

UNIVERSIDAD DE COSTA RICA
FACULTAD DE INGENIERÍA
ESCUELA DE INGENIERÍA QUÍMICA

***CARACTERIZACIÓN DEL USO DE UN CATALIZADOR DE
DIATOMITA IMPREGNADA CON HIERRO EN EL PROCESO DE
OZONIZACIÓN CATALÍTICA HETEROGÉNEA***

PROYECTO DE GRADUACIÓN SOMETIDO A LA CONSIDERACIÓN DE LA ESCUELA
DE INGENIERÍA QUÍMICA COMO REQUISITO FINAL PARA OPTAR POR EL GRADO
DE LICENCIATURA EN INGENIERÍA QUÍMICA

WALTER GARCÍA HERRERA

CIUDAD UNIVERSITARIA "RODRIGO FACIO"
SAN JOSÉ, COSTA RICA
2014

TRIBUNAL EXAMINADOR
CARACTERIZACIÓN DEL USO DE UN CATALIZADOR DE DIATOMITA
IMPREGNADA CON HIERRO EN EL PROCESO DE OZONIZACIÓN CATALÍTICA
HETEROGÉNEA

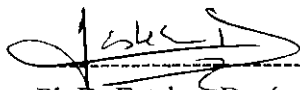
Sustentante: Walter García Herrera

Aprobado por:



M.Sc. Randall Ramírez Loría
Profesor
Escuela de Ingeniería Química

Presidente del Tribunal



Ph.D. Esteban Durán Herrera
Profesor Catedrático
Escuela de Ingeniería Química

Director del Proyecto



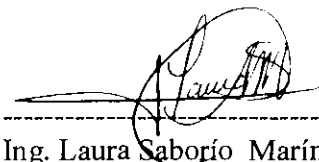
M.Sc. Adolfo Ulate Brenes
Profesor Instructor
Escuela de Ingeniería Química

Lector del Proyecto



Ing. Erick Solano Carmona
Profesor
Escuela de Ingeniería Química

Lector del Proyecto



Ing. Laura Saborío Marín
Profesora
Escuela de Ingeniería Química

Miembro Invitado

PENSAMIENTO

“Hay una fuerza motriz más poderosa que el vapor, la electricidad y la energía atómica: la voluntad”

Albert Einstein

DEDICATORIA

A Dios y a mi madre, que sin su apoyo incondicional, palabras y motivación no sería lo que soy.

AGRADECIMIENTOS

Ante a todo a Dios, que siempre se ha mostrado presente. A mi madre por darme siempre lo mejor, su inmenso esfuerzo por ayudarme a superarme, motivarme día a día y creer en mí más de lo que yo mismo lo hacía, este logro es de ambos.

A mi abuela cuyas enseñanzas han sido más valiosas que las que cualquier universidad pueda brindarme, y siempre estarán presentes en mi corazón.

A mi familia en general, abuelo, tías, tíos y primos, quienes de una u otra forma han aportado a la motivación y apoyo para la conclusión de mi carrera y este proyecto.

Al profesor Esteban Duran, por darme la oportunidad de laborar en este proyecto, por su guía, enseñanzas y apoyo para la conclusión del mismo.

Al profesor Adolfo Ulate, por su asistencia, permisos y guía para la realización del este proyecto.

Al profesor Erick Solano por sus comentarios y ayuda en la revisión de este documento.

A Don Olman y Emilio, por su paciencia, ayuda y asistencia en el laboratorio, así como por facilitar y hacer ameno el trabajo en el laboratorio. Gracias.

RESUMEN

Los procesos de oxidación avanzada presentan una opción prometedora en el tratamiento de aguas residuales, principalmente en presencia de contaminantes emergentes y persistentes. Entre estos procesos destaca la ozonización catalítica, la cual presenta resultados positivos en el tratamiento de aguas. El presente trabajo busca caracterizar la ozonización catalítica heterogénea haciendo uso de la diatomita impregnada con hierro sintetizada en la Universidad de Costa Rica.

La degradación del contaminante modelo se cuantificó (espectrofotométricamente) para el proceso de ozonización y ozonización catalítica con el catalizador estudiado (1.000 g/L), a tres distintos pH 4, 7 y 10. Bajo las condiciones de pH con mejor desempeño del catalizador, se determinó el efecto de la concentración del catalizador en la disolución (0.250, 0.500, 1.000, 1.500 y 2.000 g/L).

Para evaluar el efecto en las reacciones indirectas del ozono se realizaron corridas en presencia de ter butanol (TBA), conocido secuestrador de radicales Hidroxilo. Con el fin de medir el grado de mineralización obtenida en el proceso catalítico se cuantificó la variación del DQO de la disolución, bajo las mejores condiciones de trabajo obtenidas. Finalmente, se estudió el desempeño del catalizador en 4 ciclos de reuso, monitoreando el hierro lixiviado del catalizador, el cual resultó ser del 12%.

La mayor degradación del contaminante modelo en el proceso de ozonización se obtuvo a pH 10, acorde con lo expuesto en la teoría (Buhler, Stachelin, & Hoigné, 1984). En contraste, a pH 4 el catalizador presentó la mejor eficiencia, al minuto 3 el proceso no catalítico degradó un 35% del tinte, mientras que el proceso catalítico un 60% en el mismo tiempo, mejorando la degradación del contaminante incluso en el caso del proceso no catalítico a pH 10, el cual los 3 minutos degradó un 44% .

La presencia del catalizador a pH inicial de 7 y 10, no presentó mejoras significativas en el proceso. La concentración en disolución del catalizador que presentó la mejor eficiencia de degradación fue 2.000 g/L, la cual aumentó a un 70 % al minuto 3, y a un 95% a solo 12 minutos de reacción.

La presencia de 100 mg/L de TBA como secuestrador de radicales hidroxilo, redujo la degradación del tinte a un 44% al minuto 3 de reacción, indicativo de que el incremento en la degradación del tinte haciendo uso del catalizador se puede atribuir a un aumento de la formación de radicales hidroxilo. Además que se da una mineralización del 70% del contaminante modelo, cuantificada como DQO al inicio y al final de la reacción.

Se recomienda realizar estudio completo de la determinación del mecanismo de reacción del catalizador con el ozono para la formación del radical hidroxilo, así como variaciones en los contenidos de hierro y manganeso en el catalizador, y el uso de aguas residuales no sintéticas.

INDICE GENERAL

RESUMEN.....	v
INTRODUCCION	1
Capítulo 1. Procesos de oxidación avanzada	5
1.1. Generalidades	5
1.2. Radical hidroxilo.....	6
1.3. Métodos de oxidación avanzada.....	7
1.3.1. Fenton y Foto-Fenton.....	7
1.3.2. Procesos a base de ozono	11
1.3.3. Fotocatálisis.....	13
1.3.5. Microondas.....	17
Capítulo 2. Ozono	18
2.1. Generalidades	18
2.1.1. Síntesis	19
2.2. Reacciones directas del ozono.....	20
2.2.1. Reacciones nucleofílicas	21
2.2.2. Reacciones redox.....	21
2.2.3. Reacciones de ciclo adición	22
2.2.4. Reacciones de sustitución electrofílica.....	23
2.3. Reacciones indirectas del ozono.....	24
Capítulo 3. Cinética de las reacciones de ozono	26
3.1. Cinética de las reacciones directas de ozono.....	26

3.1.1.	Cinética de la ozonización homogénea	27
3.1.2.	Cinética de la ozonización heterogénea	28
3.2.	Cinética de reacciones indirectas de ozono	33
Capítulo 4.	Ozonización catalítica	36
4.1.	Estudios de Ozonización catalítica heterogénea.....	36
4.2.	Cinética para ozonización catalítica heterogénea.....	37
Capítulo 5.	Materiales, equipo y metodología experimental.....	41
5.1.	Materiales.....	42
5.1.1.	Contaminante Modelo: Reactive Red 19 (Colron Red SD38B).....	42
5.2.	Equipo experimental	44
5.3.	Metodología experimental.....	48
5.4.	Métodos analíticos de Cuantificación	51
Capítulo 6.	Resultados experimentales y Diseusión	55
6.1.	Cuantificación de ozono en la corriente gaseosa.....	55
6.2.	Estudio de degradación del contaminante modelo en el proceso de ozonización no catalítica.	56
6.3.	Estudio de degradación del contaminante modelo en el proceso de ozonización catalítica heterogénea.....	58
6.4.	Determinación del efecto de la concentración del catalizador en la suspensión, en el proceso de ozonización catalítica heterogénea.....	67
6.5.	Determinación del efecto del catalizador en las reacciones indirectas y directas del ozono. 72	
6.6.	Cinética de mineralización del contaminante modelo en la ozonización catalítica heterogénea.....	76
6.7.	Estabilidad del catalizador.....	79

6.8. Modificación del catalizador	82
Capítulo 7. Conclusiones y Recomendaciones	85
Nomenclatura	87
BIBLIOGRAFÍA.....	89
APÉNDICES	94
A. Datos experimentales	95
B. Datos intermedios.....	107
C. Muestra de cálculo.....	118
ANEXOS.....	121

INDICE CUADROS

Cuadro 2.1 Potencial estándar de algunas especies oxidantes (Lin & Yeh, 1993).....	21
Cuadro 3.1 Cuadro comparativo de los procesos homogéneos y heterogéneos de ozonización.	27
Cuadro 5.1 Descripción de los reactivos utilizados en la investigación.	42
Cuadro 5.2 Equipo experimental durante el desarrollo del proyecto.....	44
Cuadro 6.1 pH iniciales y finales en las corridas de ozonización no catalítica.	58
Cuadro 6.2 pH iniciales y finales en las corridas de ozonización catalítica.	67
Cuadro 6.3. Variación del DQO por adsorción de sub productos.....	78
Cuadro 6.4 Actividad catalítica de la diatomita impregnada con hierro reciclada en el proceso de ozonización catalítica heterogénea.	80
Cuadro A.1 Datos obtenidos para la curva de calibración del espectrofotómetro a 525 nm.	95
Cuadro A.2 Datos de demanda química de oxígeno, en función del tiempo a un pH inicial de 4 y una concentración de 2.000 g/L de catalizador.	95
Cuadro A.3 Datos de Absorbancia a 254 nm, en función del tiempo a un pH inicial de 4 y una concentración de 2.000 g/L de catalizador.....	95
Cuadro A.4 Datos de Absorbancia en función del tiempo y concentración de hierro lixiviado en disolución, en ciclos de reuso del catalizador. Volumen de 1 litro de disolución (longitud de onda 525 nm).	96
Cuadro A.5 Datos de Absorbancia con respecto al tiempo en el proceso de ozonización, a pH inicial 4 (longitud de onda 525 nm).	96
Cuadro A.6 Datos de Absorbancia con respecto al tiempo en el proceso de ozonización, a pH inicial 7 (longitud de onda 525 nm).	97
Cuadro A.7 Datos de Absorbancia con respecto al tiempo en el proceso de ozonización, a pH inicial 10 (longitud de onda 525 nm).	97
Cuadro A.8 Datos de Absorbancia con respecto al tiempo en el proceso de ozonización catalítica heterogénea (1.000 g/L), a pH inicial 4 (longitud de onda 525 nm).	98

Cuadro A.9 Datos de Absorbancia con respecto al tiempo en el proceso de ozonización catalítica heterogénea (1.000 g/L), a pH inicial 7 (longitud de onda 525 nm).	99
Cuadro A.10 Datos de Absorbancia con respecto al tiempo en el proceso de ozonización catalítica heterogénea (1.000 g/L), a pH inicial 10 (longitud de onda 525 nm).	100
Cuadro A.11 Datos de Absorbancia con respecto al tiempo en el proceso de ozonización catalítica heterogénea (0.250 g/L), a pH inicial 4 (longitud de onda 525 nm).	101
Cuadro A.12 Datos de Absorbancia con respecto al tiempo en el proceso de ozonización catalítica heterogénea (0.500 g/L), a pH inicial 4 (longitud de onda 525 nm).	102
Cuadro A.13 Datos de Absorbancia con respecto al tiempo en el proceso de ozonización catalítica heterogénea (1.500 g/L), a pH inicial 4 (longitud de onda 525 nm).	102
Cuadro A.14 Datos de Absorbancia con respecto al tiempo en el proceso de ozonización catalítica heterogénea (2.000 g/L), a pH inicial 4 (longitud de onda 525 nm).	103
Cuadro A.15 Datos de Absorbancia en el proceso de ozonización catalítica heterogénea (2.000 g/L), a pH inicial 4 en presencia de 100 mg/L de ter-butanol.	104
Cuadro A.16 Datos para el cálculo del punto de carga cero del catalizador.....	105
Cuadro A.17 Volumen de Tiosulfato de sodio 0.09 M consumido en la valoración de KI, para la determinación de ozono en fase gaseosa.	105
Cuadro A.18 Datos de condiciones experimentales para la determinación de de ozono en fase gaseosa.....	105
Cuadro A.19 Datos de Absorbancia con respecto al tiempo en el proceso de ozonización catalítica heterogénea con catalizador Fe- Mn (2.000 g/L), a pH inicial 4.....	105
Cuadro B.1 Concentración del contaminante modelo y porcentaje de remoción, con respecto al tiempo, en el proceso de ozonización a un pH inicial de 4.....	107
Cuadro B.2 Concentración del contaminante modelo y porcentaje de remoción, con respecto al tiempo, en el proceso de ozonización a un pH inicial de 7.....	108
Cuadro B.3 Concentración del contaminante modelo y porcentaje de remoción, con respecto al tiempo, en el proceso de ozonización a un pH inicial de 10.....	108

Cuadro B.4 Concentración del contaminante modelo y porcentaje de remoción, con respecto al tiempo, en el proceso de ozonización catalítica heterogénea (1.000 g/L) a un pH inicial de 4.....	109
Cuadro B.5 Concentración del contaminante modelo y porcentaje de remoción, con respecto al tiempo, en el proceso de ozonización catalítica heterogénea (1.000 g/L) a un pH inicial de 7.....	110
Cuadro B.6 Concentración del contaminante modelo y porcentaje de remoción, con respecto al tiempo, en el proceso de ozonización catalítica heterogénea (1.000 g/L) a un pH inicial de 10.....	111
Cuadro B.7 Porcentaje de remoción promedio y desviación estándar del proceso de ozonización, a distintos pH iniciales.....	112
Cuadro B.8 Porcentaje de remoción promedio y desviación estándar del proceso de ozonización catalítica heterogénea (1.000 g/L), a distintos pH iniciales.....	113
Cuadro B.9 Porcentaje de remoción promedio (% R.) y desviación estándar (σ) del proceso de ozonización catalítica heterogénea con distintas concentraciones de catalizador a un pH inicial de 4.....	114
Cuadro B.10 Concentración de contaminante modelo, porcentaje de remoción y porcentaje de hierro lixiviado en la determinación de estabilidad del catalizador estudiado (2.000 g/L).	115
Cuadro B.11 Datos de demanda química de oxígeno promedio, porcentaje de remoción del DQO y porcentaje de reducción de la Absorbancia a 254 nm, con sus respectivas desviaciones estándar, a un pH inicial de 4 y 2.000 g/L de catalizador.....	115
Cuadro B.12 Porcentaje de remoción promedio del contaminante modelo y su desviación estándar, a un pH inicial de 4, 2.000 g/L de catalizador y 100 mg/L de ter-butanol.....	116
Cuadro B.13 Concentración de ozono en fase gaseosa.....	116
Cuadro B.14 Porcentaje de remoción promedio y desviación estándar del proceso de ozonización catalítica heterogénea utilizando catalizador Fe-Mn (2.000 g/L), a pH inicial de 4.....	116

Cuadro B.15 Fracción contributiva del radical hidroxilo a la constante global de reacción en presencia de 100 mg/L.	117
Cuadro B.16 Constantes iniciales de reacción obtenidas por regresión no lineal.....	117

INDICE DE FIGURAS

Figura 1.1 Proceso de Foto-Fenton (Rakshit, Anil, Punjabi, & Suresh C., 2012).....	10
Figura 1.2 Principio de fotocatalisis (Rakshit, Anil, Punjabi, & Suresh C., 2012).....	14
Figura 2.1 Generación de ozono por el método de descarga corona (Muthukumarappan, O'Donnell, & Cullen, 2010).	19
Figura 2.2 Mecanismo de Criegge (Beltran, 2004).....	22
Figura 3.1 Perfil de concentración de componente A con respecto a las distancia de la interfase durante la absorción física de acuerdo con la teoría de la doble película (Beltran, 2004).	30
Figura 5.1 Esquema de diseño experimental, utilizado en el proyecto.....	41
Figura 5.2 Estructura química del componente reactivo C.I. Red 19, del Colron Red SD38B (Castro Peña, 2012).....	43
Figura 5.3 Diagrama experimental del proceso de ozonización.....	45
Figura 5.4 Montaje del equipo experimental.....	45
Figura 5.5 Generador de Ozono utilizado.....	46
Figura 5.6 Espectrofotómetro BioMate3.....	47
Figura 5.7 Kit para la detección de hierro disuelto.....	47
Figura 6.1 Degradación del contaminante modelo en el proceso de ozonización no catalítica, a distintos pH iniciales.....	56
Figura 6.2 Degradación del contaminante modelo en el proceso de ozonización catalítica heterogénea, a distintos pH iniciales.....	59
Figura 6.3 Comparación en la degradación del contaminante modelo en el proceso de ozonización no catalítica y catalítica heterogénea, a distintos pH iniciales: A) pH 4, B) pH 7 y C) pH 10.....	60
Figura 6.4 Estructura de la superficie de la diatomita (Al-Ghouti, Khraisheh, Allen, & Ahmad, 2003).....	63
Figura 6.5 Determinación del PCC del catalizador.....	65

Figura 6.6 Propuesta de mecanismo de reacción en el catalizador (Modificado de (Legube & Karpel Vel Leitner, 1999)).	66
Figura 6.7 Comparación del porcentaje de remoción del contaminante modelo en el proceso de ozonización catalítica heterogénea (1.000 g/L), a distintas concentraciones del catalizador pH iniciales: A) 0.250 g/L, B) 0.500 g/L, C) 1.500 g/L y D) 2.000 g/L.	68
Figura 6.8 Constantes de reacción en función del contenido de catalizador.	71
Figura 6.9. Influencia del ter-butanol en la ozonización catalítica del contaminante modelo.	73
Figura 6.10 Constantes de reacción inicial en los distintos procesos.	75
Figura 6.11 Reducción del A) DQO y B) absorción ultravioleta a 254 nm, con el tiempo de reacción en el proceso de ozonización catalítica.	77
Figura 6.12 Diatomita impregnada con hierro A) sin uso, B) cinco usos.	81
Figura 6.13. Degradación del contaminante modelo en el proceso de ozonización con distintos catalizadores y sin la presencia de catalizador.	82
Figura 6.14. Catalizadores sintetizados A) Diatomita impregnada con Hierro, B) Diatomita impregnada con hierro y manganeso.	83

INTRODUCCION

Debido a la creciente industrialización, nuevas edificaciones, aumento considerable en el transporte, desarrollo y mejora de las tecnologías, por ejemplo, la energía nuclear, fármacos, pesticidas, herbicidas, etc., la contaminación del agua está aumentando rápidamente día a día, y, por lo tanto, existe una demanda de nuevos métodos para el tratamiento de las aguas residuales.

Los procesos de oxidación avanzada (POA) se utilizan muy comúnmente para la destrucción de los compuestos orgánicos en las aguas residuales contaminadas que contienen compuestos organo clorados, colorantes, pesticidas, fenoles, y muchos otros compuestos orgánicos. Se entiende por contaminante emergente aquel compuesto, generalmente de naturaleza orgánica, que puede tener un efecto adverso en la salud humana y ecosistemas acuáticos, recién descubierto o detectado en el ambiente. Este tipo de compuestos se encuentran presentes en aguas superficiales y subterráneas producto del vertido de aguas residuales, aún si estas han recibido un tratamiento previo, por lo que se le conocen también como contaminantes persistentes debido a la dificultad existente para su control y degradación.

Dentro de los principales contaminantes persistentes se encuentran una serie de compuestos ampliamente utilizados en la producción de fármacos, productos de cuidado personal, preservantes de comida, procesos de manufactura industrial y pesticidas. En los últimos años se ha notado un aumento de lo que se denominó “contaminantes micro-orgánicos”, los cuales son potencialmente tóxicos y persistentes (Lapworth et al, 2012).

Estos compuestos entran al medio ambiente por medio de efluentes de aguas residuales de plantas de tratamiento municipales e industriales, tanques sépticos, hospitales, actividades agrícolas y por el intercambio existente entre agua superficial y subterránea. Se han realizado diversos estudios en países como Alemania, Estados Unidos, Reino Unido, Dinamarca, España, Italia, Francia, Israel, entre otros, con el fin de determinar las fuentes.

la degradación e infiltración de estos contaminantes, originando posibles reglamentaciones y control de los mismos (Lapworth et al, 2012).

En Costa Rica un estudio publicado en el año 2009 (Spongberg, y otros, 2011), a ochenta y seis muestras de aguas superficiales y costeras, en busca de contaminantes de tipo farmacéutico y de cuidado personal, concluyó que en las aguas de Costa Rica existe una presencia importante de este tipo de contaminantes. El principal compuesto encontrado fue la cafeína, probablemente debido a la naturaleza cafetalera del país además de ser un compuesto común en distintos productos comerciales.

Adicionalmente productos como antibióticos, anti inflamatorios, reguladores de lípidos y analgésicos tenían una presencia notoria. Los medicamentos más comunes encontrados fueron la acetaminofen, carbamazepina, tetraciclina, diclofenaco y doxiciclina, entre otros, presentaban una frecuencia alta (Spongberg, et al, 2011).

Las localidades de Golfito y Liberia, fueron las que presentaron las mayores frecuencias, sin embargo, en general Golfito resultó ser uno de los sitios más contaminados en Costa Rica en lo que respecta a fármacos e hidrocarburos.

El estudio de este tipo de compuestos persistentes y emergentes, es un área en desarrollo en la que se requiere de la caracterización de estos contaminantes y sus efectos en el medio ambiente y el hombre; así como su tratamiento y control.

Los POA se han convertido en una tecnología prometedora en este sentido y han demostrado su eficacia en el tratamiento de diversos contaminantes en los efluentes / aguas residuales industriales. La mayor parte de los contaminantes orgánicos pueden ser mineralizados por un POA o por sus diferentes combinaciones.

Se utilizan comúnmente para la destrucción de los compuestos orgánicos en las aguas residuales contaminadas que contienen cloro-orgánicos, colorantes, pesticidas, fenoles, y muchos otros compuestos orgánicos.

El método de Fenton y Foto-Fenton, ha sido aplicado con éxito en la degradación de hidrocarburos policíclicos aromáticos de suelos contaminados, sin embargo, el proceso requiere de optimización debido a su alto costo económico (Lin Yap et al, 2011). Adicionalmente este método ha sido utilizado en degradación de ácidos como el 1-amino-8-naftol-3,6- disulfónico, combinando foto-Fenton con tratamientos biológicos (Xiao, et al, 2002), decoloración de Verde de malaquita catalizada por aditivos aromáticos (Chen et al, 2002) y reducción de la demanda química de oxígeno en aguas de vertederos (Chen et al, 2013).

Es posible encontrar estudios en donde se da la degradación de Naftol verde B, tetracloruro de carbono, nitro benceno, nitro fenol y en general tintes, pesticidas, herbicidas, fungicidas e incluso explosivos y polímeros haciendo uso de Foto-Fenton, técnicas a base de ozono, fotocatalisis y sonólisis (Rakshit et al., 2012).

La ozonización catalítica ha demostrado ser uno de los procesos de oxidación avanzada con mayor aceptación y futuro. El ozono a lo largo de la historia ha tenido distintas aplicaciones, su uso en el tratamiento de aguas, plantas de producción de gelatina, caseína y albúmina, desinfección de agua potable, esterilización de recipientes y más recientemente la ozonización como nuevo método para el procesamiento de alimentos son ejemplo de ello (Muthukumarappan et al, 2000).

Uno de los principales retos es optimizar este tipo de procesos que por lo general resultan costosos, por lo que busca la investigación y desarrollo de catalizadores eficientes y de bajo costo. En un proyecto realizado por estudiantes de la escuela de Ingeniería Química de la Universidad de Costa Rica, bajo la tutela del Dr. Esteban Durán, se logró la elaboración y caracterización de un catalizador de hierro soportado en diatomita para el proceso de oxidación avanzada de Fenton, obteniendo resultados alentadores, dejando abierta la posibilidad a nuevos estudios para la caracterización del mismo en distintos procesos de oxidación avanzada (Arguedas & Araya, 2013).

El presente proyecto busca mejorar el proceso de ozonización, para el tratamiento de aguas residuales, haciendo uso del catalizador sintetizado en la Universidad de Costa Rica, comprobando además su uso en otros procesos de oxidación avanzada.

Capítulo 1. Procesos de oxidación avanzada

1.1.Generalidades

El concepto de proceso de oxidación avanzada (POA), fue originalmente establecido por Glaze et al (1987); el cual lo definió como un proceso de oxidación en el cual se genera un radical, el cual es altamente reactivo, en cantidades suficientes como para afectar el tratamiento del agua.

Houston Research Inc., inició con los procesos de oxidación con sistemas de ozono con luz ultravioleta, esto al notar que el sistema mejora la oxidación de sustancias como cianuros, solventes clorados, pesticidas y en general lograban reducir el DBO y DQO de las aguas tratadas (Glaze et al, 1987).

Desde entonces este tipo de procesos de oxidación han sido ampliamente estudiados, especialmente aquellos sistemas que involucran la formación del radical hidroxilo, ya sea por medio de peróxido de hidrógeno u ozono combinado con distintas técnicas como luz ultravioleta y microondas, entre otros.

La naturaleza de muchos contaminantes orgánicos persistentes se ha traducido en esfuerzos para crear métodos químicos y físicos en los que se logre la degradación de los contaminantes en los flujos de residuos o en lugares contaminados como los suelos, sedimentos y aguas subterráneas.

Los POA, logran la mineralización de prácticamente toda la materia orgánica presente, lo cual presenta una ventaja frente a otros procesos químicos de oxidación, los cuales oxidan parcialmente la materia orgánica, lo que hace posible la formación de nuevos compuestos contaminantes peligrosos. La formación de sub productos contaminantes es uno de los cuidados a tener en los procesos de oxidación avanzada.

Otra ventaja del uso de POA, es que la producción de residuos es depreciable, además de que son procesos que pueden ser aplicados aun cuando existe una baja concentración de contaminantes (Rakshit et al, 2012).

1.2. Radical hidroxilo

El radical hidroxilo es el más reactivo de la familia de radicales del oxígeno. En estado gaseoso, al ponerse en contacto con un hidrocarburo produce su combustión, el proceso es altamente exotérmico, lo que acelera el ciclo de auto oxidación, para formar CO, CO₂ y H₂O.

El radical hidroxilo es un poderoso oxidante ($E^{\circ} = 2.8 \text{ V}$), únicamente superado por el flúor (ver Cuadro 2.1), por lo que es capaz de oxidar una amplia gama de moléculas orgánicas. Las características que lo hacen importante para los procesos de oxidación avanzada son (Rakshit et al, 2012):

- Tiempo de vida corto.
- Se produce fácilmente e in situ.
- Oxidante poderoso.
- Comportamiento electrofílico.
- Muy reactivo
- No selectivo
- Es ubicuo en la naturaleza por lo que no produce un impacto ambiental considerable

Este radical reacciona en agua por diferentes vías: adición, abstracción de hidrógeno, transferencia de electrones o interacción radical. La reacción con compuestos orgánicos como lípidos, se da por medio de la abstracción de un hidrógeno de un carbono, formando un radical de carbono. De igual forma con sustratos saturados la única vía de reacción es por abstracción de un hidrógeno.

Como los compuestos aromáticos, como el benceno, que presentan enlaces con mayor energía la reacción con el radical se da por medio de una adición de radical. Los sistemas

conjugados pueden estabilizar el radical por medio de deslocalización de electrones. La fuerza motriz de estas reacciones es la diferencia entre la energía libre de Gibbs para la formación de los nuevos enlaces y la entalpía de la disociación de los enlaces rotos (R-II) (Sawyer, 1991).

1.3. Métodos de oxidación avanzada

Existen cuatro grupos principales de procesos de oxidación avanzada: Fenton y foto-Fenton, ozonólisis, Fotocatálisis y Sonólisis. En todos ellos se da la formación in situ de radicales, principalmente el radical hidroxilo, debido a las ventajas que presenta este radical.

Adicionalmente existen otros procesos de oxidación avanzada que involucran procesos como microondas, los cuales serán mencionados posteriormente en el presente trabajo.

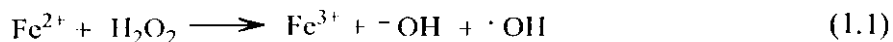
1.3.1. Fenton y Foto-Fenton

El reactivo de Fenton ha sido utilizado en la degradación de variedades amplias de contaminantes, principalmente contaminantes orgánicos persistentes. Esto debido a que cuenta con una serie de características que lo hacen apto:

- Convierte una amplia gama de contaminantes en productos biodegradables no peligrosos.
- Sus residuos reactivos no presentan una amenaza al ambiente.
- Tiene un costo relativamente bajo.

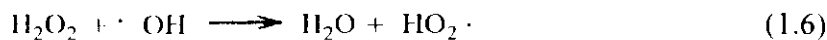
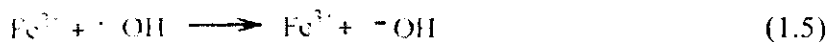
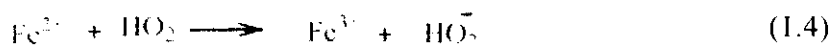
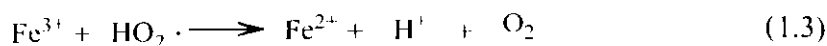
Sin embargo, el uso del reactivo presenta inconvenientes principalmente por la interferencia de especies no contaminantes, se puede dar la generación de calor excesivo e incluso explosiones a condiciones agresivas (Matthew, 2003).

El reactivo de Fenton es una mezcla de hierro (II) con peróxido de hidrógeno en medio ácido, reportado por primera vez por Fenton en 1876. En esta reacción el peróxido de hidrógeno es degradado a un ion hidroxilo y a un radical hidroxilo, mientras que el hierro se oxida, tal como se muestra en la reacción general I.I.



La ventaja de la utilización de peróxido de hidrógeno es que este es totalmente miscible en agua, no hay limitaciones en la transferencia de masa, es una buena fuentes de radicales hidroxilo, y no se requiere una separación posterior (Rakshit, Anil, Punjabi, & Suresh C., 2012).

La reacción de Fenton es una reacción cíclica en la que el hierro (III) formado puede ser reducido a hierro (II) siempre y cuando haya peróxido disponible en el medio.



El mecanismo se da por la formación de radicales hidroperoxilo ($\text{HO}_2\cdot$), producidos al reaccionar el hierro (III) con el peróxido. Los iones Fe^{3+} también reaccionan con el $\text{HO}_2\cdot$, para reducir a los iones Fe^{2+} , como se muestra en las ecuaciones 1.2 a 1.6.

El poder oxidante del reactivo, se basa en la formación del radical hidroxilo en el medio, el cual reacciona con los contaminantes presentes.

La reacción se ve fuertemente afectada por las condiciones del medio, se ha observado que la velocidad de degradación es más lenta cuando se utiliza hierro (III) que el hierro (II) inicialmente. Por otro lado, un pH menor a 2.5 permite la formación de complejos $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ y similares, los cuales reaccionan muy lentamente con H_2O_2 en comparación con $[\text{Fe}(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_5]^+$, generando así un menor número de radicales hidroxilo y que resulta en una disminución en la eficiencia del sistema. Los hidróxidos de hierro férrico y ferroso se precipitan a pH más altos. Estos hidróxidos no reaccionan con peróxido y, como tal, no hay reacción de Fenton.

Se requieren de altas concentraciones de iones Fe^{2+} , lo cual provoca una generación de lodos importante y la floculación de las moléculas contaminantes.

Si la concentración de peróxido es menor que la de los iones hierro, los radicales hidroxilo pueden reaccionar con los iones hierro en exceso y el ataque de los radicales hidroxilo sobre contaminantes orgánicos disminuye (Rakshit, Anil, Punjabi, & Suresh C., 2012).

La presencia de ligandos de hierro tanto inorgánicos como orgánicos en los sistemas naturales o aguas residuales tiene un impacto importante en la reacción de Fenton, ya que afecta la velocidad de reacción la cual puede estar influenciada por otras especies presentes, el tiempo de vida de los radicales se ve alterado, y existen variaciones importantes en la concentración de Fe^{2+} influyendo de nuevo en la tasa de formación de radicales hidroxilo (Matthew, 2003).

El reactivo de Fenton por sí solo, no es capaz de degradar la mayoría de los contaminantes orgánicos debido a que la reacción se detiene cuando todo el hierro se oxida (Fe^{3+}). En la presencia de luz se producen una serie de reacciones adicionales que aumentan la concentración del radical hidroxilo, promoviendo el proceso de oxidación. A este proceso se le conoce como Foto-Fenton.

La ventaja radica en que las reacciones se dan cuando se irradia por encima de los 600 nm, por lo que se abarca una mayor porción del espectro visible (longitudes de onda de 400 a 700 nm) y luz ultra violeta. En este proceso se da la fotólisis del peróxido para producir dos radicales hidroxilos, mientras que no hay acumulación del hierro el cual es constantemente regenerado a Hierro (II). Por otro lado el complejo $[\text{Fe}(\text{OH})]^{2+}$ predominante, sufre una fotólisis en la que se producen más radicales hidroxilo junto con ion hierro (II), el cual vuelve a reaccionar con el peróxido completando el ciclo tal y como se muestra en la Figura 1.1.

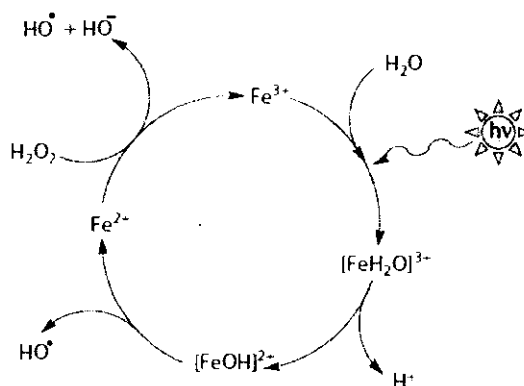
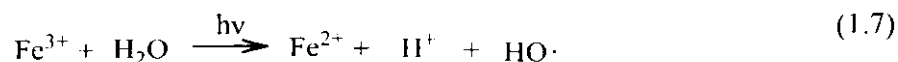


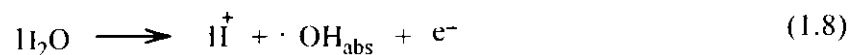
Figura 1.1 Proceso de Foto-Fenton (Rakshit et al, 2012).

De esta forma se produce una mayor generación de radicales hidroxilo, se requiere una menor concentración de iones hierro y se da una disminución del pH por la formación de hidronios en el medio (ver reacción 1.7), en comparación con el proceso de Fenton.

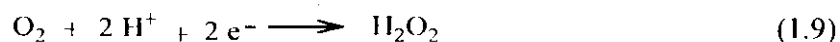


Al igual que el proceso de Fenton se debe controlar el pH del medio de reacción, la concentración de peróxido de hidrógeno y de hierro (II). Adicionalmente la presencia de algunos iones inorgánicos tal como Cl^- , SO_4^{2-} , $\text{H}_2\text{PO}_4^-/\text{HPO}_4^{2-}$, pueden interferir e incluso inhibir el proceso de degradación, esto por medio de la formación de complejos con el ion hierro.

Actualmente se estudian los procesos de electro-Fenton y Fotoelectro-Fenton, en este proceso en la solución contaminada se coloca un ánodo de hierro (II) en medio ácido en donde el peróxido se descompone, así como un ánodo de platino en donde los radicales hidroxilo producidos por la oxidación del agua son adsorbidos (ecuación 1.8), lo que produce la oxidación de la materia orgánica presente.



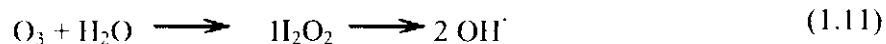
Por otro lado el peróxido de hidrógeno se produce continuamente por medio de la reducción del oxígeno en diferentes cátodos (ecuación 1.9)



Estos procesos no son tan utilizados debido a que la formación del peróxido es muy lenta debido a la poca solubilidad de oxígeno en agua, por lo que su eficiencia es baja, la cual aumenta ligeramente al utilizar la irradiación (Fotoelectro-Fenton) (Rakshit, Anil, Punjabi, & Suresh C., 2012).

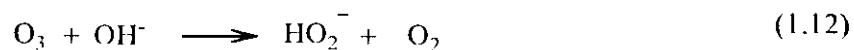
1.3.2. Procesos a base de ozono

El proceso de ozonización consiste en la oxidación de compuestos orgánicos. Esta oxidación se puede dar de dos formas diferentes: el ozono disuelve los químicos siendo un oxidante muy selectivo, o el ozono se descompone por una reacción en cadena generando radicales hidroxilo y a su vez oxidando el contaminante, esto se muestra por las ecuaciones:



Cuando el ozono actúa como oxidante selectivo se conocen como reacciones directas, mientras que cuando se da la descomposición del ozono se conocen como reacciones indirectas.

El mecanismo de reacción de descomposición del ozono depende pH del medio. En ambos casos el mecanismo es complejo y se compone de una reacción de iniciación, y numerosas reacciones de propagación y terminación (Beltran, 2004). En ambos casos la reacción de iniciaciones es:



1.3.2.1. Ozonización catalítica

La Ozonización catalítica hace uso de catalizadores homogéneos y heterogéneos para aumentar la producción del radical hidroxilo en el medio, aumentando la velocidad de degradación de los compuestos, mejorando la eficiencia del proceso de oxidación avanzada con respecto al proceso común de ozonización.

Este proceso ha ganado recientemente la atención debido a su efectividad en la remoción de contaminantes orgánicos del agua, por lo que se han generado grandes esfuerzos para producir nuevos catalizadores y determinar el mecanismo correcto del proceso catalítico debido a su importancia para la aplicación industrial (Nawrocki & Kasprzyk-Hordern, 2010). Este proceso de oxidación avanzada será ampliamente discutido en el capítulo 4 del presente trabajo.

1.3.2.2. Proceso de ozono con luz ultra violeta

En fase gaseosa la irradiación de ozono con luz ultravioleta produce la formación directa del radical hidroxilo, sin embargo, en fase líquida en una disolución acuosa de ácido acético se da la producción de H_2O_2 .

Debido a que el ozono se extingue a 254 nm de manera mucho más rápida que el peróxido (su coeficiente de extinción es 150 veces mayor), por lo que es posible lograr la degradación de contaminantes orgánicos presentes en el agua. El ozono produce dos radicales hidroxilo por fotón que incide, mucho mayor que los producidos en el caso del peróxido.

Si se da en un medio acuoso únicamente, también se da la producción de peróxido, y si la oxidación no se da de forma completa los intermediarios formados resultan ser muy tóxicos, por lo que se debe suplementar ozono junto con la irradiación ultravioleta. Por esta razón este proceso es más efectivo para aquellos contaminantes orgánicos susceptibles a la degradación por la luz UV y la acción de los radicales hidroxilo (Rakshit, Anil, Punjabi, & Suresh C., 2012).

1.3.2.3. Proceso de ozono con peróxido de hidrógeno (peroxono)

La mezcla de ozono con peróxido de hidrógeno da como resultado una serie de reacciones que producen la formación de radicales hidroxilo responsables de la oxidación de los contaminantes.

Se sabe que la mezcla de los reactivos produce la formación de un complejo, así como una alta concentración de H_2O_3 (Trióxido de Hidrógeno), los cuales reaccionan entre ellos para formar un anillo de siete miembros acomplejado, el cual se cree lleva finalmente a la formación del peróxido de hidrógeno. Esto se produce por medio del ataque del anillo de siete miembros a compuestos aromáticos, produciendo oxígeno, fenol y peróxido en la mayoría de los casos (Rakshit, Anil, Punjabi, & Suresh C., 2012).

1.3.2.4. Proceso UV, ozono y peróxido de hidrógeno

La eficiencia del proceso de peroxono puede incrementarse por medio de la irradiación con UV para lograr la degradación total de la materia en CO_2 , agua y las sales inorgánicas correspondientes.

De esta forma es posible tratar una mayor gama de contaminantes como hidrocarburos aromáticos policíclicos (HAP), disolventes clorados, Metil ter-butil éter (MTBE), pesticidas, trinitrotolueno (TNT), y otros contaminantes orgánicos. Adicionalmente el proceso es posible llevarlo a cabo más rápidamente y a pH más bajo que la ozonización sola (Rakshit, Anil, Punjabi, & Suresh C., 2012).

1.3.3. Fotocatálisis

Según la definición de fotocatálisis aceptada por la IUPAC (Unión Internacional de Química Pura y Aplicada, por sus siglas en inglés), es aquella reacción que utiliza luz para activar una sustancia (particularmente un semi-conductor), modificando la velocidad de la reacción química sin participar en ella, es decir, en una reacción que involucra la absorción de la luz por parte de un sustrato, que cataliza la reacción, el sustrato es conocido como foto catalizador.

Este tipo de reacciones se clasifican en dos categorías, fotocatalisis homogénea en el que el catalizador y el reactante se encuentran en las mismas fases, y la fotocatalisis heterogénea cuando se encuentran en fases distintas.

Los fotocatalizadores heterogéneos son por lo general semi conductores, es decir, una sustancia donde la diferencia de energía entre la banda de conducción y la banda de valencia, oscila entre 1,5 y 3,0 eV. Sin embargo, no todo semi conductor es fotocatalizador (Suresh C. & Rakshit, 2013).

En el proceso el semi conductor (CdS, TiO₂, ZnO, WO₃, etc.) por medio de la radiación a una longitud de onda apropiada, se activa por la absorción de fotones adquiriendo suficiente energía como para promover un electrón de su banda de valencia a la banda de conducción, dejando “huecos” en la banda de valencia. Estos “huecos” actúan como agentes oxidantes produciendo el radical hidroxilo (ver figura 1.2).

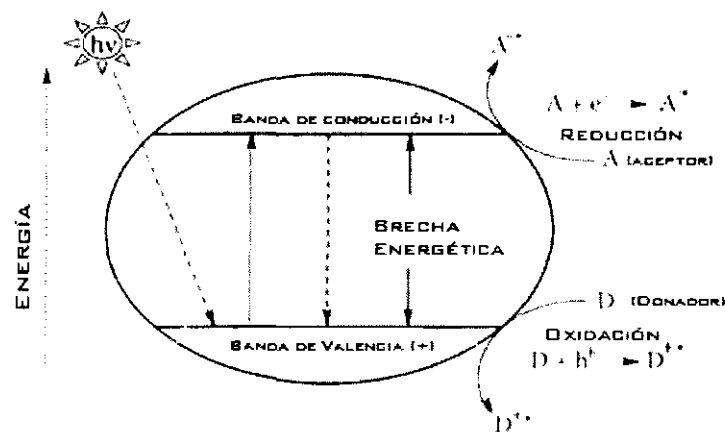


Figura 1.2 Principio de fotocatalisis (Rakshit et al, 2012).

Los fotocatalizadores se han encontrado útiles no sólo en la oxidación y en la degradación de algunas moléculas orgánicas, sino también en la síntesis de compuestos orgánicos, isomerización/transformación, tratamiento de aguas residuales, de auto-limpieza, la esterilización, entre otros.

1.3.4. Sonólisis

Se conoce como sonoquímica al campo que abarca los procesos químicos en los que se da una irradiación de ultrasonido. Esta irradiación proporciona una interacción en el campo acústico con el fluido lo que resulta en nuevas vías de reacción y alteración de los procesos químicos del sistema, que generalmente se traduce en un aumento en la velocidad de reacción.

El proceso afecta de manera diferente sistemas homogéneos y heterogéneos. En el primer caso la irradiación provoca la formación de nuevas especies químicas que se producen por la cavitación acústica. En el caso de las reacciones heterogéneas, se produce una mejora debido al aumento en el área superficial en los reactivos, una regeneración más rápida de la superficie del catalizador, y una mezcla y dilución más rápida.

Las ventajas de estos sistemas, y lo que los ha hecho atractivos para la ingeniería ambiental, es que se produce un cambio químico real en los sistemas sin necesidad de añadir otros compuestos, los procesos se pueden llevar a cabo en sistemas a temperaturas y presiones ambiente, y por su naturaleza presenta una ruta alternativa amigable con el ambiente para la degradación de contaminantes (Destailats et al, 2003).

El principio del proceso se basa en la irradiación de ondas acústicas con largas amplitudes, a las cuales se les llama ondas de amplitud finita, que producen una cavitación en las soluciones. La cavitación consiste en la formación de burbujas pequeñas, producidas por la diferencia de presión (fase de compresión y fase de expansión) que se aplica al fluido (cavitación hidrodinámica) o por medio de un transductor electromecánico, piezoeléctrico o magnetostrictivo, en contacto con el fluido (cavitación acústica).

Las burbujas formadas se unen y crecen de diámetro hasta que por efecto boyante logran escapar de la solución. Estas burbujas entran en resonancia (su diámetro está determinado completamente por la onda acústica), este proceso es complejo física y químicamente, y

produce las reacciones química e incluso la emisión de luz (sonoluminiscencia) (Destailats et al, 2003).

En los procesos de oxidación avanzada propiamente, la formación del radical hidroxilo se da por la sonólisis del agua (ecuación 1.13), en donde en las cavidades se da la disociación térmica del vapor de agua durante la fase de compresión. Debido a la formación de radicales hidroxilo y átomos de hidrógeno, en el proceso también se produce H_2O_2 , agua y H_2 (g).



La cavitación sirve como un medio donde concentrar la energía difusa del sonido y, como consecuencia de las condiciones extremas creadas, la disociación de las moléculas de oxígeno disuelto y moléculas de agua (en átomos de $H\cdot$ y radicales $O\cdot H$) se lleva a cabo. Estos radicales hidroxilo pueden ser utilizados para la degradación de varios contaminantes orgánicos (Rakshit et al., 2012).

Debido a las características mencionadas de este proceso de oxidación avanzada es común que este se combine con otros procesos mencionados, como los son la fotocatalisis, Fenton y foto-Fenton. Debido a la sonoluminiscencia y la formación de puntos calientes, inherentes en procesos de sonólisis, se puede hacer uso de la luz producida debido a sus amplio rango de longitud de onda (<375 nm) para excitar al catalizador, este proceso se conoce como sonofotocatalisis.

Los procesos de foto-Fenton y Sono-Fenton, se aplican por separado, así como en los sistemas combinados, con el fin de evaluar los posibles efectos sinérgicos producidos por el uso de ambos sistemas. El efecto de la cavitación de los ultrasonidos reduce el tamaño de las partículas, lo que resulta en un mayor número de sitios activos disponibles debido a un aumento de superficie, que asiste al sistema de foto-Fenton posterior, aumentando la eficiencia del proceso de oxidación (Rakshit et al., 2012).

1.3.5. Microondas

Desde los años 50, las microondas han sido ampliamente utilizadas en la química y en la industria asociada. Sus aplicaciones incluyen síntesis orgánicas, procesamiento de alimentos, secado, química analítica, bioquímica, tratamientos médicos, entre otros.

El principal uso dado a este tipo de tecnología es el calentamiento por microondas, en competencia con el calentamiento común, el cual ha sido demostrado acelera las reacciones orgánicas. Este tipo de calentamiento no solo reduce el tiempo de reacción significativamente, sino que también reduce reacciones secundarias, aumenta el rendimiento y mejora la reproducibilidad.

Microondas es un nombre colectivo para la irradiación electromagnética con rangos de frecuencia que incluyen frecuencia ultra alta (UHF; 0,3 a 3 GHz), la frecuencia de súper alta (SHF; 3 a 30 GHz), y muy alta frecuencia (EHF; 30 a 300 GHz).

El proceso se basa en los efectos de calentamiento de microondas dieléctricas, que dependen de la capacidad de un material específico para absorber la energía de microondas y convertirla en calor. Las ondas electromagnéticas se componen de un componente eléctrico y un componente magnético, de los cuales el primero es importante para la interacción con los materiales. El calentamiento por el componente se da a través de dos mecanismos principales: la polarización dipolar y conducción iónica. Cuando se expone a frecuencias de microondas, los dipolos de una muestra se alinean en el campo eléctrico aplicado. A medida que el campo eléctrico oscila, los iones dipolares buscan realinearse con el campo fluctuante, en este proceso, la energía se pierde en forma de calor debido a la fricción molecular y la pérdida dieléctrica (Mavandadi, 2008).

Las aplicaciones de la energía de microondas en presencia de H_2O_2 para mejorar las reacciones químicas son también un método alternativo para el tratamiento de aguas residuales.

Capítulo 2. Ozono

2.1. Generalidades

El ozono a lo largo de la historia ha tenido distintas aplicaciones, su uso en el tratamiento de aguas, plantas de producción de gelatina, caseína y albúmina, desinfección de agua potable, esterilización de recipientes y más recientemente la ozonización como nuevo método para el procesamiento de alimentos son ejemplo de ello.

El ozono a temperatura y presiones ambientales es un gas muy inestable de color azul y olor característico. El ozono fusiona a $-193\text{ }^{\circ}\text{C}$ y condensa a $-112\text{ }^{\circ}\text{C}$ formando un líquido azul muy explosivo (Muthukumarappan et al, 2000). Naturalmente, este gas se forma por reacciones fotoquímicas en la estratosfera de la tierra.

El ozono es parcialmente soluble en agua y trece veces más soluble que el oxígeno, y esta solubilidad aumenta con la disminución de la temperatura y tiene la propiedad única que se auto descompone produciendo numerosos radicales libres siendo el predominante el radical hidroxilo (Muthukumarappan et al, 2000).

El ozono (O_3) es un oxidante fuerte con un potencial de oxidación mayor que la de H_2O_2 (aproximadamente 1.2 veces) (Rakshit et al, 2012), solo por debajo que el flúor y es 52 % más fuerte que el cloro (Muthukumarappan et al, 2010). Por lo tanto, también se puede utilizar para degradar contaminantes orgánicos, reacciona con los contaminantes y en última instancia, se descompone en oxígeno. Oxida los contaminantes orgánicos directa o indirectamente a través de la formación de radicales hidroxilo.

Estudios han demostrado que el ozono es tóxico para humanos, cultivos y materiales. La exposición a ozono de animales resultó en alteraciones bioquímicas en estos animales tal como cambios estructurales en tejidos, baja resistencia a la infección bacteriana en los

pulmones, reducción de la funcionalidad pulmonar, alteración de los glóbulos rojos por ozonólisis, entre otros. (Leh, 1973)

2.1.1. Síntesis

El ozono puede ser generado por varios métodos. Siendo el primer generador industrial fue creado por Siemens en 1857 (Muthukumarappan et al, 2000). El ozono se genera fácilmente con dispositivos que crean una descarga eléctrica a través de un flujo de cualquiera de oxígeno puro o aire, o haciendo uso de luz ultravioleta. Los generadores de ozono son compactos y se pueden instalar justo donde se necesitan en la línea de procesamiento.

2.1.1.1. Método de descarga eléctrica corona

En este método aire seco u oxígeno puro se pasa a través de dos electrodos en forma de platos, separados por un material dieléctrico (vidrio comúnmente). Se produce una descarga de aproximadamente 5000 V a los platos lo que produce la formación de la descarga corona y el oxígeno presente en la zona de descarga se convierte en ozono, primero el O_2 se divide en átomos de oxígeno que se combinan con moléculas de O_2 presentes para formar ozono. La descarga corona es un fenómeno físico que se caracteriza por una descarga eléctrica de alta corriente a través de un hueco que contiene gas en un gradiente de voltaje, el cual excede de un cierto valor crítico (Muthukumarappan et al, 2010). El proceso se muestra en le Figura 2.1.

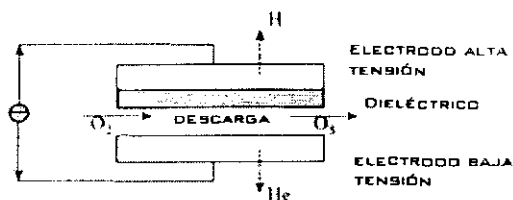


Figura 2.1. Generación de ozono por el método de descarga corona (Muthukumarappan et al, 2010).

2.1.1.2. Método electroquímico (plasma frío)

En este método una corriente es aplicada entre un ánodo y un cátodo sumergidos en una solución con aniones altamente electronegativos y agua. En el ánodo se da la producción de oxígeno y ozono. En este caso se utiliza corriente directa de bajo voltaje, no se utiliza una alimentación gaseosa, el equipo es pequeño y se genera ozono de altas concentraciones. Su desventaja es su mayor costo comparado con otros métodos (Muthukumarappan et al, 2010).

2.1.1.3. Método ultravioleta

El método consiste en la formación de ozono cuando el oxígeno diatómico es expuesto a irradiación ultravioleta (140-190 nm), lo que divide el oxígeno en átomos individuales, que se combinan con O_2 formando el ozono. El rendimiento de este método es bajo por lo que su uso es limitado (Muthukumarappan et al, 2010).

2.2. Reacciones directas del ozono

El ozono debido a su configuración eléctrica presenta diferentes reacciones en agua. Estas pueden ser redox, adición cíclica dipolar, sustitución electrofílica y en algunos casos adición nucleofílicas.

Estas reacciones se clasifican en reacciones directas las cuales son las reacciones verdaderas con ozono, es decir, la molécula del ozono reacciona con otras especies químicas; y las indirectas, en las que se involucra el radical hidroxilo formado por la descomposición del ozono. El ozono en reacciones directas tiende a reaccionar de ciertas maneras que en la mayoría de los casos lleva a una oxidación parcial del compuesto con el cual reacciona.

2.2.1. Reacciones nucleofílicas

Por la resonancia presentada por la molécula de ozono, existe una carga negativa que le da la propiedad de actuar como un nucleófilo, al menos teóricamente. En el caso del ozono esta reacciones con de adición nucleofílicas, principalmente con grupos carbonilos y nitrógenos con dobles y triples enlaces.

Se han reportado numerosos estudios de este tipo de reacción, sin embargo, se llevan a cabo en medio orgánico, en medio acuoso no se brinda mucha información (Beltran, 2004).

2.2.2. Reacciones redox

Como se muestra en el Cuadro 2.1, el ozono presenta uno de los potenciales redox estándar más altos, por lo que esta molécula presenta una alta reactividad con diversos compuestos por medio de la reacción tipo reducción-oxidación.

Cuadro 2.1 Potencial estándar de algunas especies oxidantes (Lin & Yeh, 1993).

Especie oxidante	E⁰ (V)	Potencial relativo al ozono
Flúor	3.06	1.48
Radical Hidroxilo	2.80	1.35
Oxígeno atómico	2.42	1.17
Ozono	2.07	1.00
Peróxido de hidrógeno	1.77	0.86
Radical Hidroperóxido	1.70	0.82
Permanganato	1.67	0.81
Dióxido de Cloro	1.50	0.72
Ácido hipocloroso	1.49	0.72
Cloro	1.36	0.66
Bromo	1.09	0.53
Yoduro	0.54	0.26
Oxígeno	0.40	0.19

Esta reactividad lo hace capaz de reaccionar con especies inorgánicas, por transferencia de electrones de manera implícita o explícita. En estas reacciones el átomo inorgánico pasa a un estado de valencia mayor, es decir, pierde electrones.

En medio acuoso el ozono reacciona para formar oxígeno y dos iones hidroxilo, de aquí la razón por la cual el control del pH en reacciones redox con ozono debe ser controlado.

2.2.3. Reacciones de ciclo adición

El ozono se combina con otras moléculas, compartiendo electrones, gracias a su carácter electrofílico. Los electrones π de compuestos insaturados como las oleofinas, están muy disponibles para reaccionar con compuestos electrofílicos como el ozono.

La reacción se da por el mecanismo de Criegee, el cual es un ejemplo de reacción de cicloadición. En el primer paso se forma un ciclo inestable de cinco miembros (también llamado ozónido primario). Este compuesto se abre en el segundo paso para dar un zwitterión. En el tercer paso este reacciona por diferentes vías dependiendo del tipo de solvente, las condiciones experimentales y la naturaleza de los reactivos (ver figura 2.2).

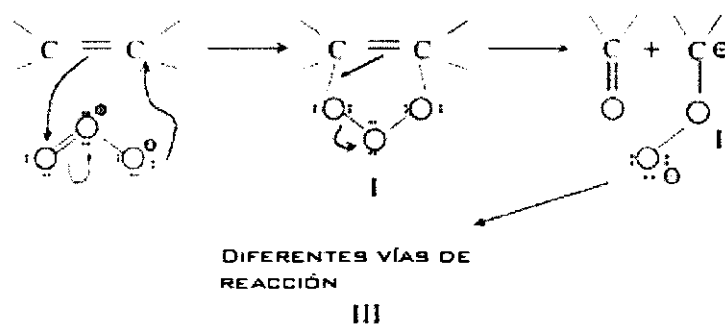


Figura 2.2 Mecanismo de Criegee (Beltran, 2004).

Si el solvente es neutro se descompone para formar otro ozónido, entre ellos peróxidos, cetonas y sustancias poliméricas. Por otro lado si el solvente participa (solvente prótico o nucleofílico) los productos de la reacción son especies de oxi-hidroperóxidos.

Una tercera opción se da tanto en solventes participantes y no participantes, forma algunas cetonas, aldehídos y ácidos carboxílicos, a esta vía se le llama ozonólisis anormal. Compuestos con dobles enlaces con nitrógeno u oxígeno, no reaccionan con ozono por medio de este tipo de reacción.

Los compuestos aromáticos reaccionan con ozono por medio de un ciclo adición 1,3 que lleva incluso a la apertura del anillo. Sin embargo, debido a la estabilidad de los compuestos aromáticos, la ciclo adición es poco probable generalmente se da el ataque electrofílico de uno de los oxígenos terminales de la molécula del ozono a una de las posibles posiciones nucleofílicas del compuesto aromático (Beltran, 2004).

2.2.4. Reacciones de sustitución electrofílica

En este tipo de reacciones el ozono funciona como agente electrofílico y ataca a una posición con carácter nucleofílico, produciéndose la sustitución. Este tipo de reacción se basa en la ozonización de compuestos aromáticos gracias a su estabilidad (obtenida por medio de la resonancia) la cual recupera luego de la sustitución.

La sustitución electrofílica aromática se da generalmente en dos pasos, el primero (y más lento) se forma un carbocatión luego de que el electrófilo se uno al anillo, y el segundo (y más rápido) un protón es eliminado por una base, devolviendo la aromaticidad al anillo de reacción.

Si el anillo aromático a reaccionar esta sustituido, se debe considerar si el grupo presente activa o desactiva el anillo en cuestión. Aquellos grupos que estabilicen el carbocatión intermediario aumentan la velocidad de la reacción por lo que se les conoce como activadores, y estos tienden a donar electrones al anillo, promoviendo la resonancia y

activando en mayor proporción los sitios ortos y para, con respecto a su posición, por ejemplo grupo hidróxido.

Por otro lado, si el grupo funcional tiende a retirar electrones por atracción, esto desestabiliza el carbocatión formado, por lo que tiende a desactivar el anillo, ejemplo de esto es el NO_2 . Este tipo de grupos comúnmente son llamados directores meta ya que aumentan la probabilidad de que la sustitución se dé en esta posición (Sawyer, 1991).

2.3.Reacciones indirectas del ozono

Como se comentó anteriormente, en este tipo de reacciones, los radicales libres formados de la descomposición de ozono en agua, se propagan y dan como resultado los mecanismos de oxidación avanzada. El radical hidroxilo es el principal responsable de las reacciones indirectas con compuestos orgánicos e inorgánicos presentes.

El mecanismo de descomposición y formación de estos radicales libres ha sido ampliamente estudiado. Si el pH del medio es bajo el mecanismo más aceptado es el de Stachelin, Hoihné y Buhler (Buhler et al, 1984), sin embargo, cuando se trabaja a altos pH el mecanismo más aceptado es el propuesto por Tomiyasu, Fukutomi y Gordon (Tomiyasu, 1985), para ambos se cuenta con constantes de velocidad de reacción (Beltran, 2004). En general la descomposición del ozono presenta mayores conversiones en medios básicos.

La reacción de iniciación es la del ozono con los iones hidroxilo (OH^-) e hidroperóxido (HO_2^-), mientras que la reacción de propagación de radicales libres es la del ozono y el ion radical superóxido (O_2^-), ya que este reacciona rápidamente con ozono para formar los radicales libres que eventualmente llevan a la formación del radical hidroxilo.

Existen sustancias como el metanol o ácido fórmico, que son promotores de la reacción, es decir, que reaccionan con el radical hidroxilo, y propagan la cadena formación del ion radical superóxido, clave para la reacción.

El peróxido actúa como agente iniciador de la descomposición del ozono, además de que procede como promotor de la descomposición de éste. Si la concentración del peróxido es muy alta, se dan problemas de transferencia de masa que pasa a controlar la reacción por lo que se convierte en un inhibidor.

Los inhibidores como t-butanol, carbonato (inhibidor natural) o iones bicarbonato, reaccionan con el radical hidroxilo y detienen la cadena de formación radical. Es importante considerar también la acción del ozono con bromuro, los cuales reaccionan para formar iones bromato, conocidos por su toxicidad. La materia orgánica actúa como promotora o inhibidora de la cadena de reacción dependiendo de su naturaleza (Beltran, 2004).

Capítulo 3. Cinética de las reacciones de ozono

Como se mencionó anteriormente las reacciones de ozono se clasifican como directas o indirectas según la forma en que reaccione el ozono en el medio, a continuación se exponen los principios teóricos cinéticos.

3.1. Cinética de las reacciones directas de ozono

Las reacciones de ozono en agua y aguas residuales, son heterogéneas en un sistema de reacción líquido-gas en la que el ozono se transfiere de la fase gaseosa a la fase líquida donde reacciona simultáneamente con otras sustancias mientras se difunde.

En este caso se involucran procesos de transferencia de masa y reacción química, por lo que el estudio cinético debe determinar constantes de reacción y coeficientes de transferencia de masa.

La ley de velocidad cinética, resulta ser en algunos casos muy compleja, y se deben considerar estudios de fenómenos de transporte, concentraciones, constantes de reacción, órdenes de reacción, difusividades, equilibrio (solubilidad del ozono) y los coeficientes de transferencia de masa (Sawyer, 1991). Las expresiones varían según la importancia del proceso de transferencia de masa y las reacciones químicas, determinando la velocidad global aquella cuya presencia sea limitante en el proceso global de reacción.

Las reacciones homogéneas con ozono, se llevan a cabo disolviendo el ozono y otro compuesto en agua, para luego ser mezclados. En este caso, no hay un proceso de transferencia de masa y generalmente la ley de velocidad es una expresión simple.

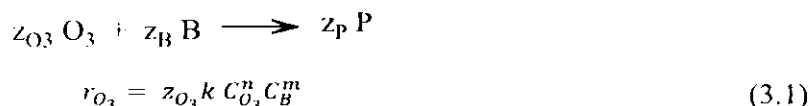
En el cuadro 3.1, se muestran ventajas y desventajas de los procesos homogéneos y heterogéneos de ozonización.

Cuadro 3.1 Cuadro comparativo de los procesos homogéneos y heterogéneos de ozonización.

Proceso	Ventajas	Desventajas
Ozonización heterogénea	<ul style="list-style-type: none"> • Equipo simple y accesible. • Se establece la importancia relativa de los procesos físicos y químicos. 	<ul style="list-style-type: none"> • Presenta fenómenos de transferencia de masa, junto con la reacción química.
Ozonización homogénea	<ul style="list-style-type: none"> • No presenta fenómenos de transferencia de masa. • Las constantes de reacción se obtienen directamente de datos de concentración contra el tiempo. 	<ul style="list-style-type: none"> • No permite la comparación entre transferencia de masa y la reacción química. • Requiere de equipo costoso (p.e. espectrofotómetro de flujo detenido)

3.1.1. Cinética de la ozonización homogénea

En este tipo de reacciones la ley de velocidad es función exclusiva de la concentración de los reactantes, las constantes de reacción y los órdenes de reacción. La ley generalmente sigue la siguiente expresión:



Donde k es la constante de reacción, n , m los órdenes de reacción, B un reactante, z los respectivos coeficientes estequiométricos y P el producto.

La reacción se puede llevar a cabo en un reactor intermitente, CSTR o PFR. En el caso de un reactor intermitente, al ser en fase líquida no hay variación del volumen por lo que el balance de masa se puede expresar

$$\frac{dC_j}{dt} = r_j \quad (3.2)$$

Estas reacciones son por lo general isotérmicas por lo que no se requiere de un balance de energía. Si se desea estudiar la cinética de tan solo las reacciones directas del ozono, se debe hacer uso de inhibidores del radical hidroxilo y/o trabajar a pH ácido para lograr la inhibición de la reacción de descomposición de ozono para producir radicales hidroxilo.

Una vez que la contribución del radical hidroxilo ha sido eliminada, sustituyendo la ecuación 3.1 en la 3.2:

$$\frac{dC_{O_3}}{dt} = z_{O_3} k C_{O_3}^n C_B^m \quad (3.3)$$

Considerando que la concentración del reactante B es alta y prácticamente constante se tiene:

$$\frac{dC_{O_3}}{dt} = -k' C_{O_3}^n \quad (3.4)$$

Dónde:

$$k' = k C_B^m \quad (3.5)$$

Midiendo la concentración con respecto al tiempo, es posible por métodos comunes como el integral (asumiendo $n=1$, $n=2$, etc.) determinar la cinética de la reacción deseada (Beltran, 2004).

3.1.2. Cinética de la ozonización heterogénea

Las reacciones con ozono pueden ser consideradas como irreversibles, isotérmicas y generalmente de segundo orden (reacción directa de ozono con reactante B) o de pseudo-

primer orden (descomposición de ozono, en la que se considera la concentración en el medio constantes).

Como un primer paso en la ozonización heterogénea se tiene la absorción física. Ya que el proceso de difusión, convección y reacción química se dan de forma simultánea, se utilizan teorías de absorción para explicar y modelar el fenómeno. La transferencia de la fase gaseosa a la líquida se expresa como:

$$N_A = k_G(P_{Ab} - P_i) = k_L(C_A^* - C_{Ab}) \quad (3.6)$$

Donde

N_A Es el flux molar, mol/m²s.

k_G y k_L los coeficientes de transferencia de masa para el gas y el líquido respectivamente.

P_{Ab} y P_i Presiones parciales de A en el volumen del gas y en la interfase respectivamente, en Pa.

C_A^* y C_{Ab} Concentraciones de A en la interfase y en el líquido respectivamente, mol/L.

Para encontrar la expresión del coeficiente de transferencia de masa se debe aplicar un balance de masa microscópico de la transferencia del componente A, el cual se simplifica aplicando teorías de absorción las más utilizadas son la de película y la teoría de renovación de superficie. En el presente documento se tomarán los principios de la teoría de película.

Lewis y Withman propusieron que cuando dos fases no miscibles están en contacto, la principal resistencia a la transferencia de masa se encuentra en una capa estacionaria de anchura δ cercano a la interfaz, llamada la capa de película. Se supone también que la transferencia de masa a través de la película es sólo debido a la difusión y que los perfiles de concentración con la distancia a la interfaz se alcanzan instantáneamente. Se llama entonces una teoría del estado pseudo estacionario (Beltran, 2004).

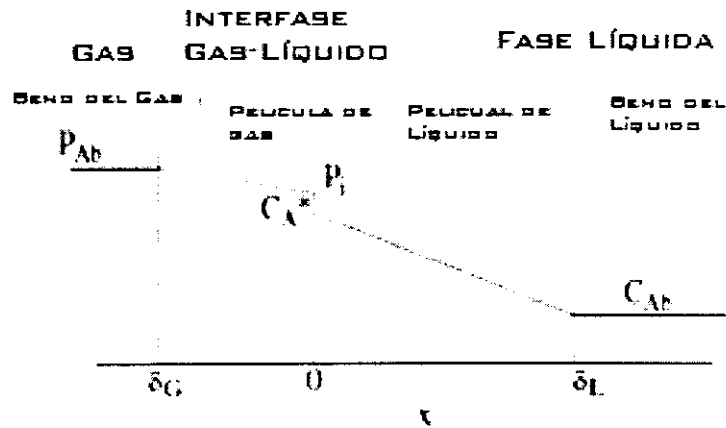


Figura 3.1 Perfil de concentración de componente A con respecto a la distancia de la interfase durante la absorción física de acuerdo con la teoría de la doble película (Beltran, 2004).

Tomando las consideraciones de la teoría y aplicando la ley de Fick, se obtiene la expresión para la película de líquido:

$$N_{Ao} = \frac{D_a}{\delta_L} (C_A^* - C_{Ab}) \quad (3.7)$$

Donde D_a es la difusividad de A y δ_L el espesor de la película del líquido. Note que el primer término de la derecha equivale al coeficiente de transferencia de masa del líquido (k_L). Siguiendo un procedimiento similar se logra obtener para la fase gaseosa una expresión similar.

El segundo paso es la absorción química. Para considerar este paso se debe considerar en el líquido una reacción química, por lo que surge el término adicional de la ley de velocidad de reacción. En el caso del ozono la ley de velocidad de reacción corresponde a una reacción irreversible de primer orden o pseudo primer orden, lo que por medio de la solución del balance de masa microscópico lleva a la expresión para el perfil de concentración:

$$C_A = C_A^* \frac{\sinh\left[\left(1 - \frac{x}{\delta_L}\right) Ha_1\right]}{\sinh Ha_1} + C_{Ab} \frac{\sinh\left[\left(\frac{x}{\delta_L}\right) Ha_1\right]}{\sinh Ha_1} \quad (3.8)$$

Donde δ_L es el espesor de la película del líquido, x la distancia desde la interface (ver Figura 3.1) y Ha es el número adimensional de Hatta para una reacción de primer orden irreversible:

$$Ha_1 = \frac{\sqrt{k_1 D_A}}{k_L} \quad (3.9)$$

Donde k_1 es la constante de reacción, k_L coeficiente de transferencia de masa para el líquido y D_A es la difusividad de A. El cuadrado de este número representa la tasa entre la velocidad máxima de reacción a través de la película y la máxima velocidad de absorción física:

$$Ha_1^2 = \frac{k_1 C_A^* a \delta_L}{k_L C_A^* a} \quad (3.10)$$

Donde a es el área superficial por unidad de volumen. Introduciendo la expresión (3.8), en la Ley de Fick y resolviendo se obtiene la expresión general cinética para reacción gas-líquido de primer o pseudo primer orden:

$$N_{A0} = -D_A \frac{dC_A}{dx} = M_1 \frac{Ha_1}{\tanh Ha_1} \left[1 - \frac{\frac{M_1 Ha_1}{\sinh Ha_1 \cosh Ha_1}}{R_{b1} + M_1 \frac{Ha_1}{\tanh Ha_1}} \right] \quad (3.11)$$

Dónde:

- $R_{b1} = k_1 C_{Ab} \frac{\beta}{a}$ Es la máxima velocidad de reacción química en el líquido, β siendo la retención de líquido, que se define como la relación de volumen de líquido a los volúmenes totales (volumen de gas más líquido).
- $M_1 = k_L C_A^*$ máxima velocidad de absorción física en la interface.

El número de Hatta es utilizado para determinar el régimen en el que se desarrolla la cinética, lo que permite simplificar la expresión (3.11):

- Si $Ha > 3$, entonces $C_{A0} = 0$ y se dice que el régimen es de rápida cinética.
- Si $3 < Ha < 0.3$, no hay cambio en la expresión y se dice que el régimen es de cinética moderada.
- Si $Ha < 0.3$ y $C_{Ab} = 0$, el régimen se conoce como cinética difusional.
- Si $Ha < 0.3$ y $C_{Ab} \neq 0$, no hay cambio en la expresión y se conoce como régimen de cinética lenta.
- Si $Ha \ll 0.01$, el régimen se conoce como de cinética muy lenta (Beltran, 2004).

Las reacciones de descomposición del ozono en agua como se comentó con anterioridad, se catalogan como reacciones de pseudo primer orden irreversibles, y es posible establecer condiciones experimentales para obtener distintos regímenes de cinética. Una vez establecido el régimen por medio del número de Hatta, la zona de reacción se define.

Se requiere conocer las constantes de reacción, los coeficientes individuales de transferencia de masa y la difusividad de ozono. El régimen cinético depende en gran manera del pH, estudios demuestran que a pH menores que 12, la descomposición del ozono no competirá con las reacciones directas del mismo en los regímenes rápidos o instantáneos. A pH mayores a 12 la descomposición del ozono será la única manera de desaparición del ozono, cuando las reacciones directas de los compuestos presentan un régimen cinético lento (Beltran, 2004).

Cuando el ozono reacciona no solo con el agua sino también con otros compuestos presentes en ella, la ecuación de absorción tomando una reacción irreversibles de segundo orden no es válida. En este punto no solo los compuestos reaccionan sino que también participan intermediarios de las reacciones directas con ozono. En este caso las expresiones de velocidad de absorción son mucho más complejas, tomando en cuenta reacciones en serie y en paralelo (Beltran, 2004).

3.2. Cinética de reacciones indirectas de ozono

Como ya ha sido comentado, cuando se trabaja a pH menores a 12 las reacción indirectas del ozono se dan en un régimen cinético lento, por lo que hay presencia de ozono disuelto y el número de Hatta es cercano a 0.3.

En este régimen cinético lento, el ozono actúa tanto de manera directa como indirecta, por lo que existe una competencia por la remoción de los contaminantes. Si a estos valores de pH menores a 12 las reacciones directas son rápidas, la descomposición del ozono no se dará (reacciones indirectas).

Las reacción de descomposición en este medio ($\text{pH} < 12$) se da directamente en el seno del líquido, por lo que si el régimen de las reacciones directas es instantáneo, rápido o hasta moderado en donde el ozono se consume en la película, la descomposición del ozono es despreciable.

Por otro lado, si el pH es mayor a 12, la descomposición del ozono puede ser moderado o rápido en algunos casos, por lo que esta competirá con las reacciones directas rápidas o será el único medio de consumo de ozono para reacciones directas lentas. Por lo que un indicio de cual reacción es predominante es la presencia de ozono disuelto en el agua.

En conclusión, las reacciones directas e indirectas competirán siempre y cuando se encuentran ambas en el mismo régimen cinético lento o rápido, según las condiciones experimentales. Por lo que es posible definir para casos específicos el valor de pH exacto a partir del cual existe competencia o en el cual solo la descomposición del ozono se dará (Beltran, 2004).

Es posible determinar los parámetros cinéticos para este tipo de reacciones. En el caso de un régimen cinético lento de absorción, utilizando un sistema de semi continuo, perfectamente mezclado se tiene (para el reactante B):

$$-\frac{dC_B}{dt} = z k_D C_B C_{O_3} + k_{HOB} C_B C_{HO} \quad (3.12)$$

Donde el primer término de la derecha corresponde a la contribución de las reacciones directas (k_D) y el segundo término a la contribución de las reacciones indirectas (k_{HOB}). Esta ecuación se debe acoplar al balance de masa del ozono en el agua para las condiciones:

$$\frac{dC_{O_3}}{dt} = k_L a (C_{O_3}^* - C_{O_3}) - r_{O_3} \quad (3.13)$$

Donde $k_L a$, es el coeficiente volumétrico de transferencia de masa. En la ecuación 3.13, la velocidad de consumo de ozono (r_{O_3}) por descomposición tiene diferentes términos debidos a la reacción con los contaminantes (k_D), ion hidroxilo (k_{OH^-}), ion hidroperóxido ($k_{HO_2^-}$), superóxido ($k_{O_2^-}$), y radicales hidroxilo (k_{HO}), por lo que se tiene:

$$\begin{aligned} -r_{O_3} &= k_D C_B C_{O_3} + k_{Descomposición} C_{O_3} \\ &= k_D C_B C_{O_3} + C_{O_3} (k_{OH^-} C_{OH^-} + k_{HO_2^-} C_{HO_2^-} + k_{O_2^-} C_{O_2^-} + k_{HO} C_{HO}) \end{aligned} \quad (3.14)$$

Los valores de las constantes de reacción de estas reacciones se pueden encontrar en la literatura o pueden ser calculadas como en el caso de reacciones directas. Sin embargo, se deben considerar otras reacciones que pueden contribuir considerablemente al consumo de ozono. La constante de reacción de la descomposición del ozono, depende del sistema y debe ser calculada para cada caso. Debido a que no se conoce con exactitud la naturaleza de los iniciadores e inhibidores presentes, no se pueden obtener los valores directos, más si el valor de su producto con las concentraciones de estas especies (considerándolas constantes). Aplicando condiciones de estado pseudo estacionario las concentraciones de los iones se logran expresar en términos de la concentración del ozono y el pH del medio, por lo que la ecuación 3.14, se convierte en:

$$(3.15)$$

$$r_{O_3} = (3k_{OH^-} 10^{pH-14} + k_{O_3^-})C_{O_3} + 2k_{HO} \frac{2k_{OH^-} 10^{pH-14} + k_{O_3^-}}{k_t} C_{O_3}^2$$

$$= k_A C_{O_3} + k_B C_{O_3}^2$$

Donde los valores de las constantes de reacción pueden ser determinados por medio de datos experimentales.

Otra reacción a ser considerada es la relacionada con inhibidores. El principal inhibidor conocido es el carbonato natural en las aguas, para este compuesto en particular es posible encontrar ecuaciones para expresar su carácter inhibidor en función del pH, sus pK de equilibrio en agua y la concentración de bicarbonatos (Beltran, 2004).

Finalmente se debe determinar las constantes de reacción de los contaminantes con el radical hidroxilo, para este fin se debe conocer las constantes de reacción ($k_{OH\cdot}$) y la concentración del radical hidroxilo. Para determinar $k_{OH\cdot}$ se utilizan datos de desaparición del contaminante B, simplificando el sistema despreciando las reacciones directas.

Luego la concentración del radical hidroxilo se puede determinar por medio de dos métodos: el método absoluto y el método competitivo. El método absoluto determina directamente $k_{OH\cdot}$, considerando que la concentración del radical es constante (al ser una especie de vida corta), por lo que con la variación de la concentración del contaminante B con respecto al tiempo es posible determinar estos valores por medio de un ajuste lineal.

El método competitivo hace uso de un compuesto de referencia (C_R), en un sistema donde las reacciones directas deben ser depreciables, la cinética del mismo no puede ser de orden cero y que la reactividad de este sea similar a la del contaminante B con respecto al radical hidroxilo. De igual forma las constantes de reacción se obtienen por medio de un ajuste del gráfico de $\ln(C_B / C_{B0})$ contra $\ln(C_R / C_{R0})$ (Beltran, 2004).

Capítulo 4. Ozonización catalítica

La ozonización catalítica se basa en aumentar la velocidad de reacción de la ozonización por medio del uso de superficies activas donde se adsorben los reactantes. Este tipo de catálisis puede ser homogénea o heterogénea. La catálisis homogénea hace uso de sales de metales de transición (nitratos, sulfatos, entre otros) que son solubles en agua, mientras que la catálisis heterogénea hace uso de sistemas gas-líquido-sólido, donde el catalizador es un sólido soportado comúnmente.

Se han realizado numerosos estudios de catálisis homogénea utilizando catalizadores como sulfatos de hierro, cobalto, níquel, cobre, titanio, magnesio, zinc y plata, entre otros. Así como estudios con distintos catalizadores heterogéneos como óxidos de cobre, hierro, níquel, cromo, cobalto, aluminio y titanio, así como mezclas de éstos para la degradación de distintos compuestos (Beltran, 2004). La catálisis heterogénea es más utilizada debido a que esta es más económica y limpia.

4.1. Estudios de Ozonización catalítica heterogénea

Una de las áreas de estudio de los procesos de oxidación avanzada es la investigación y desarrollo de catalizadores que aumenten la efectividad del proceso y sean accesibles económicamente.

En el caso de la catálisis heterogénea es posible encontrar estudios en los que establece la actividad catalítica de distintos catalizadores heterogéneos. Ejemplo de esto es el estudio realizado por (Erol & Özbelge, 2008), quienes estudiaron el proceso de ozonización catalítica con alúmina con fases de enlaces no polares en un reactor semi-batch degradando tintas.

Así mismo (Sui et al, 2012), utilizaron un catalizador heterogéneo de nanotubos de carbono soportados en óxido de manganeso, en la degradación de ciprofloxacina, encontrando que.

se elevaba considerablemente la eficiencia de la degradación y mineralización del compuesto, además de que presentó mejores efectos antibacteriales que la ozonización individual, esto gracias a que el catalizador formulado promueve la formación del radical hidroxilo

Al utilizar ZnO nanométrico en la ozonización catalítica, para la degradación de 4-cloro-2-nitrofenol, se logró una conversión del 98.7% en 5 minutos, teniendo un mejor rendimiento a pH de 3 (Gharban & Mehrizad, 2013).

En este tipo de catálisis han sido utilizados diferentes tipos de soportes para los metales de transición utilizados como catalizadores, entre ellos materiales cristalinos móviles (MCM-41), el cual utilizaron (Lan et al, 2013) para soportar hierro, comparando su actividad catalítica en función de la degradación de ácido p-cloro benzoico y la remoción del carbono total. El catalizador logro degradar el 91.3% en 10 min y el 100% a los 60 min.

Otro soporte estudiado de la cerámica nido de abeja modificada con manganeso y cobre, la cual presentó un actividad catalítica mayor que la cerámica simple, incrementando la eficiencia del ozono y la formación del radical hidroxilo, en la degradación de nitrobenzono (Zhao et al, 2009). Se han realizado estudios Al_2O_3 y TiO_2 soportados en silica gel, así como Ni^{2+} y Co^{2+} soportados en zeolita, estos catalizadores mejoraron considerablemente el proceso de degradación de fenol (Sano et al, 2007).

Estos son unos ejemplos de los numerosos estudios que se han realizado con distintos catalizadores heterogéneos y homogéneos, para degradar una gran gama de compuestos orgánicos, más referencias y estudios son mencionados en (Beltran, 2004) y en (Nawrocki et al, 2010).

4.2.Cinética para ozonización catalítica heterogénea

Este tipo de reacción gas-líquido-sólido catalizada involucra una serie de pasos en serie y paralelos de transferencia de masa y reacciones químicas en la superficie del catalizador. Los pasos que se dan son los siguientes:

- 1) Difusión de las moléculas del gas, del seno del gas a la interface gas-líquido.
- 2) Difusión externa de las moléculas en el líquido de la interface al seno del líquido.
- 3) Difusión externa de las moléculas del seno del líquido a la superficie del catalizador.
- 4) Difusión interna de las moléculas por los poros del catalizador, mientras se da la reacción simultáneamente en la superficie interna del catalizador.

Este último paso de reacción superficial involucra tres pasos consecutivos, el primero la adsorción de las moléculas en los sitios activos, la reacción superficial de la molécula y la formación de un producto adsorbido y la desorción de los productos.

Las ecuaciones de velocidad para estas reacciones catalíticas dependen del régimen cinético según la importancia relativa de la transferencia de masa y la reacción química. La ecuación general toma en cuenta todos los pasos, considerando que todos estos tienen un efecto en la velocidad del proceso se tiene:

$$-r_A'' = \frac{\eta}{1 - \frac{\eta k_T S_g}{k_{cA} a_c}} k_T C_{Ab} \quad (4.1)$$

Donde $-r_A''$ representa la velocidad de reacción química superficial por superficie interna de catalizador, a_c es área de superficie externa de catalizador por masa de catalizador (m^2/kg). S_g es la superficie interna por masa de catalizador (m^2/kg). k_T la constante de velocidad de reacción y k_{cA} coeficiente de transferencia de masa.

η es el parámetro conocido como factor de efectividad y representa el número de veces que la máxima velocidad de reacción (evaluada en la concentración de la superficie externa del catalizador) es disminuida debido a la transferencia de masa interna y se calcula como:

$$\eta = \frac{3}{\phi_1^2} (\phi_1 \cosh \phi_1 - 1) \quad (4.2)$$

Donde ϕ_1 es el número de Thiel para una reacción de orden primer orden, y su cuadrado representa la relación entre la velocidad de reacción superficial y la de difusión interna, se calcula por medio de:

$$\phi_1 = R \sqrt{\frac{k_T S_g \rho_p}{D_{eA}}} \quad (4.3)$$

Donde R es el radio del catalizador (asumiendo esférico), ρ_p la densidad aparente del catalizador y D_{eA} es la difusividad de A, calculada como:

$$D_{eA} = D_A \frac{\epsilon_p}{\tau_p} \quad (4.4)$$

Donde D_A es la difusividad molecular del líquido, ϵ_p la porosidad y τ el factor de tortuosidad.

La ecuación 4.1 considera que la transferencia de masa a través de la película de gas y líquido, cerca de la interface gas-líquido es despreciable. Según el régimen cinético en el cual se desarrolle así se modifica la ecuación de velocidad. Para determinar el régimen establecido se hace uso del criterio de Weisz-Prater:

$$E = \eta \phi_1^2 = \frac{(-r'_A)_{exp} \rho_p R^2}{D_{eA} C_{As}} \quad (4.5)$$

Y es la relación entre la velocidad experimental y la máxima de difusión interna respectivamente. Si $E \ll 1$ el proceso es controlado por la superficie-química, si es al contrario (mucho mayor que 1) la difusión interna controla.

Este criterio se aplica para casos donde la transferencia de masa externa a la superficie del sólido es despreciable. Por lo tanto para comprobar el régimen de transferencia de masa externa se hace uso del criterio de Mears:

$$\frac{(-r_A)_{exp} \rho_b R^n}{k_c A C_{Ab}} < 0.15 \quad (4.6)$$

Donde n es el orden de reacción y ρ_b es la densidad del lecho de catalizador utilizada en el reactor (Beltran, 2004).

Diversos estudios han sido enfocados en el análisis cinético de la descomposición del ozono utilizando catálisis heterogénea en donde se da la quimisorción del ozono en la superficie del catalizador. Los tipos de catalizadores varían entre metales de transición y carbón activado. El mecanismo común involucra la adsorción del ozono en el catalizador, la formación de una especie activa del oxígeno adsorbido, que finalmente reacciona con una molécula de ozono. Experimentalmente es posible determinar la presencia de la especie activa de oxígeno por medio de irradiación infrarroja.

Como el fin del análisis cinético es determinar las constantes de reacción de la reacción catalítica las corridas experimentales deben llevarse a cabo en régimen cinético lento, se deben realizar unas corridas iniciales donde se establezcan las condiciones de agitación y tamaño de partícula en donde la transferencia de masa externa e interna sean rápidos y no controlen la cinética (Beltran, 2004).

La ozonización catalítica heterogénea de compuestos en agua, generalmente se llevan a cabo en reactores tipo semi continuo, donde el ozono se alimenta continuamente al reactor, en donde se encuentran la solución acuosa del compuesto y el catalizador. Este último se puede encontrar en forma de pellets o polvo. Si el catalizador utilizado se encuentra en forma de pellets se coloca en una especie de canasta en el eje del agitador, si por el contrario es en polvo el reactor funcionará como un reactor slurry (no hay difusión interna).

Capítulo 5. Materiales, equipo y metodología experimental

En las siguientes secciones se presenta de manera detallada, las características de los reactivos y equipo utilizado durante la etapa experimental del proyecto, así como los métodos analíticos empleados para cuantificar las sustancias de interés (ozono, DQO, entre otros). La figura 5.1 muestra un esquema de la lógica seguida en el diseño experimental.

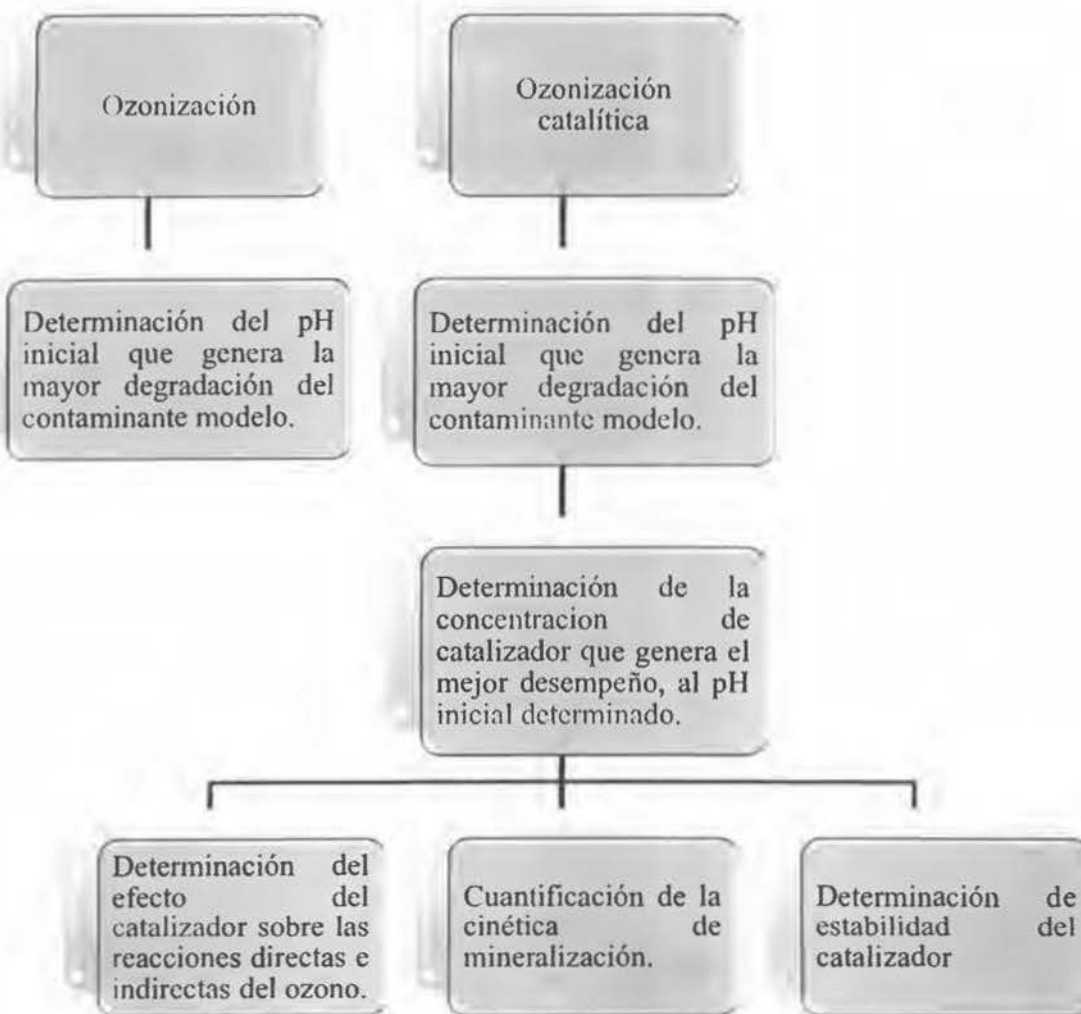


Figura 5.1 Esquema de diseño experimental, utilizado en el proyecto.

5.1. Materiales

En el Cuadro 5.1 se muestran las distintas características de los reactivos utilizados durante el desarrollo de la etapa experimental.

Cuadro 5.1 Descripción de los reactivos utilizados en la investigación.

Reactivo	Fabricante	Pureza	Grado
Yoduro de Potasio	Fisher Scientific	99%	ACS
Almidón para Yodometría	Fermont	-	ACS
Ter- Butanol	Aportado por la proveeduría de la Escuela de Química	-	-
Hidróxido de Sodio	Gamma	97%	ACS
Sulfato de Hierro	Fisher Scientific	99%	ACS
Permanganato de Potasio	Fisher Scientific	99%	ACS
Tiosulfato de Sodio	Fermont	100%	ACS
Hidrógenofosfato de disodio	Merck	99%	ACS
Dihidrógenofosfato de potasio	Merck	99.5%	ACS
Carbonato de Sodio	Merck	99%	ACS
Ácido Sulfúrico	Gamma	98%	Técnico
Dicromato de potasio	Merck	99.5%	ACS
Reactive Red 19 (Colron Red SD38B)	Compañía Textil Centroamericana	-	-

5.1.1. Contaminante Modelo: Reactive Red 19 (Colron Red SD38B)

En la Figura 5.2, se muestra la estructura química del componente reactivo, C.I. Red 19. Este colorante se clasifica como azo (conformados por el grupo azo, doble enlace entre nitrógenos), estos se encuentran entre los más importantes colorantes de síntesis, los más simples presentan coloraciones amarillos a naranja, mientras que los más complejos varían del naranja al rojo, como es el caso del contaminante modelo (Macy, 1976).

El colorante Colron Red SD38B absorbe en el espectro visible y es de color rojo intenso, la coloración se le atribuye al sistema de dobles enlaces conjugados. Esta propiedad lo hace de

fácil cuantificación por métodos espectrofotométricos, una de las razones por la cuales fue seleccionado como contaminante modelo.

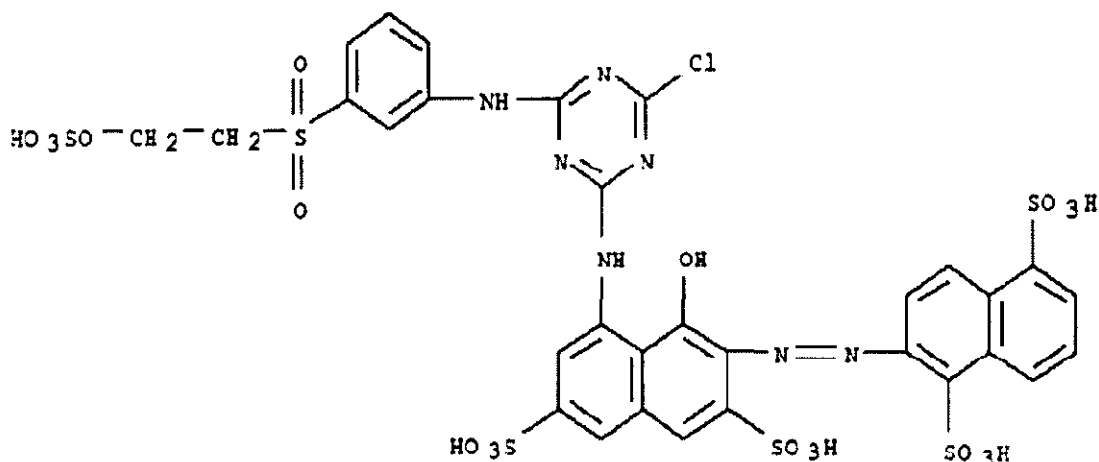


Figura 5.2 Estructura química del componente reactivo C.I. Red 19, del Colron Red SD38B (Castro Peña, 2012).

Como es posible observar en la estructura química, el colorante presenta con un grupo hidroxilo, en un anillo aromático (fenol) cercano al grupo azo, el cual tenderá a desprotonarse bajo condiciones básicas, su pK_a aproximado es de 9, así como un grupo bencensulfónico (SO_3H), con pK_a de -6.5 (Macy, 1976),

La estructura compleja del contaminante modelo utilizado, lo hace una molécula difícil de degradar por métodos tradicionales de tratamiento de aguas, por lo que su selección como contaminante modelo también se basa en este hecho.

Los colorantes azoicos, son susceptibles a reducirse, formando aminas aromáticas, algunos de los sub productos formados tienen un potencial cancerígeno demostrable, al ingresar al organismo el colorante, por saliva o sudor la acción de algunas enzimas pueden reducirlo, presentando un potencial cancerígeno para el ser humano (Arguedas & Araya, 2013).

5.2. Equipo experimental

El equipo utilizado para el desarrollo experimental se detalla en el Cuadro 5.2, junto con el fabricante respectivo, número de serie del equipo, placa de la Universidad de Costa Rica y el ámbito de trabajo del mismo. Todos los equipo ser encuentra en el laboratorio de ingeniería química de la Universidad de Costa Rica.

Cuadro 5.2. Equipo experimental durante el desarrollo del proyecto.

Equipo	Fabricante	Serie	Placa UCR	Ámbito
Balanza semianalítica	Adam	17250	349356	0-150 g
Centrífuga	Ecco- Praxa	-	54393	0- 3000 rpm
Cronómetro	Casio	-	-	-
Espectrofotómetro	Thermo Scientific	2K2L032001	270461	190-1100 nm
Espectrofotómetro portátil	Hach	-	174447	395-905 nm
Estufa	Jelfus	-	2945	0-1000 °C
Generador de ozono	Ozomax	143611052010E B	-	5 g O ₃ h ⁻¹
Incubadora	Gemmyco	1219763	343705	-
Manómetro	-	-	-	0-30 psi
Medidor digital de flujo	Aalborg	315523-1	335321	0-30 LPM
pH metro	Oakton	897211	341655	0-14
Plantilla de agitación magnética	Ika C-MAG	07 247501	320389	100-1500 rpm
Reactor de DQO	Hach	173494	317580	-
Reactor de vidrio	-	-	-	0-1 L

Reactor

El reactor utilizado consistió un cilindro de vidrio (Borosilicato) con capacidad de 1 L, con cuatro entradas para el ingreso del ozono (por medio de un difusor), salida de ozono, toma de muestras y una cuarta que permaneció cerrada. Se trabajó en un sistema semi-continuo. En la Figura 5.3, se muestra el diagrama experimental incluido el reactor y el montaje en la figura 5.4.

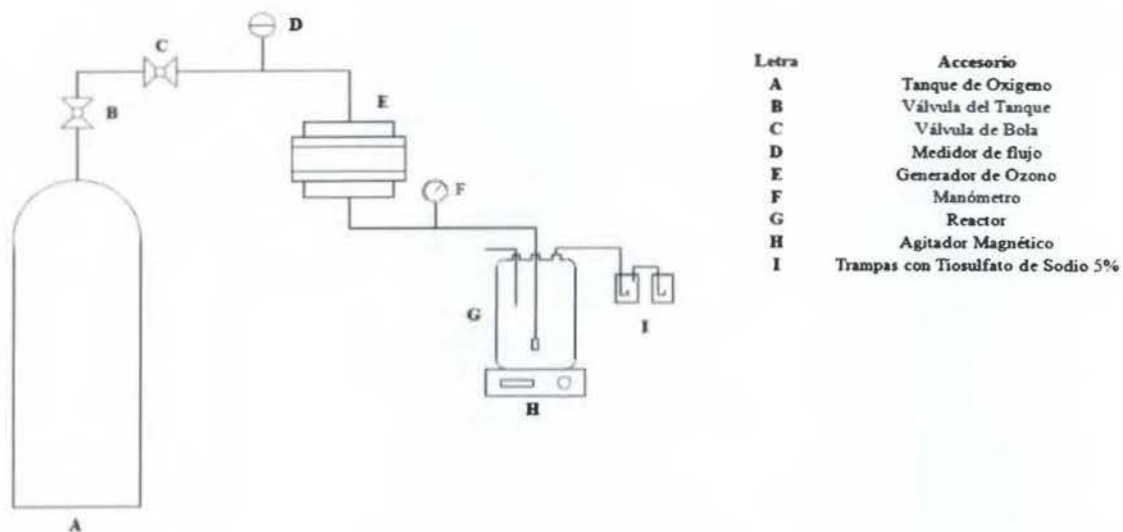


Figura 5.3 Diagrama experimental del proceso de ozonización.



Figura 5.4 Montaje del equipo experimental.

Generador de ozono

El generador de ozono utilizado se muestra en la Figura 5.5. El equipo de marca Ozomax, modelo 1VTT, tiene una capacidad de generación de 5 g O₃/h a 100% oxígeno, con una presión máxima de trabajo de 20 psi (137,9 kPa) y trabaja a potencia constante con un consumo de 60 W.



Figura 5.5 Generador de Ozono utilizado.

El ozono es generado por método de descarga eléctrica corona, y se trabajó con oxígeno de grado industrial de la empresa Praxair, el flujo se controló por medio de válvulas y se determinó por medio de un medidor de flujo digital.

Espectrofotómetro

Para las mediciones de las absorbancias de los métodos espectrofotométricos, se hizo uso del equipo Thermo Electron, BioMate™ 3 Serie con un rango de 190 -1100 nm, con una incertidumbre de ± 1.0 nm. Este equipo se muestra en la Figura 5.6.



Figura 5.6 Espectrofotómetro BioMate3.

Kit de detección de Hierro

Con el fin de determinar el Hierro en disolución se utilizó el equipo Hanna Instruments HI 721, el cual emplea el método colorimétrico modificado, con un rango de 0 a 5 ppm. Este se muestra en la Figura 5.7.



Figura 5.7 Kit para la detección de hierro disuelto.

5.3. Metodología experimental

Para las corridas de ozonización se montó el equipo como se muestra en la Figura 5.4. Se estableció un flujo de alimentación de 0.5 LPM de oxígeno (al generador de 5 g O₃/h con 100% oxígeno, según el fabricante) el ozono fue generado in situ y burbujeado a la solución por medio de un difusor cilíndrico de una pulgada, de piedra difusora. El exceso de ozono en el flujo de gas de salida se alimentaba a una trampa con una disolución al 5% de tiosulfato de sodio, trabajando todo el procedimiento dentro de una capilla extractora de gases.

El reactor de Boro Silicato contenía 1000 mL de una disolución con 100 ppm del contaminante modelo, a un pH establecido. Se realizaron tomas por medio de jeringa, en los periodos de tiempo establecidos, para la cuantificación de la concentración del contaminante y el DQO. Todas las corridas se realizaron por triplicado.

Para las corridas de ozonización catalítica se siguió el mismo procedimiento, sin embargo, cuidados como la adición del catalizador a la disolución permitiendo el contacto por un periodo mínimo de doce horas para alcanzar el equilibrio de absorción, así como ajuste de pH posterior a la adición del catalizador se tomaron en cuenta.

Las concentraciones en el tiempo cero se toman como el valor obtenido en el instante antes de iniciar la alimentación del ozono al sistema, luego del ajuste del pH y procesos de absorción en todos los casos.

A cada vial de recepción de muestra se le adicionaron 2 gotas de tiosulfato de sodio al 5% con el fin de eliminar trazas de ozono en el medio y detener la reacción. Todas las corridas se llevaron a cabo a temperatura ambiente (20 ± 2 °C). Para la separación del catalizador de las disoluciones, se centrifugaron las muestras por 5 min a 3000 rpm, luego fueron filtradas por medio de un papel de celulosa de 0.20 μ m.

Para la primer parte del estudio (estudio de pH inicial y concentración del catalizador) se hizo uso del agua tipo Milli Q, proporcionada por la escuela de Química de la Universidad de Costa Rica. Para los estudios en presencia de TBA, DQO y estabilidad del catalizador se utilizó agua calidad Tipo 1 ASTM (Agua desionizada, tridestilada), adquirida en Servipool S.A.

Síntesis del catalizador

La impregnación de la diatomita se realizó por medio del procedimiento establecido por (Arguedas & Araya, 2013), se emplea sulfato de hierro, en una cantidad previamente calculada, de modo que el catalizador final contenga un contenido aproximado al 6%. El sulfato se disolvió en el volumen mínimo de agua destilada suficiente para cubrir la diatomita, se dejó reposar por 2 horas a temperatura ambiente, se secó a 60 °C por un periodo de 12 horas y se calcinó 4 horas a 400 °C.

Se sintetizó un segundo catalizador con modificación para la impregnación de manganeso en la diatomita. Con este fin se utilizó sulfato de hierro y permanganato de potasio, se colocó la diatomita en una disolución de sulfato de hierro 0.075 mol/L y a la cual se le agrega una solución de permanganato de potasio 0.025 mol/L e hidróxido de sodio 0,1 mol/L. La suspensión se agitó durante 30 minutos a un pH entre 4.5 y 5, se filtró para separar los sólidos de la suspensión, los cuales se secaron a 60 °C durante 12 horas y finalmente fueron calcinados a 400 °C durante 4 horas (Arguedas & Araya, 2013).

Determinación del mejor pH de trabajo

Se realizaron corridas de ozonización y ozonización catalítica a distintos pH, cuantificando la variación de la concentración con el tiempo por métodos espectrofotométricos. Los ajustes de pH se realizaron con ácido sulfúrico 0.2 M y NaOH 0.2 M, según el caso.

Los pH estudiados fueron 4, 7 y 10. Con el fin de estudiar el efecto del pH del medio en el efecto del catalizador y compararlo contra el desempeño del proceso de ozonización no catalítica.

Determinación de la concentración de catalizador heterogéneo que genera mejores resultados

Se cuantificó la variación de la concentración del contaminante con respecto al tiempo con el fin de determinar la concentración que presenta el mejor desempeño. Las concentraciones estudiadas fueron 0.250, 0.500, 1.000, 1.500 y 2.000 g/L en la disolución.

Determinación del efecto del catalizador sobre las reacciones directas e indirectas del ozono

Se realizaron corridas (bajo las mejores condiciones de pH y concentración del catalizador) en presencia de 100 ppm de Ter butanol (TBA), conocido agente secuestrador del radical hidroxilo con el fin de inhibir las reacciones indirectas del ozono. Se cuantificó de nuevo el grado de degradación del contaminante, para observar variaciones con respecto al proceso sin secuestradores.

Este procedimiento permite estudiar el efecto del catalizador en reacciones directas e indirectas del ozono, al inhibir las segundas se determina si el catalizador tiene un efecto significativo en las reacciones directas del ozono, o fomenta la formación de radicales hidroxilo.

Cuantificación de la cinética de mineralización

Por medio de la determinación de la demanda química de oxígeno (DQO) con respecto al tiempo se cuantificó el grado de mineralización del contaminante en la ozonización catalítica heterogénea.

Esto con el fin de concluir el grado de mineralización del colorante, y si la degradación del tinte no se debe a la formación de productos de naturaleza orgánica que pueden presentar altas cargas orgánicas y posibles contaminantes.

Determinación de estabilidad del catalizador

Para determinar la estabilidad del catalizador se cuantificó la lixiviación del hierro en el medio acuoso, así como el porcentaje de contaminante modelo degradado en cuatro ciclos de reuso del catalizador.

5.4. Métodos analíticos de Cuantificación

Determinación del ozono en la corriente gaseosa

Se utilizó el método estándar yodimétrico para la determinación de ozono en la corriente gaseosa (en aire u oxígeno), procedimiento revisado y estandarizado 001/96 de la Asociación Internacional del Ozono. Su rango de detección va de 1 g/m^3 hasta 100 g/m^3 .

En el procedimiento se hace pasar la corriente de gas que contiene ozono por una disolución de KI de volumen conocido, en un buffer a pH 7. La solución resultante se acidifica y se valora inmediatamente con una disolución estandarizada de tiosulfato de sodio, utilizando almidón como indicador.

La disolución de tiosulfato se estandariza contra una disolución patrón primario de Dicromato de Potasio

Cuantificación del DQO

Para la determinación del DQO se hizo uso del método de colorimétrico, haciendo uso de viales CHEMetrics® para la determinación de la Demanda Química de Oxígeno, los cuales hacen referencia a métodos como SMWW 5220, APHA 5220 D, ASTM D 1252-06 y EPA 410.4. La medición se realizó con el espectrofotómetro portable de marca HACH modelo DR2010 y se trabajó con un ámbito de 0- 150 ppm.

Determinación de la concentración del contaminante modelo

Para cuantificar la concentración del contaminante modelo se hizo uso de métodos espectrofotométricos. Para este fin se realizó un barrido en la región visible de una

disolución de 100 ppm del colorante, con el fin de determinar la longitud de onda a la cual se presenta la mayor absorbancia, que resultó ser 525 nm.

Seguidamente se realizó una curva de calibración, por medio de disoluciones madres patrón a las cuales se les midió la absorbancia a esta longitud de onda. La curva se muestra en la Figura 5.4.

La figura 5.4, presenta una recta de mejor ajuste con un factor de correlación R^2 , de 0.9998, y la ecuación:

$$\text{ABS} = 0.0203[\text{Colron Red SD3B}] + 0.005 \quad (6.1)$$

Donde ABS y la constante 0.005 son adimensionales, [Colron Red SD3B] en ppm y 0.0203 en ppm^{-1} . Las muestras tomadas en cada corrida se les determinaron la absorbancia a 525 nm, y con la curva de calibración se determinó la concentración en cada caso.

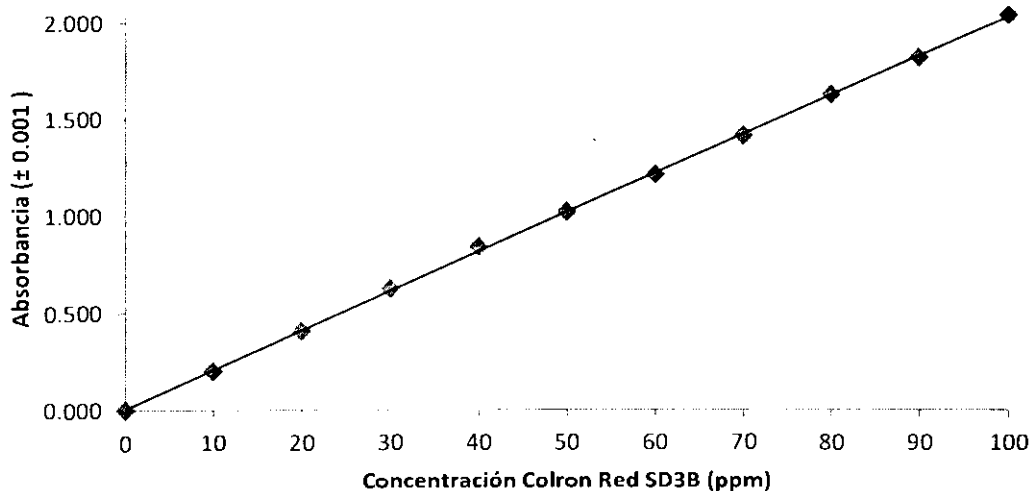


Figura 5.4. Curva de calibración del tinte a una longitud de onda de 525 nm, para la cuantificación espectrofotométrica.

Absorción espectral a 254 nm (UV 254)

La absorción ultravioleta a 254 nm se utiliza normalmente como un indicador general de la carga orgánica y la calidad del agua. Los compuestos aromáticos representan una clase especial de compuestos conjugados y todos ellos absorben energía en la región ultravioleta por encima de los 200 nm.

El benceno posee dos bandas muy intensas por debajo de esta longitud de onda, junto con otras más débiles por encima de esta. Este espectro se modifica si el anillo aromático está sustituido por algún grupo dador de electrones (Matthew, 2003).

La medición de la absorbancia de la disolución se realizó a 254 nm, haciendo uso de cubetas de cuarzo.

Hierro lixiviado

El hierro en la disolución se determinó por método analítico colorimétrico, haciendo uso del Kit de hierro (HI 721 Checker & HC) con un rango de 0 a 5 mg/L (± 0.01 mg/L), el cual hace referencia al método estándar 3500⁻-Fe B (haciendo uso de Fenantrolina).

El Kit determina la concentración de Hierro en el agua por la conversión del hierro presente a Fe^{2+} con la acción de sulfitos de sodio, y este forma un complejo coloreado con la fenantrolina, la intensidad de este color determina la concentración de hierro.

Determinación del punto de carga cero (PCC) del catalizador

El punto de carga cero del catalizador se determinó por medio del método de titulación másica con las modificaciones propuestas por Reymond y Kolenda (Reymond & Kolenda, 1999).

Se preparan suspensiones con los siguientes contenidos de óxido de porcentaje en peso: 0,01%; 0,1%; 1%; 5% ,10%; 20%; 30%; 40%. En cada caso, la concentración de sólidos se calcula a partir de la masa de sólido seco. La suspensión se introduce en un recipiente

cerrado con el mínimo contacto con aire, y se mantienen por 24 horas a temperatura constante de 25 °C y agitando constantemente.

El pH de las suspensiones se mide después de 24 horas de tiempo de contacto, tiempo durante el cual se alcanza el equilibrio de pH en todos los casos. Para cada concentración de óxido se obtiene un valor de pH en equilibrio, se genera una curva del valor pH de la suspensión en función del contenido en sólidos. El valor de la PCC del sólido es el valor pH de la suspensión que tiene el mayor contenido de sólidos cuando la evolución del pH con respecto a la concentración de sólidos es baja.

Capítulo 6. Resultados experimentales y Discusión

El trabajo de investigación elaborado se basó en el estudio del catalizador de diatomita impregnada con hierro, sintetizado en la Universidad de Costa Rica, el cual presentó resultados positivos en otros procesos de oxidación avanzada.

Se determinó el desempeño del mismo en el proceso de ozonización catalítica heterogénea, haciendo uso del colorante textil Colron Red SD3B como contaminante modelo, se estudió el comportamiento a distintos pH iniciales de trabajo, así como distintas concentraciones del catalizador en la solución.

Bajo las mejores condiciones de trabajo (pH inicial y concentración del catalizador) se estudió el efecto del catalizador en las reacciones indirectas del ozono, la mineralización del contaminante modelo y la estabilidad del mismo en el proceso de ozonización.

6.1. Cuantificación de ozono en la corriente gaseosa.

Como se expuso anteriormente la concentración de ozono en la corriente gaseosa alimentada al reactor, se cuantificó por medio del método yodimétrico (procedimiento revisado y estandarizado 001/96 de la Asociación Internacional del Ozono.).

El procedimiento consistió en hacer pasar la corriente de gas que contiene ozono (proveniente del generador) por una disolución de KI de volumen conocido, en un buffer a pH 7. La solución resultante se acidifica y se valora inmediatamente con una disolución estandarizada de tiosulfato de sodio, utilizando almidón como indicador. La disolución de tiosulfato se estandariza contra una disolución patrón primario de Dicromato de Potasio

La concentración obtenida por triplicado fue de 0.180 g O₃/L a condiciones estándar, se alimentó oxígeno puro, según datos del fabricante este genera 5 g O₃/h, con 100% oxígeno alimentado. El tiempo de corrida establecido fue de 40 minutos, es decir, 0.67 horas, por lo que se alimentó al sistema un total de 3.33 g de ozono en cada corrida.

6.1. Estudio de degradación del contaminante modelo en el proceso de ozonización no catalítica.

Como objetivo principal de esta etapa experimental se establece determinar la degradación del contaminante modelo en el proceso de ozonización no catalítica a distintos pH iniciales de trabajo. No se hace uso de disoluciones amortiguadores para mantener un pH constante ya que se introduciría al sistema compuestos como fosfatos o carbonatos, que actúan como secuestradores del radical hidroxilo, lo que tendría un efecto directo en la cinética de la reacción. Los resultados se muestran en la figura 6.1.

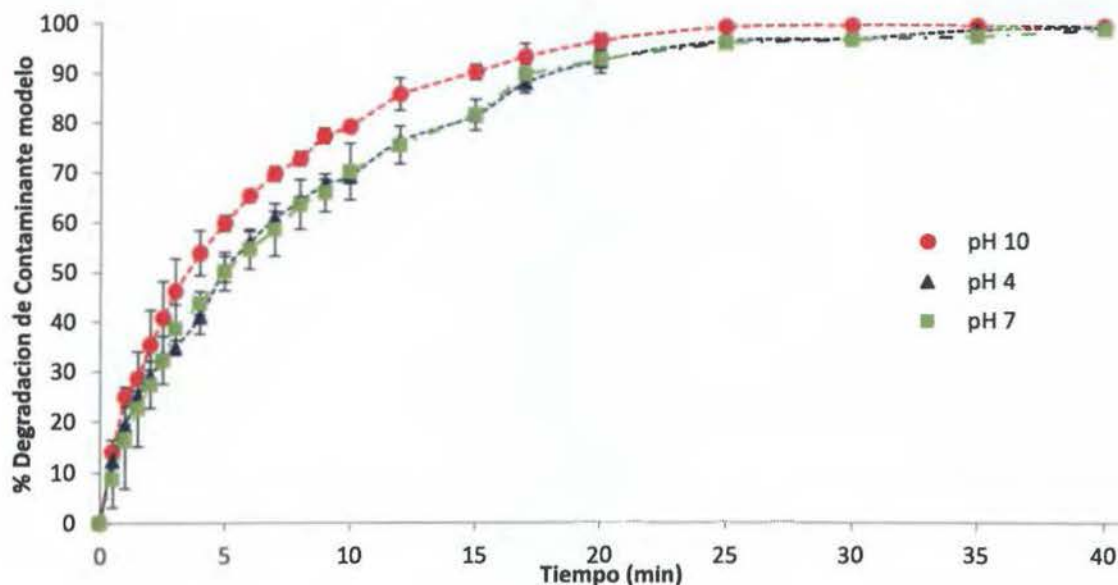


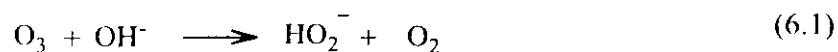
Figura 6.1 Degradación del contaminante modelo en el proceso de ozonización no catalítica, a distintos pH iniciales.

Los pH iniciales de trabajo se ajustaron a 4, 7 y 10 respectivamente, se tomaron muestras en los periodos establecidos y se determinó espectrofotométricamente la concentración del tinte en disolución. Se estableció un tiempo de reacción de 40 minutos, en cual en todos los casos se alcanzó el 99% de degradación del contaminante, como se muestra en la Figura

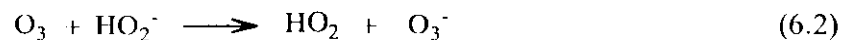
6.1. Las barras de error mostradas en la figura, representan la desviación estándar de los resultados obtenidos por triplicado, los valores mostrados son el promedio.

Como es posible observar en la figura, el pH inicial con la mayor velocidad de degradación del contaminante fue el pH 10, el cual a los 25 minutos de reacción se alcanzaba el 99 % de degradación del tinte. El pH 4 y 7 no mostraron diferencias significativas en la degradación del tinte (entre ellos), presentando prácticamente el mismo comportamiento.

Los resultados se explican en base a lo expuesto en la literatura. Un pH más alto equivale a una mayor concentración de ion hidróxido en la disolución, este compuesto inicia la descomposición del ozono en la fase acuosa por medio de la reacción de iniciación:



El anión peróxido (HO_2^-) producido, inicia las reacciones de propagación al reaccionar con otra molécula de ozono, para formar un ion ozónido como se muestra en la Ecuación 7.2 (Tomiyasu, 1985),



Este ion se descompone rápidamente para formar radicales hidroxilo, responsables del aumento de la degradación del contaminante modelo a pH 10. A pH 7 no existe una concentración tan importante del ion hidroxilo y a pH 4 existe predominantemente H^+ , el cual no participa en las reacciones de iniciación ni propagación.

Durante las corridas se monitoreo tanto el pH inicial como el pH final a los 40 minutos, los valores obtenidos se muestran en el Cuadro 6.1. En todos los casos se produce una reducción del pH del medio, esto se debe a que las reacciones directas del ozono oxidan compuestos orgánicos, principalmente insaturados para formar ácidos carboxílicos o aldehídos que tienden a bajar el pH del medio (Beltran, 2004).

Cuadro 6.1 pH iniciales y finales en las corridas de ozonización no catalítica.

pH Inicial	pH final	Desviación estándar, pH final
4.00	3.70	0.03
7.00	3.96	0.08
10.00	4.78	0.10

6.2. Estudio de degradación del contaminante modelo en el proceso de ozonización catalítica heterogénea.

En esta etapa se monitoreo la degradación del catalizador en el proceso de ozonización catalítica heterogénea con el catalizador estudiado. Se realizaron corridas bajo las mismas condiciones que el proceso no catalítico, adicionando 1 gramo de catalizador por litro de disolución.

Como se comentó en el capítulo de la metodología se tomaron los cuidados de permitir un contacto de 12 horas mínimo, para lograr el equilibrio de absorción del catalizador con el contaminante modelo, esto con el fin de no cuantificar una reducción de la concentración del mismo debido a fenómenos de transferencia de masa y no atribuibles a la degradación del contaminante.

Así mismo el ajuste del pH inicial se realizó luego de logrado el equilibrio de absorción, esto debido a que si se adiciona el catalizador luego de ajuste del pH del medio la presencia del mismo produce una variación importante en el mismo, modificando las condiciones deseadas.

Los resultados obtenidos en el proceso se muestran en la Figura 6.2, con sus respectivas desviaciones estándar, en todos los casos en el tiempo establecido se logró degradar el 100% del contaminante modelo. Como se nota en la figura, con la adición del catalizador,

el pH inicial de trabajo bajo el cual el catalizador presentó el mejor desempeño, fue el pH 4, seguido del 10 y finalmente el pH 7.

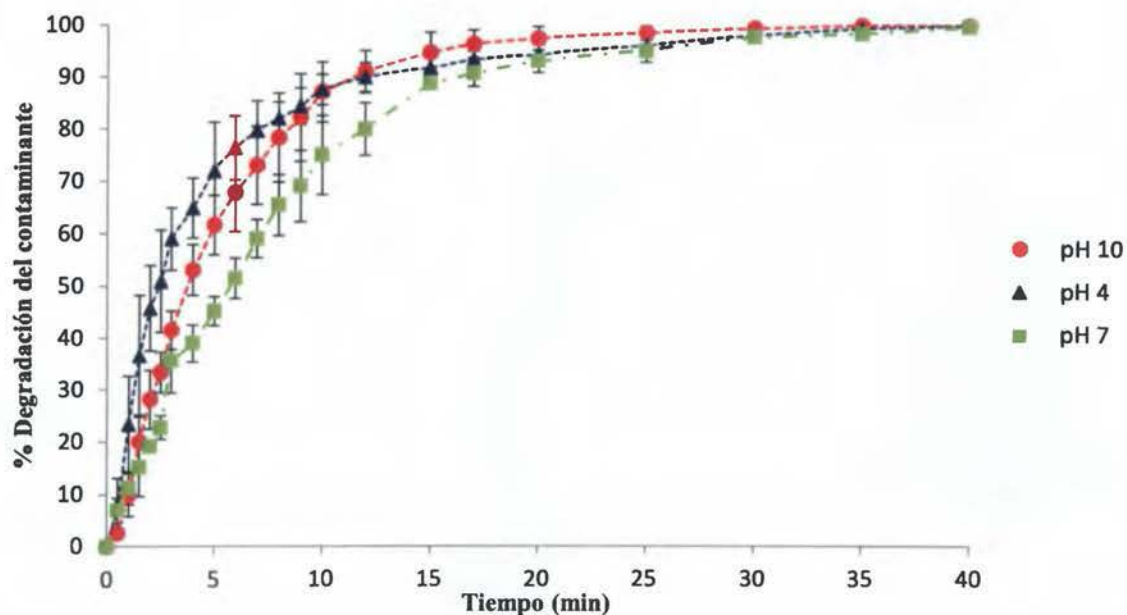
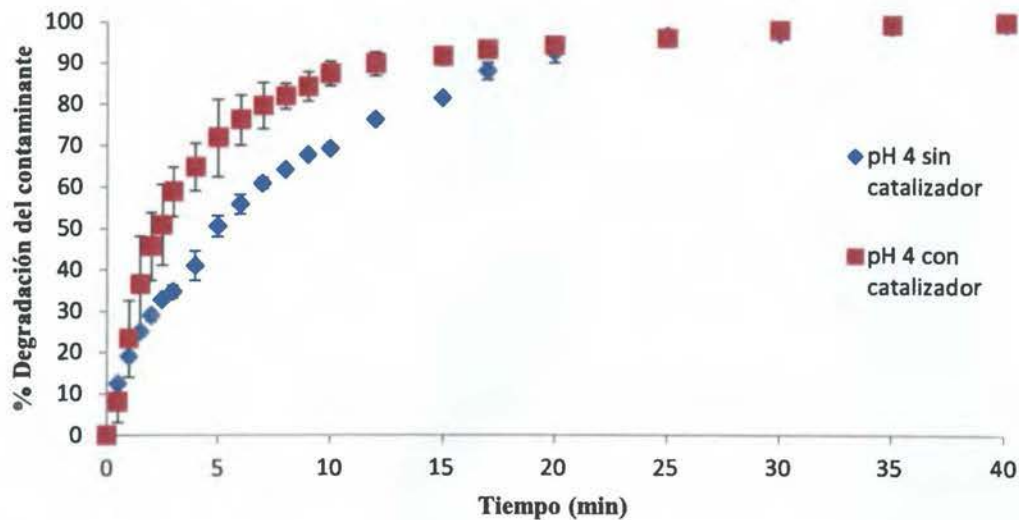
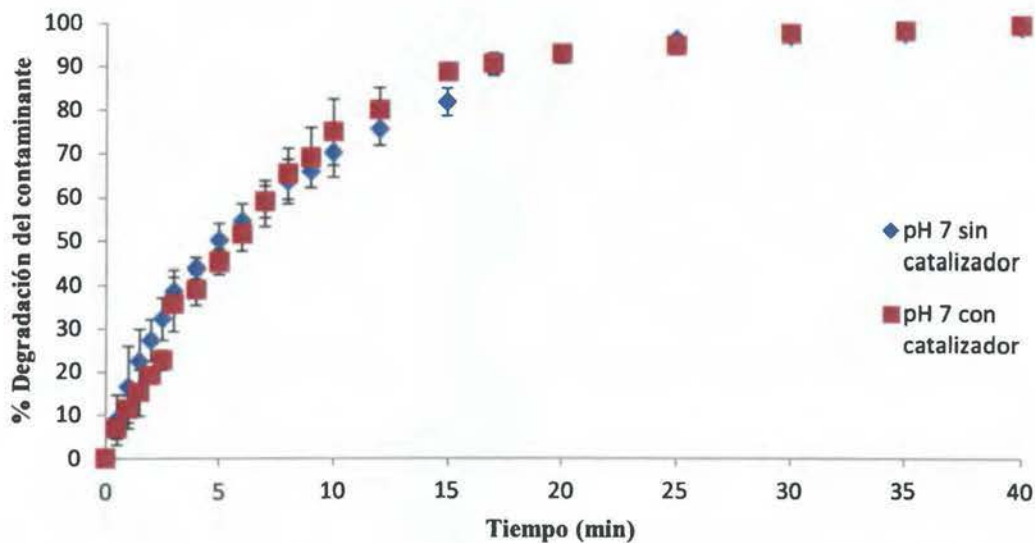


Figura 6.2 Degradación del contaminante modelo en el proceso de ozonización catalítica heterogénea, a distintos pH iniciales.

A los tres minutos de reacción en presencia del catalizador, bajo un pH inicial de 4 se degradó en promedio un 60% del contaminante modelo, mientras que los pH iniciales 7 y 10 degradaron un 36% y un 41% respectivamente. El catalizador aumenta considerablemente la velocidad de reacción en el caso del pH 4, la comparación con respecto al sistema no catalítico se muestra en la figura 6.3, este aumento se atribuye a la actividad catalítica del mismo.



A)



B)

Figura 6.3 Comparación en la degradación del contaminante modelo en el proceso de ozonización no catalítica y catalítica heterogénea, a distintos pH iniciales: A) pH 4, B) pH 7 y C) pH10.

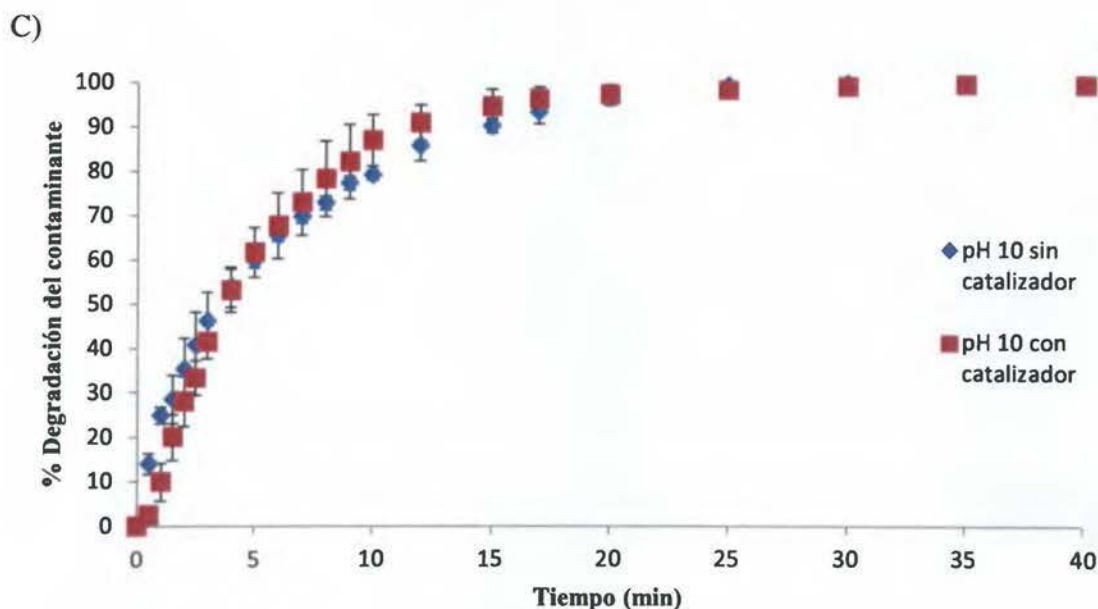


Figura 6.3 (Continuación) Comparación en la degradación del contaminante modelo en el proceso de ozonización no catalítica y catalítica heterogénea, a distintos pH iniciales: A) pH 4, B) pH 7 y C) pH10.

Como es posible observar en la Figura anterior, el catalizador en los pH iniciales de 7 y 10 no produce un aumento significativo en la velocidad de degradación del contaminante modelo, las pequeñas mejoras obtenidas debido al traslape de las barras de error pueden atribuirse al ruido experimental.

Por otro lado, el pH inicial de 4, presentó una mejora significativa. Al minuto 3 en el proceso no catalítico se lograba degradar un 35% del contaminante frente al 60% obtenido en el proceso catalítico. Al comparar ambos procesos en la Figura 6.3 A), es posible notar que no existe un traslape entre las barras de error de ambos, por lo que se puede atribuir las mejores al uso del catalizador y no al ruido experimental presente.

Bajo estas condiciones el catalizador aumentó la velocidad de reacción inicial aún en comparación con las condiciones de mejor desempeño del proceso no catalítico (pH inicial 10), en el cual a los tres minutos degradaba el 46% del contaminante modelo presente.

La cinética de reacción observada presenta comportamiento de primer orden (con respecto al contaminante modelo, CM), por lo que para los casos en particular se tiene, que la cinética se describe adecuadamente por medio de la ecuación 6.3:

$$C_{CM} = C_{CM0} e^{-k_{global} t} \quad (6.3)$$

Por medio de una regresión no lineal en el software Minitab® versión 17.0, se obtuvieron la constantes de reacción para las velocidades iniciales de degradación del contaminante modelo. Con un pH inicial de 4, el proceso no catalítico presentó una constante de reacción de 0.1356 min^{-1} , con un error estándar de 0.004, mientras que el proceso catalítico presentó una constante de reacción de 0.2643 min^{-1} , con un error estándar de 0.008.

Según la literatura, es posible hablar de ozonización catalítica cuando el efecto en el proceso de ozonización en presencia del catalizador es mayor que el efecto de la adsorción sobre la superficie del catalizador y la ozonización no catalítica, combinados al mismo pH (Nawrocki, 2013).

Dado que en procedimiento experimental se tomaron los cuidados de mantener la disolución en contacto con el catalizador por un periodo mínimo de 12 horas, con el fin de lograr el equilibrio de adsorción entre ambos, el efecto de la adsorción del contaminante modelo no influyó en el proceso de ozonización desarrollado en el laboratorio, por lo que los resultados obtenidos se atribuyen a la acción del catalizador en el proceso de ozonización, se concluye que la diatomita impregnada con hierro presenta acción catalítica en el proceso de ozonización a un pH inicial de 4.

En la ozonización catalítica heterogénea, la reacción puede proceder tanto en el seno del fluido como en la superficie del catalizador. El efecto catalítico presentado se puede atribuir a la adsorción del ozono en la superficie del catalizador, la adsorción del contaminante modelo en la superficie del catalizador o ambas. Además de que se espera que la acción

catalítica se pueda imputar a la formación de radicales hidroxilo en el medio, punto que se discutirá más adelante.

La diatomita se compone principalmente de óxido de silicio (90 % en peso) y óxido de aluminio (9% en peso), con una alta porosidad y buena capacidad de absorción (Baglione, 2011). La estructura de este se muestra en la Figura 6.4.

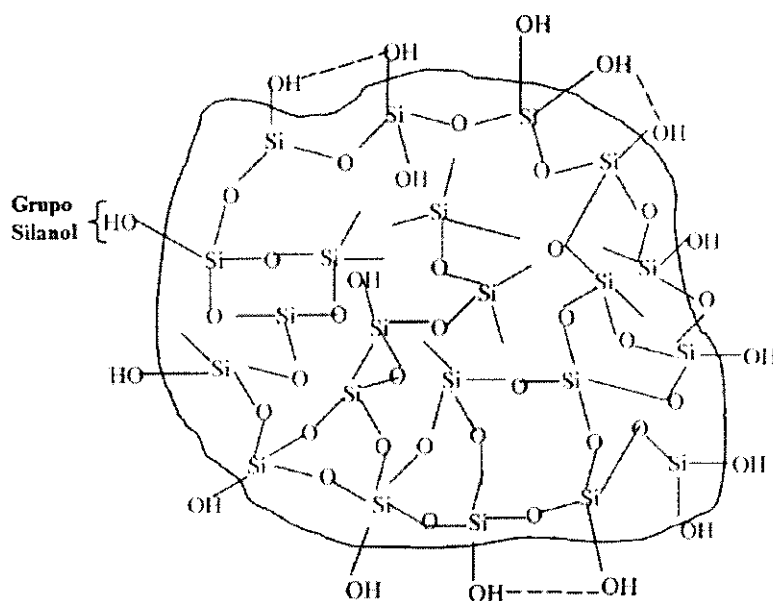


Figura 6.4 Estructura de la superficie de la diatomita (Al-Ghoutiet al, 2003)

Metales soportados en óxidos de metales también han mostrado acción catalítica, por la descomposición de ozono en radicales hidroxilo, sin embargo, el mecanismo exacto no se conoce. Existen dos rutas posibles:

1. Se propone la adsorción de la molécula orgánica, que luego será oxidada por la acción del ozono o el radical hidroxilo.
2. Una segunda ruta se da por la generación de radicales hidroxilo, por la oxidación de la forma reducida del metal (hierro en este caso) por el ozono, junto con la adsorción de la molécula orgánica su oxidación por transferencia de electrones y

desorción del producto con la reducción simultánea del metal (Nawrocki & Kasprzyk-Hordern, 2010).

En el caso en particular del catalizador utilizado, el estudio previo realizado con el mismo catalizador concluyó que el mismo presenta una adsorción del contaminante modelo, además de que la estructura cristalina de la diatomita no se vio afectada por la impregnación de los metales (Arguedas & Araya, 2013), por lo que estos son indicios de que el aporte catalítico está relacionado con la adsorción del tinte en la superficie.

Por otro lado el hierro soportado, produce sitios en la superficie que forman hidróxidos en el medio acuoso. Los grupos hidroxilo en la superficie de los óxidos soportados se cree funcionan como iniciadores de la descomposición del ozono, generando los radicales hidroxilo (Ecuación 6.1) y oxidando el metal dejándolo disponible para una adsorción posterior (Nawrocki & Kasprzyk-Hordern, 2010)

Para explicar el comportamiento del efecto del catalizador en un pH ácido, contrario a los resultados obtenidos en el proceso no catalítico (en el que el pH básico inicial mejora el desempeño), se debe recordar que el pH no solo afecta la concentración de OH^- en la solución, sino que también afecta las propiedades de la superficie del catalizador, la cual como se explicó anteriormente tiene un impacto directo en la acción catalítica.

Se determinó experimentalmente el punto de carga cero (PCC) del catalizador por medio de titulación másica, los resultados se muestran en la figura 6.5. El PCC corresponde al valor del pH del líquido circundante en el que la suma de las cargas positivas es igual al de las cargas negativas de la superficie de las partículas. Si las partículas se encuentran en un medio acuoso con un pH menor que su PCC, la superficie tendrá carga positiva, y será negativa en el caso en el pH sea mayor al PCC.

Para el catalizador estudiado se obtuvo un punto de carga cero de 2.0.

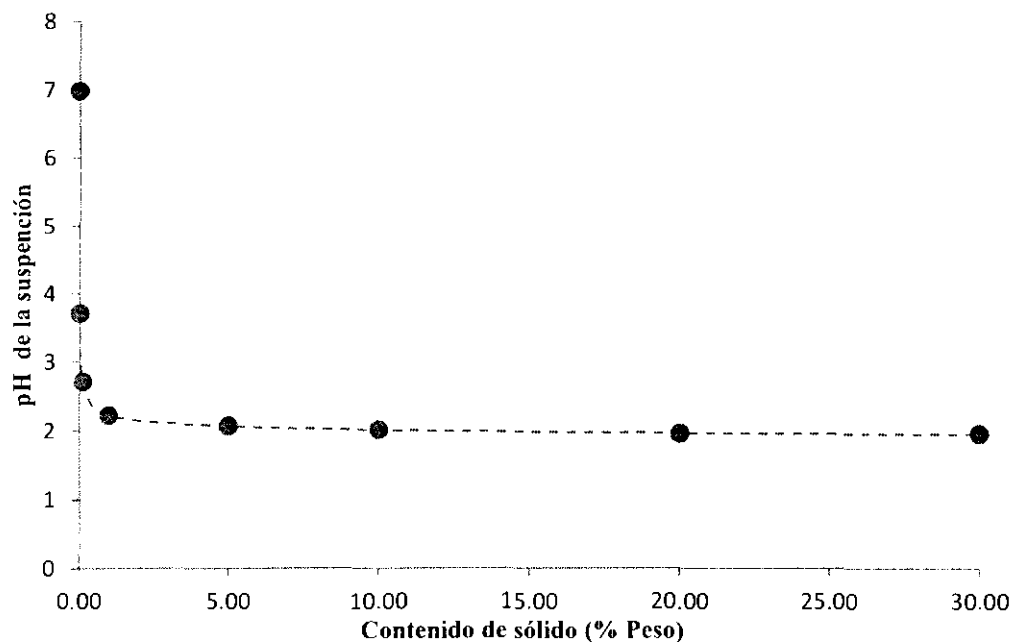


Figura 6.5 Determinación del PCC del catalizador.

Cuando el pH de la solución se ajustó a 4, la carga neta de la superficie era electro-negativa, por lo que el ozono por su carácter electrofílico tiende a reaccionar y descomponerse para formar radicales hidroxilo, estudios demuestran que bajo estas condiciones de trabajo ($\text{pH} > \text{pH}_{\text{PCC}}$) algunos grupos desprotonados en la superficie actúan como iniciadores de las reacciones de formación del radical hidroxilo (Valdés & Zaror, 2006). Por otro lado a este pH el contaminante modelo se encuentra con carga neta positiva (pK_a aproximada de 9 del grupo fenol presente, ver figura 5.2) por lo que también tiene mayor afinidad a la adsorción en la superficie, la combinación de ambos efectos produce un aumento en la velocidad de la reacción.

Bajo un pH inicial de 7, el contaminante modelo a este pH tiene carga menos electro positiva que bajo un pH de 4 (pK_a aproximada de 9 del grupo fenol) por lo que no hay tanta afinidad de adsorción en la superficie (con carga negativa), produciendo una reducción en el efecto catalítico. Algo similar ocurre a un pH inicial de 10, en el que la concentración de

hidroxilos en el medio acuoso es mucho mayor, esto produce que el ozono alimentado se descomponga o reaccione rápidamente, lo que se traduce en una reducción en la concentración de ozono en el seno del líquido, reduciendo la adsorción del ozono en los sitios activos del catalizador, produciendo la pérdida de la acción catalítica, dando resultados prácticamente idénticos al proceso no catalítico.

En resumen, un posible mecanismo de reacción se muestra en la Figura 6.6. Este proceso adicionado con la adsorción del contaminante en la estructura cristalina de la Diatomita, parecen ser los responsables del aumento en la velocidad de degradación del contaminante, sin embargo, esta es una propuesta basada en estudios y teorías reportados en la literatura, estudios posteriores deberán realizarse con el fin de determinar el mecanismo exacto de reacción, por ejemplo haciendo uso espectroscopia infrarroja de Transformada Fourier (FTIR). La comprobación de la generación de radicales hidroxilo en el medio debe ser comprobada, este punto se discute en la sección 6.5, del presente documento.

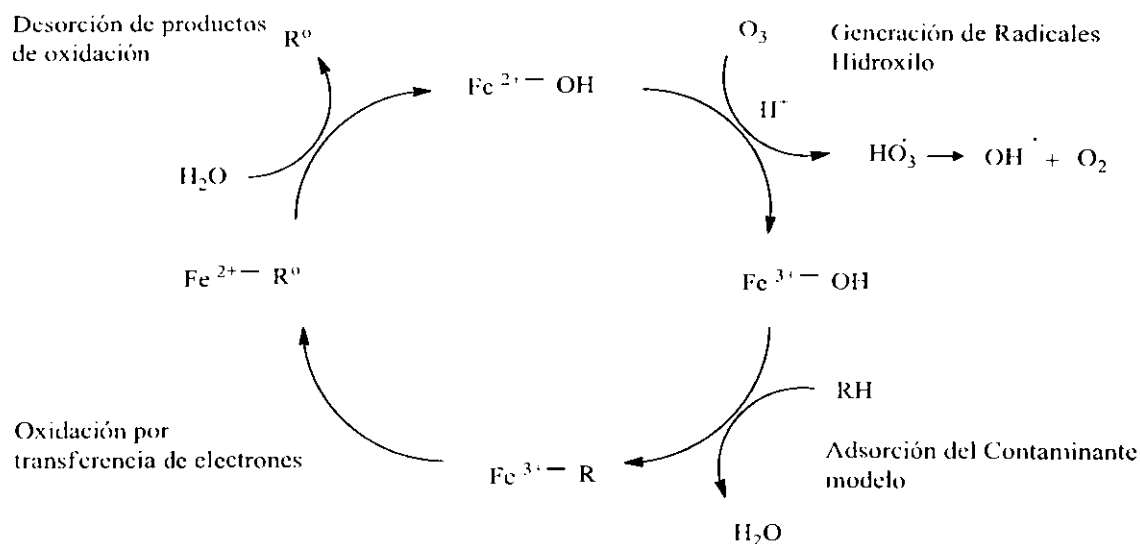


Figura 6.6 Propuesta de mecanismo de reacción en el catalizador (Modificado de Legube & Karpel Vel Leitner, 1999).

En el Cuadro 6.2, se muestran los pH promedio finales en cada corrida, en general estos valores finales obtenidos son menores que en el proceso no catalítico.

Cuadro 6.2 pH iniciales y finales en las corridas de ozonización catalítica.

pH Inicial	pH Final	Desviación Estándar pH final
4.00	3.00	0.36
7.00	3.39	0.04
10.00	6.59	0.07

Las razones por las que en el proceso hay una reducción del pH del medio ya fueron expuestas en el apartado anterior, adicionalmente en este caso está el factor extra de la adición del catalizador. Durante el desarrollo experimental fue posible notar el efecto de la adición del catalizador en el pH de la disolución, si el pH era ajustado a 4, 7 o 10; en todos los casos al agregar el catalizador este reducía el pH a un valor entre 2 y 3 (sin el proceso de ozonización).

En el procedimiento experimental, el pH fue ajustado luego de la adición del catalizador a la disolución debido al objetivo del estudio, más en posibles aplicaciones reales esto puede presentar una ventaja, ya que el catalizador se encarga de la reducción del pH del medio, sin la adición de otros químicos para este fin, lo que evitaría un ajuste de pH en aguas residuales a tratar, previo al proceso catalítico para obtener las condiciones óptimas de trabajo, implicando incluso un ahorro económico.

6.3. Determinación del efecto de la concentración del catalizador en la suspensión, en el proceso de ozonización catalítica heterogénea.

Con el fin de determinar el efecto de la concentración del catalizador por litro de disolución a tratar se realizaron corridas por triplicado variando la concentración del catalizador, los

valores estudiados fueron 0,250; 0.500; 1.500 y 2.000 g/L, comparados contra el desempeño del catalizador para degradar el contaminante modelo a una concentración de 1 g/L, todos un pH inicial de 4. Los resultados se muestran en la Figura 6.7.

En general concentraciones menores a valor inicial de 1 g/L, presentan menores velocidades de reacción en la degradación de contaminante modelo, mientras que concentraciones mayores presentan un aumento en la misma.

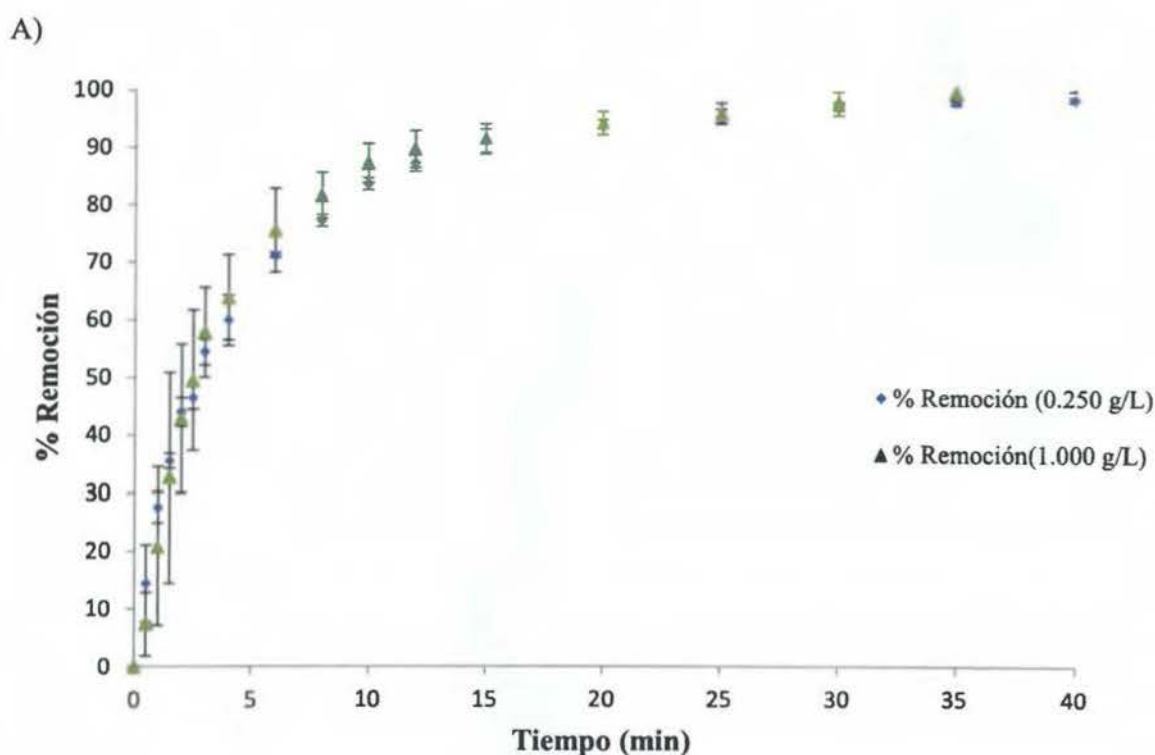
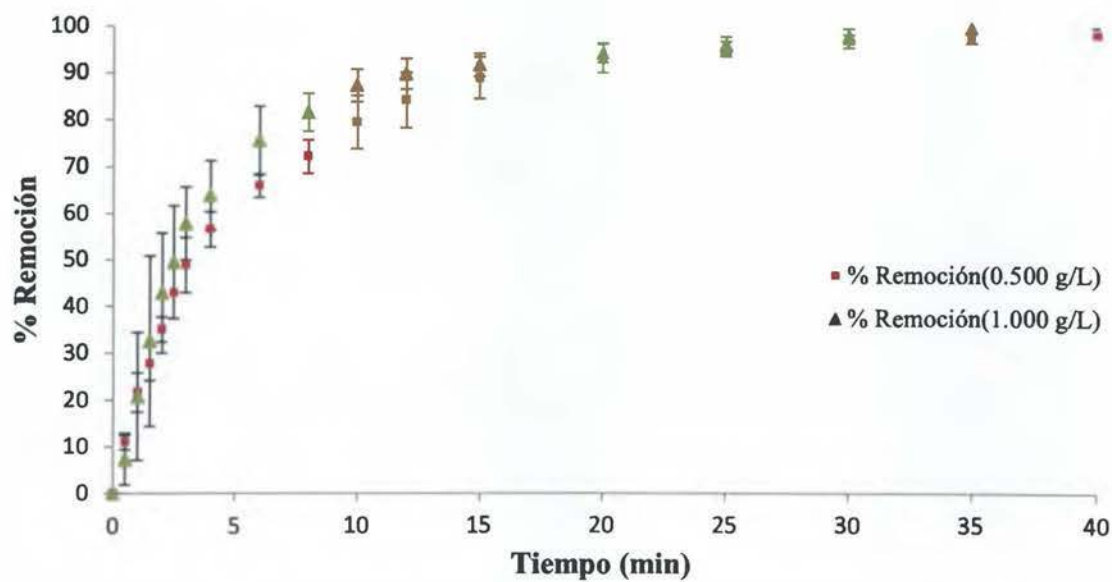


Figura 6.7 Comparación del porcentaje de remoción del contaminante modelo en el proceso de ozonización catalítica heterogénea (1.000 g/L), a distintas concentraciones del catalizador pH iniciales: A) 0.250 g/L, B) 0.500 g/L, C) 1.500 g/L y D) 2.000 g/L.

B)



C)

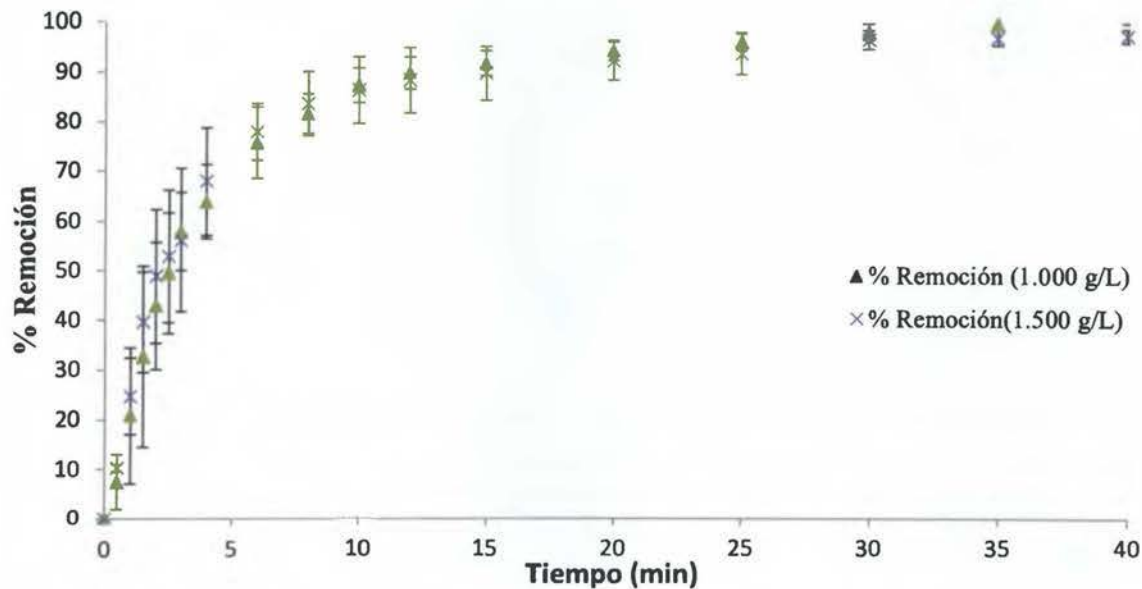


Figura 6.7 (Continuación) Comparación del porcentaje de remoción del contaminante modelo en el proceso de ozonización catalítica heterogénea (1.000 g/L), a distintas concentraciones del catalizador pH iniciales: A) 0.250 g/L, B) 0.500 g/L, C) 1.500 g/L y D) 2.000 g/L.

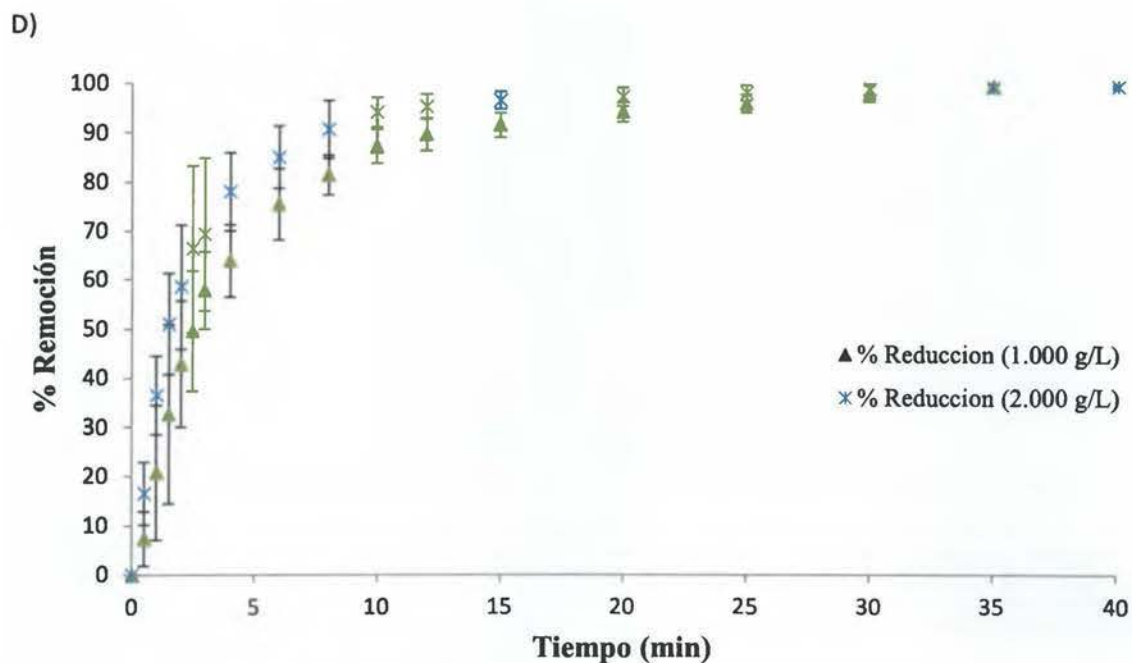


Figura 6.7 (Continuación) Comparación del porcentaje de remoción del contaminante modelo en el proceso de ozonización catalítica heterogénea (1.000 g/L), a distintas concentraciones del catalizador pH iniciales: A) 0.250 g/L, B) 0.500 g/L, C) 1.500 g/L y D) 2.000 g/L.

En la Figura anterior es posible notar, que concentraciones menores a 1.000 g por litro de disolución (Figura 6.7 A y B) existe una reducción en la velocidad de degradación del tinte, con respecto al valor de referencia usado en procedimientos anteriores. Por otro lado un incremento en la concentración del catalizador en el medio (Figuras 6.7 C y D), presenta aumentos en la velocidad inicial de degradación del contaminante.

Este comportamiento se atribuye al hecho de que una mayor concentración el catalizador permite una mayor adsorción de tinte u ozono en la superficie del mismo, incrementado la velocidad con la que disminuye la concentración del tinte en el medio, gracias al mecanismo propuesto anteriormente.

A pesar de la lógica expuesta en el párrafo anterior, es importante notar que en todos los casos se alcanzó el mismo porcentaje de degradación del contaminante modelo (100%), y que las desviaciones estándar obtenidas demuestran que no se puede afirmar con seguridad que el aumento en la concentración del catalizador se traduzca en una mejora en la velocidad de reacción, ya que las variaciones pueden atribuirse al ruido experimental presentado en las mediciones. Sin embargo, los valores promedio sí presentan un aumento, por lo que para el resto de presente trabajo se tomaron como las condiciones óptimas de trabajo un pH inicial de 4, con una concentración de 2.000 g/L de catalizador. Bajo estas condiciones la constante de reacción inicial aumentó su valor de 0.2643 min^{-1} , con 1 g/L a 0.4328 min^{-1} con un error estándar de 0.013 con 2.000 g/L.

En la figura 6.8, se muestra el comportamiento de las constantes de reacción en función del contenido de catalizador, se muestra un comportamiento lineal esperado, las variaciones se atribuyen al ruido experimental como se comentó anteriormente.

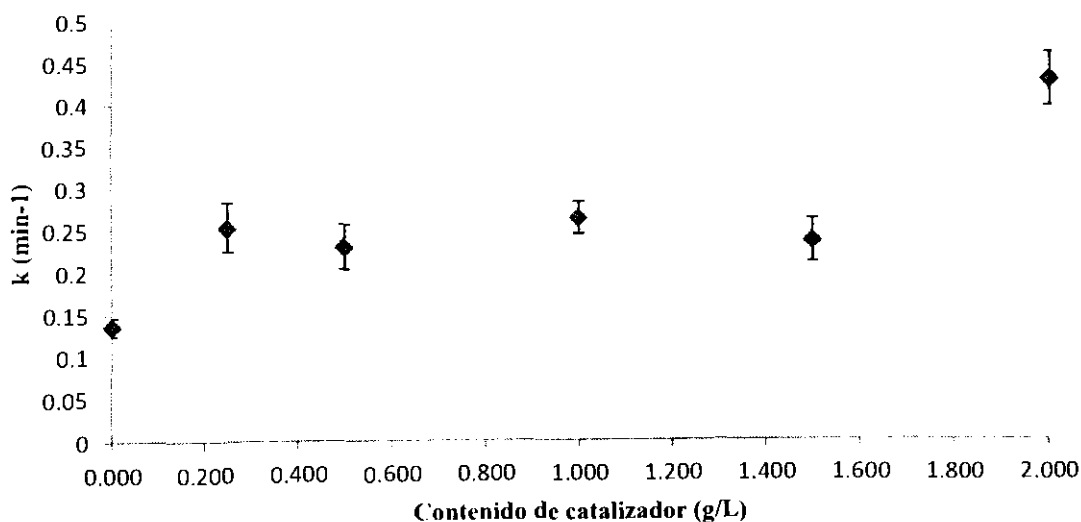


Figura 6.8 Constantes de reacción en función del contenido de catalizador.

Las barras de error mostrados son los intervalos de confianza a un 95% obtenidos en la regresión no lineal, realizado en el software Minitab®.

6.4. Determinación del efecto del catalizador en las reacciones indirectas y directas del ozono.

Los resultados experimentales expuestos hasta el momento, muestran que la adición de la diatomita impregnada con hierro, mejora el proceso de ozonización del contaminante modelo, por lo que se puede deducir que existe la formación de algunas especies activas durante el proceso catalítico, específicamente un aumento en la formación de radicales hidroxilo. El objetivo de esta etapa experimental consistió en verificar la influencia del catalizador en las reacciones indirectas del ozono, es decir, en la formación de radicales en el medio de reacción.

Con el fin de evidenciar indirectamente la descomposición de ozono en radicales hidroxilo en el proceso catalítico, se hizo uso de un conocido secuestrador orgánico de estos radicales, el ter-butanol (TBA). Este compuesto gracias a sus propiedades físico químicas no puede ser adsorbido en la superficie del catalizador (Dehouli, Chedeville, Cagnon, Caqueret, & Porte, 2010), además de que presenta una constante de reacción de $5.0 \times 10^8 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ con radicales hidroxilo y tan solo de $3.0 \times 10^{-3} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ con el ozono (Wu & Muruganandham, 2008).

La adición de 100 mg/L de TBA, bajos las condiciones de mejor desempeño del catalizador (pH inicial 4; 2.000 g/L de catalizador) inhibió la degradación del contaminante modelo, reduciendo la formación de los radicales en el medio, lo que se traduce en una reducción en la velocidad de degradación del contaminante modelo (CM), como se muestra en la Figura 6.9, las barras de error representando la desviaciones estándar, permiten no atribuir los cambios al ruido experimental.

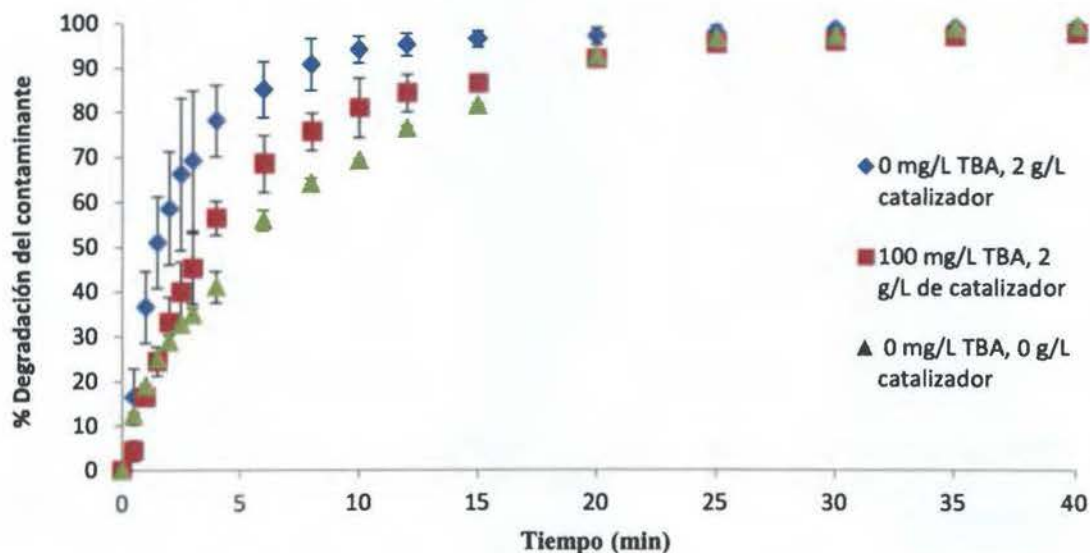


Figura 6.9. Influencia del ter-butanol en la ozonización catalítica del contaminante modelo.

Según lo expuesto por Beltrán (2004), la integración del balance de masa y la ley de velocidad, se muestra en la ecuación 6.4. La constante de reacción global considera tanto la reacción heterogénea (en la superficie del catalizador), como la reacción homogénea que se da en el seno del fluido.

$$\frac{-dC_{CM}}{dt} = k_{global} C_{CM} = (k_{Homogénea} + k_{Heterogénea} [C_{cat}]) C_{CM} \quad (6.4)$$

Por lo que k_{global} es la constante de reacción de pseudo primer orden con unidades de min^{-1} (como las reportadas anteriormente), y C_{cat} la concentración del catalizador en gramos por litro de disolución. Adicionalmente se tiene:

$$k_{Homogénea} = k_1[O_3] + k_2[OH\cdot] \quad (6.5)$$

$$k_{Heterog\acute{e}nea} = k_3 + k_4[O_3] + k_5[OH\cdot] \quad (6.6)$$

En donde la constante de reacción homogénea se compone por k_1 y k_2 , que son constantes de reacción con el ozono y los radicales hidroxilo en el seno del fluido. La constante en heterogénea se compone de k_3 , k_4 y k_5 , que son las constantes de reacción de adsorción, reacción con ozono y reacción con radical hidroxilo; pero en la superficie del catalizador respectivamente.

La adición de TBA altera la constante de reacción global, debido a que no hay aporte del radical hidroxilo en el medio de reacción, por lo que la constante de reacción se convierte en:

$$k_{global\ TBA} = k_1[O_3] + (k_3 + k_4[O_3]) [C_{Cat}] \quad (6.7)$$

Es posible fraccionar la contribución del radical hidroxilo ($f_{OH\cdot}$) a la constante de reacción, por medio de la ecuación 6.8 (Bingyan, y otros, 2013) :

$$f_{OH\cdot} = \left(1 - \frac{k_{global\ TBA}}{k_{global}} \right) \times 100\% \quad (6.8)$$

Por medio de una regresión no lineal de los datos obtenidos se determina una constante de reacción de $0.2100\ \text{min}^{-1}$, con un error estándar de 0.013 en presencia del TBA, frente al valor de $0.4328\ \text{min}^{-1}$, con un error estándar de 0.013 sin la presencia de TBA. Aplicando la ecuación 6.8, se cuantifica un 52% de fracción por parte del radical hidroxilo, inhibido por la presencia del TBA.

Este porcentaje se obtuvo en las condiciones trabajadas en el laboratorio (100 mg/L de TBA), el valor total del aporte del radical en el proceso podría ser mayor, debido a que se trabajó con un equipo de 5 g O_3/h (0.180 g O_3/L en condiciones estándar). La concentración del secuestrador es moderada, estudios similares han encontrado que una concentración de

hasta 1000 veces la concentración de ozono disuelto presentaba reducción en las constantes de reacción (Valdés & Zaror, 2006).

Bajo las condiciones experimentales trabajadas se trató una relación de 0.5 veces la concentración de ozono en la corriente gaseosa alimentada al reactor (la concentración de ozono disuelto no fue determinada, por los fines de la etapa experimental), un aumento en la concentración de TBA, podría reducir aún más la constante de reacción global. Sin embargo, el estudio se realizó como una primera aproximación, para comprobar la generación del radical en el medio. Lo anterior se observa en la Figura 6.10, en donde se muestra un gráfico comparativo de las constantes de reacción iniciales en cada caso.

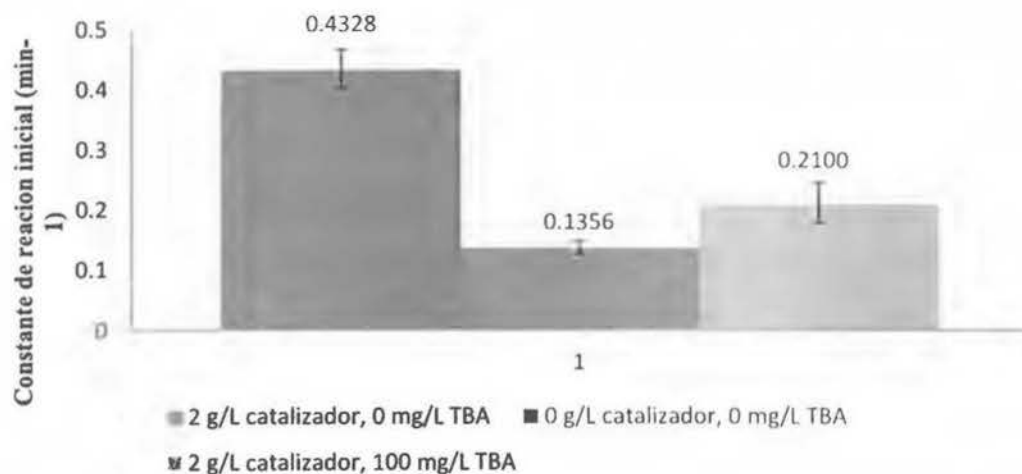


Figura 6.10 Constantes de reacción inicial en los distintos procesos.

Como se muestra en la figura aún en la presencia del TBA, la constante de reacción inicial del proceso es mayor que en el caso del proceso no catalítico. Estudios posteriores se podrían realizar aumentando la concentración del TBA con el fin de cuantificar el aporte real en la formación del radical hidroxilo. No se descarta además la posibilidad de que la diatomita impregnada con hierro tenga la capacidad de catalizar las reacciones directas del ozono, lo que podría explicar el aumento del valor de la constante de reacción aún en

presencia del secuestrador, sin embargo para concluir al respecto se requieren de más estudios, fuera del alcance de la presente investigación.

6.5. Cinética de mineralización del contaminante modelo en la ozonización catalítica heterogénea.

La degradación del tinte y la decoloración del agua en el proceso catalítico, presentaron constantes de reacción mayores que en proceso de ozonización original, sin embargo, estos parámetros no indican el efecto del proceso en la mineralización de contaminante modelo, el cual puede formar subproductos de carga orgánica importante.

Con el fin de cuantificar la mineralización de la materia orgánica presente se utilizaron dos parámetros de estudio, la demanda química de oxígeno, la cual mide la cantidad de sustancias susceptibles a ser oxidadas por medios químicos, y la absorción ultravioleta a 254 nm (UV 254), la cual indica la concentración total de compuestos orgánicos presentes que adsorben a esta longitud de onda (principalmente compuestos insaturados, como aromáticos).

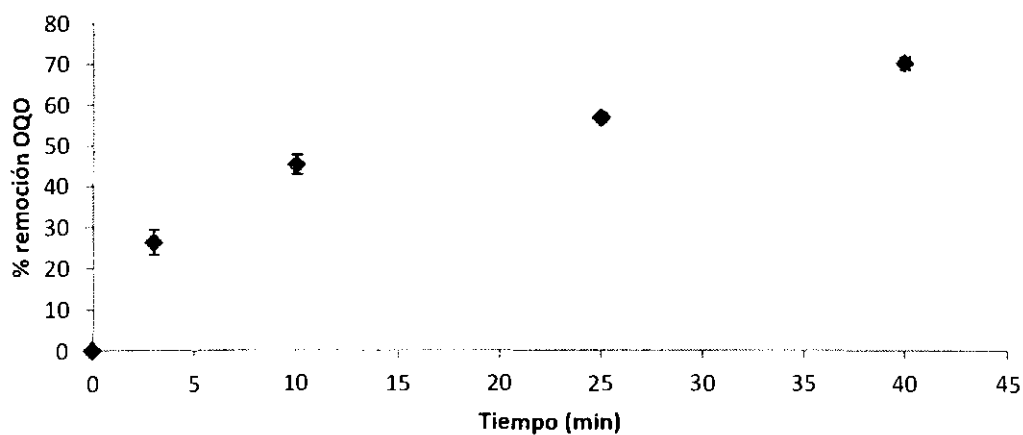
Bajo las condiciones de trabajo en las que se obtuvo el mejor desempeño (pH inicial 4, 2 g/L de catalizador) se cuantificó la variación del DQO y UV 254 con respecto al tiempo. Los resultados se muestran en la Figura 6.11.

La reducción de la absorción ultravioleta a 254 nm, es un indicio de la mineralización de del contaminante, este parámetro representa en aguas residuales, una medida de la cantidad de compuestos aromáticos y compuestos insaturados en agua, una medida parcial de la concentración de contaminantes (Beltran, 2004).

Adicionalmente va de la mano con los resultados que indican que hay un impacto en la reacción indirectas del ozono (formación de una mayor concentración de radicales hidroxilo en el medio), dado que las reacciones directas tienden a la formación de sub productos con dobles enlaces (aldehídos, ácidos carboxílico, entre otros) un aporte importante de estas

reacciones se traduciría en un incremento en la absorción a 254 nm, comportamiento no observado en este caso.

A)



B)

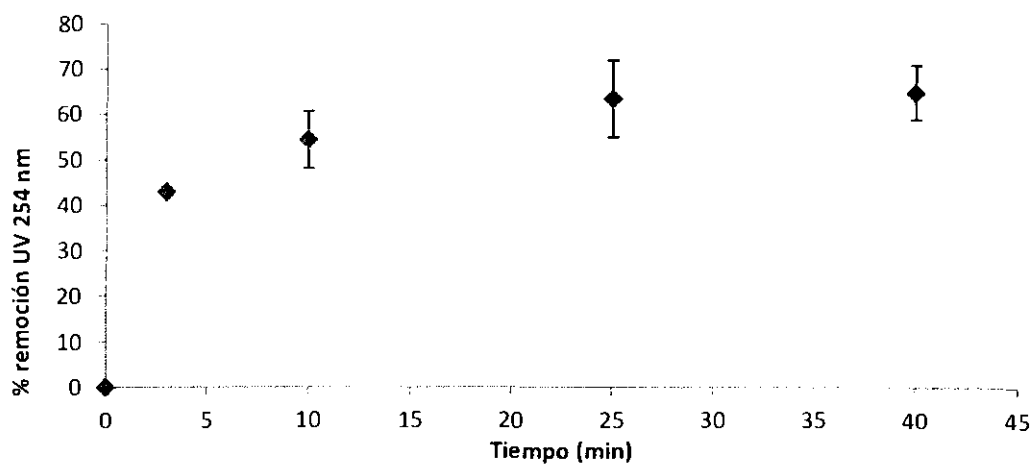


Figura 6.11 Reducción del A) DQO y B) absorción ultravioleta a 254 nm, con el tiempo de reacción en el proceso de ozonización catalítica.

En promedio, con un tiempo de reacción de 40 minutos el valor del DQO inicial se redujo en un 70% en el proceso de ozonización catalítica heterogénea, mientras que la adsorción a 254 nm en un 65%. Ambos parámetros muestran comportamientos similares, de aquí que el UV 254, sea utilizado como un parámetro para describir la carga orgánica total. Es posible correlacionarlo con el DQO, en incluso con la carga orgánica total (TOC), sin embargo esta correlación es propia de cada caso.

Los resultados muestran que se da una reducción en la concentración de la materia orgánica presente (contaminante modelo y subproductos), esta reducción del 70% demuestra que existe una mineralización del contaminante en el proceso catalítico.

Considerando el hecho que la reducción en el DQO puede atribuirse a la adsorción de los subproductos formados como resultado de la degradación de la molécula original del tinte en la superficie del catalizador, se confirmó que la reducción del DQO se debe al proceso de mineralización y no al de adsorción, realizando una corrida adicional.

Esta corrida consistió en realizar el proceso de ozonización no catalítica bajo el tiempo de reacción establecido, los subproductos obtenidos se pusieron en contacto con 2 g/L de catalizador, a la misma velocidad de agitación y por el mismo periodo del tiempo pero sin la alimentación de ozono. Se realizaron medidas del DQO, con el fin de cuantificar la variación, los resultados se muestran en el Cuadro 6.3.

Cuadro 6.3. Variación del DQO por adsorción de sub productos.

DQO inicial (± 1 mg/L)	DQO subproductos (± 1 mg/L)	DQO Luego de adsorción (± 1 mg/L)	% reducción por adsorción
49	21	20	0-5

El aporte en la reducción del DQO por adsorción de los subproductos es de un 5%, mientras en el proceso no catalítico en los 40 minutos de reacción se logró la reducción de un 57%, contra el 70% obtenido en el proceso catalítico. Si un 5% de la reducción del DQO en presencia del catalizador se le atribuye a la adsorción de subproductos (en el peor de los

casos), se tiene que una reducción del 65% se debe al proceso de mineralización por reacción, lo que representa un incremento del 8% con respecto al proceso de ozonización no catalítico.

La cinética de mineralización es posible representarla por medio de una ley de velocidad de general por lo que una combinación de esta con el balance de moles se obtiene la ecuación:

$$\frac{dDQO}{dt} = -k_{DQO} DQO^\alpha \quad (6.9)$$

Integrando se obtiene:

$$t = \frac{DQO_0^{(1-\alpha)} - DQO^{(1-\alpha)}}{k_{DQO}(1-\alpha)} \quad (6.10)$$

Donde alfa es el orden de reacción. Con los datos obtenidos se utilizó una regresión no lineal para caso general, considerando que la reacción se lleva a cabo isotérmicamente en un reactor intermitente de volumen constante, para obtener la constante de reacción de mineralización. Los resultados de la cinética obtenida se muestran en la ecuación (6.11):

$$\frac{dDQO}{dt} = -0.0008 DQO^{2.34} \quad (6.11)$$

6.6. Estabilidad del catalizador

Con el fin de evaluar la estabilidad de la actividad catalítica del catalizador se realizaron ciclos de reuso por cinco veces bajo las mismas condiciones de (2.000 g/L catalizador, 40 minutos de reacción y pH inicial 4).

Durante cada corrida se monitoreo la degradación del contaminante al final del tiempo de reacción, y el hierro lixiviado en la disolución. El catalizador se recuperaba por filtración al

vacío y se secaba a 60 °C, para poner en contacto por 12 horas con la disolución para alcanzar el equilibrio de adsorción. Los resultados obtenidos se muestran en el Cuadro 6.5.

Los datos mostrados en el Cuadro 6.5, muestran que el catalizador sin uso previo degrada en un 100% el contaminante modelo, con uno y dos usos se redujo a un 97%, esto se debe a que en estos casos se tuvo la mayor concentración de hierro en disolución, es decir, en estas corridas se lixivió la mayor cantidad de hierro soportado, a lo que se le puede atribuir la ligera pérdida de actividad del catalizador en estos casos.

El reuso tres y cuatro, se logró degradar un 98% del contaminante y el hierro en disolución disminuyó paulatinamente. Este comportamiento se debe a que es posible que no todo el hierro agregado en la síntesis del catalizador se logre impregnar, y éste al entrar en contacto con la disolución se disuelva, de aquí que los primeros tres reúsos presenten los mayores valores de hierro en disolución.

Cuadro 6.4 Actividad catalítica de la diatomita impregnada con hierro reciclada en el proceso de ozonización catalítica heterogénea.

Número de repetición de uso	% remoción del contaminante	Concentración de Hierro lixiviado (mg)	% Hierro lixiviado acumulado
0	100.0	3.69	2.8
1	97.0	4.15	5.9
2	97.3	5.42	10.0
3	98.9	2.06	11.6
4	98.6	0.92	12.3

Estos valores disminuyen en los reúsos posteriores en donde es de esperarse que los grupos de óxido cargados en la superficie del catalizador se disuelvan progresivamente en el sistema, las variaciones del 2% en la degradación del contaminante modelo entre los ciclos de reuso, pueden atribuirse a ruido experimental existe, aunque se recomiendan estudios posteriores para comprobar este punto.

Es posible que exista un efecto de catálisis homogénea debido a los iones hierro que se lixivian en la disolución. Se han realizado estudios de la descomposición de ozono en presencia de peróxido de hidrógeno, utilizando como catalizador sulfatos de hierro (II), cobalto, níquel y cobre, en un reactor intermitente a un pH ácido. Sin embargo, el estudio concluye que el hierro (II) no presente efecto alguno, mientras que el cobalto, cerio, cobre y plata si tienen un efecto significativo (Taube & Bray, 1940).

Como recomendación para futuros estudios se plantea realizar una corrida en catálisis homogénea (con hierro disuelto) para evaluar si existe algún aporte a la degradación del tinte por catálisis homogénea, que produzcan un efecto en el proceso.

Los valores mostrados en muestran que el catalizador presenta una ligera pérdida (cerca al 2%) en la actividad catalítica, principalmente por la lixiviación de hierro de la superficie, sin embargo, se logra degradar un 98% del contaminante modelo incluso al quinto uso del catalizador, con un 12.3% de hierro inicial lixiviado. En la Figura 6.12, se muestra el catalizador inicial y al final de los cinco usos.

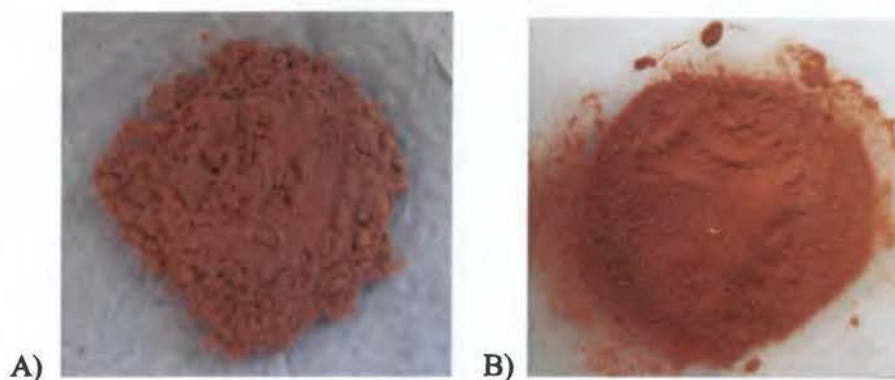


Figura 6.12 Diatomita impregnada con hierro A) sin uso, B) cinco usos.

Basados en la figura anterior no hay aparente desactivación del catalizador por envenenamiento del contaminante modelo (color rojo intenso), y basados en los resultados obtenidos en el estudio de mineralización la adsorción de subproductos no sobrepasa

valores del 5%, sin embargo, no es posible afirmar con certeza que los subproductos de bajo peso molecular no envenenen los sitios activos.

6.7. Modificación del catalizador

Estudios realizados demuestran que óxidos de manganeso adsorben moléculas de ozono para formar oxígeno y especies atómicas del oxígeno, además se afirma que el dióxido de manganeso presenta actividad catalítica en proceso de ozonización acuosos (Li et al,1998). Siguiendo el procedimiento expuesto por Arguedas y Araya (2013), se realizó la impregnación de la diatomita tanto con hierro como con manganeso, con el fin de mejorar el efecto catalítico del mismo.

Con el catalizador modificado se realizaron corridas a un pH inicial de 4, con 2 g/L del nuevo catalizador impregnado, bajo las, mismas condiciones que las corridas anteriores. Los resultados obtenidos con el nuevo catalizador Fe/Mn, catalizador impregnado solo con hierro y el proceso no catalíticos, se muestran en la Figura 6.13.

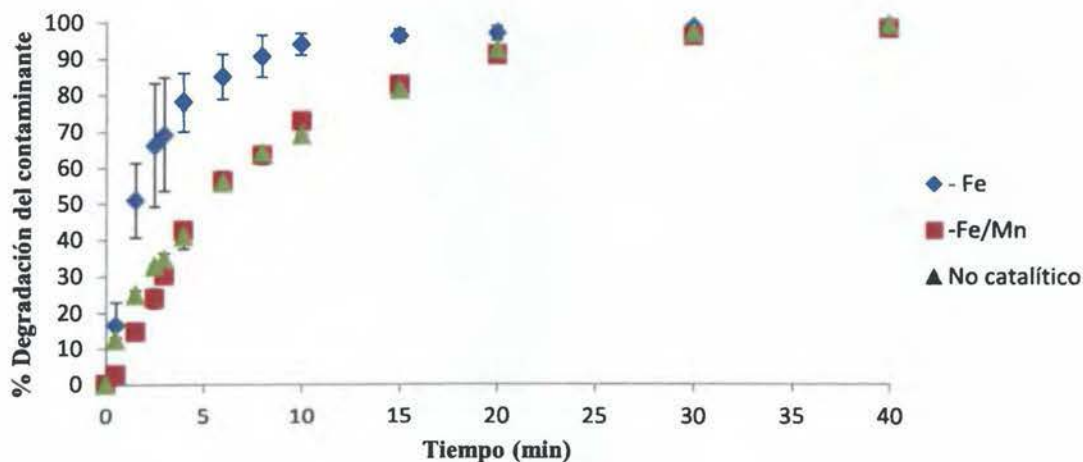


Figura 6.13. Degradación del contaminante modelo en el proceso de ozonización con distintos catalizadores y sin la presencia de catalizador.

Los resultados mostrados en la Figura anterior permiten inferir que bajo las condiciones trabajadas el catalizador impregnado con hierro y manganeso no presentó actividad catalítica. Este hecho se puede justificar por varias razones, primero el procedimiento de síntesis utilizado logra una impregnación del $(0,58 \pm 0,01)$ % en peso de hierro y $(0,71 \pm 0,01)$ % en peso de manganeso (Arguedas & Araya, 2013), valores muy por debajo del 6% impregnado en el procedimiento de hierro solo, por lo que las concentraciones de ambos son un factor importante en la actividad catalítica. Ambos catalizadores se muestran en la Figura 6.14.

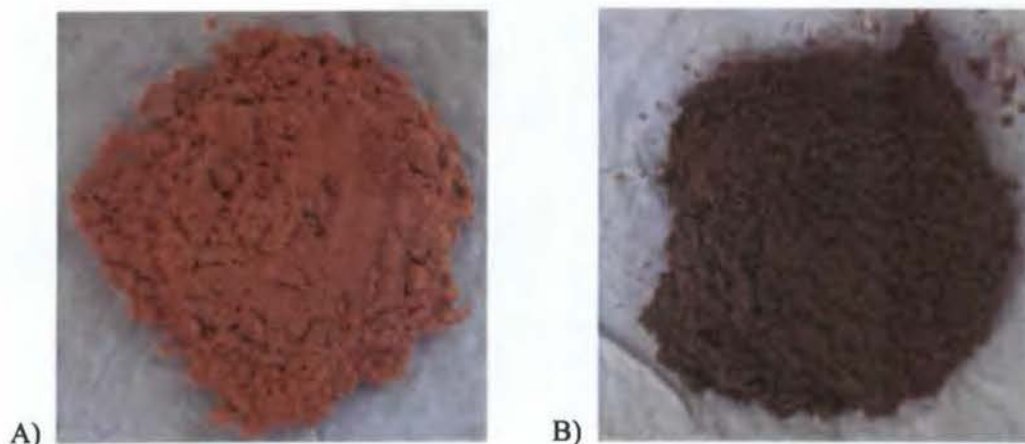


Figura 6.14. Catalizadores sintetizados A) Diatomita impregnada con Hierro, B) Diatomita impregnada con hierro y manganeso.

Un segundo punto, es el pH del medio, como se discutió anteriormente este factor afecta de manera relevante no solo la velocidad de reacción en procesos de ozonización, sino la superficie activa del catalizador. En este caso el catalizador Fe/Mn, no redujo el pH drásticamente como el caso del catalizador de impregnado solamente con hierro, el pH se mantuvo neutro luego de la adición de éste lo que es un indicio que el pH óptimo de trabajo no sea un pH bajo como el catalizador estudiado.

El procedimiento se llevó a cabo como una recomendación, la modificación del catalizador con manganeso podría llevar a resultados aún más positivos, para lo cual se requiere de un

estudio de síntesis que logre impregnar una mayor cantidad de hierro y manganeso, pH óptimo de trabajo y demás caracterizaciones requeridas en el proceso de ozonización catalítica.

Capítulo 7. Conclusiones y Recomendaciones

Conclusiones

- El pH inicial con la mayor velocidad de degradación del contaminante en el proceso de ozonización no catalítica fue el pH 10.
- La diatomita impregnada con hierro presenta acción catalítica en el proceso de ozonización, aumentando la velocidad inicial de la reacción de degradación del contaminante modelo, a un pH inicial de 4.
- El pH inicial de trabajo que presenta los mejores resultados en el proceso de ozonización catalítica es 4.
- La adición del catalizador al medio reduce importantemente el pH del medio (de 2 a 3).
- El punto de carga cero del catalizador se obtiene en un pH de 2.0.
- La actividad catalítica se atribuye tanto a un proceso de adsorción de contaminante en la superficie del catalizador, como al aumento de la formación del radical hidroxilo en el medio.
- La concentración de 2.000 g de catalizador por litro de disolución a tratar, presenta el mejor desempeño de degradación del contaminante modelo. Se da un aumento del 48% en la velocidad inicial de reacción con respecto a una concentración de 1.000 g/L a un pH inicial de 4 en ambos casos.
- La adición del catalizador produce un aumento en la formación del radical hidroxilo en el medio. El aporte cuantificado en la velocidad de reacción inicial del radical hidroxilo es de un 53%, al adicionar 100 mg/L de ter-butanol como secuestrador de radical hidroxilo.
- El proceso de ozonización catalítica heterogénea con el catalizador estudiado logra la mineralización parcial del contaminante modelo. Se reduce un 70% del DQO inicial.

- La absorción ultravioleta a 254 nm, se reduce en un 65% en el proceso catalítico.
- La diatomita impregnada con hierro presenta buena estabilidad en ciclos de reuso, donde no presenta desactivación catalítica importante (cerca al 2%).
- La pérdida de actividad catalítica del catalizador se atribuye a la lixiviación del hierro de la superficie del catalizador, el cual al final de 4 reusos se lixivió un 12.3% del hierro impregnado inicialmente.

Recomendaciones

- Realizar un estudio factorial con diferentes variables de estudio: porcentaje de hierro impregnado en la diatomita, pH inicial, temperatura, flujo gaseoso volumétrico alimentado al sistema.
- Realizar corridas utilizando aguas residuales reales, no aguas residuales sintéticas.
- Realizar estudio completo de la determinación del mecanismo de reacción del catalizador con el ozono para la formación del radical hidroxilo, esto se puede realizar por medio de un análisis de espectroscopia infrarroja de la transformada de Fourier (FTIR).
- Llevar a cabo un estudio completo para la cuantificación del aporte del catalizador en la formación del radical hidroxilo (variación en la concentración del TBA), y cuantificar el aporte del catalizador en las reacciones directas del ozono.
- Realizar un estudio completo con el catalizador modificado con hierro y manganeso, variando las concentraciones de ambos componentes, pH iniciales y demás variables de interés.
- Llevar a cabo un estudio de los sub productos de reacción formados y el efecto de los mismos en la desactivación del catalizador por envenenamiento.
- Realizar una corrida utilizando el hierro como catalizador homogéneo con el fin de evaluar el aporte (si existe) del hierro lixiviado en la degradación del tinte.

Nomenclatura

Símbolo	Descripción	Unidades
Ads	Adsorbido	-
B	Reactante	-
C	Concentración	mol/L, ppm
D	Difusividad	m ² /s
Ha	Número de Hatta	Adimensional
M	Máxima velocidad de absorción física en la interface	m ⁻⁵ s ⁻¹ Pa ⁻¹
N	Flux molar	mol/ m ² s
P	Presiones parciales	Pascales
R	Radio	m
SP	Subproducto	-
Sg	Superficie interna por masa de catalizador	m ² /g
k	Constante de reacción/ Coeficiente de transferencia de masa	min ⁻¹ , M ⁻¹ s ⁻¹ / mol m ⁻² s ⁻¹ Pa ⁻¹
f	fracción de contribución	Porcentaje
r	Velocidad de reacción	mol/m ² min, mol /m ³ min
t	Tiempo	min
z	Coefficiente estequiométrico	-
β	Retención del líquido	Adimensional
ε	Porosidad	Adimensional
δ	Anchura de la capa de película líquida	m
τ	Factor de tortuosidad	Adimensional
ρ	Densidad	g/m ³
η	Factor de efectividad	Adimensional
Φ	Número de Thiel	Adimensional

Subíndices		
A	Componente A	-
b	Seno del líquido	-
Cat	Catalizador	-
CM	Contaminante modelo	-
G	Referente a la fase gaseosa	-
i	En la interface	-
j	Componente j	-
L	Referente a la fase líquida	-
Superíndices		
*	En la interface	-
m	Orden de reacción	-
n	Orden de reacción	-
α	Orden de reacción	-

BIBLIOGRAFÍA

- Al-Ghouti, M., Khraishch, M., Allen, S., & Ahmad, M. (2003). The removal of dyes from textile wastewater: a study of the physical characteristics and adsorption mechanisms of diatomaceous earth. *Journal of Environmental Management*, 229-238.
- Arguedas, S., & Araya, A. (2013). *Caracterización de varios sustratos modificados de diatomita como catalizadores heterogéneos de fenton, utilizando la degradación del colorante textil colron red SD3B como contaminante modelo*. Universidad de Costa Rica.
- Baglione, L. (2011). Usos de la tierra diatomea. *Técnicaña*, 31-33.
- Beltran, F. J. (2004). *Ozone reaction kinetics for water and waste water systems*. New York: CRC Press.
- Bingyan, L., Huang, R., Li, L., Yan, H., Liao, G., Wang, X., & Zhang, Q. (2013). Catalytic ozonation of p-chlorobenzoic acid in aqueous solution using Fe-MCM-41 as catalyst. *Chemical Engineering Journal*, 346-354.
- Buhler, R. E., Stachelin, J., & Hoigné, J. (1984). Ozone Decomposition in Water Studied by Pulse Radiolysis. 1. HO₂/O₂ and HO₃/O₃ as Intermediates. *J. Phys. Chem*, 2560-2564.
- Castro Peña, L. (2012). *Degradación y decoloración de agua contaminada con colorantes textiles mediante procesos de oxidación avanzada*. San José: Universidad de Costa Rica.

- Chen, F., Ma, W., He, J., & Jincui, Z. (2002). Fenton Degradation of Malachite Green Catalyzed by Aromatic Additives. *Journal of Physical Chemistry*, 9485-9490.
- Chen, Y., Chunhua, L., & Jinxia, N. (2013). Removal of COD and decolorizing from landfill leachate. *Springer*.
- Dchouli, H., Chedeville, O., Cagnon, B., Caqueret, V., & Porte, C. (2010). Influences of pH, temperature and activated carbon properties on the interaction ozone/activated carbon for a wastewater treatment process. *Desalination*, 12–16.
- Destailats, H., Hoffmann, M. R., & Wallace, H. C. (2003). *Chemical Degradation methods for waste and pollutants*. New York: Marcel Dekker Inc.
- Erol, F., & Özbelge, T. A. (2008). Catalytic ozonation with non-polar bonded alumina phases for treatment of aqueous dye solutions in a semi-batch reactor. *Chemical Engineering Journal*, 272-283.
- Gharban, P., & Mehrizad, A. (2013). Heterogeneous catalytic ozonation process for removal of 4-chloro-2-nitrophenol from aqueous solutions. *Journal of Saudi Chemical Society*.
- Glaze, W., Kang, J.-W., & Chapin, D. (1987). The chemistry of water treatment processes involving ozone, hydrogen peroxide and ultraviolet radiation. . 9: *Ozone science Engineering*, 335–352.
- Lan, B., Huang, R., Li, L., Yan, H., Liao, G., Wang, X., & Zhang, Q. (2013). Catalytic ozonation of p-chlorobenzoic acid in aqueous solution using Fe-MCM-41 as catalyst. *Chemical Engineering Journal*, 346-354.
- Lapworth, D., Baran, N., Stuart, M., & Ward, R. (2012). Emerging organic contaminants in groundwater: A review of sources, fate and occurrence. *Environmental Pollution*, 287-303.

- Legube, B., & Karpel Vel Leitner, N. (1999). Catalytic ozonation: a promising advanced oxidation technology for water treatment. *Catalysis Today* 53, 61–72.
- Leh, F. (1973). Ozone: Properties, toxicity and applications. *Journal Of Chemical Education*, 405-406.
- Li, W., Gibbs, G., & Oyama, S. (1998). Mechanism of Ozone Decomposition on a Manganese Oxide Catalyst. I. In Situ Raman Spectroscopy and Ab Initio Molecular Orbital Calculations. *Journal of the American Chemical Society*, 9041–9046.
- Lin Yap, C., Gan, S., & Hoon, K. N. (2011). Fenton based remediation of polycyclic aromatic hydrocarbons-contaminated soils. *Chemosphere*, 1414-1430.
- Lin, S., & Yeh, K. (1993). Looking to treat wastewater? Try ozone. *Chem. Eng.*, 112-116.
- Macy, R. (1976). *Química orgánica simplificada*. España: Reverte.
- Matthew, A. T. (2003). *Chemical Degradation Methods for waste and pollutants*. New York: Marcel Dekker.
- Mavandadi, F. (2008). *Process Chemistry in the Pharmaceutical Industry*. Londres: Taylor & Francis Group.
- Muthukumarappan, K., Halawcish, F., & Naidu, A. (2000). *Natural Food antimicrobial System*. California: CRC Press Inc.
- Muthukumarappan, K., O'Donnell, C. P., & Cullen, P. J. (2010). *Mathematical modeling of food processing*. Londres: Taylor & Francis.
- Nawrocki, J. (2013). Catalytic ozonation in water: Controversies and questions. Discussion paper. *Applied Catalysis B: Environmental*, 465– 471.
- Nawrocki, J., & Kasprzyk-Hordern, B. (2010). The efficiency and mechanisms of catalytic ozonation. *Applied Catalysis B: Environmental*, 27-42.

- Rakshit, A., Anil, K., Punjabi, P. B., & Suresh C., A. (2012). *Wastewater Treatment: Advanced Processes and Technologies*. Londres: CRC Press.
- Reymond, J., & Kolenda, F. (1999). Estimation of the point zero charge of simple and mixed oxides by mass titration . *Powder Technologie (103)*, 30-36.
- Sano, N., Yamamoto, T., Yamamoto, D., Kim, S.-I., Eiad-Ua, A., Shinomiya, H., & Nakaiwa, M. (2007). Degradation of aqueous phenol by simultaneous use of ozone with silica-gel and zeolite. *Chemical Engineering and Processing*, 513-519.
- Sawyer, D. T. (1991). *Oxygen Chemistry*. Londres: Oxford University Press.
- Spongberg, A. L., D. Witter, J., Acuña, J., Vargas, J., Murillo, M., Umaña, G., . . . Perez, G. (2011). Reconnaissance of selected PPCP compounds in Costa Rican surface waters. *Water Research*, 6709-6717.
- Sui, M., Xing, S., Shuhang, S., & Huang, H. G. (2012). Heterogeneous catalytic ozonation of ciprofloxacin in water with carbon nanotube supported manganese oxides as catalyst. *Journal of Hazardous Materials*, 227-236.
- Suresh C., A., & Rakshit, A. (2013). *Green Chemistry: Fundamentals and applications*. USA: Apple Academic Press.
- Taube, H., & Bray, W. (1940). Chain reactions in aqueous solutions containing ozone, hydrogen peroxide and acid. *J. Am. Chem. Soc*, 3357-3373.
- Tomiyasu, H. F. (1985). Kinetics and mechanism of ozone Decomposition in Basic Aqueous Solution. *Inorg. Chem*, 2962-2966.
- Valdés, H., & Zaror, C. A. (2006). Heterogeneous and homogeneous catalytic ozonation of benzothiazole promoted by activated carbon: Kinetic approach. *Chemosphere*, 1131-1136.

- Wu, J., & Muruganandham, M. (2008). Synthesis, characterization and catalytic activity of easily recyclable zinc oxide nanobundles. *Applied Catalysis B: Environmental*, 32–41.
- Xiao, Y., Wang, G., Liu, H., Zhao, H., Zhang, J., Sun, C., & Wu, M. (2002). Treatment of H-Acid Wastewater by Photo-Fenton Reagent Combined with a Biotreatment Process. *Environmental Contamination and Toxicology*, 430-435.
- Zhao, L., Maa, J., Sun, Z., & Liu, H. (2009). Mechanism of heterogeneous catalytic ozonation of nitrobenzene in aqueous solution with modified ceramic honeycomb. *Applied Catalysis B: Environmental*, 326-334.

APÉNDICES

A. Datos experimentales

Cuadro A.1 Datos obtenidos para la curva de calibración del espectrofotómetro a 525 nm.

Concentración (mg/L)	Absorbancia (%)
0	0.000
10	0.201
20	0.406
30	0.623
40	0.838
50	1.019
60	1.213
70	1.414
80	1.627
90	1.819
100	2.039

Cuadro A.2 Datos de demanda química de oxígeno, en función del tiempo a un pH inicial de 4 y una concentración de 2.000 g/L de catalizador.

Tiempo (min)	Replica 1 DQO (mg/L)	Replica 2 DQO (mg/L)	Replica 3 DQO (mg/L)
0	21	35	29
3	15	27	21
10	11	20	16
25	9	15	13
40	6	11	9

Cuadro A.3 Datos de Absorbancia a 254 nm, en función del tiempo a un pH inicial de 4 y una concentración de 2.000 g/L de catalizador.

Tiempo (min)	Replica 1 Absorbancia (%)	Replica 2 Absorbancia (%)	Replica 3 Absorbancia (%)
0	0.706	0.710	0.715
3	0.396	0.410	0.411
10	0.313	0.286	0.376
25	0.224	0.225	0.332
40	0.224	0.224	0.301

Cuadro A.4 Datos de Absorbancia en función del tiempo y concentración de hierro lixiviado en disolución, en ciclos de reuso del catalizador.

Número de repetición de uso	Absorbancia (tiempo = 0)	Absorbancia (tiempo = 40 min)	Concentración de Hierro lixiviado (mg/L)
0	0.529	0.005	3.69
1	1.826	0.059	4.15
2	1.515	0.046	5.42
3	1.830	0.024	2.06
4	1.563	0.027	0.92

Cuadro A.5 Datos de Absorbancia con respecto al tiempo en el proceso de ozonización, a pH inicial 4 (longitud de onda 525 nm).

Tiempo (min)	Replica 1	Replica 2	Replica 3
	Absorbancia (%)	Absorbancia (%)	Absorbancia (%)
0	1.084	1.953	1.987
0.25	1.831	1.820	1.807
0.5	1.746	1.727	1.734
1	1.620	1.590	1.603
1.5	1.522	1.443	1.493
2	1.395	1.414	1.416
2.5	1.342	1.316	1.339
3	1.329	1.286	1.263
4	1.251	1.156	1.103
5	1.049	0.948	0.946
6	0.931	0.865	0.834
7	0.813	0.765	0.753
8	0.743	0.690	0.704
9	0.668	0.630	0.626
10	0.628	0.603	0.610
12	0.489	0.469	0.463
15	0.368	0.373	0.373
17	0.202	0.275	0.247
20	0.101	0.200	0.151
25	0.065	0.082	0.070
30	0.057	0.069	0.061
35	0.027	0.026	0.026
40	0.014	0.016	0.015

Cuadro A.6 Datos de Absorbancia con respecto al tiempo en el proceso de ozonización, a pH inicial 7 (longitud de onda 525 nm).

Tiempo (min)	Replica 1	Replica 2	Replica 3
	Absorbancia (%)	Absorbancia (%)	Absorbancia (%)
0	2.080	2.070	1.983
0.25	1.955	1.970	1.966
0.5	1.948	1.754	1.890
1	1.885	1.505	1.735
1.5	1.705	1.431	1.616
2	1.555	1.395	1.511
2.5	1.505	1.299	1.356
3	1.392	1.214	1.164
4	1.228	1.148	1.083
5	1.128	1.015	0.927
6	1.041	0.914	0.842
7	0.989	0.822	0.745
8	0.880	0.688	0.675
9	0.797	0.689	0.615
10	0.758	0.551	0.533
12	0.601	0.449	0.465
15	0.457	0.327	0.357
17	0.245	0.168	0.225
20	0.140	0.124	0.186
25	0.084	0.070	0.091
30	0.077	0.049	0.079
35	0.073	0.036	0.051
40	0.020	0.025	0.025

Cuadro A.7 Datos de Absorbancia con respecto al tiempo en el proceso de ozonización, a pH inicial 10 (longitud de onda 525 nm).

Tiempo (min)	Replica 1	Replica 2	Replica 3
	Absorbancia (%)	Absorbancia (%)	Absorbancia (%)
0	1.776	1.973	2.041
0.25	1.594	1.786	1.933
0.5	1.482	1.737	1.755
1	1.373	1.457	1.517

Cuadro A.7 (Continuación) Datos de Absorbancia con respecto al tiempo en el proceso de ozonización, a pH inicial 10 (longitud de onda 525 nm).

Tiempo (min)	Replica 1	Replica 2	Replica 3
	Absorbancia (%)	Absorbancia (%)	Absorbancia (%)
1.5	1.364	1.300	1.467
2	1.277	1.148	1.304
2.5	1.192	1.032	1.197
4	0.860	0.812	1.008
5	0.738	0.759	0.835
6	0.630	0.659	0.723
7	0.570	0.577	0.611
8	0.499	0.561	0.524
9	0.415	0.474	0.431
10	0.386	0.426	0.402
12	0.276	0.338	0.219
15	0.183	0.224	0.168
17	0.090	0.194	0.116
20	0.051	0.105	0.058
25	0.010	0.021	0.017
30	0.008	0.008	0.008
35	0.008	0.008	0.006
40	0.008	0.008	0.006

Cuadro A.8 Datos de Absorbancia con respecto al tiempo en el proceso de ozonización catalítica heterogénea (1.000 g/L), a pH inicial 4 (longitud de onda 525 nm).

Tiempo (min)	Replica 1	Replica 2	Replica 3
	Absorbancia (%)	Absorbancia (%)	Absorbancia (%)
0	1.272	1.092	1.598
0.5	1.098	1.046	1.498
1	0.907	0.782	1.398
1.5	0.774	0.586	1.221
2	0.682	0.511	1.007
2.5	0.597	0.447	0.959
3	0.494	0.405	0.766
4	0.417	0.345	0.669
5	0.324	0.229	0.620

Cuadro A.8 (continuación) Datos de Absorbancia con respecto al tiempo en el proceso de ozonización catalítica heterogénea (1.000 g/L), a pH inicial 4 (longitud de onda 525 nm).

Tiempo (min)	Replica 1 Absorbancia (%)	Replica 2 Absorbancia (%)	Replica 3 Absorbancia (%)
6	0.299	0.201	0.486
7	0.243	0.175	0.429
8	0.223	0.173	0.349
9	0.201	0.139	0.314
10	0.172	0.107	0.246
12	0.143	0.082	0.206
15	0.126	0.068	0.161
17	0.103	0.058	0.130
20	0.096	0.045	0.111
25	0.068	0.028	0.087
30	0.033	0.011	0.062
35	0.010	0.010	0.029
40	0.006	0.006	0.010

Cuadro A.9 Datos de Absorbancia con respecto al tiempo en el proceso de ozonización catalítica heterogénea (1.000 g/L), a pH inicial 7 (longitud de onda 525 nm).

Tiempo (min)	Replica 1 Absorbancia (%)	Replica 2 Absorbancia (%)	Replica 3 Absorbancia (%)
0	1.523	1.553	1.296
0.5	1.483	1.457	1.202
1	1.427	1.363	1.157
1.5	1.422	1.287	1.114
2	1.237	1.235	1.059
2.5	1.120	1.205	1.001
3	0.947	1.120	0.787
4	0.936	1.023	0.762
5	0.784	0.885	0.699
6	0.652	0.783	0.620
7	0.550	0.673	0.520
8	0.416	0.603	0.426
9	0.350	0.566	0.371

Cuadro A.9 (continuación) Datos de Absorbancia con respecto al tiempo en el proceso de ozonización catalítica heterogénea (1.000 g/L), a pH inicial 7 (longitud de onda 525 nm).

Tiempo (min)	Replica 1 Absorbancia (%)	Replica 2 Absorbancia (%)	Replica 3 Absorbancia (%)
10	0.290	0.514	0.279
12	0.246	0.397	0.231
15	0.171	0.201	0.143
17	0.083	0.153	0.126
20	0.058	0.118	0.096
25	0.028	0.062	0.080
30	0.008	0.036	0.039
35	0.008	0.023	0.031
40	0.008	0.011	0.010

Cuadro A.10 Datos de Absorbancia con respecto al tiempo en el proceso de ozonización catalítica heterogénea (1.000 g/L), a pH inicial 10 (longitud de onda 525 nm).

Tiempo (min)	Replica 1 Absorbancia (%)	Replica 2 Absorbancia (%)	Replica 3 Absorbancia (%)
0	1.501	1.687	1.898
0.5	1.459	1.632	1.871
1	1.401	1.440	1.739
1.5	1.168	1.291	1.631
2	1.029	1.163	1.490
2.5	0.970	1.086	1.353
3	0.848	0.952	1.195
4	0.664	0.748	1.000
5	0.528	0.600	0.854
6	0.404	0.502	0.776
7	0.292	0.474	0.650
8	0.214	0.346	0.589
9	0.154	0.293	0.510
10	0.109	0.233	0.355
12	0.071	0.199	0.220

Cuadro A.10 (continuación) Datos de Absorbancia con respecto al tiempo en el proceso de ozonización catalítica heterogénea (1.000 g/L), a pH inicial 10 (longitud de onda 525 nm).

Tiempo (min)	Replica 1 Absorbancia (%)	Replica 2 Absorbancia (%)	Replica 3 Absorbancia (%)
15	0.023	0.108	0.175
17	0.015	0.088	0.112
20	0.008	0.065	0.090
25	0.008	0.043	0.053
30	0.008	0.023	0.024
35	0.008	0.008	0.006
40	0.008	0.008	0.006

Cuadro A.11 Datos de Absorbancia con respecto al tiempo en el proceso de ozonización catalítica heterogénea (0.250 g/L), a pH inicial 4 (longitud de onda 525 nm).

Tiempo (min)	Replica 1 Absorbancia (%)	Replica 2 Absorbancia (%)	Replica 3 Absorbancia (%)
0	1.894	1.445	1.549
0.5	1.514	1.344	1.302
1	1.319	1.081	1.133
1.5	1.253	0.924	0.991
2	1.091	0.832	0.826
2.5	1.006	0.808	0.806
3	0.881	0.625	0.736
6	0.540	0.423	0.455
8	0.444	0.320	0.374
10	0.311	0.261	0.248
12	0.219	0.209	0.212
15	0.150	0.174	0.132
20	0.114	0.124	0.100
25	0.082	0.092	0.064
30	0.077	0.070	0.039
35	0.056	0.039	0.033
40	0.045	0.033	0.026

Cuadro A.12 Datos de Absorbancia con respecto al tiempo en el proceso de ozonización catalítica heterogénea (0.500 g/L), a pH inicial 4 (longitud de onda 525 nm).

Tiempo (min)	Replica 1 Absorbancia (%)	Replica 2 Absorbancia (%)	Replica 3 Absorbancia (%)
0	1.713	1.581	1.560
0.5	1.502	1.405	1.415
1	1.264	1.257	1.277
1.5	1.173	1.192	1.139
2	1.080	1.077	0.999
2.5	0.915	0.871	0.990
3	0.815	0.762	0.907
4	0.743	0.632	0.741
6	0.565	0.518	0.579
8	0.491	0.387	0.491
10	0.318	0.267	0.428
12	0.244	0.187	0.357
15	0.195	0.116	0.252
20	0.102	0.080	0.169
25	0.074	0.068	0.111
30	0.057	0.038	0.080
35	0.050	0.036	0.065
40	0.036	0.033	0.034

Cuadro A.13 Datos de Absorbancia con respecto al tiempo en el proceso de ozonización catalítica heterogénea (1.500 g/L), a pH inicial 4 (longitud de onda 525 nm).

Tiempo (min)	Replica 1 Absorbancia (%)	Replica 2 Absorbancia (%)	Replica 3 Absorbancia (%)
0	0.812	0.965	0.964
0.5	0.727	0.876	0.863
1	0.549	0.734	0.798
1.5	0.399	0.648	0.633
2	0.293	0.588	0.552
2.5	0.262	0.532	0.532
3	0.226	0.496	0.517
4	0.164	0.363	0.383

Cuadro A.13 (continuación) Datos de Absorbancia con respecto al tiempo en el proceso de ozonización catalítica heterogénea (1.500 g/L), a pH inicial 4 (longitud de onda 525 nm).

Tiempo (min)	Replica 1 Absorbancia (%)	Replica 2 Absorbancia (%)	Replica 3 Absorbancia (%)
6	0.141	0.278	0.213
8	0.090	0.229	0.158
10	0.075	0.211	0.116
12	0.070	0.193	0.085
15	0.064	0.166	0.079
20	0.047	0.124	0.071
25	0.029	0.112	0.063
30	0.024	0.062	0.035
35	0.024	0.053	0.029
40	0.025	0.046	0.021

Cuadro A.14 Datos de Absorbancia con respecto al tiempo en el proceso de ozonización catalítica heterogénea (2.000 g/L), a pH inicial 4 (longitud de onda 525 nm).

Tiempo (min)	Replica 1 Absorbancia (%)	Replica 2 Absorbancia (%)	Replica 3 Absorbancia (%)
0	0.733	0.701	0.710
0.5	0.630	0.536	0.627
1	0.451	0.400	0.515
1.5	0.357	0.277	0.425
2	0.292	0.213	0.392
2.5	0.219	0.140	0.375
3	0.208	0.122	0.341
4	0.186	0.095	0.203
6	0.141	0.059	0.136
8	0.110	0.026	0.080
10	0.065	0.023	0.056
12	0.057	0.020	0.043
15	0.043	0.017	0.033
20	0.038	0.011	0.029
25	0.032	0.009	0.019

Cuadro A.14 (continuación) Datos de Absorbancia con respecto al tiempo en el proceso de ozonización catalítica heterogénea (2.000 g/L), a pH inicial 4 (longitud de onda 525 nm).

Tiempo (min)	Replica 1	Replica 2	Replica 3
	Absorbancia (%)	Absorbancia (%)	Absorbancia (%)
30	0.023	0.008	0.011
35	0.017	0.008	0.008
40	0.012	0.008	0.008

Cuadro A.15 Datos de Absorbancia en el proceso de ozonización catalítica heterogénea (2.000 g/L), a pH inicial 4 en presencia de 100 mg/L de ter-butanol.

Tiempo (min)	Replica 1	Replica 2	Replica 3
	Absorbancia (%)	Absorbancia (%)	Absorbancia (%)
0	1.230	0.979	1.025
0.5	1.198	0.911	0.988
1	1.017	0.811	0.874
1.5	0.943	0.705	0.802
2	0.785	0.625	0.754
2.5	0.654	0.598	0.684
3	0.600	0.512	0.656
4	0.498	0.421	0.492
6	0.463	0.319	0.260
8	0.328	0.271	0.206
10	0.219	0.263	0.141
12	0.203	0.198	0.121
15	0.174	0.140	0.139
20	0.107	0.084	0.086
25	0.064	0.054	0.046
30	0.057	0.052	0.038
35	0.033	0.043	0.033
40	0.029	0.029	0.027

Cuadro A.16 Datos para el cálculo del punto de carga cero del catalizador.

Porcentaje en peso (%)	pH (± 0.01)
0.00	6.98
0.01	3.71
0.10	2.71
1.00	2.22
5.00	2.07
10.00	2.01
20.00	1.97
30.00	1.98

Cuadro A.17 Volumen de Tiosulfato de sodio 0.09 M consumido en la valoración de KI, para la determinación de ozono en fase gaseosa.

	Replica 1	Replica 2	Replica 3
Volumen consumido (mL)	2.65	2.30	3.50

Cuadro A.18 Datos de condiciones experimentales para la determinación de ozono en fase gaseosa.

	Replica 1	Replica 2	Replica 3
Tiempo (min)	2	2	2
Flujo (LPM)	0.5	0.5	0.5
Alícuota de KI (mL)	15	15	20
Presión (mmHg)	660	660	660
Temperatura (K)	293	293	293

Cuadro A.19 Datos de Absorbancia con respecto al tiempo en el proceso de ozonización catalítica heterogénea con catalizador Fe- Mn (2.000 g/L), a pH inicial 4

Tiempo (min)	Replica 1 Absorbancia	Replica 2 Absorbancia	Replica 3 Absorbancia
0	1.540	1.706	1.680
0.5	1.498	1.685	1.610
1.5	1.330	1.485	1.388
2.5	1.218	1.270	1.254
3	1.106	1.185	1.140

Cuadro A.19 (Continuación) Datos de Absorbancia con respecto al tiempo en el proceso de ozonización catalítica heterogénea con catalizador Fe- Mn (2.000 g/L), a pH inicial 4

Tiempo (min)	Replica 1 Absorbancia	Replica 2 Absorbancia	Replica 3 Absorbancia
4	0.930	0.955	0.943
6	0.726	0.717	0.720
8	0.610	0.595	0.599
15	0.248	0.320	0.297
20	0.121	0.181	0.154
30	0.046	0.092	0.059
40	0.023	0.052	0.023

B. Datos intermedios

Cuadro B.1 Concentración del contaminante modelo y porcentaje de remoción, con respecto al tiempo, en el proceso de ozonización a un pH inicial de 4.

Tiempo (min)	Replica 1		Replica 2		Replica 3		% remoción
	Concentración (mg/L)	% remoción	Concentración (mg/L)	% remoción	Concentración (mg/L)		
0	98.3	0.0	96.0	0.0	97.6	0.0	
0.25	90.0	8.5	89.4	6.8	88.8	9.1	
0.5	85.8	12.8	84.8	11.6	85.2	12.8	
1	79.6	19.1	78.1	18.6	78.7	19.4	
1.5	74.7	24.0	70.8	26.2	73.3	24.9	
2	68.5	30.4	69.4	27.7	69.5	28.8	
2.5	65.9	33.0	64.6	32.7	65.7	32.7	
3	65.2	33.7	63.1	34.2	62.0	36.5	
4	61.4	37.6	56.7	40.9	54.1	44.6	
5	51.4	47.7	46.5	51.6	46.4	52.5	
6	45.6	53.6	42.4	55.9	40.8	58.2	
7	39.8	59.5	37.4	61.0	36.8	62.3	
8	36.4	63.0	33.7	64.8	34.4	64.7	
9	32.7	66.8	30.8	67.9	30.6	68.7	
10	30.7	68.8	29.5	69.3	29.8	69.5	
12	23.8	75.8	22.9	76.2	22.6	76.9	
15	17.9	81.8	18.1	81.1	18.1	81.4	
17	9.7	90.1	13.3	86.1	11.9	87.8	
20	4.7	95.2	9.6	90.0	7.2	92.6	
25	3.0	97.0	3.8	96.0	3.2	96.7	
30	2.6	97.4	3.2	96.7	2.8	97.2	
35	1.1	98.9	1.0	98.9	1.0	98.9	
40	0.4	99.5	0.5	99.4	0.5	99.5	

Cuadro B.2 Concentración del contaminante modelo y porcentaje de remoción, con respecto al tiempo, en el proceso de ozonización a un pH inicial de 7.

Tiempo (min)	Replica 1		Replica 2		Replica 3	
	Concentración (mg/L)	% remoción	Concentración (mg/L)	% remoción	Concentración (mg/L)	% remoción
0	102.2	0.0	101.7	0.0	97.4	0.0
0.25	96.1	6.0	96.8	4.8	96.6	0.9
0.5	95.7	6.4	86.2	15.3	92.9	4.7
1	92.6	9.4	73.9	27.4	85.2	12.5
1.5	83.7	18.1	70.2	30.9	79.4	18.6
2	76.4	25.3	68.5	32.7	74.2	23.9
2.5	73.9	27.7	63.7	37.3	66.6	31.7
3	68.3	33.2	59.6	41.5	57.1	41.4
4	60.2	41.1	56.3	44.6	53.1	45.5
5	55.3	45.9	49.8	51.1	45.4	53.4
6	51.0	50.1	44.8	56.0	41.2	57.7
7	48.5	52.6	40.2	60.4	36.5	62.6
8	43.1	57.8	33.6	66.9	33.0	66.1
9	39.0	61.8	33.7	66.9	30.0	69.2
10	37.1	63.7	26.9	73.6	26.0	73.3
12	29.4	71.3	21.9	78.5	22.7	76.7
15	22.3	78.2	15.9	84.4	17.3	82.2
17	11.8	88.4	8.0	92.1	10.8	88.9
20	6.7	93.5	5.9	94.2	8.9	90.8
25	3.9	96.2	3.2	96.9	4.2	95.7
30	3.5	96.5	2.2	97.9	3.6	96.3
35	3.3	96.7	1.5	98.5	2.3	97.7
40	0.7	99.3	1.0	99.0	1.0	99.0

Cuadro B.3 Concentración del contaminante modelo y porcentaje de remoción, con respecto al tiempo, en el proceso de ozonización a un pH inicial de 10.

Tiempo (min)	Replica 1		Replica 2		Replica 3	
	Concentración (mg/L)	% remoción	Concentración (mg/L)	% remoción	Concentración (mg/L)	% remoción
0	87.2	0.0	96.9	0.0	100.3	0.0
0.25	78.3	10.3	87.7	9.5	95.0	5.3

Cuadro B.3 (continuación) Concentración del contaminante modelo y porcentaje de remoción, con respecto al tiempo, en el proceso de ozonización a un pH inicial de 10.

Tiempo (min)	Replica 1		Replica 2		Replica 3	
	Concentración (mg/L)	% remoción	Concentración (mg/L)	% remoción	Concentración (mg/L)	% remoción
0	72.8	16.6	85.3	12.0	86.2	14.0
1	67.4	22.8	71.5	26.2	74.5	25.7
1.5	66.9	23.3	63.8	34.2	72.0	28.2
2	62.7	28.2	56.3	41.9	64.0	36.2
2.5	58.5	33.0	50.6	47.8	58.7	41.5
3	53.1	39.1	46.6	51.9	52.7	47.4
4	42.1	51.7	39.8	59.0	49.4	50.7
5	36.1	58.6	37.1	61.7	40.9	59.2
6	30.8	64.7	32.2	66.8	35.4	64.7
7	27.8	68.1	28.2	70.9	29.9	70.2
8	24.3	72.1	27.4	71.7	25.6	74.5
9	20.2	76.8	23.1	76.2	21.0	79.1
10	18.8	78.5	20.7	78.6	19.6	80.5
12	13.3	84.7	16.4	83.1	10.5	89.5
15	8.8	89.9	10.8	88.9	8.0	92.0
17	4.2	95.2	9.3	90.4	5.5	94.5
20	2.3	97.4	4.9	94.9	2.6	97.4
25	0.2	99.7	0.8	99.2	0.6	99.4
30	0.1	99.8	0.1	99.8	0.1	99.9
35	0.1	99.8	0.1	99.8	0.0	100.0
40	0.1	99.8	0.1	99.8	0.0	100.0

Cuadro B.4 Concentración del contaminante modelo y porcentaje de remoción, con respecto al tiempo, en el proceso de ozonización catalítica heterogénea (1.000 g/L) a un pH inicial de 4.

Tiempo (min)	Replica 1		Replica 2		Replica 3	
	Concentración (mg/L)	% remoción	Concentración (mg/L)	% remoción	Concentración (mg/L)	% remoción
0	62.4	0.0	53.5	0.0	78.5	0.0
0.5	53.8	13.7	51.3	4.2	73.5	6.3
1	44.4	28.81	38.3	28.5	68.6	12.6
1.5	37.9	39.3	28.6	46.6	59.9	23.7

Cuadro B.4 (Continuación) Concentración del contaminante modelo y porcentaje de remoción, con respecto al tiempo, en el proceso de ozonización catalítica heterogénea (1.000 g/L) a un pH inicial de 4.

Tiempo (min)	Replica 1		Replica 2		Replica 3	
	Concentración (mg/L)	% remoción	Concentración (mg/L)	% remoción	Concentración (mg/L)	% remoción
2	33.3	46.6	24.9	53.4	49.4	37.1
2.5	29.2	53.3	21.8	59.3	47.0	40.1
3	24.1	61.4	19.7	63.2	37.5	52.2
4	20.3	67.5	16.7	68.7	32.7	58.3
5	15.7	74.8	11.0	79.4	30.3	61.4
6	14.5	76.8	9.7	82.0	23.7	69.8
7	11.7	81.2	8.4	84.4	20.9	73.4
8	10.7	82.8	8.3	84.5	16.9	78.4
9	9.7	84.5	6.6	87.7	15.2	80.6
10	8.2	86.8	5.0	90.6	11.9	84.9
12	6.8	89.1	3.8	92.9	9.9	87.4
15	6.0	90.4	3.1	94.2	7.7	90.2
17	4.8	92.3	2.6	95.1	6.2	92.2
20	4.5	92.8	2.0	96.3	5.2	93.3
25	3.1	95.0	1.1	97.9	4.0	94.9
30	1.4	97.8	0.3	99.4	2.8	96.4
35	0.2	99.6	0.2	99.5	1.2	98.5
40	0.0	99.9	0.0	99.9	0.2	99.7

Cuadro B.5 Concentración del contaminante modelo y porcentaje de remoción, con respecto al tiempo, en el proceso de ozonización catalítica heterogénea (1.000 g/L) a un pH inicial de 7.

Tiempo (min)	Replica 1		Replica 2		Replica 3	
	Concentración (mg/L)	% remoción	Concentración (mg/L)	% remoción	Concentración (mg/L)	% remoción
0	74.8	0.0	76.3	0.0	63.6	0.0
0.5	72.8	2.6	71.5	6.2	59.0	7.3
1	70.0	6.3	66.9	12.3	56.7	10.8
1.5	69.8	6.7	63.2	17.2	54.6	14.1
2	60.7	18.8	60.6	20.5	51.9	18.4
2.5	54.9	26.5	59.1	22.5	49.1	22.9
3	46.4	37.9	54.9	28.0	38.5	39.4

Cuadro B.5 (continuación) Concentración del contaminante modelo y porcentaje de remoción, con respecto al tiempo, en el proceso de ozonización catalítica heterogénea (1.000 g/L) a un pH inicial de 7.

Tiempo (min)	Replica 1		Replica 2		Replica 3	
	Concentración (mg/L)	% remoción	Concentración (mg/L)	% remoción	Concentración (mg/L)	% remoción
4	45.9	38.7	50.1	34.2	37.3	41.4
5	38.4	48.7	43.3	43.2	34.2	46.2
6	31.9	57.4	38.3	49.7	30.3	52.4
7	26.8	64.1	32.9	56.8	25.4	60.1
8	20.2	72.9	29.5	61.4	20.7	67.4
9	17.0	77.3	27.6	63.8	18.0	71.6
10	14.0	81.2	25.1	67.1	13.5	78.8
12	11.9	84.1	19.3	74.7	11.1	82.5
15	8.2	89.1	9.7	87.3	6.8	89.3
17	3.8	94.9	7.3	90.4	6.0	90.6
20	2.6	96.5	5.6	92.7	4.5	93.0
25	1.1	98.5	2.8	96.3	3.7	94.2
30	0.1	99.8	1.5	98.0	1.7	97.4
35	0.1	99.8	0.9	98.8	1.3	98.0
40	0.1	99.8	0.3	99.6	0.2	99.6

Cuadro B.6 Concentración del contaminante modelo y porcentaje de remoción, con respecto al tiempo, en el proceso de ozonización catalítica heterogénea (1.000 g/L) a un pH inicial de 10.

Tiempo (min)	Replica 1		Replica 2		Replica 3	
	Concentración (mg/L)	% remoción	Concentración (mg/L)	% remoción	Concentración (mg/L)	% remoción
0	73.7	0.0	82.9	0.0	93.3	0.0
0.5	71.6	2.8	80.1	3.3	91.9	1.4
1	68.8	6.7	70.7	14.7	85.4	8.4
1.5	57.3	22.3	63.3	23.5	80.1	14.1
2	50.4	31.6	57.0	31.2	73.2	21.6
2.5	47.5	35.5	53.3	35.7	66.4	28.8
3	41.5	43.6	46.7	43.7	58.6	37.1

Cuadro B.6 (continiacion) Concentración del contaminante modelo y porcentaje de remoción, con respecto al tiempo, en el proceso de ozonización catalítica heterogénea (1.000 g/L) a un pH inicial de 10.

Tiempo (min)	Replica 1		Replica 2		Replica 3	
	Concentración (mg/L)	% remoción	Concentración (mg/L)	% remoción	Concentración (mg/L)	% remoción
4	32.5	55.9	36.6	55.8	49.0	47.4
5	25.8	65.0	29.3	64.6	41.8	55.2
6	19.7	73.3	24.5	70.5	38.0	59.3
7	14.1	80.8	23.1	72.1	31.8	65.9
8	10.3	86.0	16.8	79.7	28.8	69.1
9	7.3	90.0	14.2	82.9	24.9	73.3
10	5.1	93.0	11.2	86.4	17.2	81.5
12	3.3	95.6	9.6	88.5	10.6	88.6
15	0.9	98.8	5.1	93.9	8.4	91.0
17	0.5	99.3	4.1	95.1	5.3	94.3
20	0.1	99.8	3.0	96.4	4.2	95.5
25	0.1	99.8	1.9	97.7	2.4	97.5
30	0.1	99.8	0.9	98.9	0.9	99.0
35	0.1	99.8	0.1	99.8	0.0	99.9
40	0.1	99.8	0.1	99.8	0.0	99.9

Cuadro B.7 Porcentaje de remoción promedio y desviación estándar del proceso de ozonización, a distintos pH iniciales.

Tiempo (min)	pH 4		pH 7		pH 10	
	%		%		%	
	Remoción Promedio	Desviación estándar	Remoción Promedio	Desviación estándar	Remoción Promedio	Desviación estándar
0	0	0	0	0	0	0
0.5	12	1	9	6	14	2
1	19	0	16	10	25	2
1.5	25	1	23	7	29	5
2	29	1	27	5	35	7
2.5	33	0	32	5	41	7
3	35	2	39	5	46	6
4	41	4	44	2	54	5
5	51	3	50	4	60	2
6	56	2	55	4	65	1
7	61	1	59	5	70	1

Cuadro B.7 (continuación) Porcentaje de remoción promedio y desviación estándar del proceso de ozonización, a distintos pH iniciales.

Tiempo (min)	pH 4		pH 7		pH 10	
	% Remoción Promedio	Desviación estándar	% Remoción Promedio	Desviación estándar	% Remoción Promedio	Desviación estándar
9	68	1	66	4	77	2
10	69	0	70	6	79	1
12	76	1	76	4	86	3
15	81	0	82	3	90	2
17	88	2	90	2	93	3
20	93	3	93	2	97	1
25	97	0	96	1	99	0
30	97	0	97	1	100	0
35	99	0	98	1	100	0
40	99	0	99	0	100	0

Cuadro B.8 Porcentaje de remoción promedio y desviación estándar del proceso de ozonización catalítica heterogénea (1.000 g/L), a distintos pH iniciales.

Tiempo (min)	pH 4		pH 7		pH 10	
	% Remoción Promedio	Desviación Estándar	% Remoción Promedio	Desviación Estándar	% Remoción Promedio	Desviación Estándar
0	0	0	0	0	0	0
0.5	8	5	7	2	3	1
1	23	9	11	3	10	4
1.5	37	12	15	5	20	5
2	46	8	19	1	28	6
2.5	51	10	23	2	33	4
3	59	6	36	6	41	4
4	65	6	39	4	53	5
5	72	9	45	3	62	6
6	76	6	51	4	68	7
7	80	6	59	4	73	7
8	82	3	65	6	78	9
9	84	4	69	7	82	8
10	87	3	75	8	87	6
12	90	3	80	5	91	4

Cuadro B.8 (continuación) Porcentaje de remoción promedio y desviación estándar del proceso de ozonización catalítica heterogénea (1.000 g/L), a distintos pH iniciales.

Tiempo (min)	pH 4		pH 7		pH 10	
	% Remoción Promedio	Desviación Estándar	% Remoción Promedio	Desviación Estándar	% Remoción Promedio	Desviación Estándar
15	92	2	89	1	95	4
17	93	2	91	3	96	3
20	94	2	93	2	97	2
25	96	2	95	2	98	1
30	98	2	98	1	99	0
35	99	1	98	1	100	0
40	100	0	100	0	100	0

Cuadro B.9 Porcentaje de remoción promedio (% R.) y desviación estándar (σ) del proceso de ozonización catalítica heterogénea con distintas concentraciones de catalizador a un pH inicial de 4.

Tiempo (min)	0.250 g/L		0.500 g/L		1.000 g/L		1.500 g/L		2.000 g/L	
	% R.	σ	% R.	σ	% R.	σ	% R.	σ	% R.	σ
0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
0.5	14	7	11	2	7	6	10	1	17	6
1	28	3	22	4	21	14	25	8	37	8
1.5	35	1	28	4	33	18	40	10	51	10
2	44	2	35	3	43	13	49	14	59	13
2.5	46	2	43	5	49	12	53	13	66	17
3	54	2	49	6	58	8	56	14	69	16
4	60	4	57	4	64	7	68	11	78	8
6	71	0	66	2	75	7	78	6	85	6
8	77	1	72	4	81	4	83	6	91	6
10	83	1	79	6	87	3	86	7	94	3
12	87	1	84	6	90	3	88	7	95	3
15	91	2	89	4	91	2	89	5	96	2
20	93	1	93	3	94	2	92	4	97	2

Cuadro B.9 (continuación) Porcentaje de remoción promedio (% R.) y desviación estándar (σ) del proceso de ozonización catalítica heterogénea con distintas concentraciones de catalizador a un pH inicial de 4.

Tiempo (min)	0.250 g/L		0.500 g/L		1.000 g/L		1.500 g/L		2.000 g/L	
	% R.	σ	% R.	σ	% R.	σ	% R.	σ	% R.	σ
25	95	1	95	2	96	2	93	4	98	2
30	96	1	97	1	98	2	96	2	99	1
35	98	0	97	1	99	1	97	1	99	1
40	98	0	98	0	100	0	97	1	99	0

Cuadro B.10 Concentración de contaminante modelo, porcentaje de remoción y porcentaje de hierro lixiviado en la determinación de estabilidad del catalizador estudiado (2.000 g/L).

Número de repetición de uso	Concentración (tiempo = 0)	Concentración (tiempo = 40 min)	% remoción del contaminante	Hierro lixiviado (mg)	% Hierro lixiviado
0	25.8	0.0	100.00	3.69	2.8
1	89.7	2.7	97.03	4.15	5.9
2	74.4	2.0	97.28	5.42	10.0
3	89.9	0.9	98.96	2.06	11.6
4	76.7	1.1	98.59	0.92	12.3

Cuadro B.11 Datos de demanda química de oxígeno promedio, porcentaje de remoción del DQO y porcentaje de reducción de la Absorbancia a 254 nm, con sus respectivas desviaciones estándar, a un pH inicial de 4 y 2.000 g/L de catalizador.

Tiempo (min)	DQO		% reducción		% reducción	
	Promedio (mg/L)	Desviación Estándar	remoción DQO	Desviación Estándar	Absorbancia 254 nm	Desviación Estándar
0	28	7	0	0	0	0
3	21	6	26	3	43	1
10	16	5	45	2	54	6
25	12	3	56	1	63	9
40	9	3	70	2	65	6

Cuadro B.12 Porcentaje de remoción promedio del contaminante modelo y su desviación estándar, a un pH inicial de 4, 2.000 g/L de catalizador y 100 mg/L de terbutanol.

Tiempo (min)	% Remoción Promedio	Desviación Estándar
0	0	0
0.5	4	2
1	16	1
1.5	24	3
2	33	6
2.5	40	7
3	45	8
4	56	4
6	68	6
8	76	4
10	81	7
12	84	4
15	86	0
20	92	0
25	95	1
30	96	1
35	97	1
40	98	0

Cuadro B.13 Concentración de ozono en fase gaseosa.

	Replica 1	Replica 2	Replica 3
Concentración condiciones experimentales (g/L)	0.153	0.132	0.151
Concentración normalizada (g/L)	0.189	0.164	0.187

Cuadro B.14 Porcentaje de remoción promedio y desviación estándar del proceso de ozonización catalítica heterogénea utilizando catalizador Fe-Mn (2.000 g/L), a pH inicial de 4.

% Remoción Promedio	Desviación Estándar
0.00	0.00
2.72	1.47
14.70	2.39
24.01	2.63
30.38	1.99
42.63	2.50

Cuadro B.14 (continuación) Porcentaje de remoción promedio y desviación estándar del proceso de ozonización catalítica heterogénea utilizando catalizador Fe-Mn (2.000 g/L), a pH inicial de 4.

% Remoción Promedio	Desviación Estándar
56.16	2.74
63.48	2.54
73.09	0.89
82.74	1.35
91.07	1.40
96.33	1.28
98.33	0.95

Cuadro B.15 Fracción contributiva del radical hidroxilo a la constante global de reacción en presencia de 100 mg/L.

Fracción	% Contributivo
f_{OH}	53

Cuadro B.16 Constantes iniciales de reacción obtenidas por regresión no lineal.

Catalizador (g/L)	k (min⁻¹)	Error estandar	Intervalo de confianza (95%)		TBA adicionado (ppm)
0.000	0.1356	0.004	0.1251	0.1467	0
0.250	0.2523	0.008	0.2245	0.2827	0
0.500	0.2295	0.011	0.2042	0.2572	0
1.000	0.2643	0.008	0.2456	0.2841	0
1.500	0.2378	0.010	0.2129	0.2645	0
2.000	0.4328	0.013	0.4016	0.4661	0
2.000	0.2100	0.013	0.1791	0.2445	100

C. Muestra de cálculo

C.1. Cálculo de concentración en base de Absorbancia en mg/L

Por medio de la ecuación (6.1) se tiene:

$$ABS = 0.0203[\text{Colron Red SD3B}] + 0.005 \quad (6.1)$$

Sustituyendo el dato de Absorbancia del cuadro A.4, fila dos, columna dos, se obtiene:

$$1.826 = 0.0203[\text{Colron Red SD3B}] + 0.005$$

$$[\text{Colron Red SD3B}] = 89.7 \text{ mg/L}$$

Valor mostrado en Cuadro B.10, fila dos, columna dos.

C.2. Cálculo del porcentaje de remoción

Por medio de la ecuación C.1:

$$\% \text{ Remoción} = \frac{C_0 - C_F}{C_0} * 100 \quad (C.1)$$

Donde C_0 es la concentración inicial y C_F la concentración final en mg/L. Sustituyendo los valores del Cuadro B.10 fila dos, columna 2 (C_0) y fila dos columna tres (C_F), se tiene:

$$\% \text{ Remoción} = \frac{89.7 - 2.7}{89.7} = 97.0 \%$$

Valor mostrado en el Cuadro B.10, fila dos, columna cuatro.

C.3. Calculo de porcentaje de Hierro lixiviado

El contenido de hierro inicial, se utilizaron 2.200 g/L de catalizador al 6%, en un volumen de 1 litro:

$$\text{Contenido Fe} = 2.200 \frac{g}{L} * 1 L * 0.06 * 1000 \frac{mg}{g} = 132 mg$$

Por medio de la ecuación C.2, se calcula el porcentaje de hierro lixiviado:

$$\% \text{ Hierro lixiviado} = \left(\frac{C_0 - C_F}{C_0} \right) * 100 \quad (C.2)$$

Sustituyendo los valores mostrados en el Cuadro B.10, fila uno, columna 5, se tiene:

$$\% \text{ Hierro lixiviado} = \left(\frac{132 - 3.69}{132} \right) * 100 = 2.8\%$$

Valor mostrado en el Cuadro B.10, fila uno, columna 6.

C.4. Calculo de concentración de ozono en fase gaseosa

Basados en las reacciones químicas y el método yodimétrico, los moles de I₂ generados por la reacción con el ozono se calculan por medio de la ecuación (C.3):

$$\text{Moles I}_2 = \frac{2 V_{\text{consumido}} C_{\text{tiosulfato de sodio}} \text{FD}}{1000} \quad (C.3)$$

Donde FD es el factor de dilución (en 100 mL). Sustituyendo los valores mostrados en los Cuadro A.19 y A.20, para la réplica 1, se tiene:

$$\text{Moles I}_2 = \frac{2 * 2.65 * 0.09 * 100}{1000 * 15} = 0.0032 \text{ mol}$$

La concentración en gramos por litro en fase gaseosa se obtiene por medio de la ecuación C.4:

$$\text{Concentración de ozono} = \frac{\text{Moles } I_2 * \text{PM } O_3}{\text{Flujo} * t} \quad (\text{C.4})$$

Sustituyendo el resultado anterior y los datos de la réplica uno del Cuadro A.20 se obtiene:

$$\text{Concentración de ozono} = \frac{0.0032 * 48}{0.5 * 2} = 0.153 \text{ g/L}$$

Valor mostrado en el Cuadro B.13, fila uno, columna dos.

C.5. Calculo de fracción contributiva del radical Hidroxilo

Haciendo uso de la Ecuación 7.8:

$$f_{OH\cdot} = \left(1 - \frac{k_{globalTBA}}{k_{global}} \right) * 100\%$$

Sustituyendo lo valores mostrados en la Figura 7.9, se tiene:

$$f_{OH\cdot} = \left(1 - \frac{0.4328}{0.2100} \right) * 100\%$$

$$f_{OH\cdot} = 52\%$$

Valor mostrado en el cuadro B.15.

ANEXOS



Céd. Jurídica 3-101-086188
 Apdo: 141-2050 San Pedro M. de Oca, San José, C.R.
 Tels: (506) 2224-1197 / (506) 2234-1833
 Fax: (506) 2253-2558 / E-Mail: servipool@ice.co.cr

ESPECIFICACIONES DE CALIDAD
 AGUA DESIONIZADA
 TIPO TRIDESTILADA

Nos permitimos informarles que el agua **DESTAGUA** que nosotros producimos tiene una calidad Tipo 1 ASTM, de acuerdo con las especificaciones del "Standard Methods for Examination of Water and Wastewater", grado reactivo para uso general en Laboratorios, Industria Farmacéutica, Industrial, Electrónica, entre otros. Es producida mediante el Intercambio Iónico.

De acuerdo con los resultados de análisis realizados en el sitio se obtiene que:


Característica	Parámetro	Resultado
Conductividad	Inferior a 0.1 MicroSiemens	CONFORME
Sólidos Totales Disueltos	Menor al 0.05 mg/L	CONFORME
Alcalinidad expresada como mg/L CaCO ₃	Menor a 2	CONFORME
Dureza expresada como mg/L CaCO ₃	Menor a 0.3 mg/L	CONFORME
Coliformes Totales y Fecales	Menor a 2 M.N.P/d.L	CONFORME
Silíce como SiO ₂	Menor 0.05mg/L	CONFORME
pH	6.5-7.5	CONFORME
Cloruros como Cl	Menor 0.9 mg/L	CONFORME

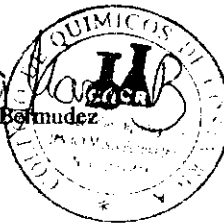
Ante todo la calidad del agua DESTAGUA que producimos en cuanto a su pH, Conductividad, Sólidos Totales Disueltos, Silíce y Contaminación Bacteriana, la garantizamos en el punto de salida del tubo de llenado de los envases en nuestra planta.

Así mismo no nos hacemos responsables de la contaminación que pueda adquirir el agua DESTAGUA en envases que sean traídos por el Cliente.

Referencia: "Standard Methods for Examination of Water and Wastewater" 20th, Edition, 1998


 Pablo Soto Bornemann
 Gerente
 Servipool S.A.


 B.Q. Jessica Masís Bermúdez
 Regente Químico
 Servipool S.A.



Distribuidores Exclusivos de Productos y Servicios Tecnología **Tratagua**®



OZONATORS

General specifications / installation
and maintenance instructions



**THE HIGH FREQUENCY OZONE GENERATORS
VTT / VTTL SERIES**

Ozomax would like to congratulate you on your purchase of your ozone generator. This quality ozonator has been designed to give you many years of reliable service and represents the best value for your money. It requires little maintenance to achieve its best performance and its longest longevity. It is relatively easy to install by a certified plumber & electrician or certified personnel. All components used in the manufacturing of the Ozonator are CSA & /or UL approved and/or meets the Canadian electrical CAN/CSA Code 22.2.

!! Warning Please read carefully all of the information contained within this manual and all other documents provided with your ozone generator model prior to installing it. This ozonator uses high voltages which, if not installed as per the instructions provided, can cause **Electrical shock & Fire Hazard. This ozonator is made for indoor applications & should not be exposed to rain or condensation or any excessive moisture of any kind.**

Keep this manual for future reference. Save the packing and proof of purchase. If you need assistance or service, call your local distributor or Ozomax Ltd at 450-378-6825 from 9:00 a.m to 5:00 pm North American standard time (east cost)

This symbol !! is intended to alert the user of the presence of important operating and servicing (maintenance) instructions in the owner's manual.

1.0 Limited warranty

Ozomax Ltd warrants all the ozonators to be free from defects in components & workmanship to the original purchaser for (12) months from date of invoice under conditions of intended use as stipulated in this and the operating manual. The corona lamp is warranted against catastrophic failure for 5 years under conditions of normal use. The warranty is not extended to other peripheral equipment such as venturiers, compressors, air dryers or any other units not manufactured by Ozomax Ltd.

The warranty shall be null, void and non binding upon Ozomax, if Ozomax or its distributors determine that the cause of problems or defects to be a result of one or more of the following :

Operating the ozonator outside the normal use intended for, namely, water & air treatment in non explosion proof environment. (explosion proof models are available and will be specified as such

- 1) Improper installation or installation made by uncertified personnel
- 2) Installation in an inappropriate location such as a humid, and/or wet, and/or hot and/or dirty environment
- 3) Improper adjustments made by the client after proper installation was done by certified personnel.

All warranty services will be provided by our factory service centers or by our distributors

during normal working hours.

Warrantor is not responsible for consequential damages (material or injuries).

Under no circumstances Ozomax Ltd will be liable to any charges or damages caused directly or indirectly by its products.

This warranty might be extended to 5 years if the maintenance service is done by Ozomax Ltd or its certified distributors. This will require the signature of a maintenance contract upon purchasing the equipment. Usually 10 % of the purchase price per year will cover the maintenance cost of the ozonator only. This estimate might vary with location and from country to country.

2. 0 Ambient conditions and Operating parameters

Table -1-

Conditions or parameters	Range of operation
Ambient temperature	10°C to 35°C Max
Ambient Relative Humidity	0 to 50% max (non condensing)
Ambient particles count (Typical Class 100K)	100,000 particles per ft ³ or less (environment clean & free of dust) and well ventilated Large units has to be exhausted to the outside or an O ₃ destruct unit
Voltages	120 V 50-60 Hz for North America 220 to 240 V 50-60 Hz elsewhere Voltage fluctuation and surges will damage power supply - - 10% of nominal
Power consumption	60 watt per VTL lamp max OZO1VTT 60 watts OZO2VTT 120 watts OZO4VTL 240 watts...
Maximum delivery pressure to the ozonator	20 PSI
Maximum air or oxygen temperature for feed gas to the ozonator	25°C
Relative humidity of feed gases to the ozonator	Typically -40°C dew point or better. This achieved by manual or automatic air dryers. Manual dryer will require frequent regeneration & frequent supervision
Flow rate of feed gas	5 CFH per Corona VTL VTL tube with O ₂ feed 10 CFH per Corona VTL VTL tube with Air
Ozone output measurement is measured in units of Grams per hour or pounds/day. Concentrations will vary from 0.02 % by weight to 3 % by weight depending on corona lamp type and dry air feed flow rate If Oxygen is used as feed the concentration could increase up to 7 % or more depending on the O ₂ flow rate (see charts below)	UV absorption method is used under the following parameters conditions: Feed gas temperature - 20°C or lower Feed gas humidity - -40°C dew point or dryer Feed gas pressure - 15 PSI Flow rate of feed gas as per above
Location for installation	Ozonator should be installed on a wall or against a wall which is not flammable & fire resistant. The ozonator should be surrounded by free space on all sides a minimum of 2 feet at above ambient conditions.

Note: Warranty & performance of your equipment is contingent upon strict compliance with operating conditions and specifications defined in Table -1-.

3.1 Performance of VTT corona tube lamps

Air Feed

Model Number	Nominal Air flow rate (10 CFH /VTT) at 5 psig	Nominal Concentration % by weight
OZO 1VTT	10	0.45 %
OZO 2VTT	20	0.4 5%
OZO 4VTT	40	0.4 5%
OZO 6VTT	60	0.4 5%
OZO 8VTT	80	0.4 5%
OZO 12 VTT	120 (2 CFM)	0.4 5%
OZO 16 VTT	160 (2.66 CFM)	0.4 5%
OZO 20 VTT	200 (3.33 CFM)	0.4 5%

Oxygen Feed Performance (NOMINAL PERFORMANCE)

Model Number	Nominal O2 flow rate (5 CFH /VTT) at 10 psi	Nominal Concentration % by weight
OZO 1VTT	5	2.5 %
OZO 2VTT	10	2.5 %
OZO 4VTT	20	2.5 %
OZO 6VTT	30	2.5 %
OZO 8VTT	40	2.5 %
OZO 12 VTT	60	2.5 %
OZO 16 VTT	80	2.5 %
OZO 20 VTT	100	2.5 %
OZO 30VTT	150	2.5 %
OZO 40VTT	200	2.5 %

Examples:

1- Typical O3 data with O2 feed for OZO4VTT at different flow rates and pressures
Nominal is 20 gr/hr

Q	Q	Press	Pres.	Temp	Temp.	Q	% wt	O3	O3
CFH	CFM	ure	Factor	C	Factor	Stand	O3	lbs/d	g/h
		psig				ard		ay	
10.00	0.17	25.00	1.64	25.00	1.00	0.27	3.93	1.29	24.32
20.00	0.33	35.00	1.64	25.00	1.00	0.61	2.30	1.68	31.84
20.00	0.33	30.00	1.74	25.00	1.00	0.58	2.45	1.70	32.17
20.00	0.33	20.00	1.54	25.00	1.00	0.51	2.35	1.44	27.19
20.00	0.33	15.00	1.42	25.00	1.00	0.47	2.35	1.33	25.15
20.00	0.33	10.00	1.30	25.00	1.00	0.43	2.36	1.22	23.03

Special features for some models

1-Models with digital display:

Some models are equipped with a digital display for the amount of O₃ produced which represent the % of the maximum of the capacity of the model in question.

Example :

Model OZO 1 VTI with dry air produce at 100 % 2 g/hr so if the display is 50 then it is producing 50% of 2 gr/hr which is 1 gr/hr and so on. If used with O₂ at 100 % it produce 5 g/hr at 50% it is 2.5 g/hr .

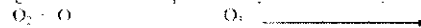
2- Models with ORP controller

Some Ozone generators are equipped with an ORP Dissolved O₃ monitor which display the ORP value in the Ozonated water as well as it can be used in as on-off proportional controller . To change set point for the control value you can do by scanning the LCD display on the face of the O₃ generator.

3.0 Theory of Operation of Ozomax ozonators

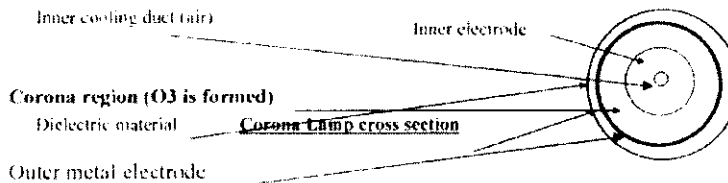
Ozone is formed when an electrical discharge is produced between two electrodes separated by a dielectric.

Voltage is provided by high voltage power supply which can vary from 5000 Volts to 10,000 Volts depending on the model. The process may be described by the following reaction.



Energy

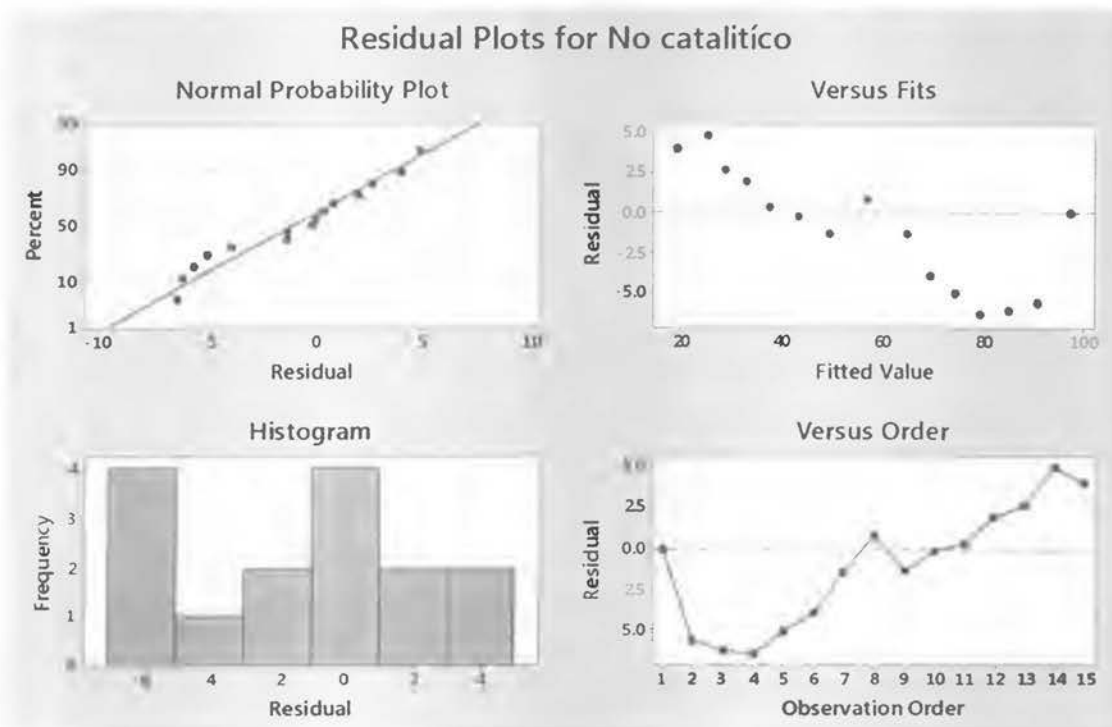
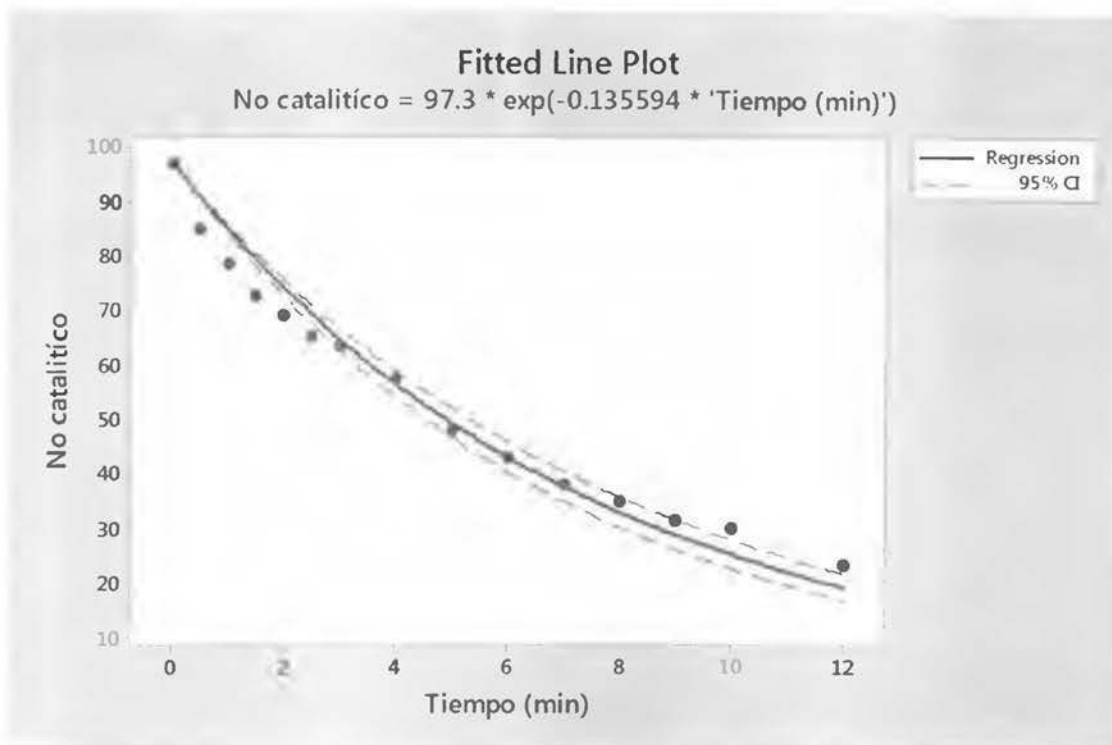
Ozomax standard ozonators are air cooled. Water cooled units are also available. Models intended for outdoor installation include an air heat exchanger combined with either a chilled water or an air conditioning unit. The outdoor models are build in water tight NEMA enclosures.



Outer metal electrode

The quality of feed gas is very pertinent to the ozone production process as shown in table-1. If air contains humidity, oil droplets from unfiltered compressed air, or particles the overall electrical impedance of the system will be affected which may lead to the premature failure of the corona lamp. In very extreme cases out-of-spec air quality will cause a fire inside the ozonator enclosure. Good quality feed gas is obtained by using air filtration and air dryers. Please refer to the catalogues & technical articles provided to learn more about the theory of ozone & its applications. You may order these articles directly from Ozomax or its distributors.

Ozomax ozonators are capable of operating under negative or positive pressure. Ozomax can supply the required air dryers, i.e., either the heat regenerated type or the pressure regenerated type. See typical installation configurations below:



Residual Plots for No catalítico

Nonlinear Regression: No catalítico = 97.3 * exp(Theta2 * 'Tiempo (min)')

Method

Algorithm	Gauss-Newton
Max iterations	200
Tolerance	0.00001

Starting Values for Parameters

Parameter	Value
Theta2	0

Equation

No catalítico = 97.3 * exp(-0.135594 * 'Tiempo (min)')

Parameter Estimates

Parameter	Estimate	SE Estimate	95% CI
Theta2	-0.135594	0.0049191	(-0.146796, -0.125180)

No catalítico = 97.3 * exp(Theta2 * 'Tiempo (min)')

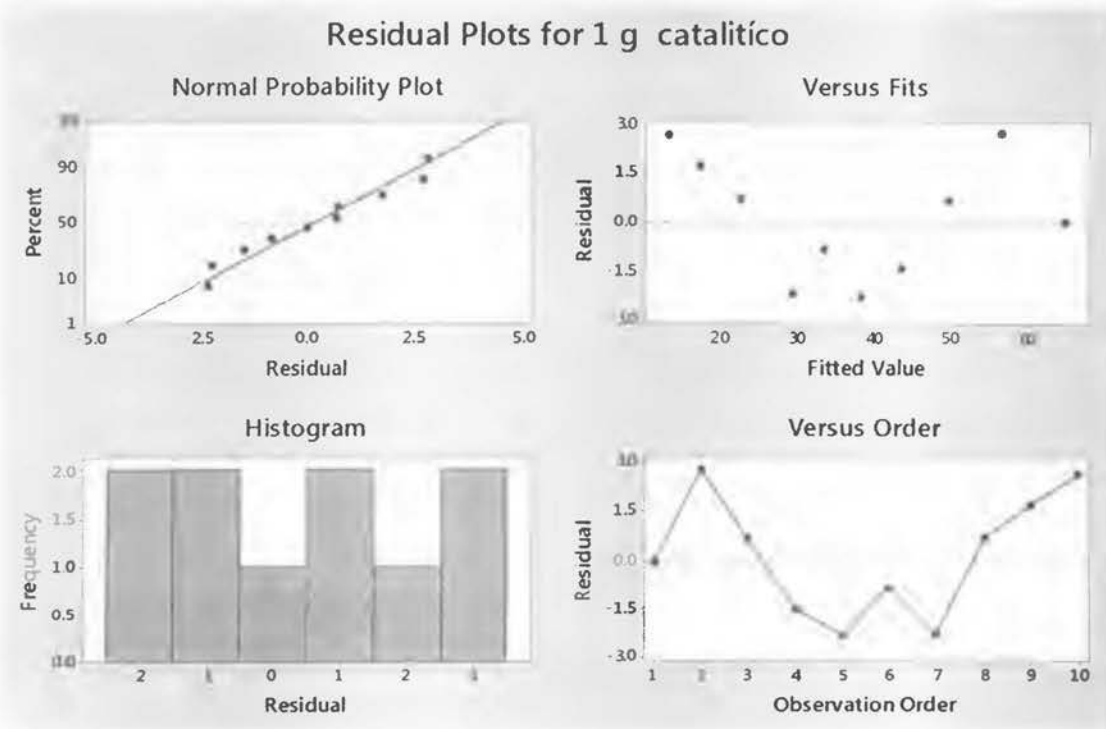
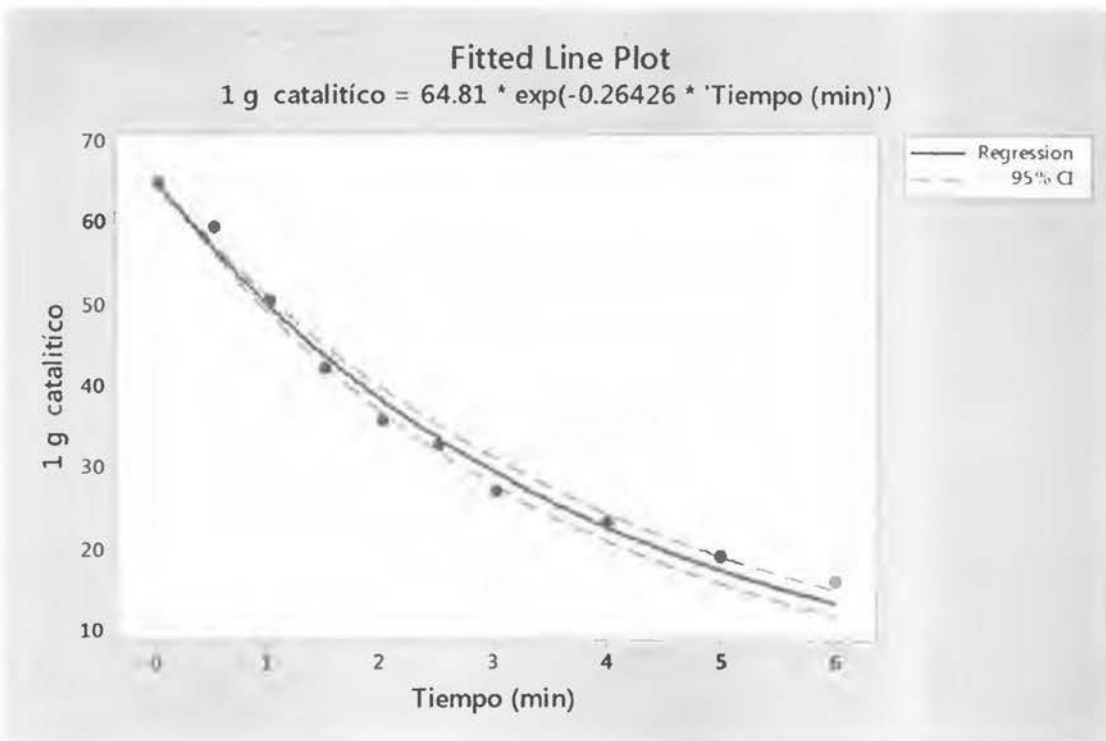
Lack of Fit

There are no replicates.
Minitab cannot do the lack of fit test based on pure error.

Summary

Iterations	8
Final SSE	207.825
DPE	14
MSE	14.8447
S	3.85288

Fitted Line: No catalítico versus Tiempo (min)



Nonlinear Regression: 1 g catalítico = 64.81 * exp(Theta2 * 'Tiempo (min)')

Method

Algorithm	Gauss-Newton
Max iterations	200
Tolerance	0.00001

Starting Values for Parameters

Parameter	Value
Theta2	0

Equation

1 g catalítico = 64.81 * exp(-0.26426 * 'Tiempo (min)')

Parameter Estimates

Parameter	Estimate	SE Estimate	95% CI
Theta2	-0.264260	0.0084290	(-0.284194, -0.245591)

1 g catalítico = 64.81 * exp(Theta2 * 'Tiempo (min)')

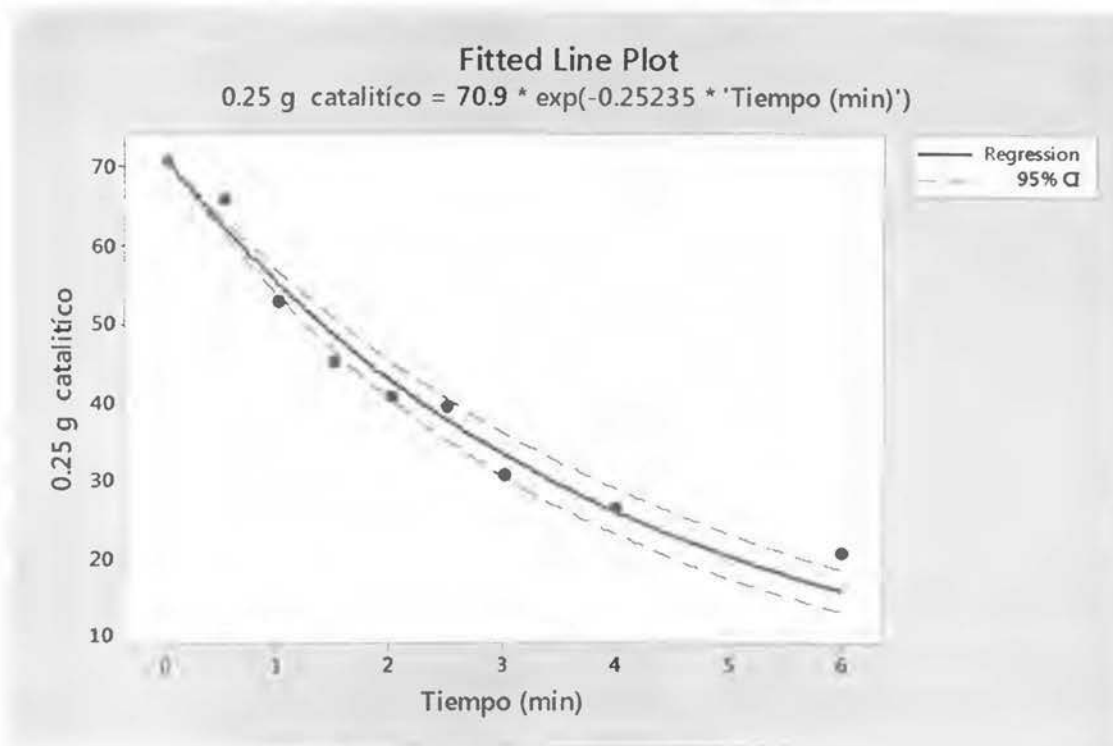
Lack of Fit

There are no replicates.
Minitab cannot do the lack of fit test based on pure error.

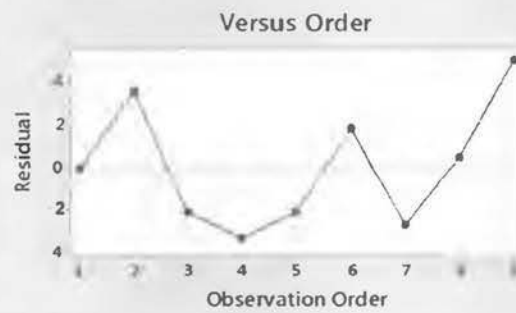
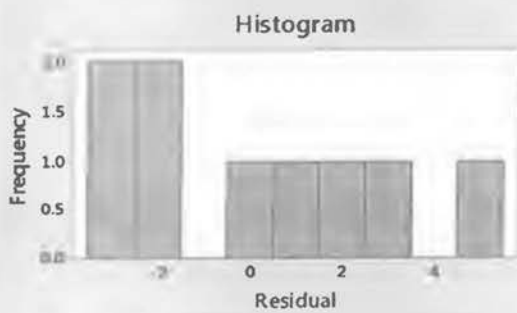
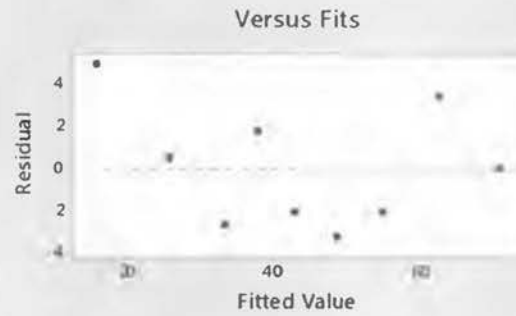
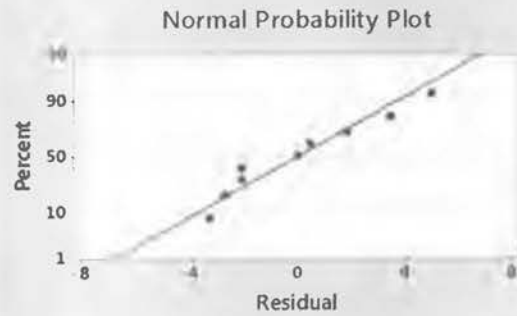
Summary

Iterations	7
Final SSE	32.0211
DPE	9
MSE	3.55790
S	1.88624

Fitted Line: 1 g catalítico versus Tiempo (min)



Residual Plots for 0.25 g catalítico



Nonlinear Regression: 0.25 g catalítico = 70.9 * exp(Theta2 * 'Tiempo (min)')

Method

```

Algorithm      Gauss-Newton
Max iterations      200
Tolerance        0.00001

```

Starting Values for Parameters

```

Parameter  Value
Theta2      0

```

Equation

0.25 g catalítico = 70.9 * exp(-0.25235 * 'Tiempo (min)')

Parameter Estimates

Parameter	Estimate	SE Estimate	95% CI
Theta2	-0.252350	0.0123749	(-0.282790, -0.224593)

0.25 g catalítico = 70.9 * exp(Theta2 * 'Tiempo (min)')

Lack of Fit

There are no replicates.
Minitab cannot do the lack of fit test based on pure error.

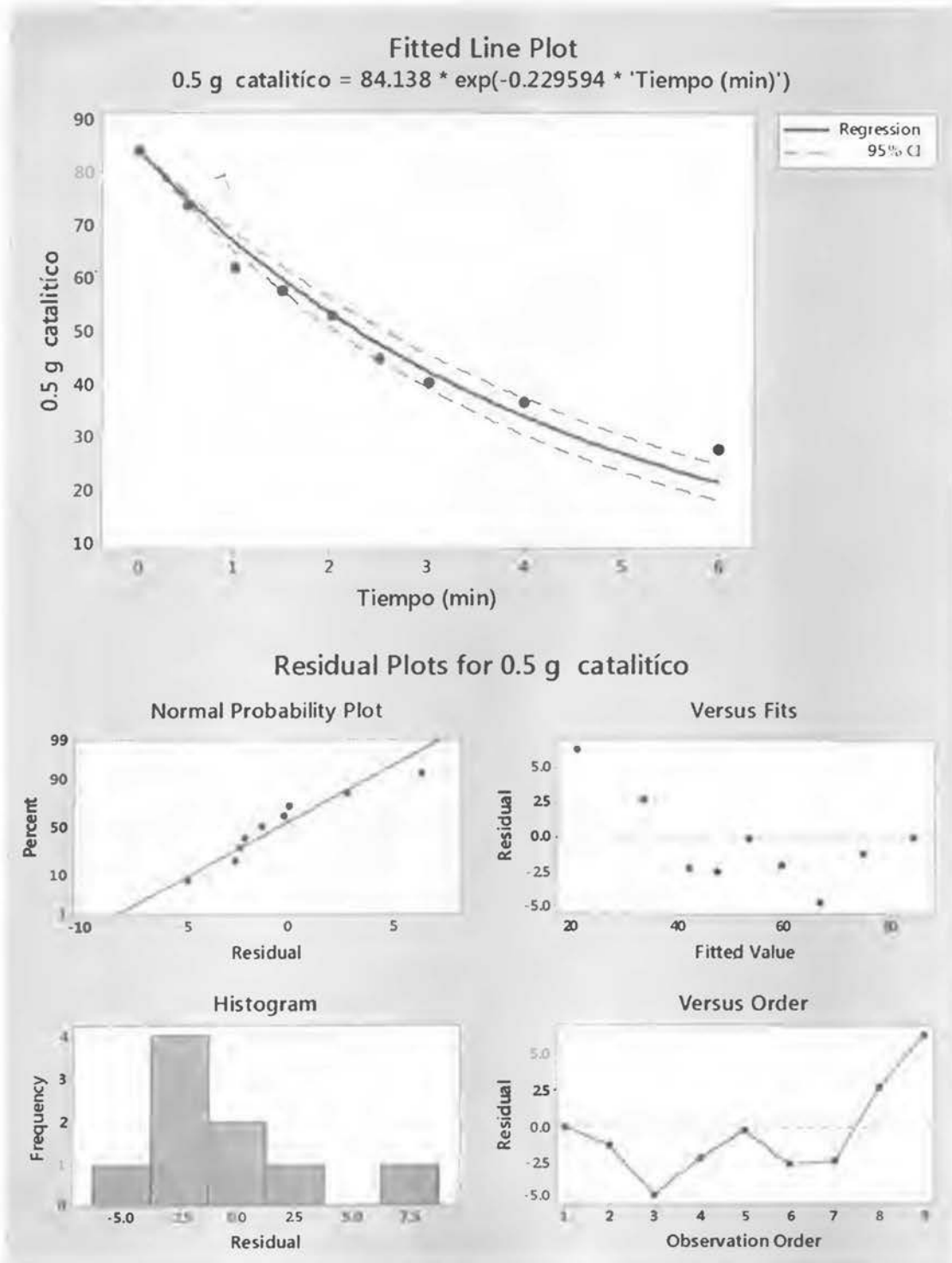
Summary

```

Iterations      8
Final SSE      67.3007
DFE             8
MSE            8.41259
S              2.90045

```

Fitted Line: 0.25 g catalítico versus Tiempo (min)



Nonlinear Regression: 0.5 g catalítico = 84.138 * exp(Theta2 * 'Tiempo (min...)

Method

Algorithm	Gauss-Newton
Max iterations	200
Tolerance	0.00001

Starting Values for Parameters

Parameter	Value
Theta2	0

Equation

0.5 g catalitico = 84.138 * exp(-0.229594 * 'Tiempo (min)')

Parameter Estimates

Parameter	Estimate	SE Estimate	95% CI
Theta2	-0.229594	0.0112046	(-0.257245, -0.204259)

0.5 g catalítico = 84.138 * exp(Theta2 * 'Tiempo (min)')

Lack of Fit

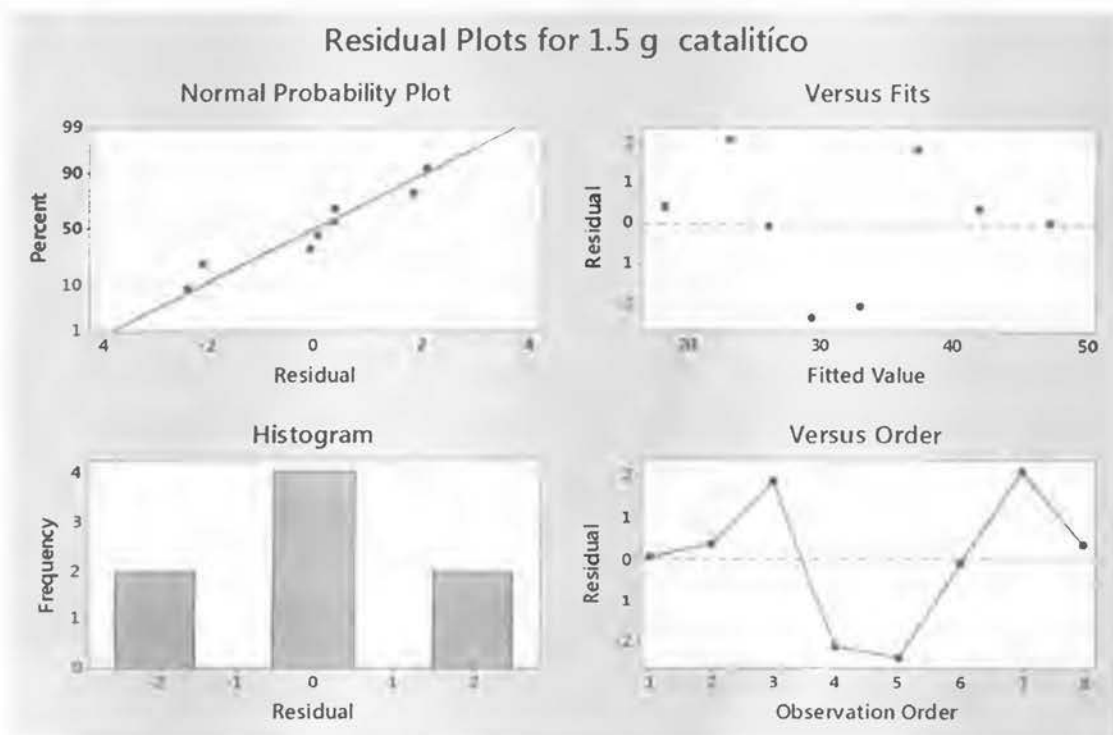
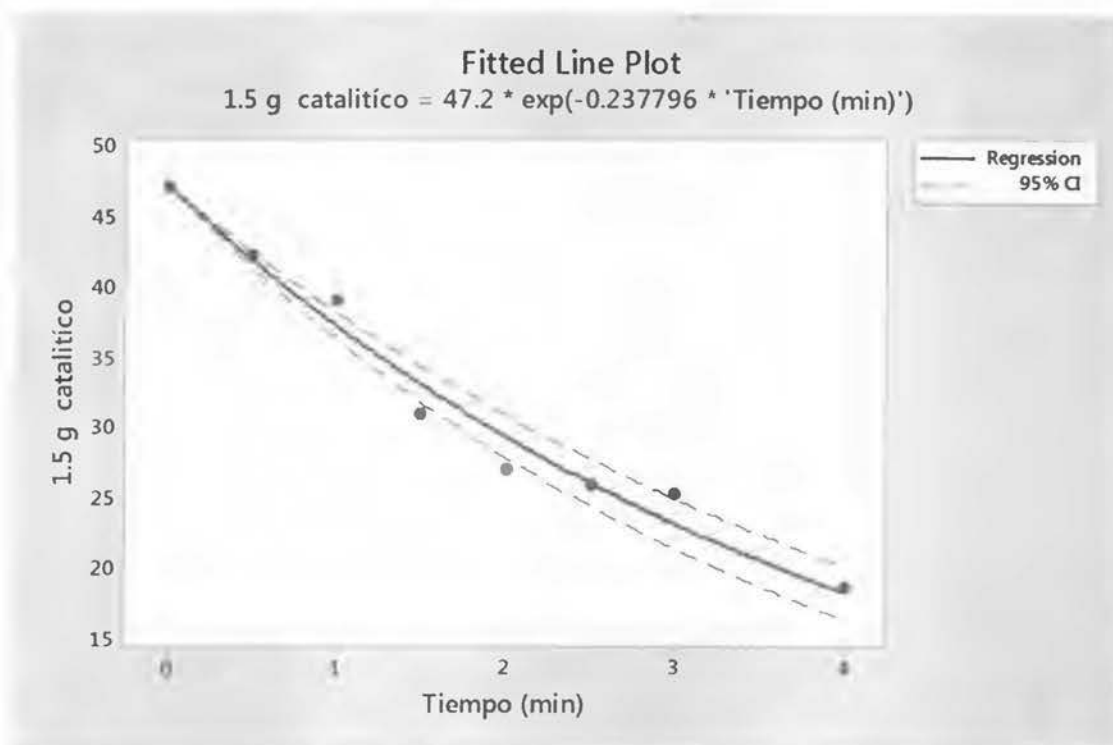
There are no replicates.
Minitab cannot do the lack of fit test based on pure error.

Summary

Iterations	8
Final SSE	89.9326
DFE	8
MSE	11.2416
S	3.35285

Fitted Line: 0.5 g catalítico versus Tiempo (min)

Residual Plots for 0.5 g catalítico



Nonlinear Regression: 1.5 g catalítico = 47.2 * exp(Theta2 * 'Tiempo (min)')

Method

Algorithm	Gauss-Newton
Max iterations	200
Tolerance	0.00001

Starting Values for Parameters

Parameter	Value
Theta2	0

Equation

1.5 g catalítico = 47.2 * exp(-0.237796 * 'Tiempo (min)')

Parameter Estimates

Parameter	Estimate	SE Estimate	95% CI
Theta2	-0.237796	0.0108611	(-0.264497, -0.212862)

1.5 g catalítico = 47.2 * exp(Theta2 * 'Tiempo (min)')

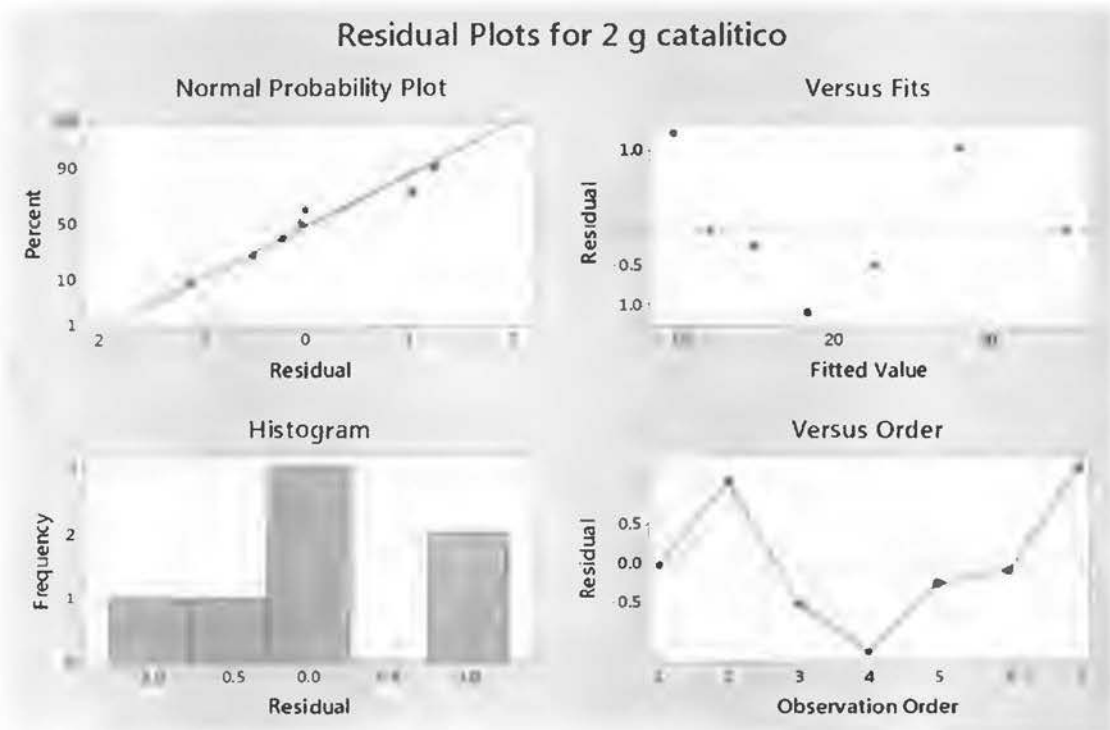
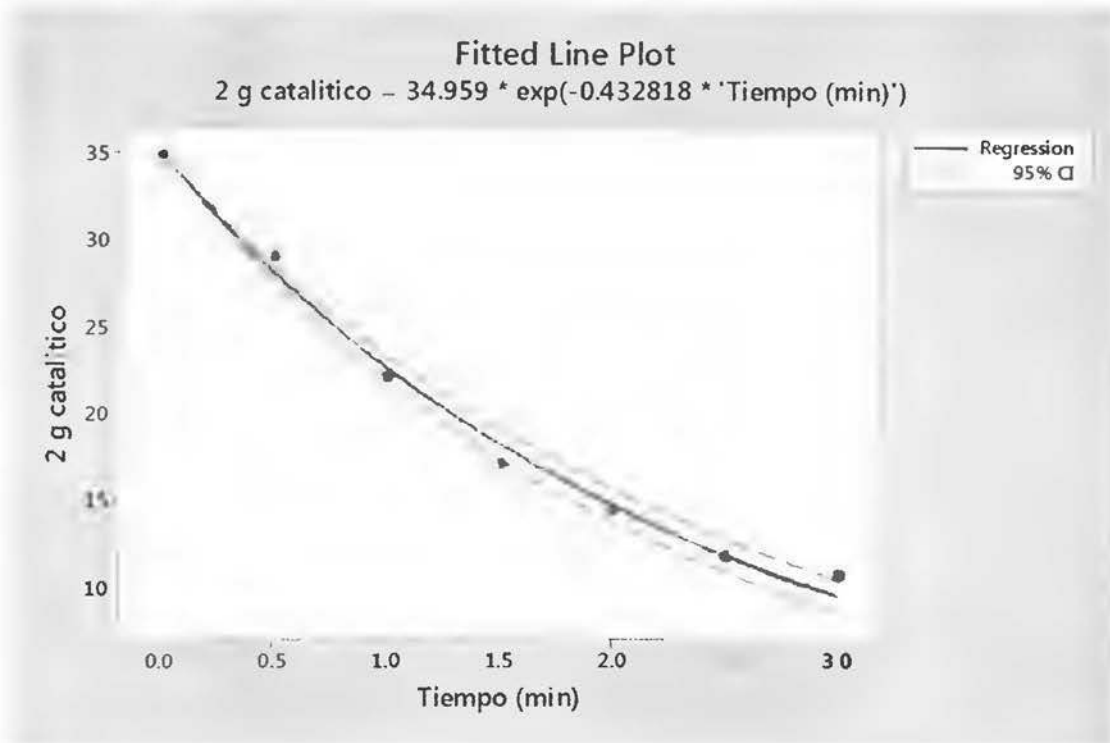
Lack of Fit

There are no replicates.
Minitab cannot do the lack of fit test based on pure error.

Summary

Iterations	6
Final SSE	18.2447
DFE	7
MSE	2.60638
S	1.61443

Fitted Line: 1.5 g catalítico versus Tiempo (min)



Nonlinear Regression: 2 g catalitico = 34.959 * exp(Theta2 * 'Tiempo (min)')

Method

Algorithm	Gauss-Newton
Max iterations	200
Tolerance	0.00001

Starting Values for Parameters

Parameter	Value
Theta2	0

Equation

$$2 \text{ g catalitico} = 34.959 * \exp(-0.432818 * \text{'Tiempo (min)'})$$

Parameter Estimates

Parameter	Estimate	SE Estimate	95% CI
Theta2	-0.432818	0.0131023	(-0.466125, -0.401610)

$$2 \text{ g catalitico} = 34.959 * \exp(\text{Theta2} * \text{'Tiempo (min)'})$$

Lack of Fit

There are no replicates.
Minitab cannot do the lack of fit test based on pure error.

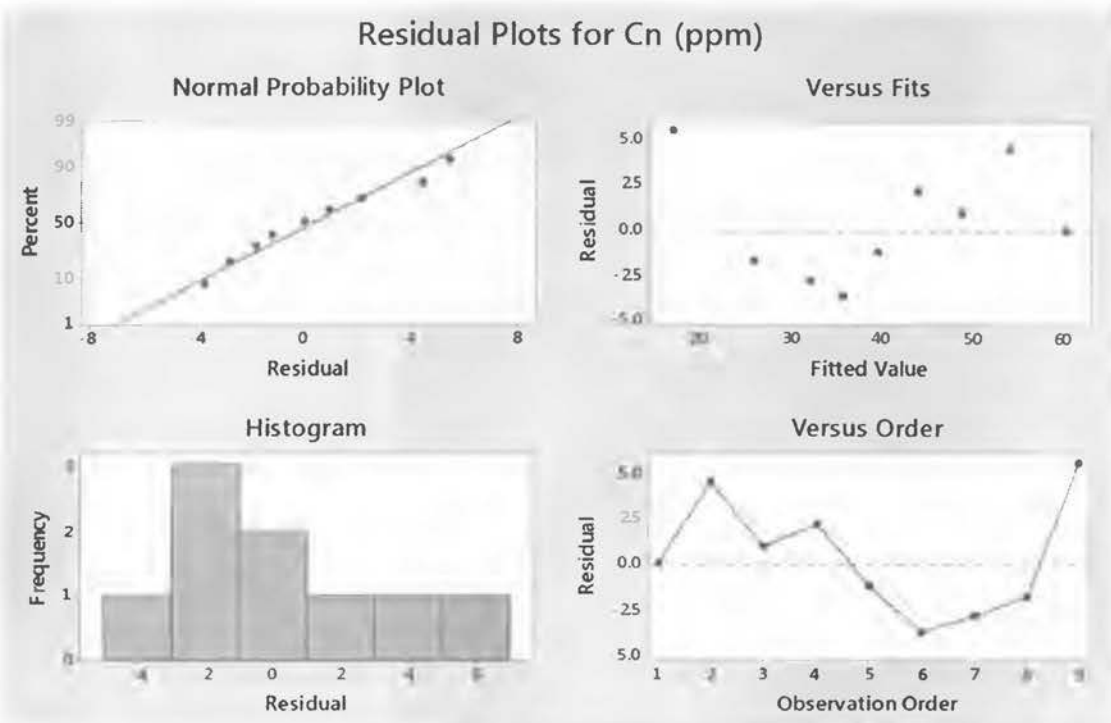
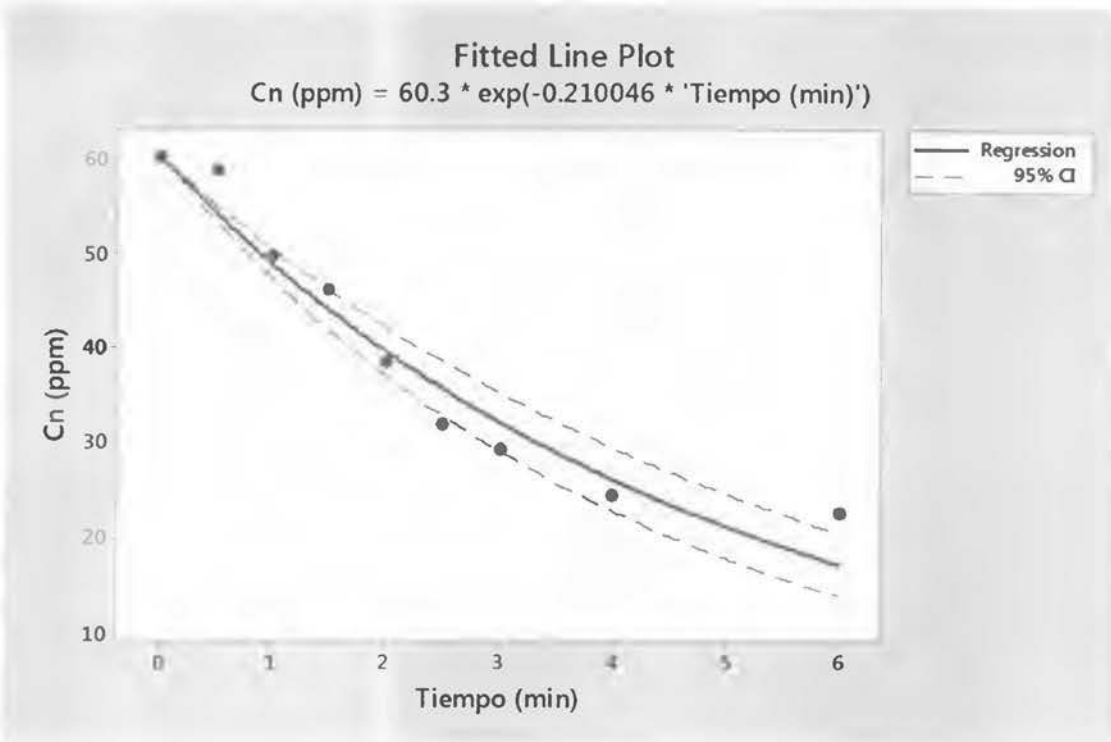
Summary

Iterations	7
Final SSE	4.14623
DFE	6
MSE	0.691038
S	0.831287

Fitted Line: 2 g catalitico versus Tiempo (min)

Residual Plots for 2 g catalitico

En presencia del Secuestrador:



Nonlinear Regression: Cn (ppm) = 60.3 * exp(Theta2 * 'Tiempo (min)')

Method

Algorithm	Gauss-Newton
Max iterations	200
Tolerance	0.00001

Starting Values for Parameters

Parameter	Value
Theta2	0

Equation

Cn (ppm) = 60.3 * exp(-0.210046 * 'Tiempo (min)')

Parameter Estimates

Parameter	Estimate	SE Estimate	95% CI
Theta2	-0.210046	0.0139644	(-0.244493, -0.179168)

Cn (ppm) = 60.3 * exp(Theta2 * 'Tiempo (min)')

Lack of Fit

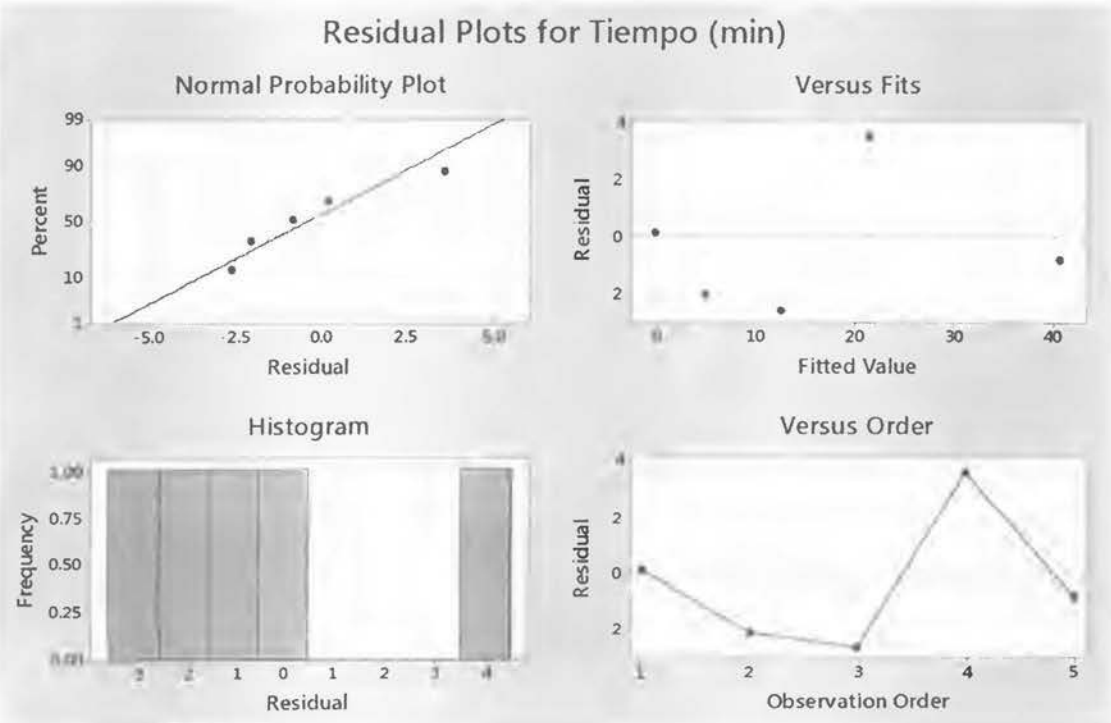
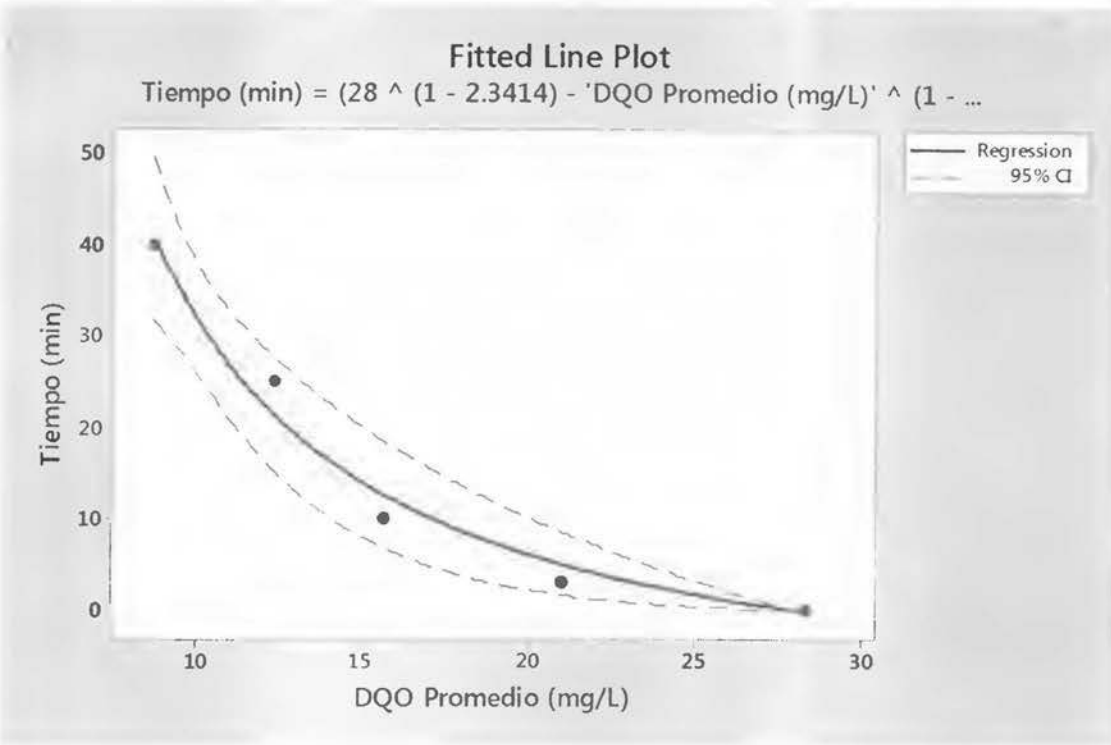
There are no replicates.
Minitab cannot do the lack of fit test based on pure error.

Summary

Iterations	7
Final SSE	81.6767
DFE	8
MSE	10.2096
S	3.19524

Fitted Line: Cn (ppm) versus Tiempo (min)

DQO



Nonlinear Regression: Tiempo (min) = (28 ^ (1 - a) - ...

Method

Algorithm Gauss-Newton
 Max iterations 200
 Tolerance 0.00001

Starting Values for Parameters

Parameter Value
 a 0.00001
 k 0.00001

Equation

Tiempo (min) = (28 ^ (1 - 2.3414) - 'DQO Promedio (mg/L)' ^ (1 - 2.3414)) /
 (0.000798852 * (1
 - 2.3414))

Parameter Estimates

Parameter	Estimate	SE Estimate	95% CI
a	2.34140	0.415829	(1.02626, *)
k	0.00080	0.000892	(* , 0.0310307)

Tiempo (min) = (28 ^ (1 - a) - 'DQO Promedio (mg/L)' ^ (1 - a)) / (k * (1 - a))

Correlation Matrix for Parameter Estimates

	a
k	-0.998581

Lack of Fit

There are no replicates.
 Minitab cannot do the lack of fit test based on pure error.

Summary

Iterations 22
 Final SSE 24.5024
 DFE 3
 MSE 8.16747
 S 2.85288

* WARNING * Some parameter estimates are highly correlated. Consider simplifying the expectation function or transforming predictors or parameters to reduce collinearities.

Fitted Line: Tiempo (min) versus DQO Promedio (mg/L)