anillos aromáticos son atacados y se rompe la aromaticidad. Los hidrocarburos alifáticos inicialmente presentes en las muestras como el MTBE parecen ser más reacios a ser oxidados.

En principio, la adición del radical anión sulfato a los anillos aromáticos ocurre con constantes de velocidad del orden  $\geq 10^8 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ , mientras que la abstracción de un átomo de H de los hidrocarburos alifáticos tiene lugar con constantes de velocidad del orden  $\leq 10^7 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ . Esta debe ser una de las causas por la que no se observa oxidación del MTBE y sí de los hidrocarburos aromáticos (Ross *et al.*, 1998).

## 1) $\text{SO}_4^{\bullet-}$ generado por la activación térmica del PS

En resumen, estos resultados indican que el tratamiento permite la oxidación de los compuestos, y la disminución del TOC hasta un 25%, a partir del cual los compuestos resultantes no ven disminuido el TOC con el tiempo de reacción.

Debido a esto, se buscó otra forma de activar el PS. Para ello se utilizó Fe(II), ya que este con el PS puede reaccionar para dar el radical anión sulfato, de manera similar a la reacción Fenton (Liang y Lee, 2008), (ver reacción (25)):



Se hicieron experimentos a  $T=40^\circ\text{C}$ , en aguas contaminadas con naftas y como reactivos PS y Fe(II),  $\text{TOC}_0 = 360$  ppm, (ver Figura III.1.28). El agregado de Fe(II) a una mezcla de reacción con la misma cantidad de PS no mejora significativamente la velocidad de disminución del TOC. Esto se puede deber a la aparición de un precipitado color marrón, presumiblemente de peroxodisulfato de hierro.

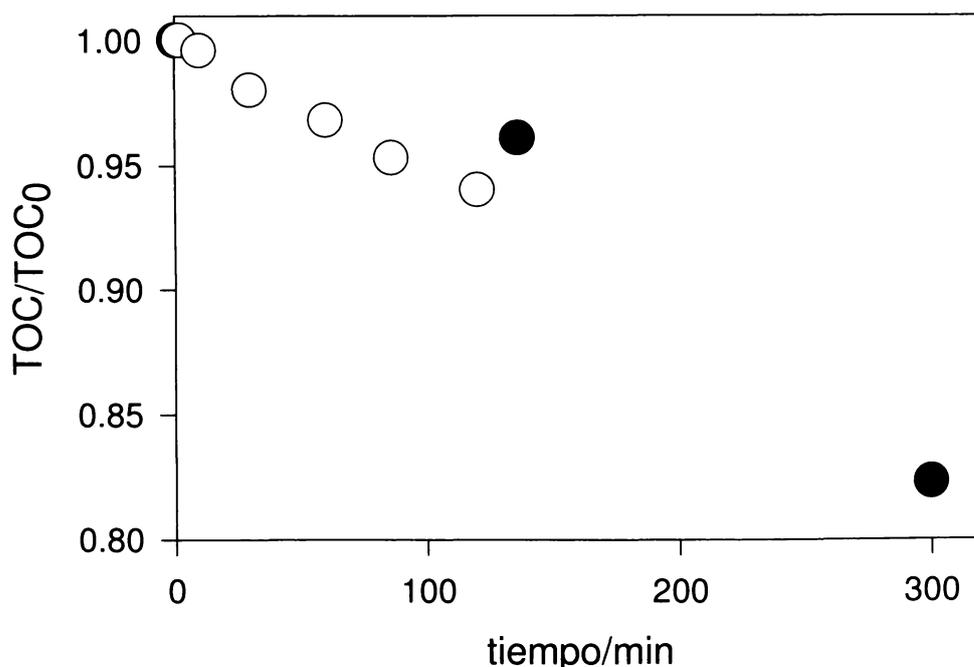


Figura III.1.28: Evolución temporal de la relación  $\text{TOC}/\text{TOC}_0$  para ensayos realizados a  $T=40^\circ\text{C}$ , en aguas contaminadas con nafta ( $\text{TOC}_0 = 360$  ppm) y  $\text{S}_2\text{O}_8^{2-} 1 \times 10^{-2}\text{M}$  (●),  $\text{S}_2\text{O}_8^{2-} 1 \times 10^{-2}\text{M}$  y  $\text{Fe}^{2+} 5 \times 10^{-4}\text{M}$  (○).

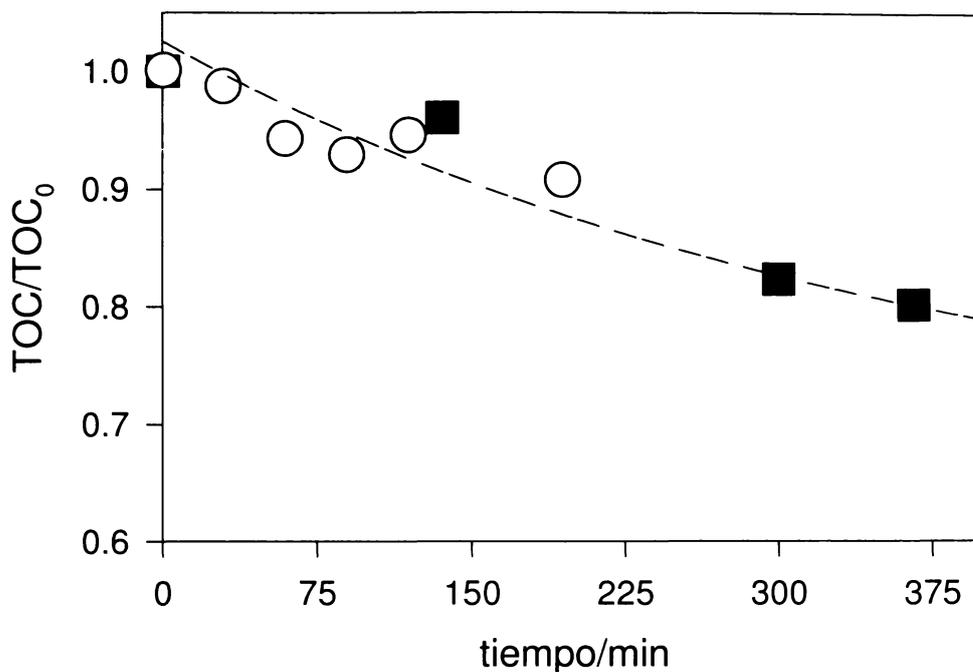
## 1) $\text{SO}_4^{\bullet-}$ generado por la activación térmica del PS

---

No existe información en la bibliografía sobre la formación y procedencia de este precipitado. Publicaciones sobre el sistema Fe(II), PS y BTEX (Liang *et al.*, 2008) no informan sobre la formación de un precipitado; por lo cual se realizaron ensayos en los que a soluciones de PS y Fe(II) ( $9.45 \times 10^{-3}$  M y  $1.98 \times 10^{-3}$  M, respectivamente) se les agregaron cantidades crecientes de agua contaminada con 330 ppm de TOC (relación agua contaminada: solución de PS y Fe(II) de 1:20, 1:6.7, 1:4, 1:2) y se las dejó a temperatura ambiente. Al cabo de una hora se observó la aparición de un precipitado color marrón en todas las soluciones, excepto en la que no fue contaminada con nafta. Debido al color del mismo, se presume que es de hierro, y que la aparición del mismo en estas condiciones es debido al cambio en la polaridad del medio. Dado que el agregado de Fe(II) no mejora la capacidad de mineralización de la muestra, probablemente debido a la aparición del precipitado, se descartó la adición de Fe(II) como activador de PS para estas muestras.

Tal como se discutió en la introducción, el Cu(II) también es capaz de activar fotoquímicamente al PS (Xu *et al.*, 2008); por lo que se procedió a evaluar el comportamiento térmico del sistema. Los agregados de Cu(II), a soluciones acuosas de nafta ( $\text{TOC}_0 = 351$  ppm) que contienen PS a  $40^\circ\text{C}$ , no muestran una mejora en la mineralización de la muestra, (ver Figura IV.1.29), lo que indica la no activación del PS por Cu(II).

## 1) $\text{SO}_4^{\bullet-}$ generado por la activación térmica del PS



**Figura III.1.29:** Evolución temporal de la relación  $\text{TOC}/\text{TOC}_0$  para ensayos realizados a muestras contaminadas con nafta, a  $T=40^\circ\text{C}$ , con PS 0.01 M (■) y PS 0.02 M y  $\text{Cu(II)} 3.15 \times 10^{-3}\text{M}$  (○)

En la Tabla III.1.6 se puede observar el % de descomposición de diversos componentes de las aguas contaminadas ( $\text{TOC}_0= 351 \text{ ppm}$ ) tratadas con PS 0.02M y  $\text{Cu(II)} 3.18 \times 10^{-3}\text{M}$  a  $T=40^\circ\text{C}$ , luego de 150 min de reacción y con un TOC residual del 91%. Los productos de oxidación encontrados fueron benzaldehído, metilfenol y metilbenzaldehído, lo que indica que el  $\text{Cu(II)}$  no parece afectar ni la velocidad de mineralización ni la naturaleza de los productos de oxidación observados.

## 1) $\text{SO}_4^{\bullet-}$ generado por la activación térmica del PS

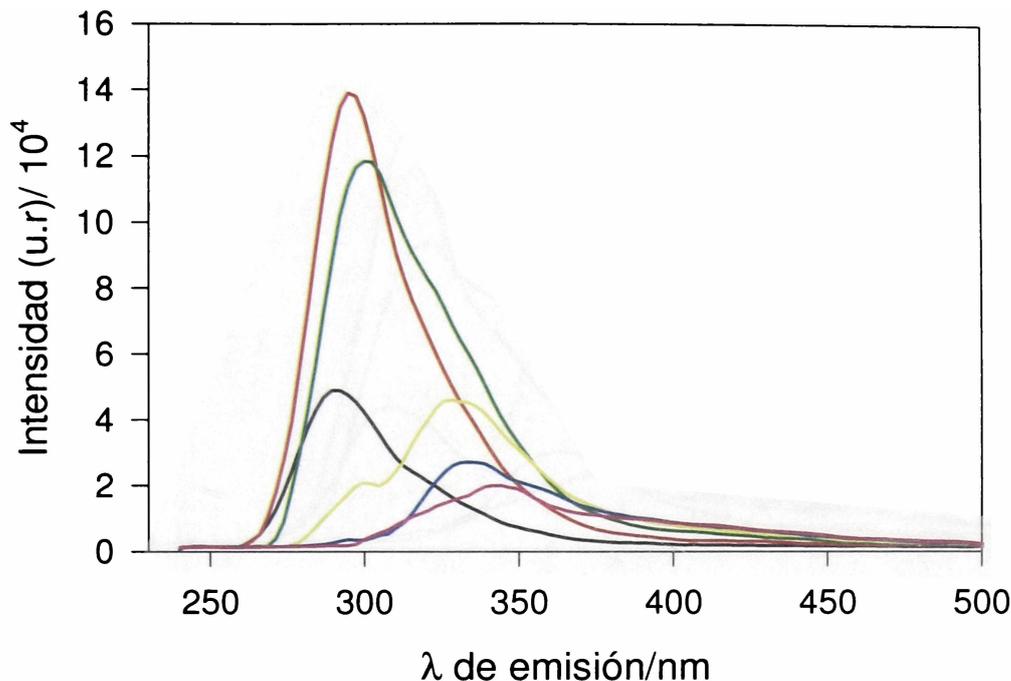
Tabla III.1.6: % de desaparición para diferentes compuestos luego de 150 min de reacción.

Compuesto	% desaparición
MTBE	10
Benceno	17
Tolueno	25
Etilbenceno	25
Xilenos	21
Trimetilbenceno	0

IV-1) Medidas de la fluorescencia como parámetro global de caracterización de muestras contaminadas por naftas.

Las técnicas espectroscópicas se están usando mucho en la industria del petróleo para caracterizar los crudos y las naftas, especialmente la espectroscopía de fluorescencia ya que es muy selectiva y sensible (Falla Sotelo *et al.*, 2008). En estos casos la fluorescencia se debe a la presencia de hidrocarburos aromáticos en petróleos y naftas. Esta emisión está fuertemente influenciada por la composición química (fluoróforos y concentración de quenchers) y por sus características físicas (viscosidad y densidad) (Ryder, 2005). Con el fin de probar la utilidad de estas medidas como parámetro que permita evaluar la oxidación y/o degradación global de los hidrocarburos componentes de las naftas, se midió la fluorescencia (ver Capítulo II Materiales y métodos, sección II-1.12), de una muestra contaminada con nafta sin tratamiento oxidativo. Estas muestras tienen una buena emisión en el rango de longitudes de onda de emisión entre 220 y 500 nm, fuertemente dependiente de la longitud de onda de excitación en el intervalo de (250 nm - 340 nm), tal como se puede observar en la Figura III.1.30.

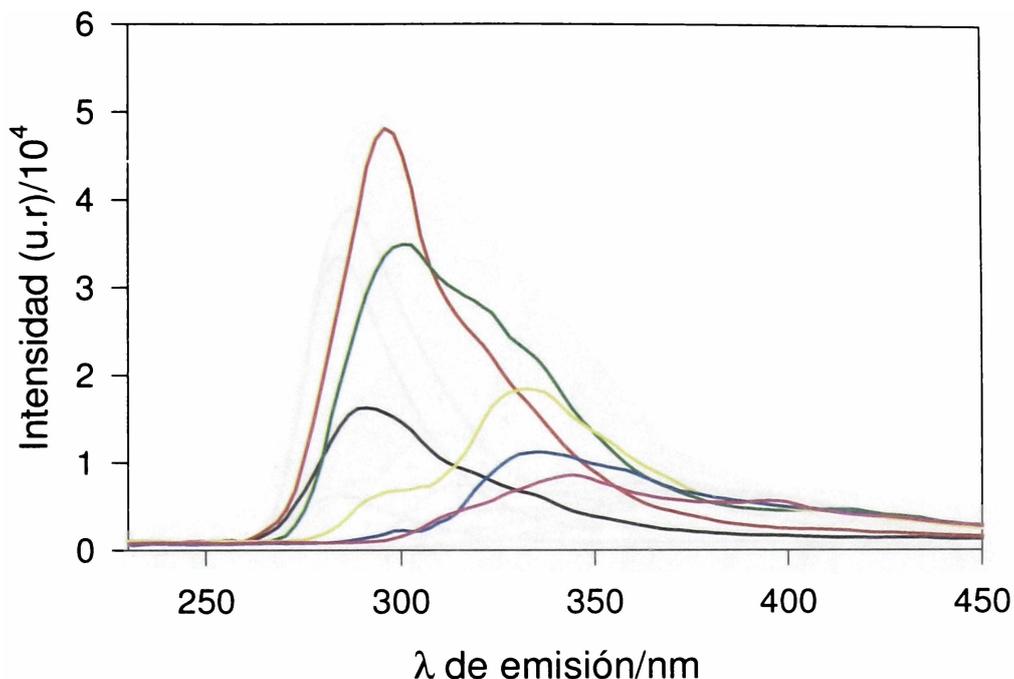
## 1) $\text{SO}_4^{\bullet-}$ generado por la activación térmica del PS



**Figura III.1.30:** Intensidad vs  $\lambda$  (de emisión) para una muestra acuosa contaminada con nafta, para  $\lambda$  de excitación: 260 nm (línea negra), 270 nm (línea roja), 280 nm (línea verde), 290 nm (línea amarilla), 300 nm (línea azul), 310 nm (línea fucsia).

Cuando se realiza un espectro de fluorescencia a las naftas y/o petróleos se puede producir transferencia de energía entre los cromóforos, debido a las altas concentraciones de estos. Por ello el análisis de la fluorescencia del petróleo depende fuertemente de la dilución de las muestras. Medidas de fluorescencia de una dilución, 1:4, de una muestra acuosa contaminada con nafta muestran los mismos espectros de emisión a distintas longitudes de onda de excitación que los obtenidos con la muestra sin diluir. Se observan menores intensidades que las muestras más concentradas. Estos comportamientos pueden verse en la comparación de las Figuras III.1.30 y III.1.31. Esto permite concluir, que en las presentes condiciones experimentales, la concentración de cromóforos no es lo suficientemente alta como para producir la transferencia de energía entre ellos (Ryder, 2005).

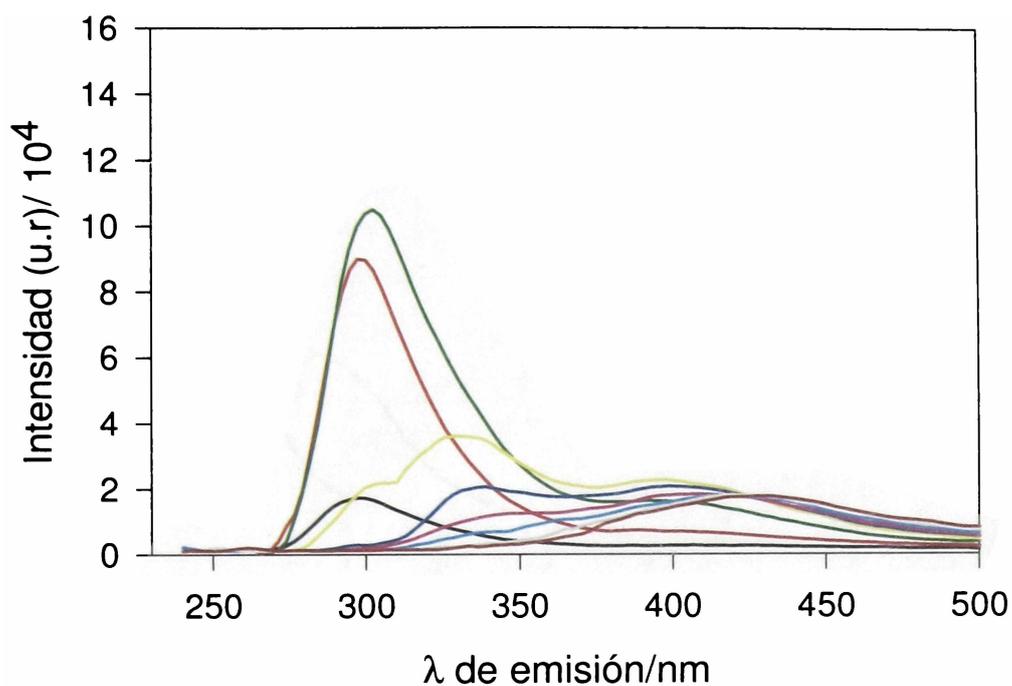
## 1) $\text{SO}_4^{\bullet-}$ generado por la activación térmica del PS



**Figura III.1.31:** Intensidad vs.  $\lambda$  (de emisión) para una muestra acuosa contaminada con nafta y diluida 1:4, para  $\lambda$  de excitación: 260 nm (línea negra), 270 nm (línea roja), 280 nm (línea verde), 290 nm (línea amarilla), 300 nm (línea azul), 310 nm (línea fucsia).

Luego se realizó un experimento con agua contaminada con nafta ( $\text{TOC}_0 = 139$  ppm) y PS 0.01 M, en un baño termostático a  $40^\circ\text{C}$ , durante 27hs, donde se obtuvo reducción del 31% del TOC, luego del tratamiento. A la misma se le determinó la fluorescencia (ver Figura III.1.32), y se le midió su espectro de absorbancia, (Figura III.1.33). Ambas figuras muestran cambios apreciables en los espectros.

## 1) $\text{SO}_4^{\bullet-}$ generado por la activación térmica del PS



**Figura III.1.32:** Intensidad vs.  $\lambda$  (de emisión) para muestra tratada con PS 0.01 M, a 40°C, durante 27hs,  $\lambda$  de excitación: 260 nm (línea negra), 270 nm (línea roja), 280 nm (línea verde), 290 nm (línea amarilla), 300 nm (línea azul), 310 nm (línea fucsia), 320 nm (línea celeste), 330 nm (línea gris), 340 nm (línea marrón).

## 1) $\text{SO}_4^{\bullet-}$ generado por la activación térmica del PS

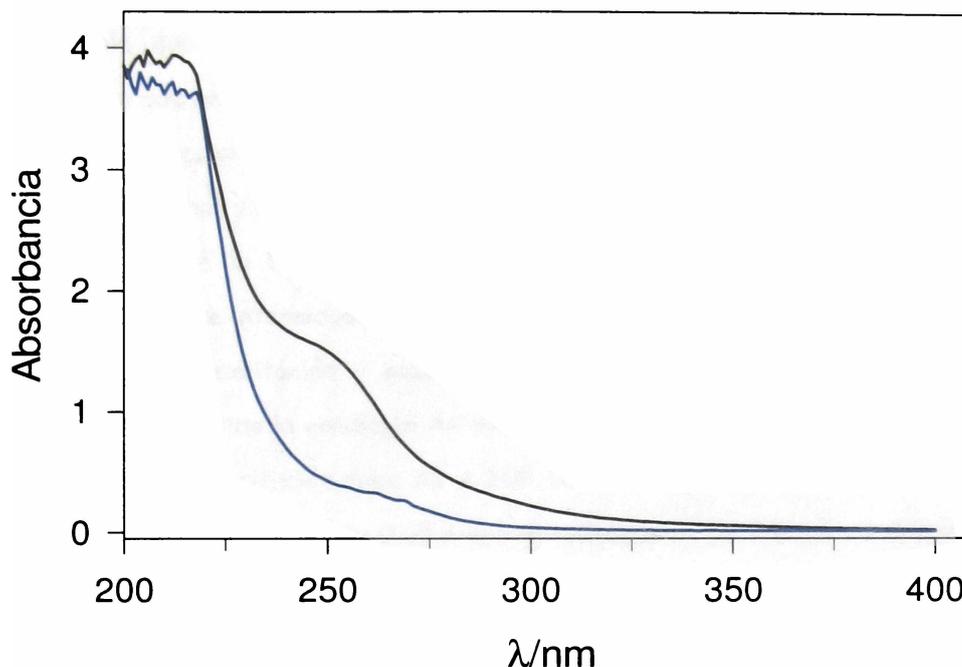


Figura III.1.33: Espectro de absorción para una muestra contaminada con nafta sin tratamiento (línea azul) y otra tratada con PS 0.01 M, a 40°C, durante 27hs (línea negra).

Como se puede observar de las Figuras III.1.32 y III.1.33, en el espectro de absorbancia se ve la aparición de una banda que se encuentra entre los 240 y 270 nm y en el espectro de fluorescencia aparece una nueva banda a 400 nm y una disminución en la intensidad de la emisión para las otras longitudes de onda de excitación.

Debido a la complejidad en la composición de las muestras contaminadas con naftas, no es posible asignar ni las bandas de absorción ni los picos de fluorescencia a un solo componente. La regularidad en las bandas de emisión observadas en función de las diferentes longitudes de onda de excitación sugiere la presencia de familias de compuestos bien diferenciados. Los hidrocarburos aromáticos típicos en las naftas como benceno, tolueno, xilenos, mesitilenos forman una familia de compuestos que presentan emisión y excitación características en la misma zona del espectro, lo que impide diferenciarlos.

Con el fin de diferenciar los espectros de excitación - emisión de estas familias se utilizó el programa bilineal (descrito en el Capítulo II Materiales y Métodos, sección II-1.15).

## 1) $\text{SO}_4^{\bullet-}$ generado por la activación térmica del PS

Como una primera aproximación se consideró que soluciones con un único cromóforo muestran el mismo espectro de emisión a todas las frecuencias de excitación. Es por lo tanto esperable que una misma familia de fluoróforos presente dentro del error experimental, un comportamiento similar. La diferencia entre una familia de fluoróforos y uno de sus integrantes aislados, es que las bandas de emisión y excitación de la familia se esperan que sean anchas y no muestren resolución vibracional.

Este principio será la base para la utilización del programa bilineal, al que se le introducirá la matriz de intensidades fluorescentes de una misma muestra en función de la longitud de onda de excitación y emisión. Otro requerimiento para poder utilizar el programa es que sea válida la condición  $A \ll \epsilon bc$ , para ello la absorbancia de la solución a la longitudes de onda de excitación debe ser  $< 0.05$ . Diluciones de las muestras contaminadas de forma que la absorbancia sea de 0.05 a la longitud de onda de 240 nm no daban lugar a la emisión de fluorescencia. Sólo cuando se realizan medidas con diluciones 1:4 en la muestra madre comienza a observarse emisión. Dado que las naftas poseen cantidades importantes de MTBE, cuya presencia se detecta por cromatografía gaseosa de las muestras contaminadas, es de esperar que la absorbancia observada en el UV se deba mayoritariamente a este tipo de compuestos y que la absorbancia de los fluoróforos cumplan con la condición  $A < 0.05$ .

El análisis de la muestra inicial mediante este programa permite separar 3 familias, F1, F2, F3 bien diferenciadas por sus espectros de emisión y de excitación (ver Tabla III.1.7 y Figuras III.1.34, III.1.35, III.1.36).

Tabla III.1.7: Familias con sus máximos de emisión y excitación.

Familia	Máximo de emisión	Máximo de excitación
F1	300 nm	270 - 280 nm
F2	330 nm	280 - 290 nm
F3	420 nm	320 - 330 nm

## 1) $\text{SO}_4^{\bullet-}$ generado por la activación térmica del PS

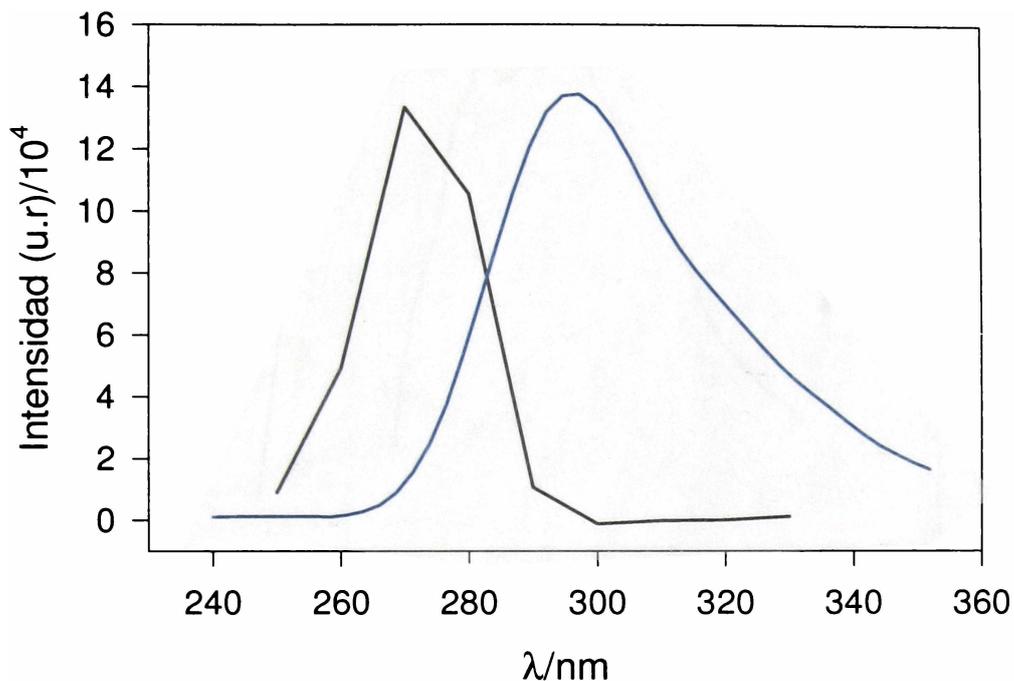


Figura III.1.34: Espectro de emisión obtenido por excitación a 270 nm (línea azul) y espectro de excitación detectado por la emisión a 300 nm (línea negra, en unidades arbitrarias), de la F1 en la muestra contaminada con nafta (sin tratamiento).

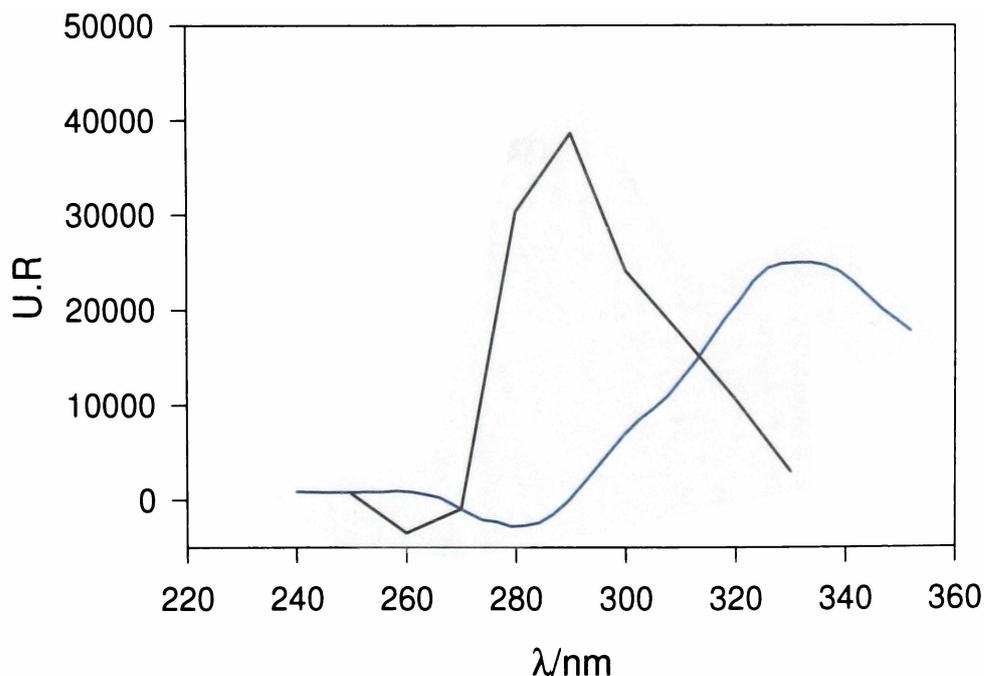


Figura III.1.35: Espectro de emisión obtenido por excitación a 290 nm (línea azul) y espectro de excitación detectado por la emisión a 340 nm (línea negra), de la F2 en la muestra contaminada con nafta (sin tratamiento).

## 1) $\text{SO}_4^{\bullet-}$ generado por la activación térmica del PS

---

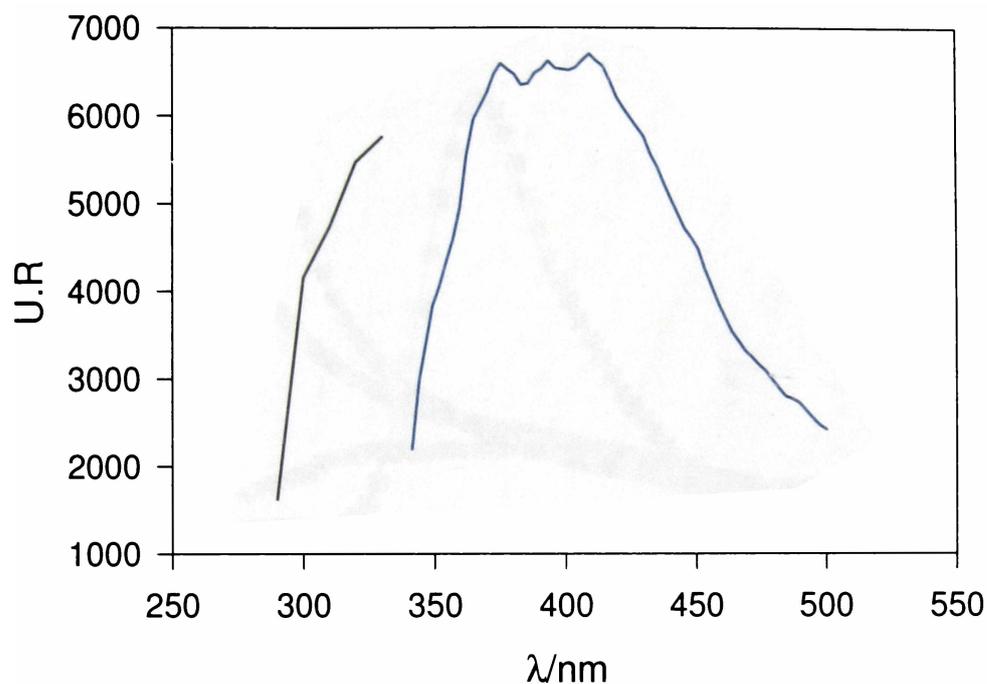
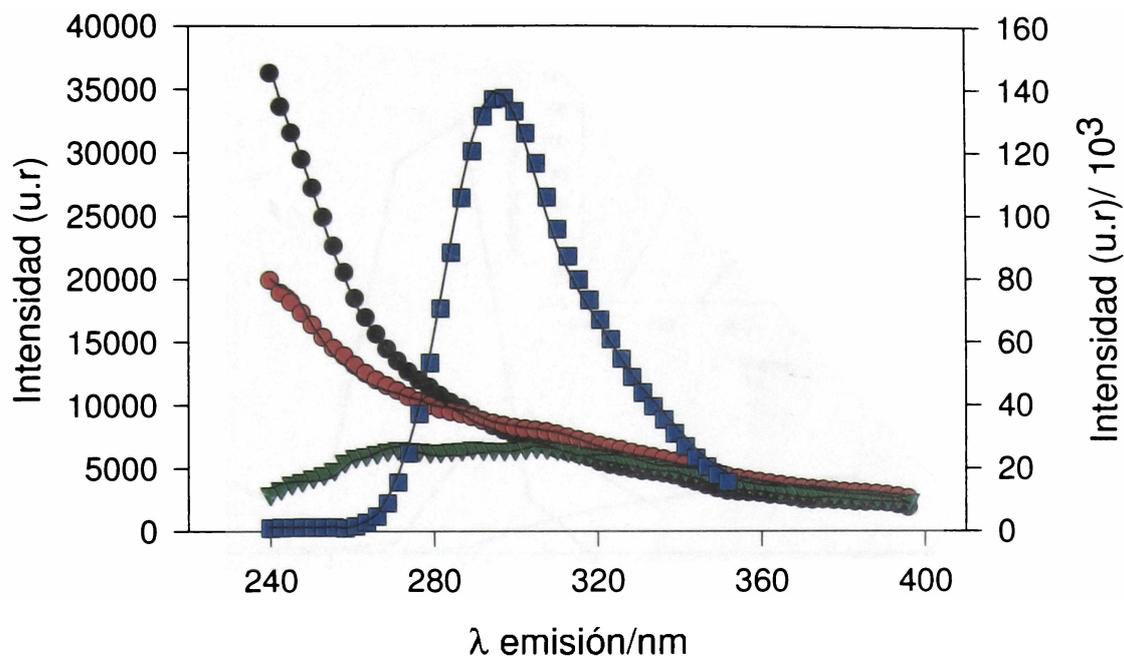


Figura III.1.36: Espectro de emisión obtenido por excitación a 340 nm (línea azul) y espectro de excitación detectado por la emisión a 430 nm (línea negra), de la F3 en la muestra contaminada con nafta (sin tratamiento).

La reproducibilidad de las emisiones en función de las longitudes de onda de excitación mediante combinaciones lineales de los espectros de emisión de estas 3 familias resulta razonablemente buena, (ver Figura III.1.37).

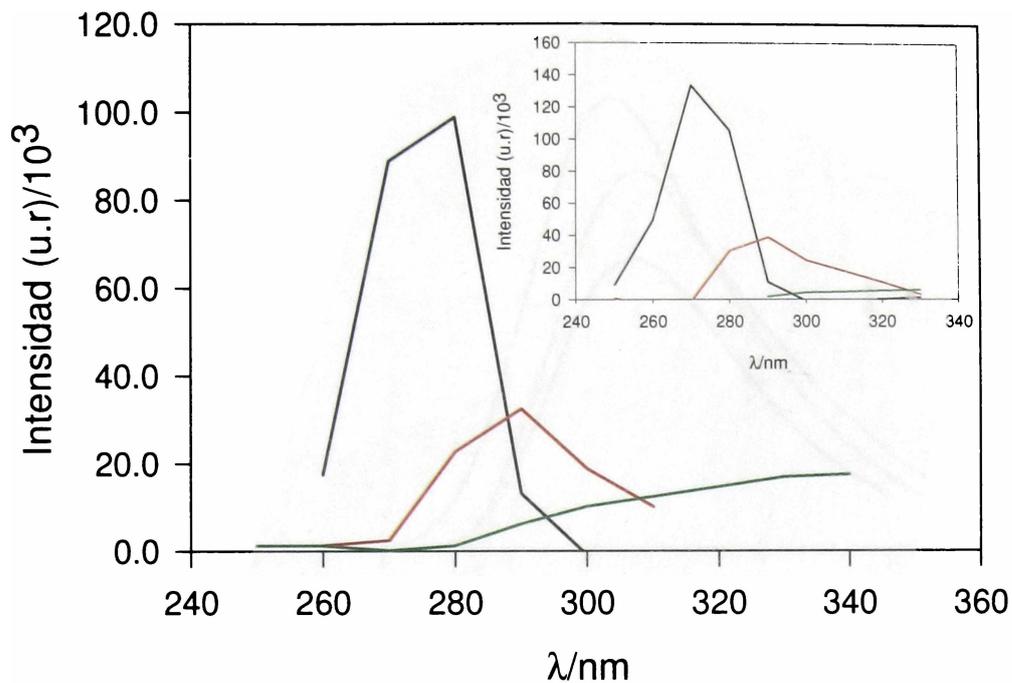
## 1) $\text{SO}_4^{\bullet-}$ generado por la activación térmica del PS



**Figura III.1.37:** Comparación entre los espectros de emisión experimentales (símbolos) y la calculada por el programa bilineal (línea llena) a diferentes longitudes de onda de excitación: 270 nm (■), 290 nm (●), 310 nm (●), 330 nm (▲).

Un análisis similar de una muestra tratada a 40°C, durante 19 hs y 27 hs, también puede separarse en 3 familias de compuestos, donde F1 y F2 resultan similares, pero para la familia de compuestos F3 va adquiriendo importancia la emisión a 400 nm. La Figura III.1.38 y el Recuadro muestran los espectros de excitación para la muestra a 27 hs y sin tratar, respectivamente.

## 1) $\text{SO}_4^{\bullet-}$ generado por la activación térmica del PS

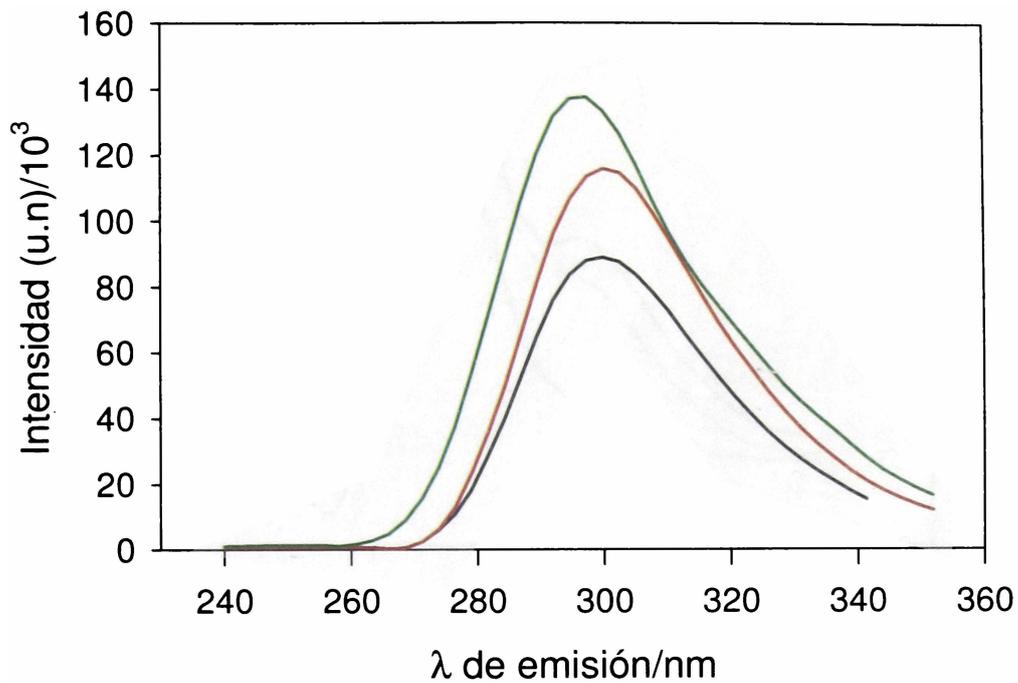


**Figura III.1.38:** Espectro de excitación para la muestra tratada durante 27hs con PS 0.01 M. Recuadro: espectro de excitación para una muestra sin tratar. Para las longitudes de onda de excitación: 300nm (línea negra), 340 nm (línea roja), 430 nm (línea verde).

En las Figuras III.1.39 a III.1.41 se puede observar como varían las intensidades de emisión de las diferentes familias a lo largo del tiempo de reacción.

## 1) $\text{SO}_4^{\bullet-}$ generado por la activación térmica del PS

---



**Figura III.1.39:** Variación de la fluorescencia a lo largo del tiempo de reacción para F1, muestra inicial (línea verde), 19 hs de tratamiento (línea roja), 27 hs de tratamiento (línea negra). El valor de la intensidad está normalizado (u.n).

## 1) $\text{SO}_4^{\bullet-}$ generado por la activación térmica del PS

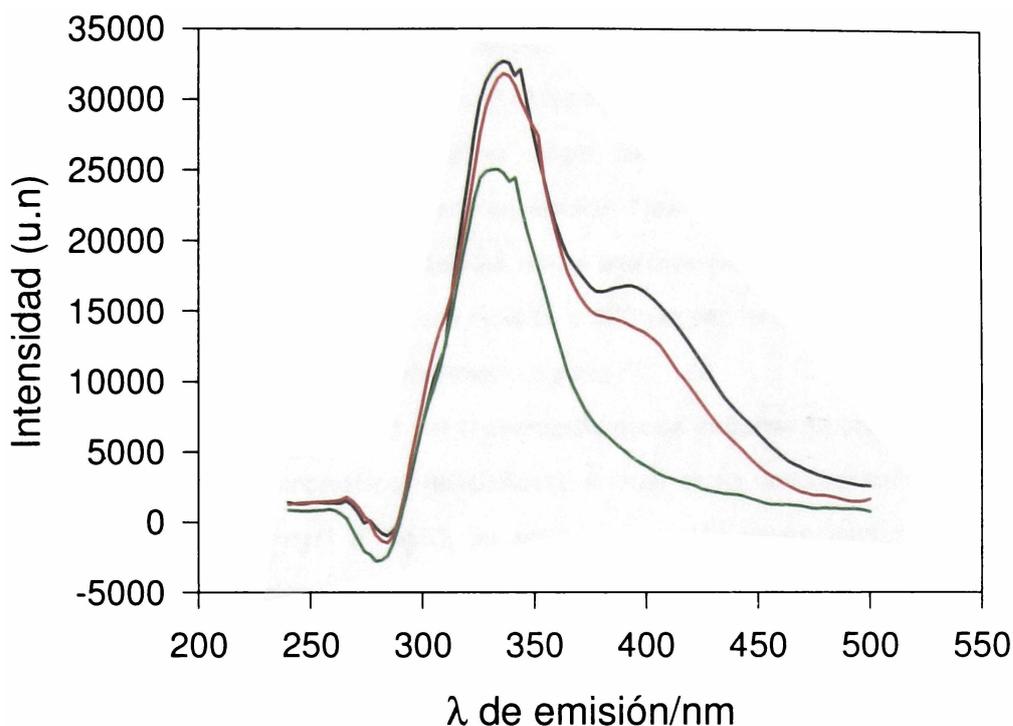


Figura III.1.40: Variación de la fluorescencia a lo largo del tiempo de reacción para F2, muestra inicial (línea verde), 19 hs de tratamiento (línea roja), 27 hs de tratamiento (línea negra). El valor de la intensidad está normalizado (u.n).

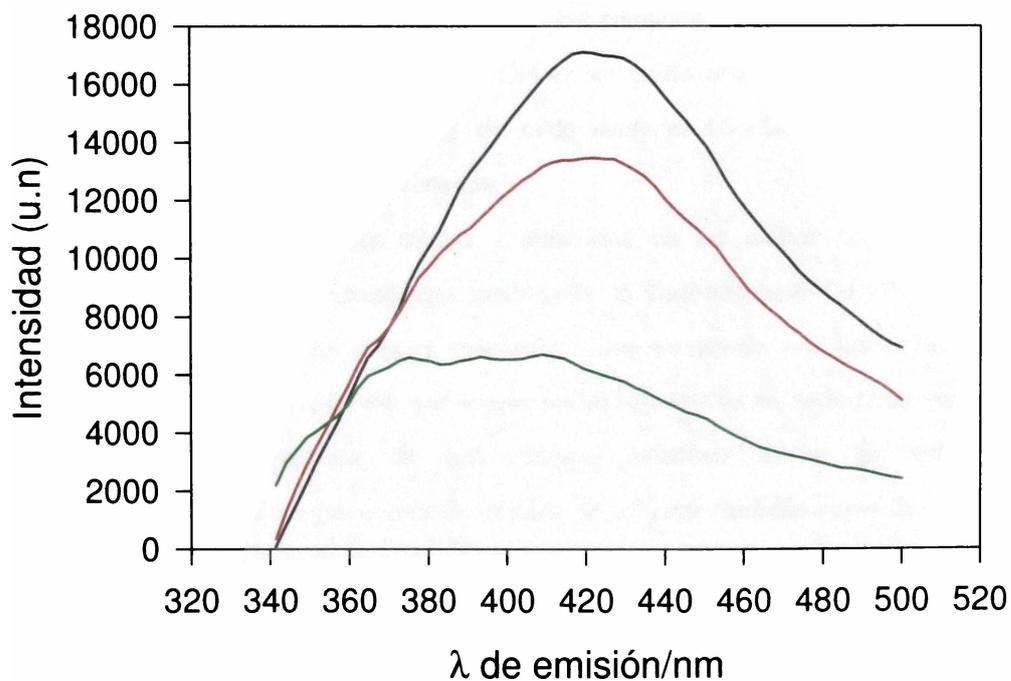


Figura III.1.41: Variación de la fluorescencia a lo largo del tiempo de reacción para F3, muestra inicial (línea verde), 19 hs de tratamiento (línea roja), 27 hs de tratamiento (línea negra). El valor de la intensidad está normalizado (u.n).

## 1) $\text{SO}_4^{\bullet-}$ generado por la activación térmica del PS

---

Estas figuras muestran que la F1 disminuye su intensidad con el tiempo de tratamiento mientras que la F2 y F3 aumenta, esto sugiere que la F1 estaría relacionada con compuestos más fáciles de oxidar que los correspondientes a las F2 y F3.

Compuestos típicos de las naftas como benceno, tolueno, xilenos, mesitilenos (aromáticos de un solo anillo), muestran emisión fluorescente entre 270 - 300 nm, por excitación a 270 - 280 nm. Los bifenilos tienen una intensidad mayor de aproximadamente 100 veces que el benceno, tienen una emisión a 320 nm por excitación a 270 nm, todo esto coincide con el comportamiento observado para la F1.

La contribución a la F2 antes del tratamiento puede deberse en parte a la presencia de HAPs (hidrocarburos aromáticos policíclicos), si bien estos compuestos son poco solubles (en el rango de los ng/l a mg/l), su presencia en las aguas contaminadas no puede descartarse y su emisión se observa a la longitud de onda de 320 - 360 nm por excitación a 280 - 300 nm.

Dentro de los productos oxidados que presentan espectro de excitación y emisión en esta zona se puede citar a los bifenilos oxidados, que emiten en el rango de 340 nm por excitación a 290 nm (ver tabla en el Apéndice). Los hidroxilados HAPs, también emiten en la zona de 360 - 380 nm, por excitación alrededor 280 - 300 nm. La aparición de estos picos también puede deberse a la hidroxilación de los compuestos aromáticos con un solo anillo aromático. La introducción de un grupo OH en un anillo aromático, corre el espectro de absorción y emisión hacia longitudes de onda mayores (Guilbault, 1990) y dan lugar a espectros de emisión poco estructurados.

La incorporación de grupos ácidos y aldehídos en los anillos aromáticos alteran la conformación molecular e introducen cambios en la fluorescencia. La luminiscencia de los compuestos aromáticos con grupos carbonilos está dominado por los estados excitados singletes ( $n, \pi^*$ ) de baja energía, por lo que los decaimientos no radiativos suelen dominar. El comportamiento depende de las energías relativas entre los estados  $^1(\pi, \pi^*)$  característicos de los grupos aromáticos y los  $^1(n, \pi^*)$  así también como de los respectivos estados tripletes. La oxidación de anillos aromáticos condensados puede dar lugar a una variedad de estos compuestos con altas eficiencias de emisión. Los cromatogramas no mostraron la presencia de HAPs, sin embargo su contribución a la luminiscencia de las muestras no puede descartarse.

## 1) $\text{SO}_4^{\bullet-}$ generado por la activación térmica del PS

---

### V) Conclusiones

La activación térmica del PS tiene como principal objetivo favorecer la homólisis térmica del PS en dos radicales aniones sulfato. Los resultados muestran que la activación térmica del PS es adecuada para degradar compuestos de bajo peso molecular, tal como se demostró para el TCA. Resultados similares se publicaron en la literatura para haloalcanos de bajo peso molecular. Sin embargo, la utilización del método puede encontrar su mayor limitación en la degradación de muestras de alto peso molecular debido a la baja concentración estacionaria de radical sulfato y la baja  $[\text{O}_2]$  disuelto a las temperaturas de trabajo que puede favorecer la generación de compuestos de mayor peso molecular.

El aumento de la temperatura favorece las reacciones que ocurren con energías de activación no despreciable, tales como las reacciones de radicales con otros sustratos, respecto de aquellas que tienen lugar con energías de activación de unos pocos joules, tales como las reacciones entre radicales. Esta situación puede favorecer o perjudicar la degradación de contaminantes. Por ejemplo, en el caso del TCA, su eficiencia de degradación aumenta con la temperatura debido a que la reacción  $\text{SO}_4^{\bullet-} + \text{TCA}$  se ve favorecida con el aumento de temperatura respecto a la reacción  $\text{SO}_4^{\bullet-} + \text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ . Esta última reacción compite con el TCA por los radicales aniones sulfato a temperatura ambiente disminuyendo en forma considerable la capacidad del radical sulfato de iniciar la degradación del TCA. En el caso del fenol, una situación no favorable a la mineralización se produce a partir del radical fenoxilo, el que es capaz de desproporcionar a T ambiente para generar hidroxiquinonas. Esta última reacción no se observa a más altas temperaturas, adquiriendo mayor importancia la abstracción de H por el radical fenoxilo. Tal como se demostró en el texto, estas reacciones dan lugar a la formación de polímeros del fenol.

En el caso de las naftas, se dan situaciones parecidas al caso del fenol, en las que la recombinación de radicales orgánicos ( $\text{R}^{\bullet} + \text{R}^{\bullet} \rightarrow \text{RR}$ ), o bien la reacción de éstos con otros sustratos (S) (reacciones del tipo  $\text{R}^{\bullet} + \text{S} \rightarrow \text{RS}^{\bullet}$ ), pueden estar favorecidas respecto de la desproporción y /o reacción con el oxígeno disuelto, tal como lo sugiere la falta de mineralización luego de que el TOC inicial se disminuyó en un 25% (meseta alcanzada en los diagramas de TOC vs. tiempo de reacción). La fluorescencia observada en el intervalo de

## 1) $\text{SO}_4^{\bullet-}$ generado por la activación térmica del PS

---

longitudes de onda entre 400 - 450 nm que aparece con el tiempo de tratamiento de las muestras contaminadas podría deberse a la generación de compuestos de mayor peso molecular.

El tratamiento de aguas con naftas resulta difícil por métodos térmicos basados en la utilización de PS como oxidante, y la utilización de Fe(II) como aditivo para iniciar reacciones del tipo Fenton con PS no es posible debido a la precipitación de sales de éste por la presencia de los HC componentes de las naftas. Por ello, en la sección siguiente se investigará la activación del PS por Cu(I) generado por la fotólisis "solar" de sales de Cu(II).

La utilización de las medidas de fluorescencia como parámetro global que permita evaluar la oxidación y ruptura de la aromaticidad de los compuestos aromáticos constituyentes de las naftas parece ser de utilidad. Las familias de compuestos identificadas permiten seguir la formación de productos de oxidación (familias F2 y F3) de los HC constituyentes (F1 y F2). La ruptura de la aromaticidad implicaría la disminución de la intensidad de emisión fluorescente en todo el rango de longitudes de onda de emisión y excitación. Un método de similares características se aplica en la actualidad para la detección de HAP en muestras ambientales (Grundl *et al.*, 2003).

## Capítulo III Resultados y Discusión

---

### 2) Radical anión sulfato generado por la activación fotoquímica del PS

#### I) Introducción

En la actualidad, debido a los altos costos y complejidad operativa de los procesos fotocatalíticos se propone el uso de la fotocatalisis para eliminar componentes no biodegradables y permitir que los procesos biológicos, más baratos y eficientes, se encarguen de eliminar la materia orgánica biodegradable

Para ello es necesario realizar ensayos en los que se estudia la toxicidad de la muestra sobre un reactor biológico. La optimización del acoplamiento entre el proceso fotocatalítico y un tratamiento biológico requiere evaluar la toxicidad y la biodegradabilidad de la muestra a diferentes tiempos de reacción de forma de evitar pretratamientos excesivamente largos y el uso de concentraciones de reactivos en exceso.

En este subcapítulo se presentan los resultados obtenidos luego de irradiar con un simulador solar aguas contaminadas con nafta, y adicionadas con peroxodisulfato (PS) y Cu (II). Se busca que la muestra resultante del tratamiento sea biodegradable y menos tóxica que la inicial.

## 2) $\text{SO}_4^{\bullet-}$ generado por la activación fotoquímica del PS

### II) Pruebas de toxicidad del peroxodisulfato en los fangos

El Cu(II) es tóxico para los fangos, aún en bajas concentraciones, ya que su  $CE_{50} = 4.7 \times 10^{-5} \text{ M}$  (Santos-Juanes *et al.*, 2008). Ensayos de toxicidad realizados a muestras con iguales condiciones de PS y nafta pero con diferentes concentraciones de Cu(II),  $1.57 \times 10^{-3} \text{ M}$  y  $3.15 \times 10^{-3} \text{ M}$ , muestran una toxicidad aguda, mayor del 90%, en cambio cuando se coloca inicialmente Cu(II)  $3.15 \times 10^{-4} \text{ M}$  la toxicidad disminuye considerablemente. La concentración de Cu(II) se puede disminuir fácilmente en la muestra resultante aumentando el pH del medio, hasta aproximadamente  $\text{pH} = 8$ , ya que éste precipita como óxido.

El PS es un compuesto que puede ser, dependiendo de la concentración, letal para los fangos en los tratamientos biológicos; por lo cual al cabo de un pretratamiento con este compuesto, habría que asegurarse su consumo. Por ello, de forma de encontrar la concentración de PS conveniente para los fines requeridos, se procedió, inicialmente, a determinar la curva de inhibición de fangos de depuradora vs concentración de PS (ver Figura III.2.1).

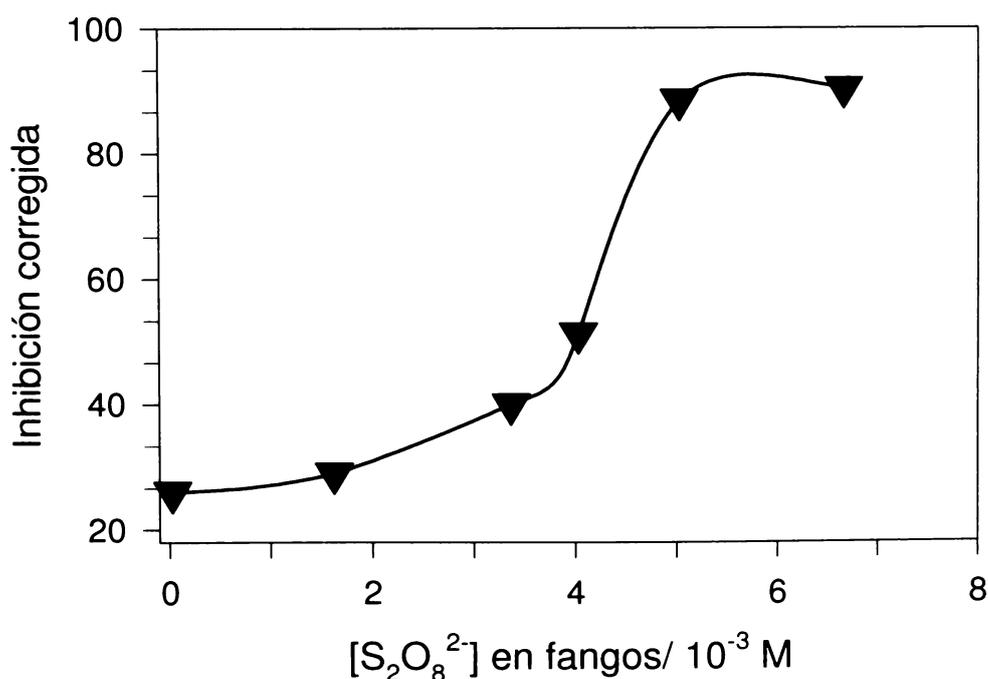
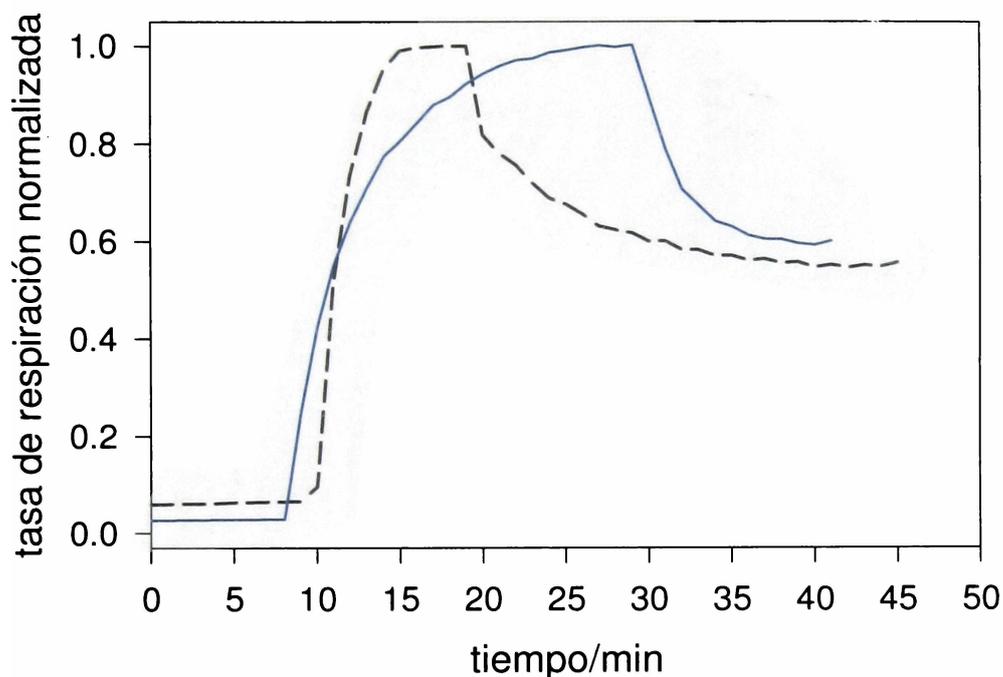


Figura III.2.1: Curva de inhibición de PS en fangos de depuradora.

## 2) $\text{SO}_4^{\bullet-}$ generado por la activación fotoquímica del PS

De este gráfico se puede concluir que para una exposición de hasta dos horas, la inhibición del 50% se encuentra entre  $(4 - 5) \times 10^{-3} \text{ M}$  de PS, por lo cual, debe asegurarse que la concentración residual en el tratamiento sea menor que este valor.

Se realizó este mismo ensayo de respirometría con una muestra contaminada con nafta sin tratar (ver Figura III.2.2).



**Figura III.2.2:** Comparación de la tasa de respiración en ensayos en los que se agrega agua bidestilada, efecto de dilución (línea continua azul) y una muestra contaminada con nafta (línea cortada).

Del análisis del gráfico se obtiene que una muestra acuosa contaminada con nafta,  $\text{TOC}_0$  de 330 ppm, tiene una inhibición del  $(19 \pm 10) \%$ .

Si se trata esta muestra con PS  $2.6 \times 10^{-5} \text{ M}$ , Cu(II)  $3.07 \times 10^{-4} \text{ M}$ , durante 124 minutos, se obtiene un TOC residual de 89.8%. Del análisis de la tasa de respiración, se calcula un  $(15 \pm 10)\%$  de inhibición de la respiración para la muestra remanente de la que se ha eliminado previamente el Cu(II).

Estos resultados muestran que el método no permite, dentro del error experimental distinguir la variación de la toxicidad a lo largo del tratamiento. Por ello se emplean parámetros que permiten determinar el estado de oxidación del carbono en la solución y la

## 2) $\text{SO}_4^{\bullet-}$ generado por la activación fotoquímica del PS

---

biodegradabilidad, tales como las relaciones que se obtienen a partir de los resultados de los ensayos de  $\text{DBO}_5$ , TOC y DQO (ver Capítulo II Materiales y Métodos, sección II-4 y II-5).

Debido a que los ensayos de  $\text{DBO}_5$  también utilizan los fangos de la depuradora, resulta necesario utilizar concentraciones menores a  $(4 - 5) \times 10^{-3} \text{ M}$  (ver Figura III.2.1), ya que el tiempo de contacto es mayor y por lo cual la presencia de éste afecta a los fangos.

## 2) $\text{SO}_4^{\bullet-}$ generado por la activación fotoquímica del PS

---

III) Tratamiento de aguas contaminadas por nafta, con peroxodisulfato y catalizado por Cu (II) y luz solar

Se realizaron dos tipos de experimentos fotoquímicos (con el simulador solar) con soluciones contaminadas con naftas, con PS y Cu(II) adicionado. En un caso se usaron soluciones con una cierta cantidad de PS inicial sin agregados posteriores y en el otro, se agregaron pequeñas cantidades de PS cada una hora, de forma de mantener una pequeña concentración de PS constante a lo largo del ensayo.

### III-1) Agregado de PS inicial

Se sometieron a la acción del simulador solar soluciones contaminadas con nafta,  $\text{TOC}_0$  entre (320 - 360) ppm, a los que se le adicionaron  $3.15 \times 10^{-4}$  M de Cu(II) y concentración variable de PS (ver Figura III.2.3). En la misma se puede observar que altas concentraciones de PS favorecen la mineralización, respecto de aquellas que usan muy pequeñas cantidades.

## 2) $\text{SO}_4^{\bullet-}$ generado por la activación fotoquímica del PS

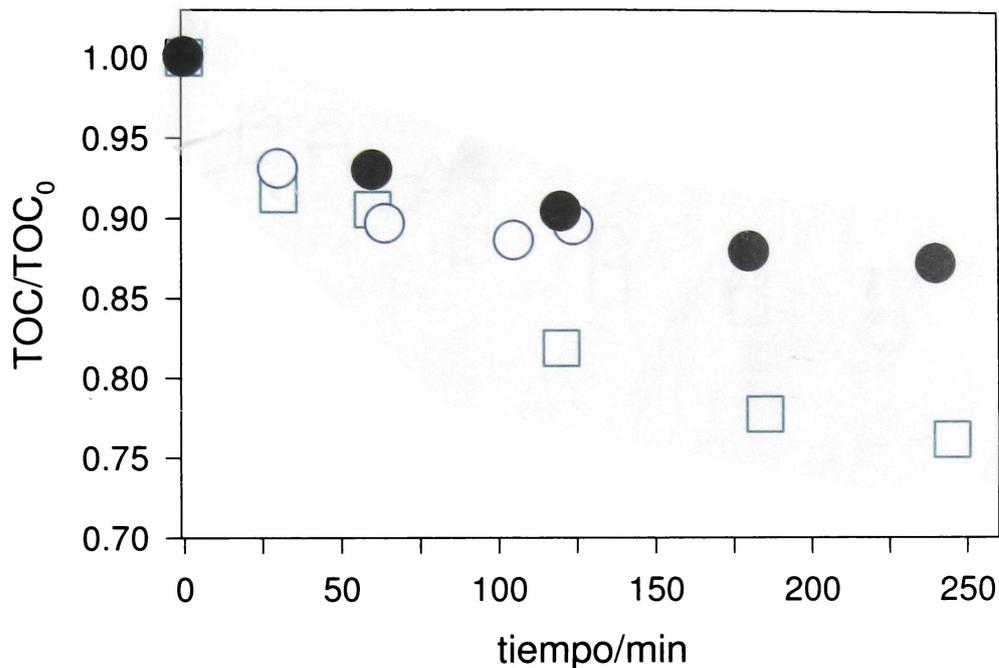


Figura III.2.3: Evolución de  $\text{TOC}/\text{TOC}_0$  con el tiempo de reacción para ensayos realizados con muestras contaminadas con nafta,  $\text{Cu}(\text{II})$   $3.15 \times 10^{-4} \text{ M}$ , y  $0.01 \text{ M}$  (□) o  $2.6 \times 10^{-5} \text{ M}$  (○) de PS. Blanco de agua contaminada sin el agregado de otros reactivos (●).

El decaimiento de TOC para una muestra que solo tenía agua contaminada con nafta se puede deber tanto a la evaporación en la toma de muestra como de alguna reacción fotoquímica de los componentes de las naftas.

Se observó que el agregado de diferentes cantidades de  $\text{Cu}(\text{II})$  a soluciones con igual cantidad de PS no parece afectar la velocidad de degradación de soluciones con  $\text{TOC}_0$  (320 - 400) ppm, siempre que el  $\text{Cu}(\text{II})$  se encuentre presente en concentraciones mayores o iguales a  $3.15 \times 10^{-4} \text{ M}$  (ver Figura III.2.4).

## 2) $\text{SO}_4^{\bullet-}$ generado por la activación fotoquímica del PS

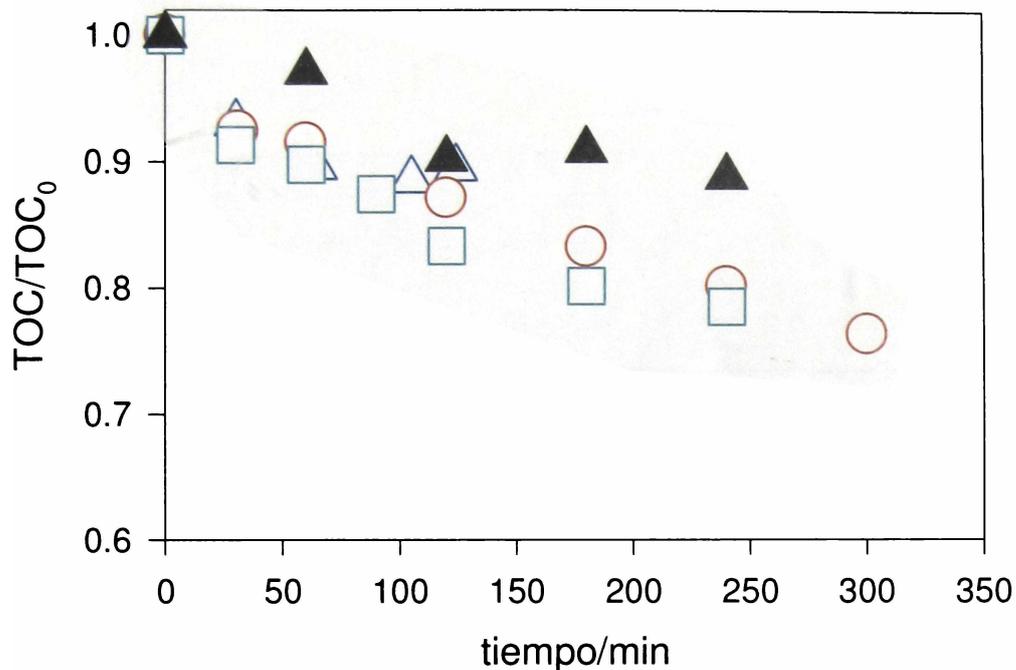
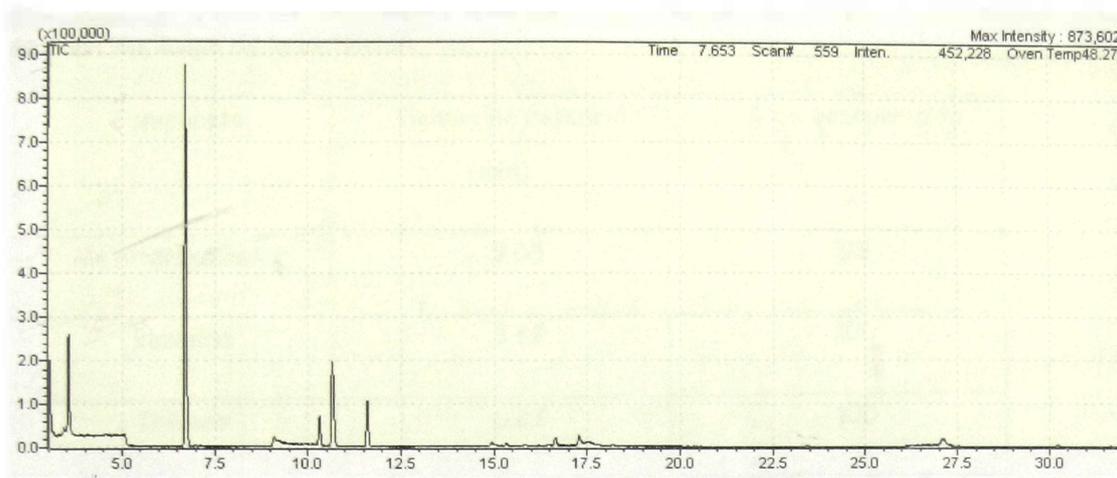


Figura III.2.4: Ensayos realizados empleando aguas contaminadas con nafta. PS  $2.6 \times 10^{-5}$  M y Cu(II) 0.016 M ( $\square$ ),  $7.88 \times 10^{-4}$  M ( $\circ$ ),  $3.15 \times 10^{-4}$  M ( $\triangle$ ) y sin Cu(II) ( $\blacktriangle$ ), y sometidos al simulador solar.

El grado de mineralización (descenso de TOC) no es demasiado alto, sin embargo, tal como se discutió anteriormente, dado que las naftas están compuestas por hidrocarburos, la no eliminación del carbono orgánico como  $\text{CO}_2$  no implica que no esté ocurriendo la oxidación de la muestra. Para observar la oxidación de algunos hidrocarburos característicos de las naftas se realizaron determinaciones de CG-MS (ver Capítulo II Materiales y Métodos, sección II-1.6, para detalle experimental), en los que se observó el cambio de área de los contaminantes. En la Figura III.2.5 se puede observar un cromatograma típico para este tipo de muestras.

## 2) $\text{SO}_4^{\bullet-}$ generado por la activación fotoquímica del PS



**Figura III.2.5:** Cromatograma típico de para una muestra de agua contaminada con nafta.

En un experimento realizado con una muestra de agua contaminada con nafta,  $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$  0.01 M,  $\text{Cu(II)}$   $3.15 \times 10^{-4}$  M,  $\text{TOC}_0$  368 ppm e irradiada con el simulador solar durante 300 minutos, en el que se observó un descenso de TOC del 24%, se encontró que los picos correspondientes a varios de los hidrocarburos aromáticos habían desaparecido luego de este tiempo (ver Tabla III.2.1). A igual tiempo de reacción los hidrocarburos aromáticos son cuantitativamente eliminados, tanto por la activación térmica del PS como por la activación por  $\text{Cu(II)}$ /luz solar. La principal diferencia entre estos ensayos es que en la activación por  $\text{Cu(II)}$ /luz solar también fue posible degradar el 93% del MTBE.

## 2) $\text{SO}_4^{\bullet-}$ generado por la activación fotoquímica del PS

Tabla III.2.1: Lista de sustancias con sus tiempos de retención y porcentaje de desaparición, luego de la oxidación.

Compuesto	Tiempo de retención (min)	% de desaparición
Metilterbutileter	3.05	93
Benceno	3.62	100
Tolueno	6.83	100
Etilbenceno	10.38	100
Xilenos	10.80	100
Dimetilbenceno	15.00	100
Trimetilbenceno	16.70	100

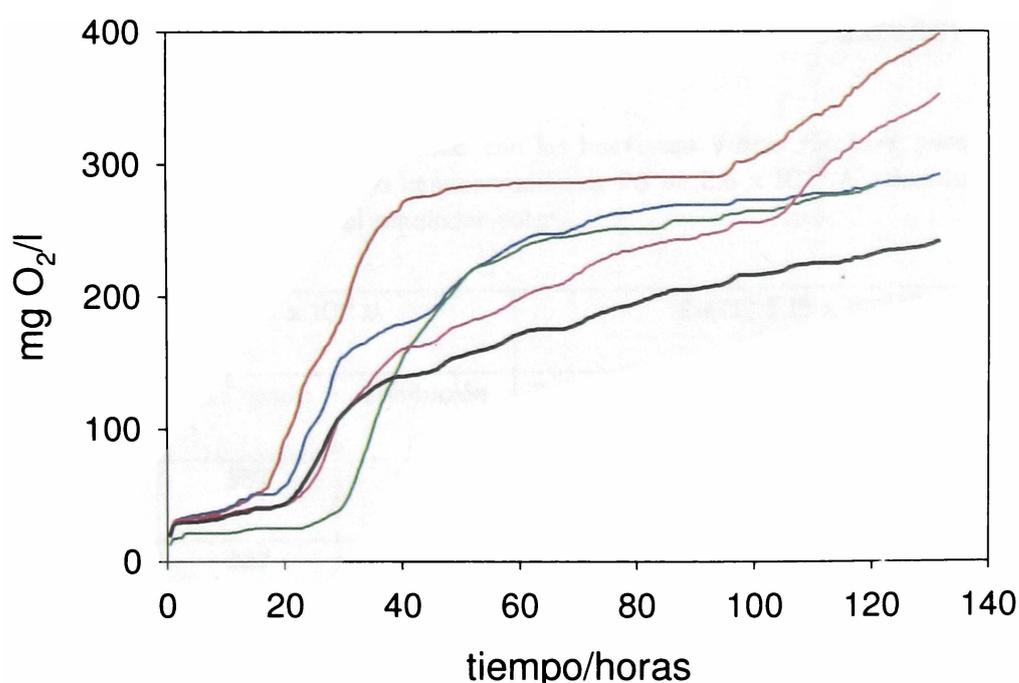
Al cabo de 300 min en ese ensayo se observó la aparición de picos correspondientes a las siguientes sustancias: ácido fórmico y dimetiletil éster del ácido acético, posiblemente productos de oxidación del MTBE, y picos correspondientes a hidrocarburos aromáticos, benzaldehído, acetofenona, metilbenzaldehído, todos ellos productos de oxidación. De esta manera se corroboró que a pesar de que no se observa la mineralización completa o un alto valor de la misma, sí está ocurriendo la oxidación, aunque no se puede decir que se haya disminuido la toxicidad de la muestra. Por ejemplo compuestos de alta toxicidad como MTBE y trimetilbenceno son consumidos pero aparecen productos de oxidación que tienen alta toxicidad como la acetofenona (hoja de seguridad ANALYTYKA).

Tal como se mencionó anteriormente, para realizar los ensayos biológicos y de DQO es necesario eliminar el PS remanente en la solución. Para ello primero se intentó realizar la determinación de PS por HPLC-UV (ver Capítulo II Materiales y Métodos, sección II-1.3), pero se encontró que en el tiempo de retención donde se podía observar el PS, también eluían compuestos de la degradación orgánica, interfiriendo en la determinación. También se probó el método de detección y cuantificación de PS vía espectroscópica mediante la

## 2) $\text{SO}_4^{\bullet-}$ generado por la activación fotoquímica del PS

oxidación de  $\text{I}^-$  a  $\text{I}_2$ , adaptado por Liang *et al.*, 2008. Estos ensayos muestran una alta irreproducibilidad de las medidas probablemente debido a la complejidad de la muestra de reacción capaz de reaccionar con la dupla  $\text{I}^-/\text{I}_2$ , demostrando que no es un método apto para este tipo de muestras. La forma frecuente de determinación de PS mediante su precipitación con cationes como  $\text{Ba}^{2+}$ , no resulta adecuada para las mezclas en estudio ya que puede afectar la solubilidad de algunos compuestos orgánicos presentes.

Se realizaron ensayos de inhibición de la  $\text{DBO}_5$  (ver Figura III.2.5), en los que muestras de agua contaminada con nafta, todas con  $\text{Cu(II)}$   $3.15 \times 10^{-4} \text{ M}$ , con diferentes concentraciones iniciales de PS:  $2.6 \times 10^{-5} \text{ M}$ ,  $7 \times 10^{-5} \text{ M}$ ,  $1 \times 10^{-4} \text{ M}$  y  $5 \times 10^{-4} \text{ M}$ , fueron irradiadas con el simulador solar durante 60 min. El fin de estos ensayos fue determinar la concentración máxima de PS que permite al cabo de una hora de tratamiento realizar los estudios biológicos sin que éste los afecte. Cabe aclarar que las muestras fueron acondicionadas antes de la determinación de la inhibición de la  $\text{DBO}_5$ , es decir que se eliminó el  $\text{Cu(II)}$  por el agregado de hidróxido y luego se lo llevó a pH neutro.



**Figura III.2.5:** Inhibición de la  $\text{DBO}_5$  para muestras tratadas con  $\text{Cu(II)}$   $3.15 \times 10^{-4} \text{ M}$  y  $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$   $2.6 \times 10^{-5} \text{ M}$  (línea roja),  $1 \times 10^{-4} \text{ M}$  (línea azul),  $5 \times 10^{-4} \text{ M}$  (línea verde), irradiados con el simulador solar durante 60 min, nafta sin tratar (línea rosa), ensayo blanco con glutámico (línea negra).

## 2) $\text{SO}_4^{\bullet-}$ generado por la activación fotoquímica del PS

La muestra con  $2.6 \times 10^{-5} \text{ M}$  de PS tuvo una mejor respuesta de los fangos, ya que se observa un aumento importante de la respiración comparado con el control de glutámico y de las nafta sin tratamiento (y en ausencia de oxidante). Esto significa que la concentración inicial de PS de  $2.6 \times 10^{-5} \text{ M}$  no es tóxica a los fangos luego de una hora de tratamiento. Por otro lado, concentraciones de PS mayores a  $1 \times 10^{-4} \text{ M}$  muestran que el fango necesita un tiempo de adaptación previo a la recuperación de su respiración.

Estos resultados indican que es necesario utilizar concentraciones de PS  $\leq 3 \times 10^{-5} \text{ M}$  de forma de poder descargar las muestras pretratadas directamente en los reactores biológicos y realizar los ensayos que permitan evaluar la biodegradabilidad de éstas. Por otro lado, dado que esta concentración de PS no es suficiente para reducir la toxicidad de las muestras, un pre tratamiento óptimo consiste en el agregado sucesivo de concentraciones de PS  $3 \times 10^{-5} \text{ M}$  a lo largo del tratamiento.

También se realizaron determinaciones de toxicidad con las bacterias *Vibrio fischeri* (para ello se debió acondicionar la muestra, ajustar el pH, y eliminar el Cu(II)), con soluciones contaminadas con nafta, tratadas con  $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$   $2.6 \times 10^{-5} \text{ M}$  y a dos concentraciones de Cu(II) e irradiadas con el simulador solar (ver Tabla III.2.2).

Tabla III.2.2: Resultados de toxicidad con las bacterias *Vibrio fischeri*, para muestras contaminadas con nafta y con una concentración de PS de  $2.6 \times 10^{-5} \text{ M}$  y con Cu(II) según indica la tabla, irradiadas con el simulador solar.

Cu(II) $1.57 \times 10^{-3} \text{ M}$			Cu(II) $3.15 \times 10^{-3} \text{ M}$		
Tiempo (min)	TOC (ppm)	Inhibición	Tiempo (min)	TOC (ppm)	Inhibición
0	357	100%	0	335	100%
120	327	100%	120	306	100%
225	320	100%	225	294	100%

## 2) $\text{SO}_4^{\bullet-}$ generado por la activación fotoquímica del PS

---

Como se puede observar de la tabla, las muestras originales muestran un 100% de inhibición la cual no disminuye mediante el tratamiento con Cu(II) y PS. Estas bacterias resultan ser muy sensibles a las muestras, por lo cual, para determinar la toxicidad de la solución resultante, no puede utilizarse este método.

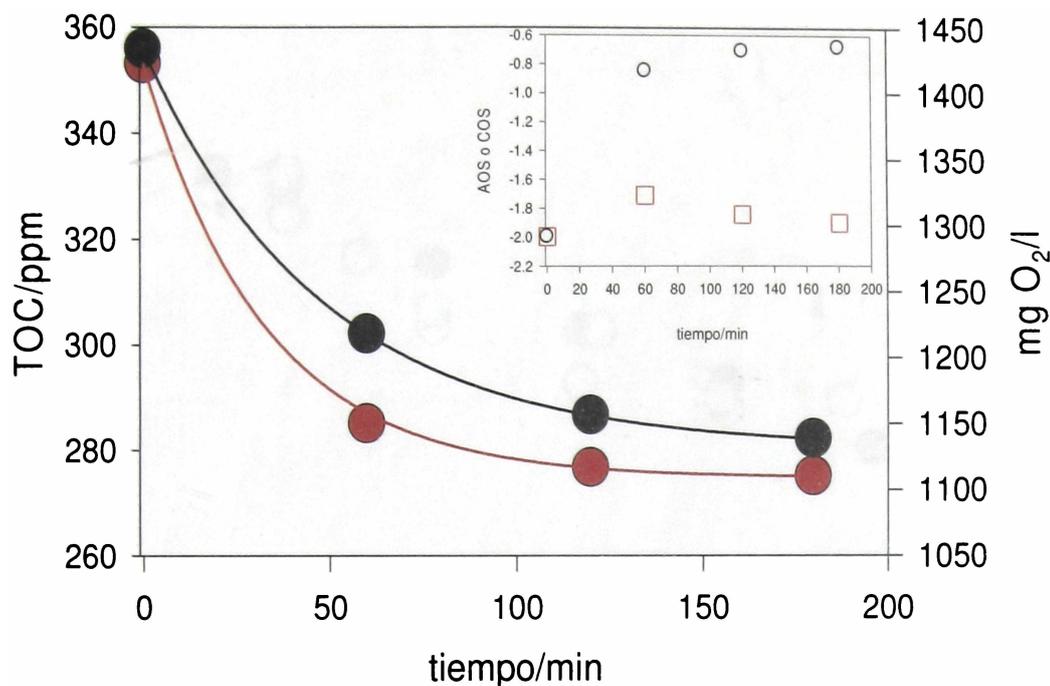
### III-2) Agregados sucesivos de PS

Tal como se mencionó antes, la concentración apropiada de PS para tratar las aguas contaminadas con naftas en las condiciones seleccionadas debe ser menor a  $3 \times 10^{-5}$  M, aunque ésta sea una concentración baja para la cantidad de materia orgánica presente en la solución. Por lo cual se decidió hacer agregados de solución fresca de PS cada una hora de manera de volver a tener en la solución esa concentración de PS. De esta manera, para los experimentos que se discuten a continuación, se tomó muestra cada 60 min, previo al agregado de PS.

Se realizó un experimento en el que se empleó  $3.15 \times 10^{-3}$  M de Cu(II), agua contaminada,  $\text{TOC}_0 = 356$  ppm, con agregados de cantidad suficiente de PS para que en la solución haya  $2 \times 10^{-5}$  M, cada 60 minutos. A este ensayo se le realizaron determinaciones de TOC y DQO.

En la Figura III.2.6 se puede observar la disminución de la DQO y del TOC. A partir de estos parámetros se calcularon los parámetros AOS y COS (ver Figura III.2.6 recuadro).

## 2) $\text{SO}_4^{\bullet-}$ generado por la activación fotoquímica del PS

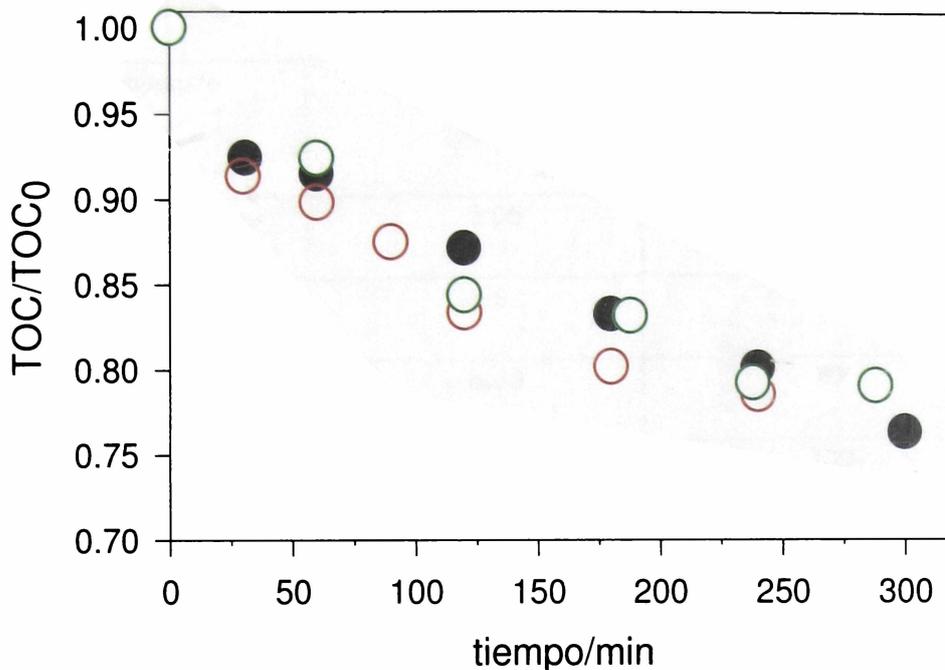


**Figura III.2.6:** Evolución temporal del TOC (●) y DQO (expresada en  $\text{mg O}_2/\text{l}$ ) (●), para el experimento realizado con agua contaminada,  $\text{Cu(II)} 3.15 \times 10^{-3} \text{ M}$  y agregados de PS,  $2 \times 10^{-5} \text{ M}$ , cada 60 minutos y simulador solar. Recuadro: Parámetros COS (○) y AOS (□) para el mismo ensayo.

Como se puede observar de la figura, el valor de COS va mejorando, es decir se va haciendo más positivo a medida que se va agregando PS, esto significa que el carbono orgánico presente se va oxidando. El parámetro AOS no evoluciona de la misma manera, primero aumenta y luego se observa una disminución, esto se puede deber a que los grupos sustituyentes de los hidrocarburos aromáticos presentes, se oxidan y con el aumento del grado de oxidación se liberan como  $\text{CO}_2$ , quedando así una muestra más reducida que aquella con los grupos sustituyentes oxidados.

Debido a que no se ven grandes diferencias en las velocidades de decaimiento del TOC entre diferentes concentraciones de  $\text{Cu(II)}$ , con agregados sucesivos de PS (ver Figura III.2.7), y siendo que éste es tóxico a los medios biológicos, en los ensayos siguientes se utilizaron concentraciones de  $\text{Cu(II)}$  del orden de  $3.15 \times 10^{-4} \text{ M}$ .

## 2) $\text{SO}_4^{\bullet-}$ generado por la activación fotoquímica del PS



**Figura III.2.7:** Evolución temporal del parámetro  $\text{TOC}/\text{TOC}_0$ , para ensayos realizados con agua contaminada,  $\text{TCO}_0$  370 ppm, agregados de PS de  $2.6 \times 10^{-5}$  M cada 60 min, y Cu(II): 0.016 M (○),  $7.9 \times 10^{-4}$  M (●) y  $3.15 \times 10^{-4}$  M (○), todos sometidos al simulador solar.

Se determinó la composición mediante la técnica de CG-MS, para un experimento realizado con una solución de agua contaminada, Cu(II)  $7.9 \times 10^{-4}$  M,  $\text{TOC}_0$  370 ppm, irradiada con el simulador solar y a la que se le hicieron agregados sucesivos de PS  $2.6 \times 10^{-5}$  M cada 60 min hasta los 300 min ( $\text{TOC}_f = 284.7$  ppm) (ver tabla III.2.3).

## 2) $\text{SO}_4^{\bullet-}$ generado por la activación fotoquímica del PS

Tabla III.2.3: Lista de sustancias con sus tiempos de retención y porcentaje de desaparición, para un experimento realizado con una muestra contaminada, con  $\text{Cu(II)}$   $7.9 \times 10^{-4}\text{M}$  y agregados sucesivos de PS  $2.6 \times 10^{-5}\text{M}$  cada 60 min hasta los 300 min.

Compuesto	Tiempo de retención (min)	% de desaparición
Metilterbutiléter	3.05	71
Benceno	3.62	90
Tolueno	6.83	87
Etilbenceno	10.38	100
Xilenos	10.80	75

Se observó la aparición de productos de oxidación como benzaldehído y metilbenzaldehído.

Ensayos con agua contaminada ( $\text{TOC}_0 = 348 \text{ ppm}$ ),  $\text{Cu(II)}$   $3.15 \times 10^{-4} \text{ M}$  y agregados sucesivos de  $2.6 \times 10^{-5} \text{ M}$  PS cada 60 minutos muestran las curvas de  $\text{DBO}_5$  que se detallan en la Figura III.2.8. En la misma, se puede observar que tienen una mejor respuesta de los fangos las muestras tratadas durante 60 min y 180 min. Los valores de DQO, TOC y  $\text{DBO}_5$  para estas muestras se pueden ver en la Tabla III.2.4 y los valores de AOS y COS, en la Figura III.2.9.

## 2) $\text{SO}_4^{\bullet-}$ generado por la activación fotoquímica del PS

Tabla III.2.4: Resultados de DQO, TOC y  $\text{DBO}_5$ , para una muestra tratada con  $\text{Cu(II)}$   $3.15 \times 10^{-4}\text{M}$ , agregados de PS y expuesta al simulador solar.

Tiempo (min)	TOC (ppm)	DQO (ppm)	$\text{DBO}_5$ (ppm)	$\text{DBO}_5/\text{DQO}$
0	348	1296	120.5	0.09
60	309.4	1060	106.6	0.10
120	268.9	824	104.3	0.13
180	285.5	880	120.6	0.14

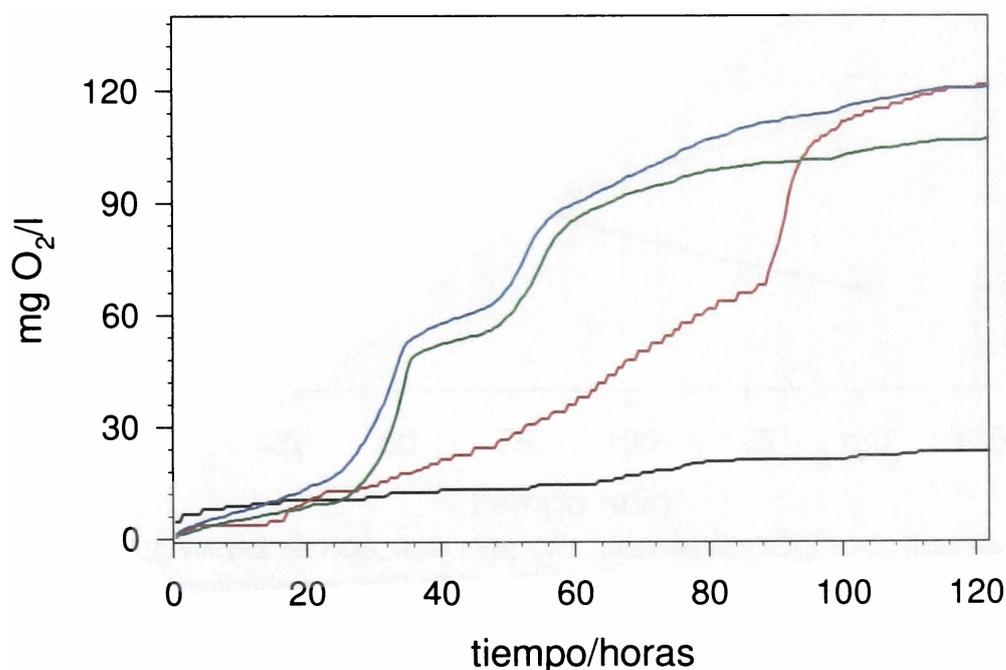
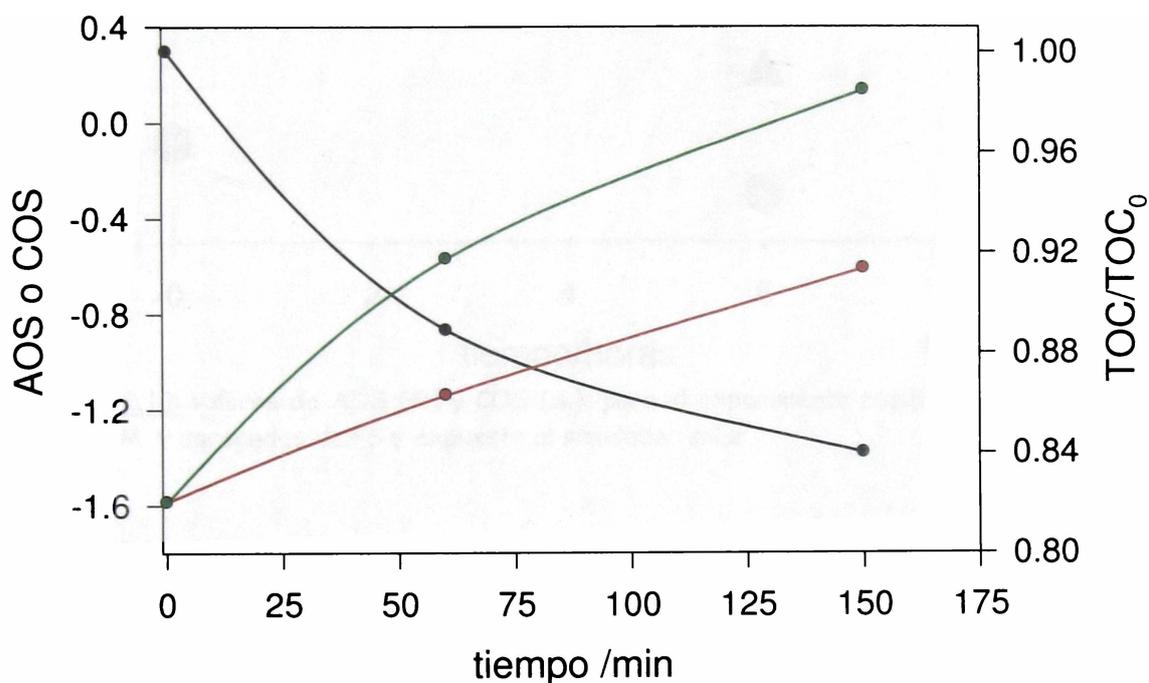


Figura III.2.8: Blanco (solo fangos), línea negra; nafta sin el agregado de oxidantes, línea roja; muestra tratada durante 60 min, línea verde y 180 min, línea azul.

De la observación de los valores de la tabla se puede decir que la solución resultante sigue siendo no biodegradable ( $\text{DBO}_5/\text{DQO}=0.14$ ), aunque su valor es mayor que el de la solución original. Al observar los valores AOS y COS de la Figura III.2.9 se observa que estos se van haciendo más positivos a medida que aumenta el tiempo de reacción, indicando que el PS va oxidando los compuestos presentes. Pero los valores aún son muy negativos lo cual indica que se necesita mayor tiempo de tratamiento. Además la solución resultante no

## 2) $\text{SO}_4^{\bullet-}$ generado por la activación fotoquímica del PS

es todavía biodegradable (relación  $\text{DBO}_5/\text{DQO}$ ), por lo cual todavía no estaría en condiciones de ser enviada a un tratamiento biológico. Debido a esto se realizó otro ensayo en el que se irradiaron con el simulador solar aguas contaminadas ( $\text{TOC}_0 = 430 \text{ ppm}$ ),  $\text{Cu(II)}$  con  $3.15 \times 10^{-4} \text{ M}$  con agregados de PS, pero durante un tiempo mayor, 7.6 horas, hasta alcanzar un TOC final de 374.2 ppm (ver Figura III.2.10).



**Figura III.2.9:** Valores de AOS, línea roja; COS, línea verde;  $\text{TOC}/\text{TOC}_0$ , línea negra; para el experimento realizado con  $\text{Cu(II)}$   $3.15 \times 10^{-4} \text{ M}$  y agregados de PS.

## 2) $\text{SO}_4^{\bullet-}$ generado por la activación fotoquímica del PS

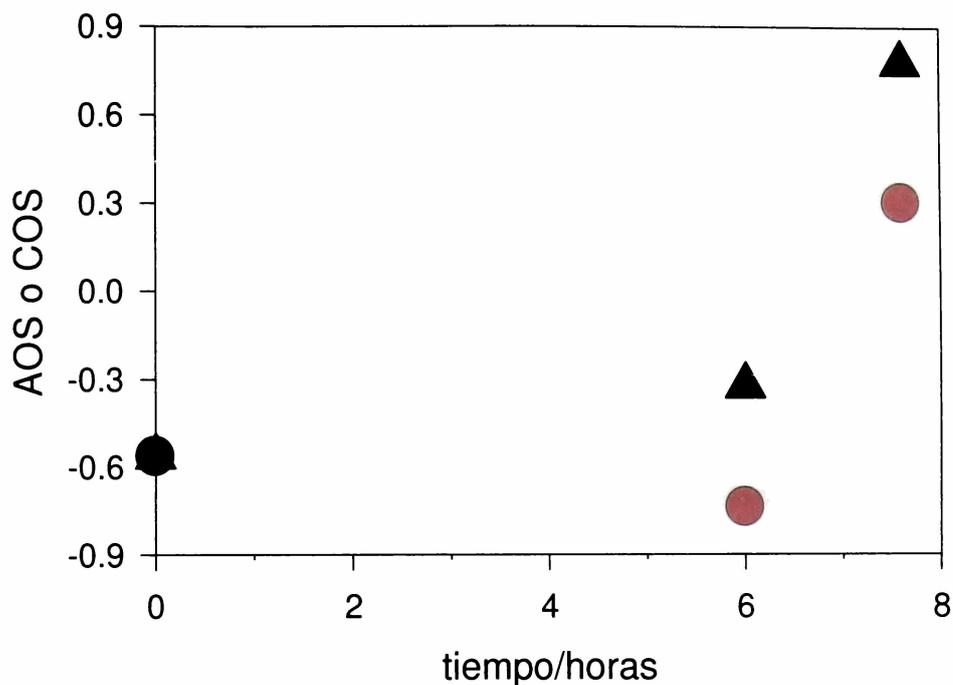


Figura III.2.10: valores de AOS (●) y COS (▲); para el experimento realizado con  $\text{Cu(II)}$   $3.15 \times 10^{-4} \text{ M}$  y agregados de PS y expuesto al simulador solar.

Si se compara estos valores con los de la Figura III.2.9, se ve como los valores de COS y AOS se van haciendo cada vez más positivos, indicando que el estado de oxidación promedio de la muestra (AOS) y el del carbono orgánico (COS) aumentan con el tiempo de tratamiento.

## 2) $\text{SO}_4^{\bullet-}$ generado por la activación fotoquímica del PS

---

### IV) Conclusiones

Del análisis de los resultados presentados en esta parte del capítulo se puede decir que la aplicación de esta metodología a un sistema real es complicada e implica un cambio en la manera de analizar el sistema.

Al ser las naftas una mezcla tan compleja de hidrocarburos, es muy difícil determinar el mecanismo de reacción con el radical  $\text{SO}_4^{\bullet-}$ , por lo cual, uno debe apoyarse en técnicas analíticas más generales, es decir, que den una descripción global de lo que está pasando en la solución. Es por ello que se utilizaron las técnicas de TOC, DQO,  $\text{DBO}_5$ , toxicidad y el cálculo de los parámetros AOS, COS. Y también es muy útil encontrar la relación entre absorbancia y fluorescencia con la evolución de la mineralización para poder utilizar estas técnicas como indicadores.

El método PS/Cu(II)/luz solar a temperatura ambiente parece ser más adecuado que el tratamiento con PS activado térmicamente puesto que, a igualdad de tiempo de tratamiento, en el primero se observó también la degradación de MTBE a compuestos de menor toxicidad. El método tiene la ventaja de utilizar la luz solar y evita la necesidad de elevar la temperatura de las aguas. Sin embargo, la utilización de Cu(II) puede no ser la mejor opción para el cuidado ambiental, a pesar de no existir regulación sobre su descarga en efluentes en la Pcia de Bs As. Su precipitación en medio básico puede ser una opción para reducir su concentración en las aguas tratadas.

## Capítulo III Resultados y Discusión

---

### 3) Radical anión dióxido de carbono

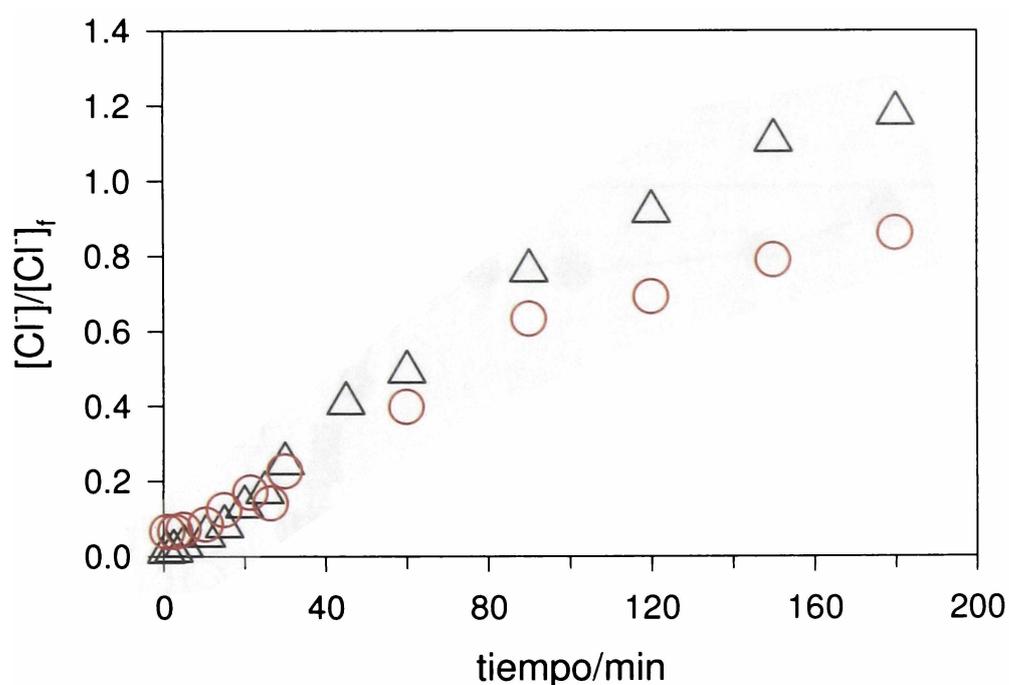
#### I) Introducción

En este subcapítulo se presentan los resultados obtenidos luego de adicionar a las soluciones que ya contenían TCA y PS, formiato de potasio y se estudia el mecanismo de reacción en estas nuevas condiciones.

### 3) Radical anión dióxido de carbono

#### II) TCA en medio reductivo

En la sección 1 de este capítulo, se había observado un aumento en la velocidad de decaimiento de TCA, cuando a la mezcla con PS se le agregó formiato de potasio (ver Figura III.1.6), pero la conversión de cloro orgánico a iones cloruros se vio que disminuía (ver Figura III.3.1), ( $[Cl^-]_f = 3 \times [TCA]_0$  es la concentración final esperada de aniones cloruro luego de la mineralización completa de TCA).



**Figura III.3.1:** Variación de la relación  $[Cl^-]/[Cl^-]_f$  para experimentos realizados a  $80^\circ C$  en soluciones de pH 3 - 4 con  $1 \times 10^{-3} M$  TCA y  $2.5 \times 10^{-2} M$  PS ( $\Delta$ ) y otra en presencia de  $1 \times 10^{-2} M$   $NaHCO_2$  ( $\circ$ ).

Para estudiar en forma más detallada el mecanismo puesto en juego en la mineralización de TCA en presencia de PS y formiato de potasio se realizaron ensayos a  $80^\circ C$ , con buffer de fosfato para mantener el pH en 6 - 7 (ver Capítulo Materiales y Métodos, parte II-1.2) y mantener los iones orgánicos fórmico y TCA en su forma básica a lo largo del tiempo de reacción.

### 3) Radical anión dióxido de carbono

La Figura III.3.2 muestra los perfiles de concentración para la degradación de TCA y la formación del anión cloruro, para ensayos realizados con diferentes concentraciones iniciales de los tres reactivos, en soluciones con buffer a pH 6 - 7. Para cada condición experimental ensayada, la velocidad de degradación de TCA y la velocidad de formación de los aniones cloruros coinciden, dentro del error experimental, en tiempos hasta 20 minutos, mostrando así, que sólo un átomo de cloro orgánico es eliminado como cloruro durante la degradación de TCA. Luego, a tiempos mayores que 20 minutos la recuperación cuantitativa de los aniones cloruro depende fuertemente de las concentraciones iniciales de formiato (Figura III.3.2). Se obtiene una conversión cuantitativa del cloro orgánico en cloruro en los experimentos con las mayores concentraciones de ácido fórmico agregado.

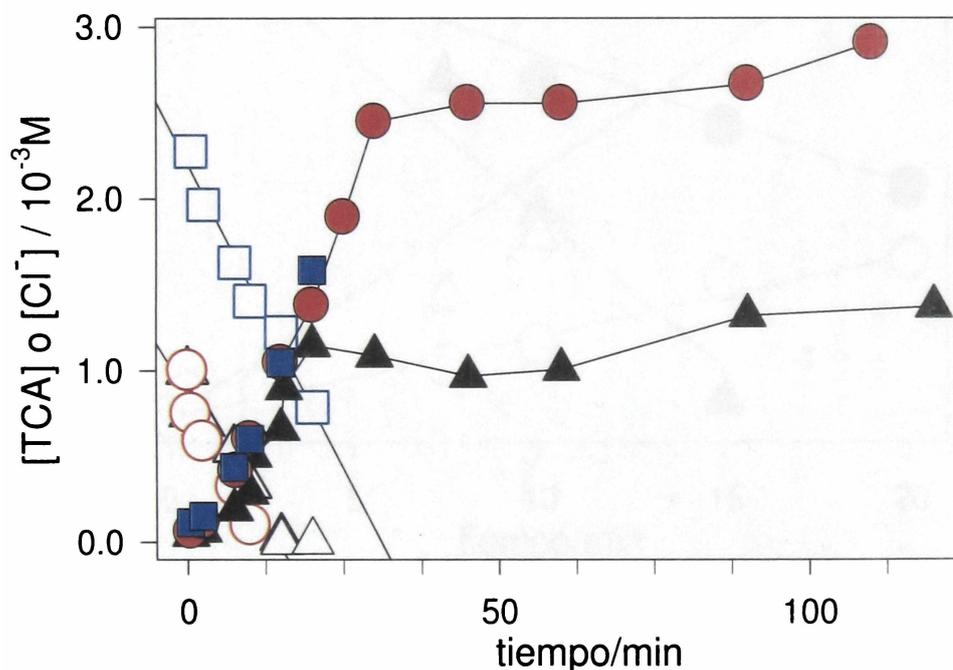


Figura III.3.2: Degradación de TCA (símbolos abiertos) y evolución temporal de iones cloruros (símbolos rellenos), en experimentos realizados a 80°C, en soluciones con buffer a pH 6 - 7 y con  $1.0 \times 10^{-2} \text{ M Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$  con (○)  $1 \times 10^{-3} \text{ M TCA}$  y  $1 \times 10^{-3} \text{ M KHCO}_2$ , (△)  $1 \times 10^{-3} \text{ M TCA}$  y  $1.0 \times 10^{-2} \text{ M KHCO}_2$ , y (□)  $2.3 \times 10^{-3} \text{ M TCA}$  y  $1 \times 10^{-2} \text{ M KHCO}_2$ .

Experimentos realizados, en las mismas condiciones experimentales pero utilizando cloruro de sodio en lugar de TCA, no muestran degradación del ión cloruro por el radical anión sulfato (reacción (13) de la sección 1), como era de esperar, ya que los radicales anión

### 3) Radical anión dióxido de carbono

sulfato son cuantitativamente secuestrados por el formiato presente en la solución en las condiciones experimentales utilizados.

La velocidad de decaimiento de TCA y la velocidad inicial de formación de cloruros se pueden ajustar a una ley de velocidad de pseudo orden cero, como se puede observar por las líneas rectas en las Figuras III.3.2 y III.3.3. Las pendientes de estas rectas dan una constante aparente de velocidad  $k_{app}$ , independiente de TCA y  $\text{KHCO}_2$  (ver Figura III.3.2), en el rango de concentraciones de  $5 \times 10^{-5}$  a  $3 \times 10^{-3}$  M y desde  $1 \times 10^{-3}$  a 0.1 M, respectivamente.

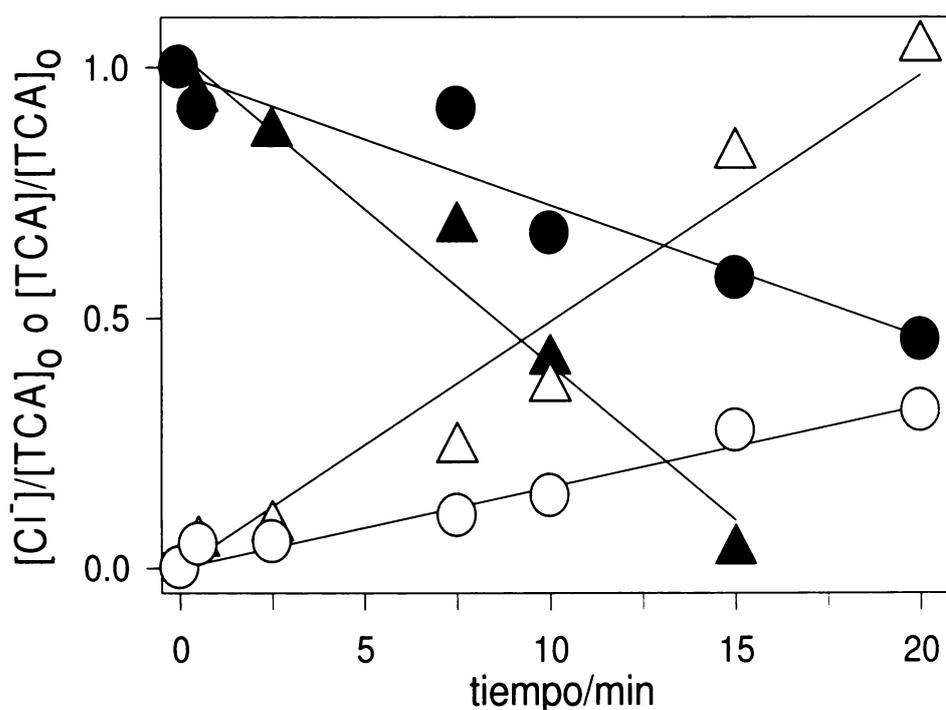


Figura III.3.3: Evolución temporal para  $[\text{TCA}]/[\text{TCA}]_0$  (símbolos rellenos) y  $[\text{Cl}^-]/[\text{TCA}]_0$  (símbolos abiertos), obtenidos en experimentos a  $80^\circ\text{C}$  en soluciones con buffer de pH 6 - 7, y con  $1 \times 10^{-3}$  M TCA,  $1.0 \times 10^{-2}$  M  $\text{NaCHO}_2$ , y  $2.5 \times 10^{-3}$  (○) o  $1.0 \times 10^{-2}$  M  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$  (△).

Sin embargo, como se puede observar en la Figura III.3.4, la  $k_{app}$  depende linealmente con la concentración de PS. De la pendiente de la recta de  $k_{app}$  vs  $[\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8]$ , se obtiene la constante de velocidad aparente  $k_{\text{TCA}} = (1.2 \pm 0.2) \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ , a  $T=80^\circ\text{C}$  para el decaimiento de TCA.

La Ecuación III.3.1 muestra la ley de velocidad experimental obtenida para el decaimiento de TCA.

### 3) Radical anión dióxido de carbono

$$-\frac{d[TCA]}{dt} = k_{TCA} \times [Na_2S_2O_8]$$

Ecuación III.3.1

El decaimiento de TOC, se ajusta a una ley de velocidad de orden cero. Se puede observar que esta velocidad de decaimiento depende fuertemente de la concentración de PS (ver Figura III.3.5).

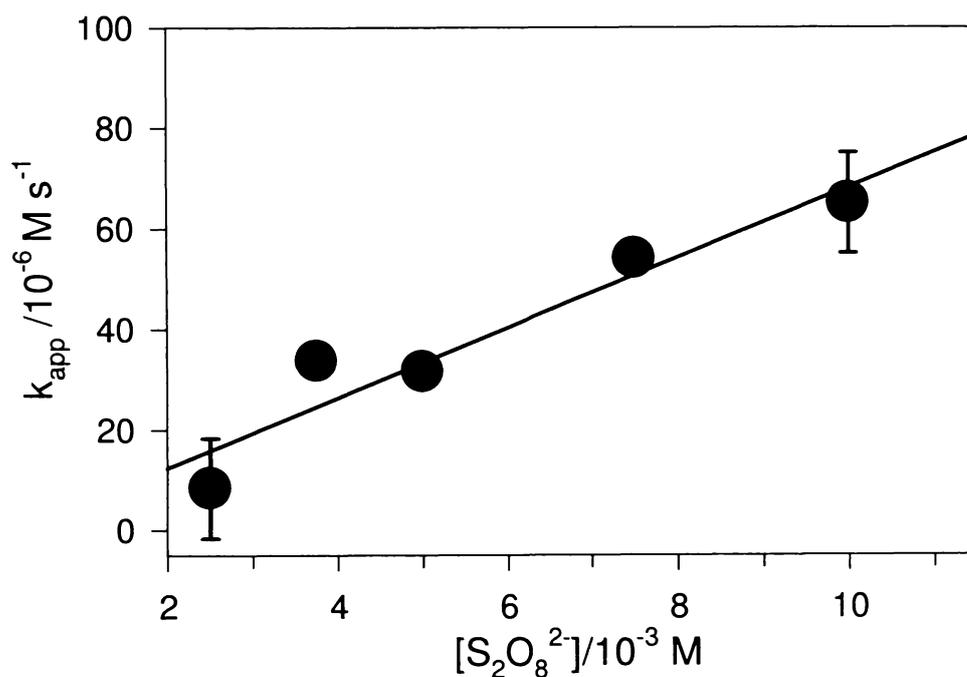


Figura III.3.4: representación de  $k_{app}$  vs  $[Na_2S_2O_8]$ ,  $T=80^\circ\text{C}$ . Los valores de las barras de error en los valores de  $k_{app}$  son del orden que el tamaño del símbolo, salvo que se indique lo contrario.

### 3) Radical anión dióxido de carbono

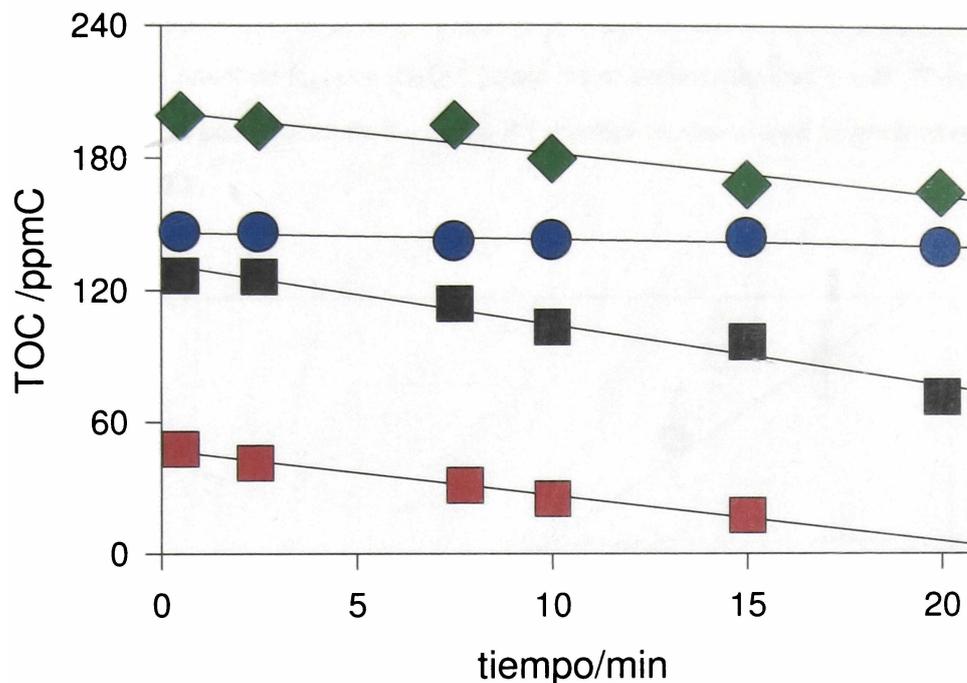


Figura III.3.5: Evolución temporal de TOC, en experimentos a 80°C en soluciones con buffer de pH 6 - 7 con:  $1.0 \times 10^{-2}$  M  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ ,  $1.0 \times 10^{-2}$  M  $\text{NaCHO}_2$  y con ( $\blacklozenge$ )  $3 \times 10^{-3}$  o ( $\blacksquare$ )  $1 \times 10^{-3}$  M TCA. ( $\blacksquare$ ) y ( $\bullet$ ) para experimentos con  $1.0 \times 10^{-3}$  TCA y con  $1.0 \times 10^{-2}$  M  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ ,  $1.0 \times 10^{-3}$  M  $\text{NaCHO}_2$  o  $2.5 \times 10^{-3}$  M  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ ,  $1.0 \times 10^{-2}$  M  $\text{NaCHO}_2$ , respectivamente.

Las velocidades de decaimiento de TOC (pendientes de la Figura III.3.5, en mg C/l min) divididas por  $12 \times 10^3$  (masa de un mol de átomos de C en mg/mol) coinciden para cada experimento con el doble de los valores de  $k_{\text{app}}$  (ver tabla III.3.1).

Tabla III.3.1: Valores de las constantes aparentes de reacción para dos ensayos y su comparación con el valor de velocidad de decaimiento de TOC.

$[\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8]/\text{M}$	$[\text{NaHCO}_2]/\text{M}$	$[\text{TCA}]/\text{M}$	$2 k_{\text{app}}/\text{M s}^{-1}$	Vel TOC/ $\text{M s}^{-1}$
$2.5 \times 10^{-3}$	$1 \times 10^{-2}$	$1 \times 10^{-3}$	$1.66 \times 10^{-5}$	$(2.7 \pm 0.7) \times 10^{-5}$
$1 \times 10^{-2}$	$1 \times 10^{-2}$	$1 \times 10^{-3}$	$1.3 \times 10^{-4}$	$(2.3 \pm 0.2) \times 10^{-4}$

### 3) Radical anión dióxido de carbono

Se realizaron ensayos en un rango de temperatura de 65 a 87°C, para soluciones con  $1 \times 10^{-3}$  M de TCA,  $1.0 \times 10^{-2}$  M de formiato y cantidades variables de PS y se pudo observar una dependencia lineal de  $k_{app}$  con  $[S_2O_8^{2-}]$  para los experimentos con  $T \geq 75$  °C (ver Figuras III.3.4 y III.3.6). Los valores de  $k_{TCA}$  para diferentes temperaturas se encuentran listados en la Tabla III.3.2.

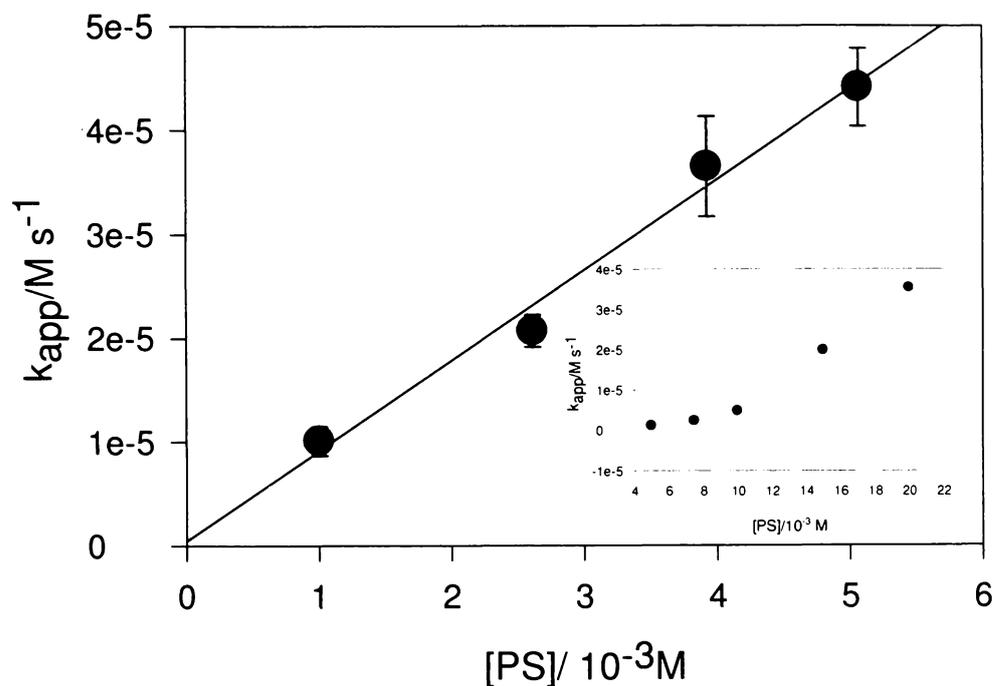


Figura III.3.6: Representación de  $k_{app}$  vs  $[Na_2S_2O_8]$ ,  $T=87^\circ C$ . Recuadro: idem pero a  $T=75^\circ C$ .

Tabla III.3.2: Constantes de velocidad  $k_{TCA}$  obtenidas a diferentes temperaturas.

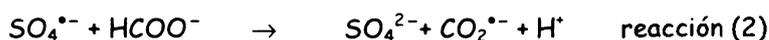
Temperatura / °C	$k_{TCA} / s^{-1}$
75	$(5 \pm 1.5) \times 10^{-5}$
80	$(1.2 \pm 0.2) \times 10^{-4}$
87	$(1.5 \pm 0.1) \times 10^{-4}$

### 3) Radical anión dióxido de carbono

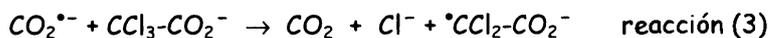
---

Por lo tanto la ecuación 3.1 sólo es aplicable para este rango de temperatura. El ajuste de los datos con la ecuación de Arrhenius, da un valor de energía de activación de  $96 \pm 40$  kJ mol<sup>-1</sup>.

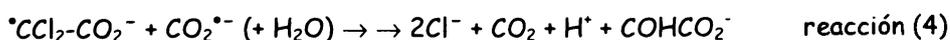
En presencia de exceso de formiato, el radical anión sulfato  $SO_4^{\bullet-}$ , producido según la reacción (1), reacciona con el formiato para dar el radical anión  $CO_2^{\bullet-}$ , reacción (2).



Por lo cual los radicales  $CO_2^{\bullet-}$  producidos de esta manera inician la deshalogenación de TCA por vía reductiva (David Gara *et al.*, 2007), reacción (3), la cual implica la liberación de un átomo de cloro orgánico como anión cloruro por cada molécula de TCA degradada, como se pudo observar en los ensayos.

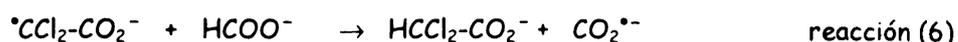


Luego, por descomposición térmica de los radicales  $\bullet CCl_2-CO_2^-$ , formados a partir de la reacción (3), se liberan como iones cloruros a los cloruros orgánicos restantes, como se pudo observar a tiempos largos de reacción. Una reacción eficiente entre el radical  $\bullet CCl_2-CO_2^-$  y  $CO_2^{\bullet-}$  que se encuentra en exceso justifica la rápida eliminación del resto de los cloros orgánicos como cloruros (reacción (4)). Los radicales  $\bullet CCl_2-CO_2^-$ , pueden recombinarse para dar el ácido tetraclorobutadienoico, que luego es reducido por el radical  $CO_2^{\bullet-}$ , a  $CO_2$ , HCl y pequeñas cantidades de  $C_2O_4^{2-}$ , como productos finales (David Gara *et al.*, 2007), o pueden reaccionar con formiato para dar ácido dicloroacético (reacciones (5) y (6), respectivamente). Estas reacciones pueden ser la razón por la cual no se observa la completa conversión de cloro orgánico a aniones cloruro para altas concentraciones de formiato (ver Figura III.3.2).



### 3) Radical anión dióxido de carbono

---



Otra vía de decaimiento del radical  $\text{CO}_2^{\bullet-}$  puede ser la reacción de éste con el oxígeno disuelto en la solución (reacción (7)), y de esta manera competir con el TCA por el  $\text{CO}_2^{\bullet-}$ , (reacción (3)).



Sin embargo, en ensayos realizados en soluciones inicialmente saturadas con argón y con aire, no se observaron diferencias significativas entre ambos (ver Figura III.3.7). Estas observaciones indican que la reacción (7) es mucho más lenta que la reacción (3) y por lo tanto se debe cumplir la condición  $k_3 [\text{TCA}] > k_7 [\text{O}_2]$ . Si se tiene en cuenta la concentración de oxígeno disuelto, para soluciones saturadas en aire a  $T=80^\circ\text{C}$ ,  $[\text{O}_2] = 7.3 \times 10^{-5} \text{ M}$ , y se considera que  $k_7 \leq 2 \times 10^{10} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ , que es el valor dado para una reacción controlada por difusión a  $80^\circ\text{C}$ , la condición  $k_3 \times [\text{TCA}] \geq 1.5 \times 10^6 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ , permite estimar una cota inferior para la constante de velocidad  $k_3$  teniendo en cuenta que en las condiciones del experimento la concentración inicial de TCA es de  $1 \times 10^{-3} \text{ M}$  y entonces  $k_3 (80^\circ\text{C}) \geq 1.5 \times 10^9 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ .

### 3) Radical anión dióxido de carbono

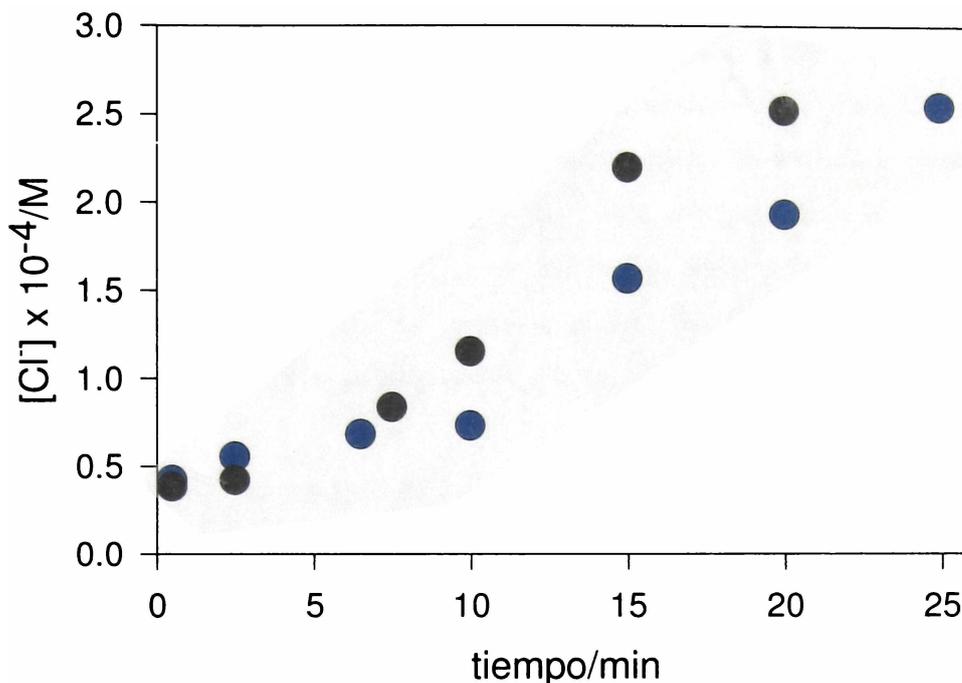


Figura III.3.7: Evolución temporal de la concentración de cloruros, para dos ensayos con TCA  $1 \times 10^{-3}$  M, PS  $2.5 \times 10^{-3}$  M, Fórmico  $1 \times 10^{-2}$  M,  $80^{\circ}\text{C}$ , saturado en aire (●) y en Ar (●).

Si se considera un mecanismo simple de reacción conformado por las reacciones (1), (2), (3) y proponiendo la condición de estado estacionario para los radicales aniones sulfato y  $\text{CO}_2^{\bullet-}$ , se llega a una expresión para la velocidad de decaimiento de TCA formalmente idéntica a la ecuación III.3.1 con un valor de  $k_{\text{TCA}} = 2 \times k_1$ . De hecho, el valor obtenido para  $k_1 = (1.2 \pm 0.2) \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$  es idéntico al valor que sale de las simulaciones computacionales realizados a los experimentos en ausencia de ácido fórmico (ver parte 1), y  $E_{a1} = 96 \pm 40 \text{ kJ mol}^{-1}$  que coincide con la energía puesta en juego en la homólisis del PS publicada en bibliografía (Brusa *et al.*, 2000).

El mecanismo conformado por las reacciones (1), (2), (3), es muy simplificado ya que no se asume que haya consumo de los radicales aniones sulfato y  $\text{CO}_2^{\bullet-}$  por otras reacciones, tales como la recombinación de los radicales, la reacción del radical anión sulfato con PS, con los radicales orgánicos, *etc.*

### 3) Radical anión dióxido de carbono

Si cada TCA consume dos radicales  $\text{CO}_2^{\bullet-}$ , entonces  $k_{(\text{TCA})} = k_1$ . Con lo cual  $k_{(\text{TCA})}$  puede tomar valores entre  $k_1$  y  $2 k_1$  y la energía de activación es la misma. Ya que, la degradación de TCA en estas condiciones está limitada por la descomposición del PS.

Cuando el sistema se encuentra a una temperatura menor a  $75^\circ\text{C}$ , comienzan a tener mayor importancia otras reacciones, como la recombinación de radicales, reacción del radical anión sulfato con PS, *etc*, que compiten por el radical anión dióxido de carbono y por el radical anión sulfato y por lo tanto la cinética de decaimiento del TCA muestra una dependencia diferente con la concentración de reactivos. En la Tabla III.3.3 se resumen las reacciones más importantes de este sistema y las constantes evaluadas en esta tesis.

Tabla III.3.3: Conjunto de reacciones que tienen lugar en la activación térmica de PS en presencia de TCA a  $T=80^\circ\text{C}$ .

$\text{S}_2\text{O}_8^{2-} \rightarrow 2 \text{SO}_4^{\bullet-}$	$k_1 (80^\circ\text{C}) (1 \pm 0.2) \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$	(1)
$\text{SO}_4^{\bullet-} + \text{HCOO}^- \rightarrow \text{SO}_4^{2-} + \text{CO}_2^{\bullet-} + \text{H}^+$		(2)
$\text{CO}_2^{\bullet-} + \text{CCl}_3\text{-CO}_2^- \rightarrow \text{CO}_2 + \text{Cl}^- + \text{}^{\bullet}\text{CCl}_2\text{-CO}_2^-$	$k_3 (80^\circ\text{C}) \geq 1.5 \times 10^9 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$	(3)
$2 \text{}^{\bullet}\text{CCl}_2\text{CO}_2^- \rightarrow \text{}^{-}\text{O}_2\text{CCCl}_2\text{CCl}_2\text{CO}_2^-$		(4)
$\text{}^{\bullet}\text{CCl}_2\text{-CO}_2^- + \text{CO}_2^{\bullet-} (+ \text{H}_2\text{O}) \rightarrow 2 \text{Cl}^- + \text{CO}_2 + \text{H}^+ + \text{COHCO}_2^-$		(5)
$\text{}^{\bullet}\text{CCl}_2\text{-CO}_2^- + \text{HCOO}^- \rightarrow \text{HCCl}_2\text{-CO}_2^- + \text{CO}_2^{\bullet-}$		(6)
$\text{CO}_2^{\bullet-} + \text{O}_2 \rightarrow \text{O}_2^{\bullet-} + \text{CO}_2$	$k_7 (80^\circ\text{C}) \sim 2 \times 10^{10} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$	(7)

### 3) Radical anión dióxido de carbono

---

#### III) Conclusiones

El agregado de formiato a una solución que contenga PS es importante ya que el medio de reacción pasa de ser oxidativo a reductivo, y eso permite degradar compuestos polihalogenados, los cuales son refractarios a la degradación en medio oxidativo. Estudios publicados en la literatura (Huang *et al.*, 2005), muestran que cuando el  $\text{CCl}_4$  es tratado individualmente en agua desionizada con PS activado térmicamente, no se observa degradación. Sin embargo, si en la mezcla de reacción se encuentran también otros hidrocarburos alifáticos, se observa que es degradado, sin que los autores hayan encontrado una razón para estas observaciones. Los resultados aquí descritos, pueden explicar esto, puesto que cuando los hidrocarburos son oxidados a alcoholes, estos últimos reaccionan con el radical anión sulfato y se forman radicales  $\alpha$ -hidroxialquilos de alta capacidad reductiva (Gonzalez *et al.*, 2007) (ver reacción (8)).



Los radicales  $\alpha$ -hidroxialquilos son capaces de convertir un medio inicialmente oxidativo en reductivo, si la concentración de  $\text{O}_2$  es suficientemente pequeña para que se cumpla la condición de que la velocidad de reacción es mayor que la de la reacción del  $\text{R-C}^*\text{R(OH)}$  con  $\text{O}_2$ .

Capítulo IV  
Conclusiones generales

## Capítulo IV Conclusiones generales

El análisis de los resultados sobre la activación térmica del PS permite obtener algunas conclusiones generales sobre la aplicabilidad del sistema a aguas contaminadas con sustratos diferentes a los estudiados y que deberían tenerse en cuenta si se pretende emplear esta metodología para la descontaminación de efluentes acuosos. Estas consideraciones son:

La eficiencia en la degradación de un contaminante,  $S$ , cuando es tratado en solución acuosa con PS activado térmicamente está dado por la relación de las constantes de velocidad del sustrato con el radical anión sulfato ( $SO_4^{\bullet-}$ ),  $k(S + SO_4^{\bullet-})$ , con aquellas que compiten por el  $SO_4^{\bullet-}$ , consumiéndolo, (principalmente las reacciones 11 y 12 del capítulo III Resultados, sección 1, parte II, en soluciones con  $pH < 8$ ). Por lo tanto, para conseguir una degradación eficiente del sustrato se debe trabajar a concentración de PS y temperatura tales que se cumpla la siguiente condición (ver ecuación IV.1):

$$k_{(S+SO_4^{\bullet-})} (M^{-1}s^{-1}) \geq \frac{1}{[S]} \times \left[ \exp\left(10.3 - \frac{1100}{T}\right) + [S_2O_8^{2-}] \times \exp\left(27.6 - \frac{4200}{T}\right) \right]$$

Ecuación IV.1

Esta ecuación es válida en un rango de temperatura entre 20 y 80°C. Si se trabaja en otras condiciones, la activación térmica del PS resultará ser un método con baja eficiencia en la degradación de los contaminantes.

Cuando se aplica el método a efluentes que contienen aniones cloruro, se debe sumar al segundo miembro de la Ecuación V.1, el término  $[Cl^-] \times \exp(19.3)$ .

Aparte de estas consideraciones generales, es importante tener en cuenta la naturaleza de los radicales orgánicos generados. Los ensayos con fenol demostraron que cuando los radicales orgánicos no reaccionan eficientemente con el oxígeno molecular, tal el caso de los radicales fenoxilo aquí estudiados y de los ciclohexadienilos con sustituyentes muy atractores de electrones (von Sonntag y Schuchmann, 1997) o bien cuando sus velocidades de recombinación son mayores a las de otros procesos capaces de degradarlos, el sistema puede conducir a la formación de productos de mayor peso molecular. Para evitar este tipo de productos resultará necesario modificar las condiciones experimentales, de forma de aumentar la concentración de especies reactivas capaces de oxidar a los radicales orgánicos y/o de inhibir sus reacciones con otros sustratos orgánicos o su recombinación.

## Capítulo IV Conclusiones generales

---

La modificación de la concentración de oxidantes, la temperatura, el pH, el agregado de aditivos (por ejemplo metales) que activen la descomposición del PS, son algunas formas de lograrlo.

El estudio detallado de la cinética de degradación del TCA demostró que este tiene dos vías de reacción diferentes, dependiendo de si es atacado por especies reductoras u oxidativas. Debido a esta propiedad, se pudo comprobar que cuando a la mezcla de reacción (contaminante y PS) se le agrega formiato el medio se vuelve altamente reductor.

El formiato es un aditivo ideal ya que luego de la reacción química no deja residuos orgánicos en el medio. Esta propiedad puede ser utilizada para mineralizar compuestos refractarios a la oxidación como pueden ser los hidrocarburos perclorados (González *et al.*, 2007).

Sin embargo, para que el sistema PS/KHCO<sub>2</sub> sea eficiente, la concentración de oxígeno disuelto [O<sub>2</sub>], debe ser ajustada de manera tal que se cumpla la condición  $k(S+CO_2^{*-}) (M^{-1} s^{-1}) > 2 \times 10^{10} \times [O_2]/[S]$ , para un rango de temperatura entre 20 - 80°C, donde  $k(S+CO_2^{*-})$ , es la constante de reacción entre el sustrato S y CO<sub>2</sub><sup>\*-</sup>. Esta condición se alcanza rápidamente en un reactor cerrado a la atmósfera donde se introduce el efluente saturado en aire, puesto que la reacción entre el CO<sub>2</sub><sup>-</sup> y el O<sub>2</sub> es capaz de disminuir rápidamente los niveles de oxígeno disuelto.

Para las aguas contaminadas con nafta, los métodos térmicos no resultaron eficientes para la reducción en la toxicidad de las muestras y debió recurrirse a métodos fotoquímicos catalizados por metales para observar una disminución del 25% en el TOC al cabo de varias horas de reacción. Este método puede no ser una manera viable para un proceso industrial en continuo debido principalmente al tiempo necesario para disminuir la toxicidad de los efluentes, pero sí es una buena manera si se piensa en un proceso en batch o para tratar en el ambiente un derrame confinado en un lugar específico.

Las naftas resultan ser un sistema muy complejo de estudiar debido a la variedad de sustancias que las componen. En estos casos, es necesario encontrar parámetros fisicoquímicos que las describan. Las medidas de fluorescencia resultaron ser una forma sencilla y muy sensible de observar cambios químicos durante el tratamiento de las mismas.

El estudio de sistemas reales es más complicado que un sistema ideal y requiere una visión diferente para abordarlo. Una forma interesante involucraría experimentos sobre zonas contaminadas estudiando la evolución del TOC, de parámetros que den información

## Capítulo IV Conclusiones generales

---

sobre el contenido de distintos contaminantes, la toxicidad, y la adaptabilidad de los microorganismos presentes, ya que muchos de estos pueden a más largo plazo iniciar la metabolización de los contaminantes. La correlación entre estos parámetros brindará una información integrada sobre el impacto ambiental del efluente, inicialmente y a lo largo de su proceso de saneamiento.

Capítulo V  
Bibliografía

## Capítulo V Bibliografía

---

- Akita, M., Tsutsumi, D., Kobayashi, M., Kise, H., 2001. Structural change and catalytic activity of horseradish peroxidase in oxidative polymerization of phenol. *Biosci. Biotechnol. Biochem.* 65, 7, 1581 - 1588.
- Alegre, M. L., Geronés, M., Rosso, J. A., Bertolotti, S. G., Braun, A. M., Mártire D. O., Gonzalez, M. C., 2000. Kinetic study of the reaction of chlorine atoms and Cl<sub>2</sub>·- radicals anions in aqueous solutions. I. Reaction with benzene. *J. Phys. Chem.* 104, 3117-3125
- Anipsitakis, G. P., Dionysiou, D. D., 2004. Radical generation by the interaction of transition metals with common oxidants. *Environ. Sci. Technol.* 38, 3705 -3712.
- Arques, A., Amat, A. M., García-Ripoll, A., Vicente, R., 2007. Detoxification and/or increase of the biodegradability of aqueous solutions of dimethoate by means of solar photocatalysis. *Journal of Hazardous Materials* 146, 447-452.
- Brusa, M. A., Churio, M. S., Grela, M. A., Bertolotti, S. G., Previtali, C. M., 2000. Reaction volume and reaction enthalpy upon aqueous peroxodisulfate dissociation: S<sub>2</sub>O<sub>8</sub><sup>2-</sup> to 2SO<sub>4</sub><sup>-</sup>. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2, 2383-2387.
- Carrillo Le Roux G. A., 1995. Thèse de Dr. Ingénieur de l'Institut National Polytechnique de Toulouse, France.
- Chen, W., westerhoff, P., Leenheer, J., Booksh, K., 2003. Fluorescence excitation-emission matrix regional integration to quantify spectra for dissolved organic matter. *Environ. Sci. Technol.* 37, 5701 - 5710.
- Das, T. N., 2009. Hidden chemistry in phenoxyl radical (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>O·) coupling reaction mechanism revealed. *J. Phys. Org. Chem.* 22, 872 - 882.
- David Gara, P. M., 2008. Extracción, caracterización de sustancias húmicas y su empleo en procesos fotoquímicos de interés ambiental. Tesis doctoral presentada en la Facultad de Ciencias Exactas de la Universidad Nacional de La Plata.
- David Gara, P. M., Bucharsky E., Wörner, M., Braun, A. M., Mártire, D. O., Gonzalez, M. C., 2007. Trichloroacetic acid dehalogenation by reductive radicals. *Inorg. Chim. Acta* 360, 1209-1216.
- Dunker, A.M., 1984. The decoupled direct method for calculating sensitivity coefficients in chemical kinetics. *J. Chem. Phys.*, 81, 2385.
- Elliot, A.J.; McCracken, D.R.; Buxton, G.V.; Wood, N.D., 1990. Estimation of rate constants for near-diffusion-controlled reactions in water at high temperatures. *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* 86, 1539 - 1547.
- Falla Sotelo, F., Pantoja, A., López-Gejo, J., Le Roux, G. A. C., Quina, F. H., Nascimento, C. A. O., 2008. Application of fluorescence spectroscopy for spectral discrimination of crude oil samples. *Brazilian Journal of Petroleum and Gas* 2, 2, 63 - 71.
- Fernandez Cirelli, A., du Mortier, C. 2005. Evaluación de la condición del agua para consumo humano en Latinoamérica. In: Blanco, M.A., Blanco Galvez, J (editores). *Tecnologías solares*

## Capítulo V Bibliografía

---

para la desinfección y descontaminación del agua. Editorial Escuela de Posgrado UNSAM, Bs As, Argentina, 11 - 26.

Fernandez Ibañez, P. 2009. Desinfección solar: conceptos básicos. Curso de Aplicaciones de Tecnologías solares a problemas ambientales, con énfasis en Tratamiento de agua. UNSAM-PSA.

Gear, C.W., 1971. Numerical Initial Value Problems in Ordinary Differential Equations, Prentice - Hall: Englewood Cliffs, NJ.

Gernjak, W., Krutzler, T., Glaser, A., Malato, S., Caceres, J., Bauer, R., Fernández-Alba, A. R., 2003. Photo-Fenton treatment of water containing natural phenolic pollutants. *Chemosphere* 50, 1, 71 - 78.

Gonzalez M. C. y A. M. Braun. 1995. VUV photolysis of aqueous solutions of nitrate and nitrite. *Research on Chemical Intermediates* 21, 837 - 859.

Gonzalez, M.C., Carrillo Le Roux, G., Rosso, J.A., Braun, A.M., 2007. Mineralization of  $\text{CCl}_4$  by the UVC-photolysis of hydrogen peroxide in the presence of methanol. *Chemosphere* 69, 1238 - 1244.

Gonzalez, M.C., Mártire, D.O., 1999. Reactions of sulphate radicals with substituted benzenes. A structure-reactivity correlation analysis. *Asian Journal of Spectroscopy* 3, 125 - 128.

Guilbault, G.G., 1990. Practical Fluorescence. Modern Monographs in Analytical Chemistry.

Grundl, T.J., Aldstadt, J.H., Harb, J.G., 2003. Demonstration of a Method for the Direct Determination of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Submerged Sediments. *Environ. Sci. Technol.* 37, 6, 1189 - 1197.

Hermann, H., Reese, A., Zellner R., 1995. Time-resolved UV/VIS diode array absorption spectroscopy of  $\text{SO}_x^-$  ( $x=3, 4, 5$ ) radical anions in aqueous solution. *J. Mol. Structure* 348, 183-186.

Herrmann, H., 2003. Kinetics of Aqueous Phase Reactions Relevant for Atmospheric Chemistry. *Chem. Rev.*, 103, 4691-4700.

Holzel, R., Lamprecht, I., Motzkus, Ch., Welge, G., 1995. Aromatic compounds as model substances for environmental pollutions: Energetic and kinetic calorimetric investigations of mineralization by microorganisms. *Pure & Appl. Chem.* 67, 6., 947 - 954.

House, D.A., 1962. Kinetics and mechanism of oxidations by peroxydisulphate. *Chem. Rev.* 62, 185-203.

Huang, Y.F., Huang, Y.H., 2009. Identification of produced powerful radicals involved in the mineralization of bisphenol A using a novel  $\text{UV-Na}_2\text{S}_2\text{O}_8/\text{H}_2\text{O}_2\text{-Fe(II,III)}$  two-stage oxidation process. *Journal of Hazardous Materials* 162, 1211 - 1216.

## Capítulo V Bibliografía

---

- Huang, K. C., Zhao, Z., Hoag, G.E., Dahmani, A., Block, P.A., 2005. Degradation of volatile organic compounds with thermally activated peroxydisulfate oxidation. *Chemosphere* 61, 551-60.
- Huie, R. E., Barker, J. R., 1995. *Advanced series in physical chemistry*. Word Scientific, vol 3.
- Huie, R.E., Clifton, C.L., 1990. Temperature dependence of the rate constants for reactions of the sulfate radical,  $SO_4^{\cdot-}$ , with anions. *J. Phys. Chem.* 94, 8561-8567.
- Huling, S.G., Pivetz, B.E., 2006. In-Situ chemical oxidation. EPA/600/R-06/072.
- Johnson, R.L., Tratnyek, P., Johnson, R.B., 2008. Persulfate persistence under thermal activation conditions. *Environ. Sci. Technol.* 42, 9350-9356.
- Kao, C. M., Prosser, J., 2001. Evaluation of natural attenuation rate at a gasoline spill site. *Journal of Hazardous Materials B* 82, 275 - 289.
- Kao, C. M., Wang, C. C., 2000. Control of BTEX migration by intrinsic bioremediation at a gasoline spill site. *Wat. Res.* 34, 13, 3413 - 3423.
- Killian, P.F., Bruell, C.J., 2003. Thermally activated peroxydisulfate oxidation of polychlorinated biphenyls (PCBs). In: Calabrese, E.J., KostECKI, P.T., Dragun, J. (Eds.). *Contaminated Soils*. Amherst Scientific Publishing, Amherst, USA, vol. 8, 27 - 38.
- Kin, S., Choi, W., 2002. Dual photocatalytic pathways of trichloroacetate degradation on  $TiO_2$ : effects of nanosized platinum deposits on kinetics and mechanism. *Phys. Chem. B*, 106, 13311-13317.
- Kuboyama, A., 1960.  $\pi$ - Electronic structure of diphenoquinone. *Bulletin of the Chemical Society of Japan* 33, 7, 917 - 920.
- Land, E., 1993. Preparation of unstable quinones in aqueous solution via pulse radiolytic one-electron oxidation of dihydroxybenzenes. *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* 89, 803 - 810.
- Latimer, W. M. *Oxidation Potentials*. 1952, Prentice-Hall, Inc., Englewood Cliffs, New Jersey, USA
- Liang, C.J., Bruell, C.J., Marley, M.C., Sperry, K.L., 2003. Thermally activated persulfate oxidation of trichloroethylene (TCE) and 1, 1, 1-trichloroethane (TCA) in aqueous systems and soil slurries. *Soil Sed. Contam.* 12, 207-228.
- Liang, C., Bruell, C.J., Marley, C.M., Sperry, K. L., 2004. Peroxydisulfate oxidation for in situ remediation of TCE. II. Activated by chelated ferrous ion. *Chemosphere* 55, 1225-1233.
- Liang, C., Huang, C., Chen, Y., 2008. Potential for activated persulfate degradation of BTEX contamination. *Water research* 42, 4091-4100.
- Liang, C., Huang, C., Mohanty, N., Kurakalva, R., 2008. A rapid spectrophotometric determination of persulfate anion in ISCO. *Chemosphere* 73, 9, 1540-1543.

## Capítulo V Bibliografía

---

- Liang, C., Lee, I., 2008. In situ iron activated persulfate oxidative fluid sparging treatment of TCE contamination — A proof of concept study. *Journal of Contaminant Hydrology* 100, 91-100.
- Liang, C., Wang, Z.S., Bruell, C.J., 2007. Influence of pH on peroxydisulfate oxidation of TCE at ambient temperatures. *Chemosphere* 66, 106-113.
- Liang, C., Wang, Z.S., Mohanty, N., 2006. Influences of carbonate and chloride ions on peroxydisulfate oxidation of trichloroethylene at 20 °C. *Sci. Total Environ.* 370, 271-277.
- Lin, T.-Y., Wu, C.-H., 2005. Activation of hydrogen peroxide in copper(II)/amino acid/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> systems: effects of pH and copper speciation. *Journal of Catalysis* 232, 117 - 126.
- Madhavan, V., Levanon, H., Neta, P., 1978. Decarboxylation by SO<sub>4</sub><sup>•-</sup> radicals. *Radiation Research*, 76, 15-22.
- Malato, S., Blanco, J., Vidal, A., Richter, C., 2002. Review Photocatalysis with solar energy at a pilot-plant scale: an overview. *Applied Catalysis B: Environmental* 37, 1-15.
- Marco, A., Esplugas, S., Saum, G., 1997. How and why combine chemical and biological processes for wastewater treatment. *Wat. Sci. Tech* 35, 4, 321 - 327.
- Mártire, D.O., Gonzalez, M.C., 2001. Aqueous phase kinetic studies involving intermediates of environmental interest: Phosphate radicals and their reactions with substituted benzenes. *Prog React Kinet Mec* 26, 201-218.
- Mártire, D. O., Rosso, J. A., Bertolotti, S., Carrillo Le Roux, G., Braun, A. M., Gonzalez, M.C., 2001. Kinetic study of the reactions of chlorine atoms and Cl<sub>2</sub><sup>•-</sup> radical anions in aqueous solutions. II Toluene, Benzoic Acid and Chlorobenzene, *J. Phys. Chem. A*, 105, 5385.
- Maruthamuthu, P., Neta, P., 1978. Phosphate radicals. Spectra, acid-base equilibriums, and reactions with inorganic compounds. *J Phys Chem* 82, 710 - 713.
- Maruthamuthu, P., Padmaja, S., Huie, R.E., 1995. Rate constants for some reactions of free radicals with haloacetates in aqueous solution. *Int. J. Chem. Kinet.* 27, 605-612.
- McCulloch, A., 2002. Trichloroacetic acid in the environment. *Chemosphere* 47, 7, 667 - 686.
- Merga, G., Aravindakumar, C.T., 1994. Pulse Radiolysis Sstudy of the Rreactions of SO<sub>4</sub><sup>•-</sup> with some Substituted Benzenes in Aqueous Solution. *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, 90(4), pp 597-604.
- Neta, P., Madhavan, V., Zemel, H., Fessenden, R. W., 1977. Rate constants and mechanism of reactions of sulfate radical anion with aromatic compounds. *J. Am. Chem Soc* 99, 163 - 164.
- Neta, P., Grodkowski, J., 2005. Rate Constants for Reactions of Phenoxyl Radicals in Solution. *J. Phys. Chem. Ref. Data* 34, 1, 109 - 199.

## Capítulo V Bibliografía

---

- Ross, A.B., Mallard, W.G., Helman, W.P., Buxton, G.V., Huie, R. E., Neta, P., 1998. NDRL-NIST Solution Kinetics. Disponible en <http://www.rcdc.nd.edu>. Ultimo acceso Febrero 2010.
- Osgerby, I.T., 2006. ISCO technology overview: Do you really understand the chemistry? In: E.J. Calabrese, P.T. Kosteki and J. Dragun, Editors, *Contam. Soils Sedim. Water*. Springer, NY, USA . 287-308.
- OSHA Chemical sampling information, available on the web on March 2008 at the site: <http://www.osha.gov/dts/sltc/methods/partial/pv2017/2017.html>
- Padmaja, S., Neta, P. Huie, R.E., 1993. Rate constants for some reactions of inorganic radicals with inorganic ions. Temperature and solvent dependence. *Int. J. Chem. Kinet.* 25, 445-455.
- Parra, S., Sarria, V., Malato, S., Péringer, P., Pulgarín, C., 2000. Photochemical versus coupled photochemical-biological flow system for the treatment of two biorecalcitrant herbicides: metobromuron and isoproturon. *Applied Catalysis B: Environmental* 27, 153-168.
- Parvez, S., Venkataraman, C., Mukherji, S., 2006. A review on advantages of implementing luminescence inhibition test (*Vibrio fischeri*) for acute toxicity prediction of chemicals. *Environment International* 32, 265-268
- Ross, A. B., Mallard, W. G., Helman, W. P., Buxton, G. V., Huie, R. E., Neta, P., 1998. NDRL-NIST Solution Kinetics Database; Ver. 3.0x, Notre Dame Radiation Laboratory, Notre Dame, IN and National Institute of Standards and Technology, Gaithersburg, MD, Available on the web at: <http://kinetics.nist.gov/solution/> (March 2008)
- Rosso, J. A., Allegretti, P. E., Mártire, D. O., Gonzalez, M. C., 1999. Reaction of sulfate and phosphate radicals with  $\alpha,\alpha,\alpha$ -trifluorotoluene. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, 205-210.
- Ryder, A.G., 2005. Analysis of crude petroleum oils using fluorescence spectroscopy. In: Geddes, C.D., Lakowicz, J.R. (Eds), *Reviews in fluorescence 2005*, Springer US, vol 2, 169 - 198..
- San Román, E., Gonzalez, M.C., 1989. Analysis of Spectrally Resolved Kinetic Data and Time-Resolved Spectra by Bilinear Regression. *J. Phys. Chem.* 93, 3532 - 3536.
- Santos-Juanes, L, Amat, A.M., Arques, A., Bernabeu, A., Silvestre, M., Vicente, R., Añó, E., 2008. Activated sludge respirometry to assess solar detoxification of a metal finishing effluent. *Journal of Hazardous Materials* 153, 905-910.
- Sciencelab.com. Acetophenone MSDS. <http://www.sciencelab.com/xMSDS-Acetophenone-9922778> (enero 2010)
- Steinfeld, J. I., Francisco J. S., Hase W. L., 1989. *Chemical kinetics and dynamics*. Prentice Hall, Englewood Cliffs, New Jersey, USA.

## Capítulo V Bibliografía

---

- Uyama, H., Maruichi, N., Tonami, H., Kobayashi, S., 2002. Peroxidase-Catalyzed Oxidative Polymerization of Bisphenols. *Biomacromolecules* 3, 187-193.
- Valeur, B., 2002. Molecular Fluorescence. Principles and applications. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 41, 3063 - 3064.
- Vicente, R., Arques, A., Amat, A. M., Soler, J. M., 2009. Métodos de análisis y detección de la toxicidad en aguas residuales. In Arques Sanz, A., Amat Payá, A. M., Gonzalez, M. C., Martire, D. O. (Editores). *Procesos químicos y fotoquímicos ambientalmente benignos para la degradación de efluentes acuosos industriales*. Marfil, Alcoy, España. 33 -52.
- Von Sonntag, C., Schuchmann, H.-P., 1997. Peroxyl Radicals in Aqueous Solution. In: Alfassi, Z.B. (Ed), *Peroxyl radicals* John Wiley & Sons, Ltd., Chichester .
- Uyama, H., Maruichi, N., Tonami, H., Kobayashi, S., 2002. Peroxidase-Catalyzed Oxidative Polymerization of Bisphenols. *Biomacromolecules* 3, 187 - 193.
- Waldemer, R., Tratnyek, P.G., Johnson, R., Nurmi, M.T., 2007. Oxidation of chlorinated ethenes by heat-activated persulfate: kinetics and products. *Environ. Sci. Technol.* 41, 1010-1015.
- Wardman, P., 1989. Reduction potentials of one-electron couples involving free radicals in aqueous solution, *J. Phys. Chem. Ref. Data* 18, 1637.
- Xu, X., Ye, Q., Tang, T., Wang, D., 2008. Hg<sup>0</sup> oxidative absorption by K<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub> solution catalyzed by Ag<sup>+</sup> and Cu<sup>2+</sup>. *Journal of Hazardous Materials* 158, 410 - 416.
- Yu, X.-Y., Bao, Z.-C., Barke, J.R., 2004. Free radical reactions involving Cl<sup>•</sup>, Cl<sub>2</sub><sup>•-</sup>, and SO<sub>4</sub><sup>•-</sup> in the 248 nm photolysis of aqueous solutions containing S<sub>2</sub>O<sub>8</sub><sup>2-</sup> and Cl<sup>-</sup>. *J. Phys. Chem. A* 108, 295-308.

# Apéndice

## Apéndice

### 1) Deducción de la Ecuación III.1.1

Se plantea la variación del radical anión sulfato respecto del tiempo

$$\frac{d[SO_4^{\bullet-}]}{dt} = 2k_1[PS] - k_7[SO_4^{\bullet-}][TCA] - 2k_{10}[SO_4^{\bullet-}] - k_{11}[H_2O][SO_4^{\bullet-}] - k_{12}[PS][SO_4^{\bullet-}] - k_{13}[Cl^-][SO_4^{\bullet-}]$$

Se desprecian los siguientes términos:

$$2k_{10}[SO_4^{\bullet-}], k_{13}[Cl^-][SO_4^{\bullet-}]$$

Con lo cual la ecuación queda de la siguiente forma:

$$\frac{d[SO_4^{\bullet-}]}{dt} = 2k_1[PS] - k_7[SO_4^{\bullet-}][TCA] - k_{11}[H_2O][SO_4^{\bullet-}] - k_{12}[PS][SO_4^{\bullet-}]$$

si se plantea estado estacionario para el radical anión sulfato:

$$0 = 2k_1[PS] - k_7[SO_4^{\bullet-}][TCA] - k_{11}[H_2O][SO_4^{\bullet-}] - k_{12}[PS][SO_4^{\bullet-}]$$

y se reordena:

$$2k_1[PS] = [SO_4^{\bullet-}](k_7[TCA] + k_{11}[H_2O] + k_{12}[PS])$$

Entonces la  $[SO_4^{\bullet-}]_{ss}$ , donde ss es la concentración en el estado estacionario tiene la siguiente forma:

$$[SO_4^{\bullet-}]_{ss} \approx \frac{2 \times k_1 \times [PS]}{k_7 \times [TCA] + k_{12} \times [PS] + k_{11} \times [H_2O]} \quad \text{Ecuación III.1.1}$$

### 2) Deducción de la Ecuación III.3.1

$$\frac{d[SO_4^{\bullet-}]}{dt} = 2k_1[PS] - k_2[SO_4^{\bullet-}][HCOO^-] \quad (1)$$

$$\frac{d[CO_2^{\bullet-}]}{dt} = k_2[SO_4^{\bullet-}][HCOO^-] - k_3[CO_2^{\bullet-}][TCA] \quad (2)$$

$$-\frac{d[TCA]}{dt} = k_3[CO_2^{\bullet-}][TCA] \quad (3)$$

## Apéndice

Planteando estado estacionario para los radicales anión sulfato y anión dióxido de carbono:

De (1) queda:

$$2 k_1 [PS] = k_2 [SO_4^{\bullet-}] [HCOO^-]$$

De (2) queda:

$$k_2 [SO_4^{\bullet-}] [HCOO^-] = k_3 [CO_2^{\bullet-}] [TCA], \text{ combinando (1) con (2), llegamos a:}$$

$$2 k_1 [PS] = k_3 [CO_2^{\bullet-}] [TCA] \text{ y si se combina con la Ecuación (3), queda:}$$

$$-\frac{d[TCA]}{dt} = 2 k_1 [PS] \text{ que coincide con la Ecuación III.3.1, donde } k_{TCA} = 2 \times k_1$$

### 3) Deducción de la Ecuación IV.1

Si se plantea que la velocidad de consumo de los radicales aniones sulfato por el sustrato S tiene que ser mayor que las otras vías de decaimiento del radical.

$$v_{S+SO_4^{\bullet-}} \geq v_{11} + v_{12}$$

$$v_{S+SO_4^{\bullet-}} = k_{S+SO_4^{\bullet-}} [SO_4^{\bullet-}] [S]$$

$$v_{11} = k_{11} [SO_4^{\bullet-}]$$

$$v_{12} = k_{12} [SO_4^{\bullet-}] [PS]$$

$$v_{S+SO_4^{\bullet-}} = k_{S+SO_4^{\bullet-}} [SO_4^{\bullet-}] [S] \geq k_{11} [SO_4^{\bullet-}] + k_{12} [SO_4^{\bullet-}] [PS]$$

$$k_{S+SO_4^{\bullet-}} [S] \geq k_{11} + k_{12} [PS]$$

Si se expresa la constante de velocidad en función de la temperatura, de la siguiente manera

$$\exp(\ln k) = \exp\left(\ln A - \frac{E_a}{RT}\right), \text{ entonces } k_{11} \text{ y } k_{12} \text{ quedan de la siguiente manera:}$$

## Apéndice

---

$$k_{11} = \exp\left(\ln 29732 - \frac{9141 \text{ J / mol}}{(8.31 \text{ J / K mol})xT}\right) = \exp\left(10.3 - \frac{1100}{T}\right)$$

$$k_{12} = \exp\left(\ln 9.7x10^{11} - \frac{34902 \text{ J / mol}}{(8.31 \text{ J / K mol})xT}\right) = \exp\left(27.6 - \frac{4200}{T}\right)$$

Si se aplica a la expresión de  $k_{s+so_4^-}$

$$k_{s+so_4^-} [S] \geq \left[ \exp\left(10.3 - \frac{1100}{T}\right) + [PS] \exp\left(27.6 - \frac{4200}{T}\right) \right]$$

Reordenando se llega a la misma expresión que la Ecuación IV.1

$$k_{s+so_4^-} \geq \frac{1}{[S]} \left[ \exp\left(10.3 - \frac{1100}{T}\right) + [PS] \exp\left(27.6 - \frac{4200}{T}\right) \right]$$

## Apéndice

### 4) Intensidad relativa de fluorescencia de algunos hidroxibifenilos

Bridges, J.W., Creaven P.J., Williams, T., 1965. The Fluorescence of some Biphenyl Derivatives. *Biochem. J.* 96, 872.

Compound	State	Excitation $\lambda_{\max}$ (m $\mu$ )	Fluorescence $\lambda_{\max}$ (m $\mu$ )	Maximum value of fluorescence intensity	pH range of maximum fluorescence
Biphenyl	Molecular	270	318	100	0-14
2-Hydroxybiphenyl	Un-ionized	{ 282 295 }	348	{ 39 83 }	0-1
	Excited-state ion	{ 282 295 }	415	{ 67 154 }	2.5-9.8
	Anion	{ 272 320 }	415	{ 99 481 }	12-14
3-Hydroxybiphenyl	Un-ionized	{ 270 290 }	345	{ 70 78 }	0-1
	Excited-state ion	{ 270 290 }	420	{ 23 25 }	1.6-9.2
	Anion	{ 270 320 }	420	{ 23 60 }	10.1-14.2
4-Hydroxybiphenyl	Un-ionized	288	340	184	1-9
	Anion	311	401	136	10-14
2-Methoxybiphenyl	Molecular	{ 282 295 }	348	{ 114 229 }	0-14
4-Methoxybiphenyl	Molecular	290	338	440	0-14
2,2'-Dihydroxybiphenyl	Un-ionized	{ 256 290 }	356	{ 2 6 }	-1 to -0.8
	Excited-state ion	{ 256 290 }	400	{ 41 385 }	1.0-6.6
	Monooanion	{ 282 320 }	400	{ 286 1593 }	8.6-13
4,4'-Dihydroxybiphenyl	Un-ionized	282	354	271	1-7

## Apéndice

5) Tablas de las rupturas de masa para muestras con nafta.

### MTBE

Tiempo de retención 3.025 min

Pico base m/z 59.10 (Int: 1,000)

m/z	Intensidad absoluta	Intensidad relativa
40.05	69	6.9
41.05	262	26.2
42.05	90	9.0
43.05	195	19.5
44	780	78
45	57	5.7
56.15	59	5.9
57.1	331	33.1
59.1	1000	100
87.1	353	35.3

### Benceno

Tiempo de retención 3.700 min

Pico base m/z 78.05 (Int: 1,000)

m/z	Intensidad Absoluta	Intensidad relativa
40	8	0.8
44	12	1.2
49.1	21	2.1
50.1	155	15.5
51.1	188	18.8
52.1	188	18.8
53	9	0.9
61	6	0.6
62.1	8	0.8

m/z	Intensidad Absoluta	Intensidad relativa
63	29	2.9
73	13	1.3
74.05	44	4.4
75.05	18	1.8
76.1	51	5.1
77.05	233	23.3
78.05	1000	100
79.05	67	6.7

## Apéndice

Tolueno

Tiempo de retención 6.817 min

Pico base m/z 91.05 (Int: 1,000)

m/z	Intensidad absoluta	Intensidad relativa
40.1	15	1.5
41.1	13	1.3
43.1	10	1.0
44.1	6	0.6
45.1	35	3.5
46.1	20	2.0
49.1	4	0.4
50	40	4.0
51	66	6.6
52	16	1.6
53	8	0.8
60.1	2	0.2
61	13	1.3
62.1	32	3.2
63.1	72	7.2
64.1	17	1.7

m/z	Intensidad absoluta	Intensidad relativa
65.05	131	13.1
66.05	14	1.4
73	2	0.2
74	8	0.8
75.05	5	0.5
76.05	3	0.3
77.05	9	0.9
84	2	0.2
85	4	0.4
86.05	7	0.7
87	5	0.5
89.05	41	4.1
90.15	21	2.1
91.05	1000	100
92.05	624	62.4
93.05	45	4.5

## Apéndice

---

### Etilbenceno

Tiempo de retención 10.367 min      Pico base m/z 91.05 (Int: 1,000)

m/z	Intensidad relativa	Intensidad absoluta
44	30	3.0
50.1	43	4.3
51	104	10.4
52	32	3.2
63	39	3.9
65.1	96	9.6
77.1	85	8.5
78.1	66	6.6
79.1	50	5.0
89	26	2.6
91.1	1000	100
92.1	85	8.5
103	33	3.3
105	50	5.0
106	336	33.6
107	29	2.9

### Xileno

Tiempo de retención 10.725 min      Pico Base m/z 91.05 (Int: 1,000)

m/z	Intensidad absoluta	Intensidad relativa
40	24	2.4
44	20	2.0
50	43	4.3
51.05	105	10.5
52	51	5.1
53	30	3.0
62.1	21	2.1
63.05	51	5.1
65.05	67	6.7
77.05	126	12.6

m/z	Intensidad absoluta	Intensidad relativa
78.05	65	6.5
79.1	73	7.3
89.05	23	2.3
91.05	1000	100
92.1	76	7.6
103.05	57	5.7
104.05	22	2.2
105.05	203	20.3
106.05	514	51.4
107.05	45	4.5

## Apéndice

---

### Benzaldehido

Tiempo de retención 14.717 min

Pico base m/z 77.05 (Int: 1,000)

44	31	3.1
50.05	247	24.7
51.05	446	44.6
52.05	118	11.8
74	85	8.5
75	39	3.9
76.05	44	4.4
77.05	1000	100
78.05	169	16.9
105.05	952	95.2
106.05	989	98.9
107	77	7.7

### Trimetilbenceno

Tiempo de retención 15.333 min

Pico base m/z 105.05 (Int: 1,000)

m/z	Intensidad absoluta	Intensidad relativa
40	37	3.7
41	36	3.6
44	39	3.9
51	57	5.7
53.1	31	3.1
58.05	26	2.6
59	32	3.2
63	35	3.5
64	25	2.5
65	43	4.3
77.05	116	11.6
78.05	47	4.7
79.05	94	9.4

m/z	Intensidad absoluta	Intensidad relativa
91	95	9.5
103.1	67	6.7
104.05	28	2.8
105.05	1000	100
106.05	88	8.8
115.05	36	3.6
117.1	30	3.0
119.1	120	12
120.1	527	52.7
121.05	51	5.1
206.95	31	3.1
280.95	52	5.2

## Apéndice

### Benceno disustituído (metil y etil)

Tiempo de retención 15.042 min

Pico base m/z 105.05 (Int: 1,000)

m/z	Intensidad absoluta	Intensidad relativa
40	42	4.2
43.95	53	5.3
51	50	5.0
63.05	33	3.3
65.05	52	5.2
77.05	110	11.0
78.05	40	4.0
79.05	113	11.3
91.05	99	9.9

m/z	Intensidad absoluta	Intensidad relativa
103.05	72	7.2
105.05	1000	100
106.05	86	8.6
115.05	31	3.1
117.05	32	3.2
120.1	306	30.6
121.1	33	3.3
206.9	42	4.2
280.95	68	6.8

### Metilbenzaldehido

Tiempo de retención 20.725 min

Pico base m/z 91.05 (Int: 1,000)

m/z	Intensidad absoluta	Intensidad relativa
40	86	8.6
44	112	11.2
50.1	83	8.3
51	185	18.5
63	127	12.7
64	82	8.2
65.05	284	28.4
77.05	328	32.8
89	112	11.2

m/z	Intensidad absoluta	Intensidad relativa
91.05	1000	100
92.05	97	9.7
105	325	32.5
119.05	770	77
120.05	931	93.1
121	82	8.2
206.9	133	13.3



Laboratorio Central  
de Exactas  
U.N.L.P.

REACCIÓN

Fecha: 16-09-2010

59070