

UNIVERSIDAD NACIONAL DEL LITORAL
FACULTAD DE INGENIERÍA QUÍMICA



Tesis para la obtención del Grado Académico de:
Doctora en Ingeniería Química

Cinética de la descomposición del Ozono y de su aplicación
a la degradación de un compuesto modelo utilizando
Ozono y Radiación Ultravioleta

Autora
Ing. Qca. María Eugenia Lovato

Realizada en
INTEC (UNL - CONICET)

Director
Dr. Alberto E. Cassano

Co - Director
Dr. Carlos A. Martín

Miembros del Jurado
Dr. Alberto Capparelli
Dra. Mónica González
Dra. María Alicia Ulla

- Santa Fe, 19 de marzo de 2010 -

Agradecimientos

A mis directores, Dr. Alberto E. Cassano y Dr. Carlos A. Martín, por su orientación en el trabajo de investigación.

A los miembros del Jurado por su interés y participación en la evaluación de la presente tesis.

A mi familia por apoyarme, alentarme y acompañarme siempre. A mis abuelos por la confianza y expectativas que siempre depositaron en mí.

A mis compañeros becarios, y especialmente a Mili, Guadalupe, Jorgelina, Belén, Alejandra, Mariana, Marisa y Sol, por su compañerismo y amistad.

A todo el personal del grupo de fotorreactores por su cooperación en las diferentes tareas del trabajo de Tesis.

Al personal del Instituto de Desarrollo Tecnológico para la Industria Química (INTEC) y del Centro Regional de Investigación y Desarrollo (ex CERIDE).

Al Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas (CONICET), Universidad Nacional del Litoral (UNL) y Agencia Nacional de Promoción Científica y Tecnológica (ANPCyT) por el apoyo financiero.

Resumen

Los Procesos Avanzados de Oxidación (AOPs) se basan en la generación in situ de radicales hidroxilo ($\text{HO}\cdot$), los cuales reaccionan rápidamente y en forma no selectiva debido a su gran capacidad oxidante. Estos procesos incluyen diferentes combinaciones, entre los que podemos citar una familia de reacciones que se llevan a cabo con la intervención de la radiación ultravioleta: UV/ H_2O_2 , UV/ O_3 , UV/ H_2O_2 /sales de hierro y UV/fotocatalizadores sólidos.

El Ozono (O_3) es conocido como uno de los oxidantes más importantes, y en este sentido ha sido utilizado para la degradación de distintos contaminantes, solo o en combinación con Peróxido de Hidrógeno o Radiación UV. En el último caso, la radiación potencia su capacidad oxidativa gracias al incremento en la generación de radicales hidroxilo.

Cuando el objetivo es el diseño y dimensionamiento de los reactores para llevar a cabo el proceso de oxidación, es necesario contar con herramientas que así lo permitan como por ejemplo expresiones cinéticas intrínsecas.

En particular, en los procesos que involucran Ozono + UV, estas expresiones no pueden ser fenomenológicas sino que deben considerar en forma desagregada los fenómenos de transferencia de materia gas/líquido (cuando corresponda) y la evaluación de la velocidad de absorción de fotones, el conjunto de reacciones que ocurren en simultáneo (Fotólisis, oxidación directa, oxidación vía radicales) y la interacción entre todos ellos.

En esta tesis se pretendió desarrollar un modelo matemático completo, que represente la evolución de la reacción de descomposición de

un contaminante modelo, el Ácido Dicloroacético, utilizando un esquema cinético de reacción que considere todos los caminos paralelos de oxidación del contaminante e incluir la descomposición espontánea y la Fotólisis del Ozono en agua. El modelo matemático debió contemplar, además, la velocidad local de absorción de energía (y la transferencia de masa gas-líquido si correspondiera).

Para lograr tal fin es condición necesaria conocer las cinéticas de cada una de las reacciones que ocurren en paralelo. Por lo tanto se debió elaborar esquemas cinéticos que representen cada uno de estos procesos, y validarlos experimentalmente, para así poder determinar la velocidad de reacción para el compuesto contaminante modelo. Finalmente se verificó experimentalmente las predicciones del modelo matemático propuesto.

Índice General

Cinética de la descomposición del Ozono y de su aplicación a la degradación de un compuesto modelo utilizando Ozono y Radiación Ultravioleta.....	1
Agradecimientos.....	2
Resumen.....	3
Índice General.....	5
Índice Figuras.....	12
Índice Tablas.....	18
Capítulo 1: Introducción.....	22
1.1. Las Tecnologías Avanzadas de Oxidación	23
1.1.1.Rangos espectrales electromagnéticos de interés para las AOTs foto-iniciadas	26
1.2. El Ozono	29
1.2.1.El Ozono en la atmósfera	30
1.2.1.1. Capa de Ozono	31
1.2.1.2. Aplicaciones comerciales prácticas del Ozono	34

1.2.2. La molécula de Ozono	35
1.2.3. Vías de Ataque del Ozono	38
1.3. Estado del Arte	40
1.4. Aspectos Originales de la Propuesta	46
1.5. Objetivos de la Tesis	48
1.6. Metodología de trabajo	49
1.6.1. Descripción de las etapas y metodología de trabajo	50
1.7. El Ácido Dicloroacético	52
Capítulo 2: Técnicas Analíticas.....	55
2.1. Determinación de Ácido Dicloroacético y Cloruros: Cromatografía de intercambio iónico	56
2.2. Carbono orgánico total	60
2.3. Ozono disuelto	61
2.4. Peróxido de Hidrógeno	62
2.5. Medición de pH	63
2.6. Reactivos utilizados	63
2.7. Determinación de las condiciones de contorno de radiación mediante Actinometría con Ferrioxalato de Potasio	63
Capítulo 3: La Descomposición Espontánea del Ozono en Medio Acuoso	69

3.1. Introducción	70
3.2. Estudio Experimental	73
3.2.1 Dispositivo Experimental	73
3.2.2 Procedimiento Experimental	75
3.2.3 Resultados	76
3.3. Modelado y Verificación Experimental	83
3.3.1 Esquemas Cinéticos propuestos en la Bibliografía	83
3.3.2 Consideraciones acerca de las constantes cinéticas obtenidas de Bibliografía	87
3.3.3 Balance de materia	88
3.3.4 Resultados Preliminares. Mecanismo A	91
3.3.5 Resultados Preliminares. Mecanismo B	92
3.3.6 Estudio cuali-cuantitativo de las constantes cinéticas reportadas	93
3.3.6.1 Efecto del cambio sistemático del valor de cada constante de velocidad de reacción sobre la velocidad de reacción global	93
3.3.6.2 Valores de la velocidad de reacción de cada etapa	96
3.3.7 Tiempo experimental requerido para alcanzar una conversión de Ozono del 30%, como función del pH	99
3.3.8 La reacción de descomposición del Ozono	100
3.3.9 Efecto del pH de reacción	102
3.3.10 Validación Experimental del Modelo	105

3.3.11 Sensibilidad Paramétrica del Modelo	108
3.4. Resultados y conclusiones	112
Capítulo 4: Modelo Cinético para la Degradación de Ácido Dicloroacético.....	115
4.1 Introducción y antecedentes	116
4.2 Estudio Experimental	121
4.2.1 Dispositivo Experimental	121
4.2.2 Procedimiento Experimental	128
4.2.3 Resultados	129
4.2.3.1 Diseño Experimental	129
4.2.3.2 Análisis de resultados	132
a) Fotólisis de DCA	132
b) Influencia de la concentración de Ozono	133
c) Influencia de la Intensidad de Radiación	135
d) Influencia de la Concentración de Contaminante	137
e) Fotólisis de Ozono	138
f) Evolución de Cloruros	141
g) Evolución de Peróxido de Hidrógeno	144
4.3 Propuesta de Modelo Cinético	147
4.4 Modelado del Campo de Radiación en el Reactor	151
4.4.1 Aplicación al Reactor en estudio	151

4.5 Modelado Computacional	156
4.6 Validación Experimental del Modelo	164
4.7 Resultados	166
4.8 Resultados Experimentales versus Modelo	170
4.9 Sensibilidad del Modelo	172
Capítulo 5: Conclusiones y Perspectivas Futuras..	176
Apéndice A: Ecuación de Transferencia de Radiación en Reactores Fotoquímicos.....	182
A. Definiciones	183
A.1 Intensidad específica espectral de radiación	183
A.2 Radiación Incidente	184
A.3 Velocidad volumétrica de absorción de fotones (LVRPA)	185
A.4 Absortividad Molar	185
A.5 Rendimiento Cuántico	186
B. Ecuación de Transferencia de Radiación (RTE)	186
Apéndice B: Balance de Materia en el Reactor perfectamente mezclado inserto dentro de un sistema de reciclaje operado en forma Batch.....	189

Apéndice C: Resultados de la Simulación

Computacional.....	194
1. Descomposición de DCA y generación de Peróxido de Hidrógeno	195
2. Resultados del Análisis de Sensibilidad Paramétrica: Evolución temporal de la concentración de DCA	211
a) Influencia de la Intensidad de Radiación incidente sobre las paredes del Reactor (Gw)	211
b) Influencia de la Concentración de Ozono disuelto	215
c) Influencia de la Concentración inicial de DCA	219
d) Influencia del pH inicial de reacción	223

Apéndice D: Información complementaria sobre

Técnicas Analíticas.....	227
D.1 Principio de funcionamiento del Supresor	228
D.2 Curvas de Calibrado para DCA y Cloruros	229
D.2.a Ácido Dicloroacético	230
D2.b Cloruro	231
D.3 Determinación de Ozono disuelto en fase acuosa: Método Índigo	235
D.3.a Preparación de Soluciones	235
D.3.b Análisis de las muestras	235

D.3.c Cálculo de la Concentración de Ozono disuelto	236
D.4 Determinación de Peróxido de Hidrógeno	236
Apéndice E: Determinación de Condiciones de	
Contorno de Radiación mediante Actinometría.....	238
E.1 Preparación de Soluciones y Reactivos	240
E.2 Procedimiento	240
E.3 Medición Actinométrica	241
E.4 Balance de Materia para el Actinómetro	241
Apéndice F: Corridas Experimentales –	
degradación de DCA.....	246
Apéndice G: Lámparas utilizadas.....	
G.1 Lámparas Philips TUV (15 W)	268
G.2 Lámparas Heraeus NNI 40-20 (40 W)	270
Bibliografía.....	271

Índice Figuras

Capítulo 1

Figura 1.1: Clasificación de las AOTs fotoiniciadas de acuerdo a su rango de longitud de onda de activación.....	28
Figura 1.2 Distribución de Ozono en las capas de la Atmósfera.....	31
Figura 1.3 Capa de Ozono.....	32
Figura 1.4 Espectro de Absorción de los principales Absorbentes de la radiación solar en la alta Atmósfera.....	34
Figura 1.5 Molécula de Ozono.....	36
Figura 1.6 Estructuras de resonancia de la Molécula de Ozono.....	36
Figura 1.7 Vías de ataque del Ozono.....	39
Figura 1.8 Metodología de trabajo.....	50
Figura 1.9 Coeficiente de Absorción molar para el DCA.....	54

Capítulo 2

Figura 2.1 Cromatograma.....	57
Figura 2.2 Evolución de aniones en el tiempo.....	58
Figura 2.3 Frascos para medición de Ozono disuelto.....	62
Figura 2.4 Actinometrías con lámparas de 15 W. Energía	65

radiante emitida por cada lámpara.....	
Figura 2.5 Actinometrías con lámparas de 15 W. Energía emitidas por las dos lámparas.....	66
Figura 2.6 Actinometrías con lámparas de 40 W.....	66
Figura 2.7 Actinometrías con lámparas de 40 W mas filtros neutros.....	67

Capítulo 3

Figura 3.1 Dispositivo experimental para descomposición de O ₃	73
Figura 3.2 Fotografía del Dispositivo Experimental.....	74
Figura 3.3 Disolución y reacción del Ozono en agua para distintas intensidades de corriente en el generador.....	77
Figura 3.4 Descomposición espontánea de Ozono en agua para dos intensidades de corriente en el generador	79
Figura 3.5 Descomposición espontánea de Ozono en agua para distintos pH del sistema.....	81
Figura 3.6 Evolución de la relación [O ₃]/[O ₃] ₀ para distintos pH.....	82
Figura 3.7 Modelo A (SHB) vs Datos Experimentales.....	91
Figura 3.8 Modelo B (TFG) vs Datos Experimentales.....	92
Figura 3.9(a) Valores máximos relativos de las 18 etapas de reacción del mecanismo A.....	98

Figura 3.9(b) Valores de la velocidad final de reacción de las 18 etapas de reacción del mecanismo A.....	98
Figura 3.10 Tiempo de reacción requerido para lograr conversión del 30% de Ozono en función del pH.....	100
Figura 3.11 Constante k_9 en función del pH.....	103
Figura 3.12 Modelo teórico completo vs Datos experimentales.....	105
Figura 3.13 Modelo teórico completo vs Datos experimentales. Compendio de datos.....	107
Figura 3.14 Sensibilidad de la velocidad de descomposición de Ozono respecto al pH	108
Figura 3.15 Sensibilidad de la velocidad de descomposición de Ozono respecto a la concentración inicial de H_2O_2	110
Figura 3.16 Representación 3-D de la sensibilidad de la descomposición de O_3 respecto al pH	111
Figura 3.17 Representación 3-D de la sensibilidad de la descomposición de O_3 respecto a la concentración inicial de H_2O_2	112

Capítulo 4

Figura 4.1 Fotorreactor.....	124
Figura 4.2 Vista 3-D del Fotorreactor.....	125

Figura 4.3 Fotografía del Arreglo Experimental	126
Figura 4.4 Detalle del Dispositivo Experimental.....	127
Figura 4.5 DCA + UV.....	132
Figura 4.6 DCA + Ozono.....	133
Figura 4.7 DCA + Ozono + UV (15 W).....	134
Figura 4.8 DCA + Ozono + UV (40 W).....	134
Figura 4.9 Influencia de la Intensidad de radiación.....	135
Figura 4.10 Influencia de la Intensidad de radiación. Conversión de DCA al cabo de 2 hs de reacción.....	136
Figura 4.11 Influencia de la Concentración de Contaminante.	137
Figura 4.12 Influencia de la Concentración de Contaminante. Conversión de DC.A al cabo de 2 hs de reacción	138
Figura 4.13 Fotólisis de Ozono. 50% de Intensidad.....	139
Figura 4.14 Fotólisis de Ozono. 100% de Intensidad.....	140
Figura 4.15 Evolución de DCA y Cloruro.....	142
Figura 4.16 Evolución de Cloruro para distintas Intensidades de Radiación.....	143
Figura 4.17 Evolución de H ₂ O ₂ en función de los Parámetros del Sistema.....	144
Figura 4.18 Esquema de irradiación del Reactor.....	119
Figura 4.19 DCA y H ₂ O ₂ experimental vs Modelo Teórico.	132

Corrida 12.....	
Figura 4.20 DCA y H ₂ O ₂ experimental vs Modelo Teórico. Corrida 7	133
Figura 4.21 Puntos Experimentales vs Modelo Teórico.....	136
Figura 4.22 Respuesta del Modelo a la variación de los Parámetros del sistema.....	138

Apéndice A

Figura A.1 Simbología para la definición de la intensidad de radiación.....	184
--	-----

Apéndice C

Figura C.1 Predicciones del Modelo. Corrida 7.....	198
Figura C.2 Predicciones del Modelo. Corrida 9.....	202
Figura C.3 Predicciones del Modelo. Corrida 11.....	206
Figura C.4 Predicciones del Modelo. Corrida 12.....	210

Apéndice D

Figura D.1 Principio de funcionamiento del Supresor.....	229
Figura D.2 Curva de Calibrado para DCA.....	230
Figura D.3 Curva de Calibrado para Cloruro.....	231

Apéndice E

Figura E.1 Esquema de irradiación del Reactor..... 239

Apéndice F

Figura F.1 Corrida 1..... 248

Figura F.2 Corrida 2..... 249

Figura F.3 Corrida 3..... 250

Figura F.4 Corrida 4..... 251

Figura F.5 Corrida 5..... 252

Figura F.6 Corrida 6..... 123

Figura F.7 Corrida 7..... 254

Figura F.8 Corrida 8..... 255

Figura F.9 Corrida 9..... 256

Figura F.10 Corrida 10..... 257

Figura F.11 Corrida 11..... 258

Figura F.12 Corrida 12..... 259

Figura F.13 Corrida 13..... 260

Figura F.14 Corrida 14..... 261

Figura F.15 Corrida 15..... 263

Figura F.16 Corrida 16..... 264

Figura F.17 Corrida 17..... 265

Figura F.18 Corrida 18..... 266

Índice Tablas

Capítulo 1

Tabla 1.1 Clasificación de los Procesos Avanzados de Oxidación	24
Tabla 1.2 Tipos de Radiación y descripción fenomenológicas	27
Tabla 1.3 Propiedades fisicoquímicas del Ozono	37
Tabla 1.4 Propiedades fotoquímicas de Ozono	38

Capítulo 2

Tabla 2.1 Resultados de las Actinometrías	68
---	----

Capítulo 3

Tabla 3.1 Concentraciones de Ozono en estado estacionario	80
Tabla 3.2 Mecanismo A (SHB)	84
Tabla 3.2 Complementaria Mecanismo A (SHB)	85
Tabla 3.3 Mecanismo B (TFG)	86
Tabla 3.4 Efecto cualitativo de la variación de las constantes cinéticas	95
Tabla 3.5 Variación de la velocidad de reacción de cada etapa	97
Tabla 3.6 Contribución relativa de los términos que describen la descomposición de Ozono. Mecanismo A	101
Tabla 3.7 Contribución relativa de los términos que describen	104

la descomposición de Ozono. Modelo Teórico modificado	
Tabla 3.8 Resultados de la Regresión Lineal. Modelos vs Datos Experimentales (Ozono)	107
Tabla 3.9 Modelo Teórico Modificado	114
Capítulo 4	
Tabla 4.1 Parámetros del Sistema	123
Tabla 4.2 Diseño Experimental	131
Tabla 4.3 Conversión (2 hs) para distintas Intensidades de Radiación	136
Tabla 4.4 Mecanismo propuesto	148
Tabla 4.5 Valores de las Constantes Cinéticas	150
Tabla 4.6 Resultado de la Regresión Lineal. Modelo vs Datos Experimentales (DCA)	137
Apéndice C	
Tabla C.1 Corrida 7	195
Tabla C.2 Corrida 9	199
Tabla C.3 Corrida 11	203
Tabla C.4 Corrida 12	207
Tabla C.5 Influencia de la Intensidad de Radiación incidente	211
Tabla C.6 Influencia de la Concentración de Ozono disuelto	215
Tabla C.7 Influencia de la Concentración inicial de DCA	219
Tabla C.8 Influencia del pH inicial de reacción	223

Apéndice D

Tabla D.1 Curva de Calibrado para DCA	230
Tabla D.2 Curva de Calibrado para Cloruro	231
Tabla D.3 LOD y LOQ para DCA y Cloruro	232
Tabla D.4 Resumen de Curva de Calibrado para DCA	233
Tabla D.5 Resumen de Curva de Calibrado para Cloruro	234

Apéndice F

Tabla F.1 Corrida 1	248
Tabla F.2 Corrida 2	249
Tabla F.3 Corrida 3	250
Tabla F.4 Corrida 4	251
Tabla F.5 Corrida 5	252
Tabla F.6 Corrida 6	253
Tabla F.7 Corrida 7	254
Tabla F.8 Corrida 8	255
Tabla F.9 Corrida 9	256
Tabla F.10 Corrida 10	257
Tabla F.11 Corrida 11	258
Tabla F.12 Corrida 12	259
Tabla F.13 Corrida 13	260
Tabla F.14 Corrida 14	261
Tabla F.15 Corrida 15	263

Tabla F.16 Corrida 16	264
Tabla F.17 Corrida 17	265
Tabla F.18 Corrida 18	266

Capítulo 1

Introducción

Capítulo 1:

Introducción

1.1. Las tecnologías avanzadas de oxidación.

En las últimas décadas, la presencia de contaminantes orgánicos en efluentes municipales e industriales, ha sido un problema de creciente preocupación. Esta necesidad de métodos eficientes para el tratamiento de la contaminación ambiental, ha abierto el campo a la investigación de nuevas tecnologías tendientes a lograr la descomposición de las sustancias indeseables, evitando asimismo la formación de productos intermediarios o finales que también son tóxicos.

Si bien los procesos biológicos suelen ser el modo más económico de tratar efluentes industriales, muchos de ellos son bio-refractarios e incluso tóxicos. Desde este punto de vista, los llamados Procesos Avanzados de Oxidación, AOPs, son particularmente atractivos, ya que son capaces de degradar completamente y convertir en productos inocuos y biodegradables un amplio espectro de compuestos orgánicos e inorgánicos. Una gran proporción de los AOPs se basan en la generación in situ de radicales hidroxilo ($\text{HO}\cdot$), los cuales reaccionan rápidamente y en forma no selectiva debido a su gran capacidad oxidante.

Estos AOPs incluyen diferentes procesos de otra índole tales como el ultrasonido, la cavitación de alta energía, la radiación gama y muchos otros. Pero existe una familia de combinación de reacciones químicas que pueden subdividirse, en general, en dos grandes ramas: aquellos procesos que utilizan o no radiación artificial o solar para la generación del radical hidroxilo (Domènech y col., 2001).

En la Tabla 1.1 se muestra un listado de las AOTs, clasificadas en procesos no fotoquímicos y procesos fotoquímicos (Litter, 2005).

Tabla 1.1 – Clasificación de los procesos avanzados de oxidación

Procesos no fotoquímicos	Procesos fotoquímicos
	Fotólisis directa (UV)
Ozonización en medio alcalino ($O_3 + OH^-$)	Fotólisis del agua en el ultravioleta de vacío (UVV)
Ozonización con peróxido de hidrógeno ($O_3 + H_2O_2$)	Foto-Fenton y relacionadas ($Fe^{2+} / Fe^{3+} + H_2O_2 + UVvis$)
Procesos Fenton y relacionados ($Fe^{2+} / Fe^{3+} + H_2O_2$)	UV/peróxido de hidrógeno ($UV + H_2O_2$)
Oxidación electroquímica	UV/Ozono ($O_3 + UV$)
Radiólisis γ	Fotocatálisis heterogénea ($UV + semiconductor$)
Plasma no térmico	
Descarga electrohidráulica – Ultrasonido	Desinfección (UVC)
Oxidación en agua subcrítica y supercrítica	Fotosensibilización ($UVvis + cromóforo$)

Los AOPs presentan numerosas ventajas sobre los métodos convencionales para el tratamiento de aguas contaminadas. Entre ellas es posible citar las siguientes:

- logran la mineralización completa de la mayoría de los contaminantes orgánicos, o su transformación en contaminantes inocuos;
- en general, no generan residuos peligrosos que requieran postratamiento, como por ejemplo la ósmosis inversa o la adsorción por carbón;

- generalmente mejoran las propiedades organolépticas del agua tratada;
- eliminan efectos sobre la salud de desinfectantes y oxidantes residuales como por ejemplo el cloro;
- como procesos de post-tratamiento, pueden disminuir la concentración de compuestos indeseables generados por otros métodos de purificación;
- como procesos de pre-tratamiento, permiten incrementar la biodegradabilidad de contaminantes refractarios previamente al tratamiento biológico.
- Son muy poco selectivos, y por ende, aplicables a una gran variedad de contaminantes.

Como mencionábamos anteriormente, en una gran cantidad de casos, un proceso avanzado de oxidación es definido como un proceso capaz de producir radicales hidroxilo, altamente oxidantes. El radical hidroxilo es un agente oxidante extremadamente potente, de bajo tiempo de vida. Es capaz de oxidar los compuestos orgánicos, mayormente mediante abstracción de hidrógeno. Esta reacción genera radicales orgánicos que, al combinarse con oxígeno molecular, forman radicales peroxilo. Estos intermediarios son los que inician reacciones en serie y serie paralelo de degradación oxidativa, para finalmente dar como resultado dióxido de carbono, agua y sales inorgánicas. Además de la abstracción de hidrógeno, otro mecanismo de degradación oxidativa puede ser la transferencia de electrones al radical hidroxilo (Legrini y col., 1993).

Los procesos avanzados de oxidación también pueden ser clasificados de acuerdo a las condiciones experimentales aplicadas. Existen AOP's que

se llevan a cabo en condiciones ambientales de temperatura y presión, y otros que exigen condiciones experimentales severas. Al primer grupo, pertenecen los AOP's que involucran Ozono, como por ejemplo Ozono/OH-, Ozono/Peróxido de Hidrógeno (O₃/H₂O₂), Ozono/radiación UV (O₃/UV), Ozono/catalizadores (O₃/Cat.), etc., al igual que otros procesos AOP's tales como los procesos Fenton, Fotofenton y Fotocatalíticos. Al segundo grupo de AOP's pertenecen la oxidación en agua subcrítica y supercrítica. Existe un tercer grupo, que son los AOP's iniciados en condiciones suaves de temperatura y presión, pero que desarrollan altas temperaturas y presiones, como los procesos de cavitación (Beltrán, 2003).

1.1.1. Rangos espectrales electromagnéticos de interés para las AOTs foto-iniciadas

Los procesos fotoquímicos que emplean radiación UV o UV+visible (UV/vis) en la generación de las especies reactivas, presentan velocidades de reacción apreciablemente mayores que las mismas tecnologías en ausencia de radiación. Esta característica permite el ahorro de energía y reactivos, y la construcción de sistemas de reacción más compactos. Además, la posibilidad de la utilización de radiación solar como fuente de energía, otorga a estos procesos un significativo valor medioambiental.

La región fotoquímicamente activa del espectro electromagnético, corresponde principalmente al llamado espectro ultra violeta (UV) y primeras partes de la radiación visible (entre 650 y 400 nm). El mismo ha sido subdividido en cinco sub bandas: Visible, UVA, UVB, UVC y UV de vacío (VUV). Esta última llamada así dado que las mediciones de la misma deben ser realizadas bajo condiciones de vacío, pues la mayoría de los gases

absorben en este muy bajo rango de longitudes de onda. La subdivisión del dominio del espectro UV obedece principalmente a razones fenomenológicas (Tabla 1.2), relacionadas a efectos físicos, biológicos o medicinales (Oppenländer, 2002).

Tabla 1.2 - Tipos de radiación y descripción fenomenológica

Tipo de radiación	Rango de longitudes de onda, nm	Descripción fenomenológica
Infrarojo	>780	Genera calor
Visible	780-400	Comunmente llamada luz
UVA	400-315	Ocasiona el bronceado de la piel. No es absorbida por el O ₃ .
UVB	315-280	Produce quemaduras solares y cáncer de piel. Es absorbida en gran parte por el O ₃ .
UVC	280-200	Es absorbida por el O ₂ y el O ₃ y también por las proteínas, el ADN y ARN. Debido a esto último posee propiedades germicidas.
VUV	200-100	Es absorbida por casi todas las sustancias incluido el H ₂ O, O ₂ y CO ₂ . Utilizando ventanas adecuadas es capaz de generar radicales HO* a partir de la lisis del agua

La energía de los fotones de la radiación ultravioleta es del orden de la energía de activación de muchas reacciones químicas. Debido a las diferentes propiedades de absorción de los oxidantes y catalizadores

utilizados, deben ser utilizadas bandas espectrales específicas de radiación para las diversas AOTs, presentadas en la Figura 1.1.

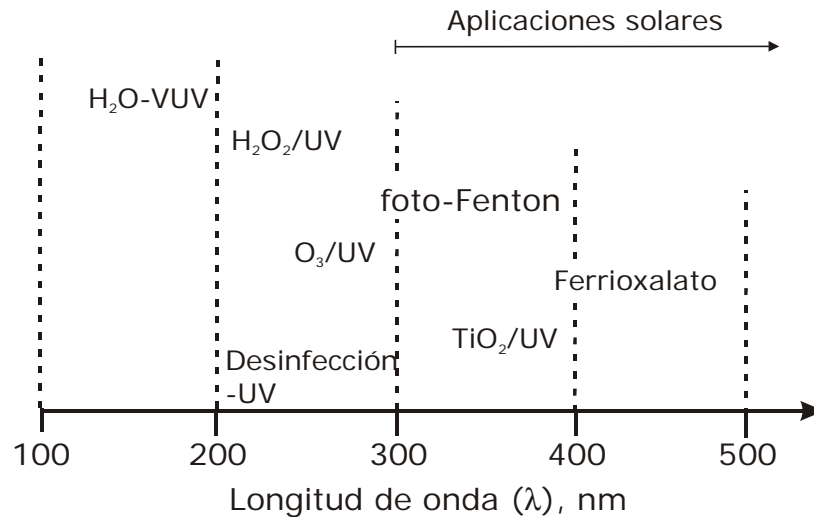


Figura 1.1: Clasificación de las AOTs fotoiniciadas de acuerdo a su rango de longitud de onda de activación (Oppenländer, 2002).

En los mecanismos de descomposición de Ozono, el radical hidroxilo es el principal agente oxidante que participa en las reacciones paralelas al ataque del Ozono molecular. La reacción entre el radical hidroxilo y los compuestos presentes en agua, es lo que se conoce como reacciones indirectas del Ozono.

Dentro de los Procesos Avanzados de Oxidación que involucran Ozono, el sistema O₃/UV es el más completo, dado que existen tres vías posibles para la generación de radicales hidroxilo:

- Descomposición de Ozono al reaccionar con sustancias presentes en el agua.
- Al fotolizarse el Ozono, se genera Peróxido de Hidrógeno, que reacciona con el Ozono, dando lugar a reacciones en serie, serie

paralelo y en cadena que posibilitan la producción de radicales hidroxilo.

- El Peróxido de Hidrógeno formado en la fotólisis del Ozono, es fotolizado, para dar radicales hidroxilo.

Estas reacciones se discutirán más profundamente en los Capítulos siguientes.

El Proceso Avanzado de Oxidación O_3/UV es utilizado como un método efectivo para la oxidación y destrucción de compuestos orgánicos tóxicos o refractarios, bacterias y virus en agua. Este proceso también es utilizado en el tratamiento de efluentes de la industria papelera o textil. Si bien este proceso es capaz de oxidar un amplio rango de compuestos orgánicos, tiene el inconveniente de no ser de bajo costo en comparación con otros y, en especial, la baja solubilidad del O_3 en agua, lo cual hace que este Proceso Avanzado de Oxidación muchas veces sea difícil de aplicar de manera eficiente (Legrini y col., 1993) o requiera equipos costosos de mejora de su incorporación efectiva al medio reaccionante evitando pérdidas improductivas.

1.2. El Ozono

El Ozono es una variedad alotrópica del oxígeno, esto es que el oxígeno puede existir como elemento de más de una forma, una de estas es la que conocemos como Ozono.

El oxígeno raramente existe en estado monoatómico (O); normalmente se asocia con otro átomo del mismo elemento y adopta la forma biatómica (O_2) que es con la que estamos más familiarizados, siendo esta molécula más estable. Cuando al oxígeno biatómico O_2 le

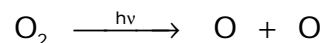
suministramos energía se forma la molécula de Ozono, O_3 mediante la reacción:



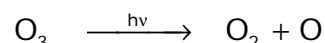
El gas Ozono tiene un color agudo y permanente. En su estado puro es de color azul. Es más pesado y activo que el oxígeno. También es más oxidante, razón por la cual se lo utiliza como desinfectante y germicida. Se ha utilizado para purificar agua, destruye la materia orgánica, o el aire en hospitales, submarinos, etc. Puesto que la oxidación de compuestos coloreados suele dar lugar a compuestos incoloros, el Ozono se utiliza como agente blanqueador para ceras, almidón, grasas y barnices. Cuando se agrega en pequeñas cantidades al aire, el Ozono elimina los olores, pero se debe utilizar con cuidado y en concentraciones muy bajas puesto que irrita los pulmones.

1.2.1. El Ozono en la atmósfera

La radiación ultravioleta es la componente principal de la radiación solar. En la atmósfera, el oxígeno se disocia en la ozonosfera por la acción de la radiación ultravioleta. Una molécula de oxígeno absorbe radiación de longitudes de onda en el intervalo entre 160nm y 240nm y se disocia en dos átomos de oxígeno.



El oxígeno atómico producido, se combina con el oxígeno molecular para formar ozono, O_3 , que a su vez se disocia fotoquímicamente por absorción de la radiación ultravioleta de longitud de onda comprendida entre 200nm y 320nm.



Estas reacciones, conocidas como Ciclo de Chapman, ocurren en las capas altas de la atmósfera, y absorben prácticamente toda la radiación UVC y gran parte de la UVB proveniente del sol, por lo que solamente llega una fracción a la superficie de la Tierra. Pese a que la concentración de Ozono en la atmósfera es siempre pequeña, realiza dos funciones importantes, pues evita que lleguen hasta la Tierra dosis altas de rayos ultravioleta UVB y UVC y juega un papel importante en el balance térmico de la Tierra.

En la atmósfera cercana a la superficie terrestre, el Ozono es un compuesto tóxico, cuyo nivel máximo admisible es una concentración de 0.1 ppm para exposición de al menos 8 hs.

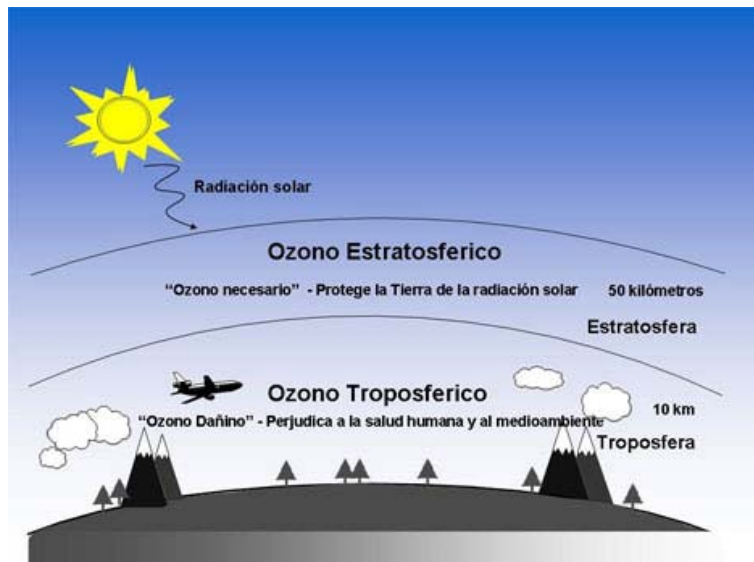


Figura 1.2: Distribución de Ozono en las capas de la atmósfera

1.2.1.1. Capa de Ozono.

La luz ultravioleta procedente del Sol, especialmente la banda espectral de longitudes de onda comprendida entre 200 y 300 nanómetros posee la energía suficiente para producir en la piel del hombre graves quemaduras y aumentar la frecuencia del cáncer cutáneo. Igualmente

numerosos microorganismos son sensibles a esta radiación y pueden incluso experimentar mutaciones o ser destruidos. Al atacar las poblaciones bacterianas puede modificar el ecosistema y destruir cosechas; al incidir sobre la superficie del mar destruye el plancton y con ello se altera toda la cadena alimenticia de los peces. Si esta radiación llegase libremente a la Tierra, la vida animal y vegetal sería imposible sin una protección especial.

Afortunadamente, esta protección existe a escala del planeta. Rodeando la Tierra y a una altura de 20 a 25 kilómetros, es decir, en la estratosfera, existe una capa de gas Ozono (llamada por ello "Ozonósfera") que intercepta las radiaciones ultravioletas del Sol, de longitud de onda inferior a 300 nanómetros, y actúa, por tanto, como un escudo protector de los seres vivos. A su través sólo pasan las radiaciones de longitud de onda superior a este valor, y entre ellas una fracción del ultravioleta, que es incluso beneficiosa para el hombre, pues es la responsable de la síntesis de la vitamina D, necesaria para la fijación de calcio en los huesos.



Figura 1.3: Capa de Ozono

Es comprensible, por tanto, el interés de la humanidad en preservar la capa de Ozono y estudiar sus propiedades, y es comprensible también la alarma surgida en los últimos años ante el decrecimiento del espesor de la capa de Ozono sobre la Antártida. La primera interpretación teórica sobre las causas de la presencia de Ozono en la estratosfera fue expuesta por el científico inglés Sydeney Chapman en 1929. Es una teoría fotoquímica, según la cual el Ozono se crea y se destruye constantemente por la acción de la radiación ultravioleta solar. De este modo la concentración de Ozono se ha mantenido prácticamente constante en la estratosfera durante millones de años absorbiendo la radiación ultravioleta nociva y evitando que llegue a la superficie de la Tierra. No obstante, el equilibrio es muy sensible y puede modificarse de un modo importante por la presencia de cuerpos extraños emitidos en las actividades humanas, como son los óxidos de nitrógeno y los compuestos clorofluocarbonados (CFC).

En la Figura 1.4, se muestra el espectro de absorción combinada de los principales absorbentes de radiación solar en la alta atmósfera. Indica la altitud a las que las respectivas partes de la radiación llegan. La luz de entre 200 y 300 nm se bloquea ya en la ionosfera y mesosfera por el nitrógeno N_2 , átomos de O y oxígeno O_2 . La luz de entre 200 y 320 nm llega más abajo en la estratosfera, donde es absorbida principalmente por el ozono O_3 . Finalmente la radiación de más de 320 nm alcanza la superficie de la Tierra.

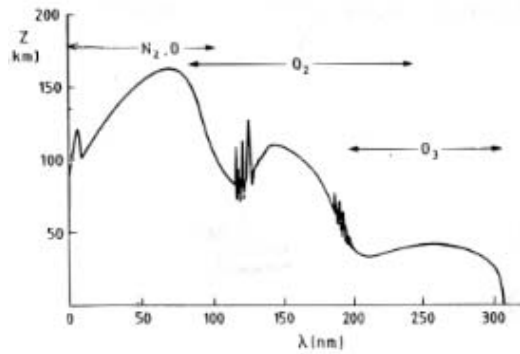


Figura 1.4: Espectro de absorción de los principales absorbentes de la radiación solar en la alta atmósfera.

1.2.1.2. Aplicaciones comerciales prácticas del Ozono

El Ozono introducido en un ambiente cualquiera realiza tres acciones fundamentales:

a) Acción Microbicida: El Ozono, debido a sus propiedades oxidantes, puede ser considerado como uno de los agentes microbicidas más rápido y eficaz que se conoce. Su acción posee un amplio espectro que engloba la eliminación de: Bacterias (efecto bactericida), Virus (efecto viricida), Hongos (efecto fungicida) y Esporas (efecto esporicida).

b) Acción Desodorante: El Ozono posee la propiedad de destruir los malos olores atacando directamente sobre la causa que los provoca, y sin añadir ningún otro olor. Para lograr esto último resulta extremadamente necesario no exceder la concentración del Ozono requerida para un determinado local, ya que si ésta se encuentra muy elevada, quedaría un residual fuerte de Ozono presente en el aire y se percibiría un cierto olor.

c) Acción Oxigenante: En las grandes ciudades, donde existen gran cantidad de locales cerrados y poco ventilados, es con mucha frecuencia apreciable el enrarecimiento del aire como consecuencia de una carencia de oxígeno, la

cual habitualmente identificamos como aire viciado. El Ozono, por su mayor poder oxigenante, contribuye a mejorar la eficiencia de las células de los organismos superiores en cuanto al aprovechamiento del oxígeno disponible, mediante la estimulación de varias enzimas que intervienen en estos procesos.

d) Tratamientos Dermatológicos: La ozonoterapia se utiliza para aliviar patologías dermatológicas o de origen endocrinológico. Entre otras cosas, tiene la propiedad de estimular la vitamina D, de manera que los ozonoterapia oxigena, protege y rejuvenece la piel y los tejidos.

1.2.2. La molécula de Ozono

La reactividad del Ozono se debe a la estructura de su molécula. Esta consiste en tres átomos de oxígeno. Cada átomo de oxígeno posee la siguiente configuración electrónica: $1s^2 2s^2 2p_x^2 2p_y^1 2p_z^1$. Su capa de valencia posee dos electrones desapareados, cada uno de ellos ocupando un orbital p. Para combinar 3 átomos de oxígeno, para dar lugar a la molécula de Ozono, el oxígeno central se reacomoda en un plano híbrido sp^2 a partir del orbital 2s y dos orbitales atómicos 2p de la banda de valencia. Con este nuevo arreglo, tendremos tres nuevos orbitales híbridos sp^2 , que forman un triángulo equilátero que contiene al átomo de oxígeno en el centro, y entre los orbitales presenta un ángulo de 120° . El otro orbital 2p de la banda de valencia permanece perpendicular al plano sp^2 , tal como se muestra en la Figura 1.5.

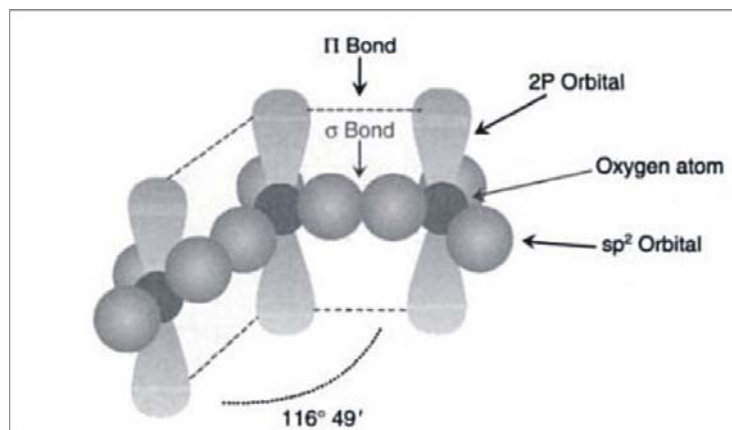


Fig. 1.5: Molécula de Ozono

Dos de los orbitales sp^2 del oxígeno central se combinan con un orbital $2p$ de los otros dos átomos de oxígeno adyacentes, mientras que el tercer orbital sp^2 posee un par de electrones desapareados. Finalmente, el tercer orbital $2p$ de cada oxígeno atómico adyacente, que posee un solo electrón, se combina con el orbital remanente $2p^2$ del oxígeno central para dar dos orbitales moleculares p que se mueven a través de la molécula de Ozono. Como consecuencia de esto, la molécula de Ozono representa un híbrido formado por las cuatro posibles estructuras de resonancia ilustradas en Figura 1.6.

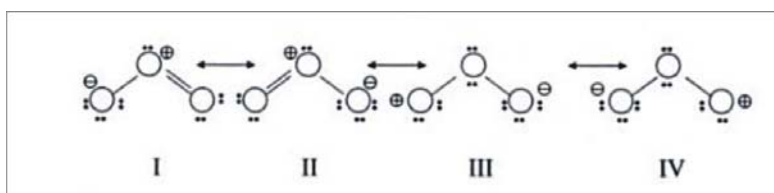


Fig. 1.6: Estructuras de Resonancia de la molécula de Ozono

La alta reactividad del Ozono puede ser atribuida a la configuración electrónica de la molécula. Por lo tanto, la ausencia de electrones en uno de sus oxígenos terminales en algunas de sus estructuras de resonancia, le confieren carácter electrofílico. Del mismo modo, el exceso de carga

negativa presente en otros átomos de oxígeno le confieren carácter nucleofílico. Estas propiedades hacen del Ozono un compuesto extremadamente reactivo.

La tabla 1.3 presenta algunas características fisicoquímicas del Ozono.

Tabla 1.3: Propiedades Fisicoquímicas del Ozono

Propiedad	Valor
Punto de Fusión, °C	-251
Punto de Ebullición, °C	-112
Presión crítica, atm.	54.62
Temperatura crítica, °C	-12.1
Densidad crítica, kg m ⁻³	436
Calor de vaporización, cal mol ⁻¹ (a)	2980
Calor de formación, cal mol ⁻¹ (b)	33980
Energía libre de formación, cal mol ⁻¹ (b)	33860
Potencial de oxidación, V (c)	2.07
(a) a la temp. de ebullición, (b) a 1 atm. Y 25°C, (c) a pH=0	

La mayoría de los trabajos que involucran O₃/UV se llevan a cabo a 253.7 nm, dado que es a esta longitud de onda donde el ozono presenta su máxima eficiencia de absorción (esto pudo verse también en la figura 1.4, página 34).

Sin embargo, existen trabajos en la bibliografía que utilizan radiación de otra longitud de onda, como el de Rivas y col. (2006), que estudian la oxidación de Fluoreno utilizando O₃/UVA a 313 nm. En la tabla 1.4 puede

apreciarse la gran diferencia en los valores de absorptividad molar del Ozono a estas dos longitudes de onda.

Tabla 1.4: Propiedades fotoquímicas del Ozono

Propiedad	Valor
Coeficiente de Absorción Molar (313 nm)(a)	60 M ⁻¹ s ⁻¹
Coeficiente de Absorción Molar (253.7 nm)(b)	3600 M ⁻¹ s ⁻¹
(a) Rivas y col. (2006)	
(b) Bahnemann y col. (1982)	

1.2.3. Vías de Ataque del Ozono

El Ozono es un agente oxidante muy poderoso, que puede reaccionar con la mayoría de las especies que contienen múltiples enlaces (C=C, C=N, N=N, etc.), pero no reacciona tan rápidamente con los simples enlaces (C-C, C-O, O-H, etc.), ya que el camino de reacción se hace más dificultoso. Sin embargo, el Ozono puede reaccionar rápidamente con algunos iones simples, como S₂⁻, SO₃²⁻, SO₄²⁻. Estas oxidaciones son simples, y el mecanismo solo requiere el contacto del Ozono con el ión, por lo que ocurren rápidamente. Por lo tanto se ve que, si bien el Ozono tiene un alto potencial de reducción, no siempre reacciona rápidamente, sino que depende del tipo de contaminante con el que se pone en contacto. Por ello, si bien la termodinámica es favorable (debido al alto potencial de reducción del Ozono), por lo general son los factores cinéticos los que determinan si el éste puede oxidar un contaminante en tiempo razonable (Gogate y Pandit, 2004).

El Ozono molecular, al disolverse en agua puede descomponerse para transformarse en radicales hidroxilo, proceso que se ve favorecido por los

altos valores de pH (Lovato y col., 2009). La generación de radicales hidroxilo también puede lograrse mediante la combinación con radiación UV o Peróxido de Hidrógeno.

El uso de Ozono en forma molecular es un método ineficiente si se desea la mineralización completa de los compuestos a degradar, debido a su reacción selectiva con los compuestos orgánicos. Es necesario tener en cuenta que, de acuerdo a las condiciones de reacción, algunas moléculas de Ozono pueden reaccionar directamente con los contaminantes, mientras que otra parte de las moléculas pueden descomponerse generando radicales libres secundarios, que pueden generar radicales hidroxilo (OH^*). Dichos radicales, que son altamente reactivos, pueden originarse cuando la ozonización se lleva a cabo en condiciones de pH alto, o adicionando al sistema H_2O_2 o radiación UV. En el caso de la reacción directa, el Ozono ataca en forma molecular, actuando en forma selectiva, como un electrófilo (por ej. ataca dobles enlaces o compuestos aromáticos), mientras que en el segundo caso, los radicales OH^* actúan en forma rápida y no selectiva, siendo capaces de oxidar una gran variedad de compuestos (Chu y Ching, 2003; Giri y col., 2007).

En la Figura 1.7 se ilustran dichos mecanismos

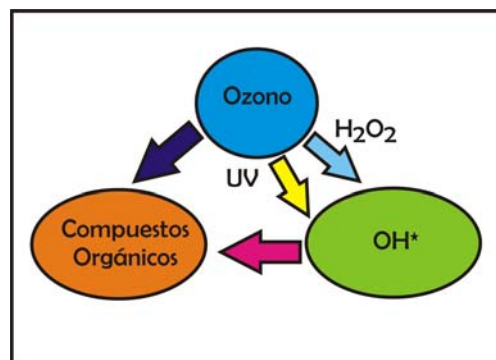


Figura 1.7: Vías de ataque del Ozono

1.3. Estado del Arte

El Ozono es conocido como uno de los oxidantes más importantes, y en este sentido ha sido utilizado para la degradación de distintos contaminantes solo o en combinación de peróxido de hidrógeno o radiación UV. En el último caso, la sinergia existente entre el oxidante y la radiación potencia su capacidad oxidativa por la generación de radicales hidroxilo.

La literatura publicada acerca de la eliminación de contaminantes en agua pura y en aguas residuales es considerablemente extensa y ha sido sintetizada en varios trabajos de revisión. Entre ellos, puede citarse el libro "Ozone Reaction Kinetics for Water and Wastewater Systems", de Fernando Beltrán (2003), donde se estudian las reacciones del Ozono en agua, los fundamentos de las reacciones gas-líquido, reacciones O_3/H_2O_2 , O_3/UV y Ozonización Catalítica.

Existen distintos esquemas cinéticos en la bibliografía (Staehelin y colab., 1984; Tomiyasu y colab., 1985), que intentan describir la descomposición del Ozono en agua. Se ha encontrado que la velocidad de descomposición del Ozono se ve afectada por el pH, la concentración de O_3 , la Radiación Ultravioleta y la presencia de atrapadores de radicales (Tomiyasu y colab., 1985)

La descomposición del Ozono en agua también fue estudiada por Staehelin y Hoigné (1985), Sehested y col. (1984, 1991, 1998). Peyton y Glaze (1988), Ku y col. (1996) han estudiado la degradación de Ozono en presencia de radiación UV.

Finalmente, Beltrán y colab (2002), Faría y colab (2006), Alvarez y

colab (2006), estudiaron la Descomposición de Ozono en agua, utilizando Carbón Activado como Catalizador.

Debido a la gran capacidad oxidante e inestabilidad del Ozono en medio acuoso, el mecanismo de reacción que describe su descomposición se vuelve complejo. En la literatura se observa que existe disenso en cuanto al orden de reacción propuesto y el valor de las constantes cinéticas (Gurol y colab., 1982; Sotelo y colab., 1998, Sehested y colab., 1991). Así mismo, se observa que muchas veces, las constantes de reacción de tipo fenomenológico propuestas por los autores, presentan una funcionalidad respecto a la concentración inicial de Ozono y al pH (Faría y colab., 2006; Gurol y Singer, 1982; Sotelo y colab., 1987; Sehested y colab., 1991)

Respecto al contaminante modelo elegido, el Ácido Dicloroacético, existen en la bibliografía varios trabajos sobre su descomposición en medio homogéneo, utilizando H_2O_2 y Radiación UV (Zalazar y colab., 2007a,b,c). También existen trabajos sobre su descomposición mediante fotocatalisis (Zalazar y colab., 2005a,b; Ballari y col. 2007a,b).

Existen numerosos trabajos en la bibliografía, donde se estudia la degradación de distintos compuestos utilizando Ozono o la combinación O_3/UV :

Acero y col. (2001) utilizando Ozono y Ozono + H_2O_2 estudiaron la degradación del MTBE, contaminante de impacto ya que es utilizado como aditivo en las naftas. La cinética de la degradación del MTBE fue también estudiada por Safarzadeh y Amiri (2002), analizando el efecto de la dosis de Ozono utilizada.

Las degradaciones del herbicida atrazina y de colorantes mediante

Ozono fueron comprobadas por Beltran y col. (1999a) y Liakous (1997), mientras que en otro trabajo Beltrán y col. (1999b), estudiaron el efecto de la combinación de Ozono con H_2O_2 y UV sobre la degradabilidad química y biológica de distintos efluentes industriales. Utilizando la combinación de Ozono y UV, Benítez y col. (2002a), demostraron la degradación de carbofuranos, mientras que Ku y Wang (2002) estudiaron la descomposición de 2-clorofenol con el mismo proceso. Otras aplicaciones al tratamiento de efluentes industriales fue analizada por Benítez y col. (2002b) utilizando un PAO en base a Ozono para disminuir la carga contaminante de residuos líquidos provenientes de la industria procesadora de aceitunas, mientras que Gamal y Smith (2002) compararon la eficiencia de distintas columnas de saturación gas-líquidos en el tratamiento con Ozono de efluentes de la industria papelera. Finalmente, el efecto de la adición de Ozono a un proceso fotocatalítico para la degradación de compuestos orgánicos fue analizada por Gilbert (2002).

En otros trabajos, Beltrán y colab. (2002) estudiaron la degradación de Ácido Oxálico mediante Ozonización Catalítica en un reactor slurry, en presencia de TiO_2 , o de óxidos de Hierro (2005), como catalizador.

Rao y Chu (2009) estudiaron la cinética de degradación del herbicida tipo fenil-úrea "linuron" utilizando O_3 , radiación UV, y la combinación de ambos. Se propone un mecanismo que incluye las principales reacciones presentes en el sistema O_3/UV , y una cinética de descomposición del herbicida que contempla la oxidación vía O_3 molecular, y la oxidación vía radical OH^* y se estima la constante de reacción global para cada uno de estos sistemas.

Garoma y Gurol (2004) estudiaron la degradación de Alcohol tert-butílico (TBA). En este trabajo se propone un mecanismo de reacción completo, para el sistema O_3/UV y se mide la evolución en el tiempo de las concentraciones de alcohol y de cada uno de los productos resultantes de la oxidación del mismo. Se estudió el efecto de la Intensidad de Radiación UV, de la concentración de ozono y la concentración del ion bicarbonato. Si bien en este trabajo no se realiza una verificación teórica de los datos experimentales, el esquema cinético que describe el sistema O_3/UV es de gran importancia para los trabajos posteriores de los autores.

Garoma y Gurol (2005) estudiaron la degradación del compuesto modelo Ácido Oxálico, mediante el PAO O_3/UV . En este trabajo se tiene en cuenta la descomposición espontánea del Ozono en agua pura, que produce radicales OH^* . En fase acuosa, la fotólisis del Ozono produce Peróxido de Hidrógeno como producto principal, el cual luego puede fotolizarse para generar radicales OH^* directamente, o reaccionar con el Ozono para producir radicales OH^* . Las principales reacciones involucradas en el sistema O_3/UV han sido expuestas en el trabajo anterior de los mismos autores (2004). En base a este mecanismo de reacción propuesto, se evalúa la velocidad de reacción del Ozono en fase líquida, el peróxido de hidrógeno, el radical hidroxilo y el ácido oxálico.

Rivas y col. (2006) estudiaron la oxidación de Fluoreno, utilizando O_3 , Radiación UV-A y semiconductores. Los autores determinan la constante de transferencia de materia ($k_L a$) y proponen un mecanismo muy completo para la descomposición del contaminante.

Garoma y Gurol (2008a,b) estudiaron la degradación de MTBE (Metil tert-butil eter) mediante el proceso O_3/UV , identificando los distintos

intermediarios de reacción. Se propuso un modelo cinético que describe la evolución de los distintos compuestos, y se resolvió el sistema de ecuaciones diferenciales que lo caracterizan. Con este modelo, se logra predecir con bastante exactitud las evoluciones experimentales del MTBE y los distintos productos de su degradación.

Estos mismos autores estudiaron la degradación de uno de los productos principales de la oxidación del MTBE, como es el tert-butil formiato (TBF), identificando la mayoría de los sub-productos de su descomposición.

Garoma y Matsumoto (2009) estudiaron la degradación de Bisfenol A mediante el Proceso Avanzado de Oxidación O_3/UV , y la influencia de los parámetros operacionales del sistema sobre la misma. Los parámetros analizados fueron el pH de la solución, la concentración de ozono, de BPA y de ion bicarbonato. Tal como era esperado, el incremento en la concentración de Ozono y en el pH aumentan la velocidad de degradación del compuesto, mientras que un aumento en la concentración inicial de BPA disminuye la velocidad de reacción. El ion bicarbonato no presenta un gran efecto sobre la degradación del contaminante. Mediante una reacción global del tipo 2° orden (primer orden respecto a BPA y respecto a O_3), y asumiendo que las concentraciones de radical OH^* y de O_3 son aproximadamente constantes durante el transcurso de la reacción, los autores estiman una constante global de descomposición de pseudo-primer orden para el BPA.

Lopez-Lopez y col. (2007) estudiaron la ozonización de diferentes tinturas, cuya estructura química es un anillo bencénico unido a un grupo azo ($N=N$), y con uno o más grupos sulfónicos. Este tipo de estructuras

tiene la particularidad de poder ser atacada por el ozono en su forma molecular, o a través de los radicales OH^* . El ataque electrofílico del ozono molecular es muy selectivo, y habitualmente ocurre con los átomos que tienen una densidad negativa de cargas (N, P, O), con carbonos nucleofílicos, y con los sustituyentes que poseen múltiples enlaces. Además, el Ozono puede atacar a través del radical hidroxilo generado en su descomposición. Esta generación de OH^* se ve favorecida por los altos valores de pH, la adición de H_2O_2 , la combinación con radiación UV. Esta oxidación es muy poderosa y no selectiva. En el caso de este tipo de tinturas, se conoce que la remoción del color se logra a través del ataque del ozono molecular, y la reducción del carbono orgánico total (TOC), se logra a través del ataque del radical OH^* . En este trabajo, los autores estiman la contribución del Ozono molecular y los radicales hidroxilo a la oxidación del colorante en estudio.

Wu y col. (2008) estudiaron la oxidación de alcohol iso-propílico utilizando O_3 y O_3/UV . Los autores proponen un modelo empírico que considere la transferencia de materia gas-líquido, la fotólisis de Ozono y la descomposición en agua. En este modelo empírico se observa que la descomposición del O_3 en medio acuoso, la transferencia de materia y el rendimiento cuántico se ven afectadas por el pH del medio.

Respecto al modelado de la radiación se puede citar a Osisik (1973), en donde aparecen los pilares fundamentales de este tema. Las condiciones de contorno de radiación de un reactor de laboratorio pueden conocerse a partir de una técnica llamada Actinometría (Zalazar et al.(2005c)). En otros casos se recurre a modelos de emisión (Cassano y colab., 1995). Esto es indispensable cuando se trata de un reactor en escala industrial.

Otro grupo de trabajos han tratado el análisis y diseño de Fotorreactores. Estos han considerado modelos matemáticos rigurosos para la descripción del campo radiante y el balance de materia, tanto en reactores homogéneos como en heterogéneos (Cassano y col. (1995, 2000, 2001, 2009; Alfano y Cassano, 2009).

1.4. Aspectos originales de la propuesta

La mayoría de los estudios cinéticos de degradación de Ozono suponen una cinética sencilla, del tipo 1er o 2º orden, con una constante aparente, que puede depender de distintos parámetros, como la Concentración inicial de Ozono, el pH de la solución y la Temperatura (Gurol y Singer, 1982; Sotelo y colab., 1987; Sehested y colab., 1991). Incluso en trabajos recientes, de degradación de contaminantes con Ozono, se observa que se aproxima el modelo a una reacción de primer orden para la descomposición del Ozono en agua (Beltrán y colab., 2006).

En la bibliografía, existen trabajos donde ha propuesto un mecanismo más detallado y completo de reacción, pero que, sin embargo, no logran predecir con exactitud los resultados obtenidos en el laboratorio (Bühler y colab., 1984; Staehelin y colab., 1984; Tomiyasu y colab. 1985, Westerhoff y colab., 1997), especialmente bajo estas condiciones de operación y en particular de pH.

En esta tesis se pretende desarrollar un modelo matemático completo, que represente la evolución de la reacción de descomposición de un contaminante modelo, utilizando un esquema cinético de reacción que considere todos los caminos paralelos (fotólisis, oxidación directa, oxidación

vía radical hidroxilo), incluida la descomposición espontánea del Ozono en agua. El modelo matemático deberá contemplar, además, la velocidad local de absorción de energía, y cuando corresponda la transferencia de masa gas-líquido.

Para lograr tal fin es condición necesaria conocer las cinéticas intrínsecas de cada una de las reacciones que ocurren en paralelo. Por lo tanto se deberán elaborar esquemas cinéticos que representen cada uno de estos procesos, y validarlos experimentalmente, para así poder determinar la velocidad de reacción que considere cada uno de estos efectos, para el compuesto contaminante modelo.

Finalmente se verificará experimentalmente las predicciones del modelo matemático propuesto.

En este sentido, se dividió el trabajo de esta tesis en dos grandes áreas:

- a) Estudio de la descomposición de O_3 en medio acuoso: El objetivo es poder conocer la cinética de la descomposición espontánea del Ozono al disolverse en agua. Para ello, se debió proponer un esquema cinético, desarrollar el modelado matemático del sistema, y realizar las experiencias de laboratorio que permitieran validar el modelo propuesto.
- b) Estudio de la degradación de un compuesto modelo (DCA) en medio acuoso, utilizando Ozono y Radiación UV. Dado que el Ozono, como vimos anteriormente, puede atacar al contaminante por distintas vías, se debió tener en cuenta todas estas posibilidades a la hora de plantear un esquema cinético. Luego se debió modelar el campo de radiación en el reactor y plantear el balance de materia. Finalmente, se realizaron las experiencias

de laboratorio que permitieran verificar el modelo propuesto.

Cada una de estas dos grandes áreas, trae asociados distintos procedimientos que debieron llevarse a cabo a fin de desarrollar las herramientas que permitieran modelar el sistema.

Es importante destacar que el modelado del reactor y la cinética de las reacciones que ocurren, son necesarios para poder extrapolar los resultados obtenidos a otras aplicaciones posteriores.

Si bien el Grupo de Fotorreactores tiene una amplia experiencia y trayectoria en el modelado de reactores y reacciones fotoquímicas, el PAO O_3/UV se presenta como novedoso para el mismo, abriendo una nueva posibilidad de estudio y trabajos de aplicación posteriores.

1.5. Objetivos de la Tesis

Objetivo General: Generación de conocimientos de un proceso apto para el tratamiento de aguas contaminadas, empleando Tecnologías de Oxidación Avanzada (AOT); en particular, la que combina radiación ultravioleta y Ozono.

Objetivos Específicos:

- a. Obtención de una expresión cinética que permita describir la descomposición espontánea de Ozono en agua a diferentes pHs.
- b. La Cinética: Obtención de una expresión cinética intrínseca para la oxidación de un contaminante "modelo" en medio acuoso, empleando un proceso combinado radiación UV/Ozono.

El Proceso Avanzado de Oxidación O₃/UV: En base al modelado y la verificación experimental de un sistema que se comporta como pseudo-homogéneo, desarrollar herramientas que permitan un posterior estudio y modelado de la transferencia de materia en el sistema gas-líquido O₃/UV. Estos conocimientos adquiridos pueden ser más adelante aplicados para el modelado de la oxidación de otros contaminantes.

1.6. Metodología de Trabajo

En general, tanto los trabajos vinculados con la obtención de propiedades ópticas y datos cinéticos, así como el análisis y métodos de diseño de reactores, con el objeto de dar validez general extrapolativa a los resultados, requieren procedimientos matemáticos que se materializan en modelos. En todos los casos, los modelos de interpretación, los modelos cinéticos y los modelos de reactores, necesitan confirmación y /o validación experimental.

La metodología ilustrada en la Figura 1.8 indica un proceso iterativo entre las ideas para resolver cada problema, propuesta de modelos, experimentación computacional y experimentación física, hasta arribar a la solución buscada. El objetivo es normalmente un modelo matemático determinístico, sin parámetros ajustables, validado por los experimentos o en otros casos, la obtención de datos necesarios para su aplicación.

La experimentación computacional intermedia tiene por objetivo adicional ahorrar esfuerzo y erogaciones en el trabajo experimental si los resultados predichos por el modelo carecen de relación con lo que sería lógico de esperar. La iteración se efectúa por lazos que van desde lo menos

confiable a los más confiable, admitiéndose la posibilidad de cambiar aun la propuesta inicial.

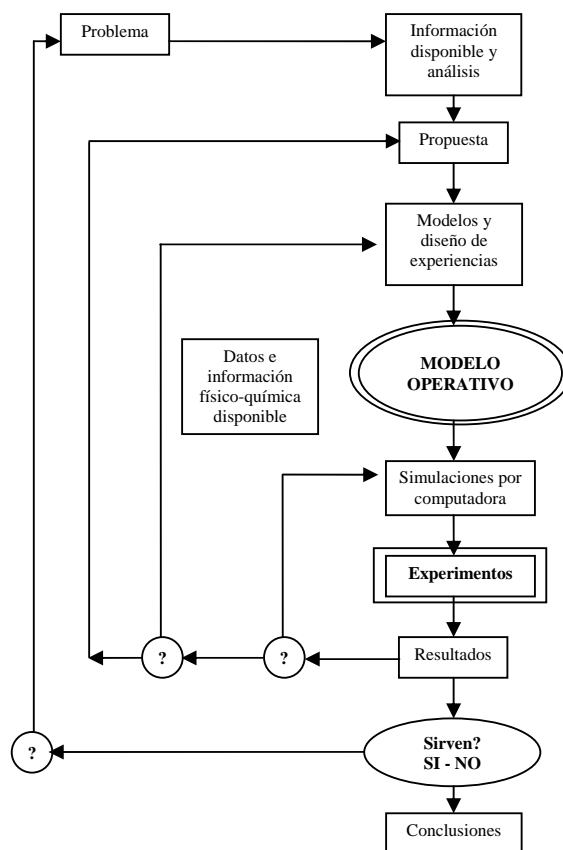


Figura 1.8: Metodología de Trabajo

1.6.1. Descripción de las etapas y Metodología de Trabajo

- Estudio guiado del problema de investigación a resolver, en paralelo con los cursos de postgrado propuestos para el trabajo de tesis.
- Actualización bibliográfica. Caracterización de los posibles compuestos a estudiar, en base a su estructura química y la información en la literatura.

Selección del más adecuado.

- Actualización bibliográfica respecto a la descomposición de Ozono en medio acuoso.
- Propuesta de un esquema cinético que represente la descomposición espontánea del Ozono en agua.
- Desarrollo del modelo matemático que permita describir la evolución de la reacción. Evaluación de la sensibilidad paramétrica respecto a las distintas variables del proceso.
- Diseñar y construir un prototipo experimental para llevar a cabo el estudio cinético, teniendo en cuenta la baja solubilidad del Ozono en agua, y tomando todas las precauciones para evitar una fuga del mismo.
- Obtener datos cinéticos a distintas condiciones operativas (concentración de Ozono, pH de reacción).
- Mediante técnicas numéricas simular los resultados que predice el modelo, compararlos con los resultados experimentales y obtener los parámetros cinéticos representativos del proceso (de ser necesario modificar las hipótesis ajustando el modelo).
- Propuesta de un esquema cinético de reacción que considere todos los caminos paralelos de ataque del Ozono al contaminante modelo (fotólisis, oxidación directa, oxidación vía radical hidroxilo). Se buscará para cada caso el esquema cinético completo más sencillo posible.
- Desarrollo del modelo matemático (incluyendo la velocidad local de absorción de energía radiante en su formulación) que represente la evolución de la reacción. El esquema cinético, cuando se pueda disponer

de un camino de reacción completo, se basará en la ley de acción de masas y la aproximación del micro estado estacionario.

- Diseñar y construir un prototipo experimental para llevar a cabo el estudio cinético, incluyendo el sistema de alimentación y saturación de Ozono. Para facilitar la interpretación de resultados, dentro de lo posible, el reactor deberá cumplir con las siguientes condiciones: (i) estar perfectamente mezclado (ii) operar en un reciclo abierto o cerrado y (iii) operar en forma diferencial.
- Obtener datos cinéticos con el compuesto modelo a distintas condiciones operativas (concentración de contaminante, de Ozono, del campo de radiación). De las posibles reacciones en paralelo, se deberán estudiar individualmente las factibles de serlo. Se identificarán intermediarios y productos para cada una.
- Mediante técnicas numéricas simular los resultados que predice el modelo, compararlos con los resultados experimentales y obtener los parámetros cinéticos representativos del proceso (de ser necesario modificar las hipótesis ajustando el modelo).
- Elaboración de conclusiones

1.7. El Ácido Dicloraacético

El ácido dicloroacético (DCA) es un xenobiótico con efectos toxicológicos medioambientales y clínicos. Este contaminante es un subproducto de la cloración del agua y del metabolismo de otros compuestos clorados presentes en efluentes industriales, como ácido tricloroacético y percloroetileno. Su acumulación en aguas subterráneas es

considerada un peligro potencial para la salud (Stacpoole et al., 1998). Según la EPA (Environmental Protection Agency) el DCA es un probable cancerígeno humano (EPA Number: 815B98010, 1998). El nivel máximo aceptado por la OMS (Organización Mundial de la Salud) en agua potable es de $50 \mu\text{g L}^{-1}$.

El ácido dicloroacético es un conveniente contaminante modelo para su estudio a nivel laboratorio. Gracias a sus propiedades fisicoquímicas de baja presión de vapor y alta solubilidad en agua, su manipulación experimental es sencilla. Además, según lo verificado en Zalazar y col. (2005), la mineralización fotocatalítica del DCA en medio acuoso no presenta intermediarios orgánicos estables, simplificando el modelo cinético. La oxidación de ácido dicloroacético mediante la tecnología avanzada de oxidación $\text{H}_2\text{O}_2+\text{UV}$ ha sido ampliamente estudiada por Zalazar y col. (2007a,b,c). En estos trabajos se ha comprobado que el contaminante tampoco presenta intermediarios estables de reacción, lo que lo hace atractivo para el estudio de su degradación mediante otra tecnología avanzada de oxidación como es el proceso O_3/UV .

Un dato interesante respecto de este compuesto, es que no absorbe radiación UV a 254 nm, lo cual facilita el estudio de los distintos factores que afectan su descomposición, al no enmascarar otros posibles efectos.

El coeficiente de absorción molar (neperiano) del DCA se muestra en la Figura 1.9

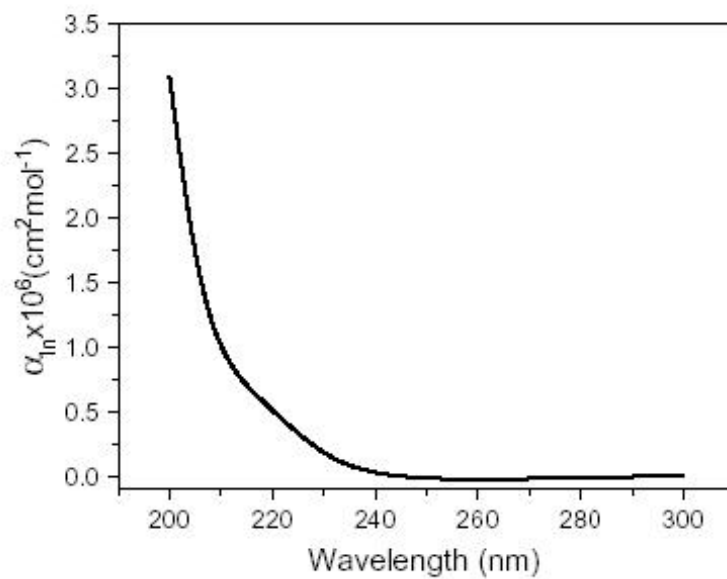


Figura 1.9: Coeficiente de absorción molar para el DCA.
 Notar que a 253.7 nm, $\alpha=0$

Capítulo 2

Técnicas Analíticas

Capítulo 2: *Técnicas Analíticas*

2.1. Determinación de Ácido Dicloroacético y Cloruros: Cromatografía de intercambio iónico

El ácido dicloroacético se caracteriza por ser un ácido fuerte dentro de los ácidos orgánicos. Esta característica se comprueba con el valor de su $pK_a = 1.29$. Por lo tanto, en soluciones con pH mayor a 2 se encuentra totalmente disociado como dicloroacetato (Bahnemann y col., 2002) y puede ser cuantificado con la técnica de cromatografía de intercambio iónico.

Por otro lado, a medida que se degrada el DCA, se generan iones cloruros, y estos se pueden cuantificar simultáneamente con los aniones dicloroacetato utilizando la misma técnica analítica.

La cromatografía de intercambio iónico se basa en el equilibrio de intercambio de iones entre una fase sólida y una fase líquida (eluyente). La fase sólida contiene grupos aminos cuaternarios o primarios, que sirven para la separación de aniones. Estos recubrimientos se depositan sobre pequeñas esferas de vidrio o de algún polímero que son capaces de soportar presiones comúnmente utilizadas en cromatografía líquida de alta resolución (HPLC). El eluyente es una solución de Carbonato y Bicarbonato de Sodio.

En este tipo de cromatografías se utiliza un detector de conductividad por su respuesta universal y lineal.

Se utiliza además un supresor, que es un sistema de electrodos, membrana de intercambio y canales de regeneración que básicamente

transforma el eluente a una forma de baja conductividad para que no interfiera con la conductividad de la muestra, con la ventaja de que se regenera automáticamente. El mecanismo de funcionamiento del supresor de muestra en el Apéndice D (apartado D.1)

En la Figura 2.1 se muestra, a modo de ejemplo, un cromatograma obtenido de una muestra de una corrida experimental que contiene dicloroacetato y cloruro. Se observa en esta figura los tiempos de retención aproximadamente de 3.7 minutos para el anión Cloruro y de 4.5 minutos para el anión Dicloroacetato, lográndose un buen grado de resolución o separación de estas dos especies. Se requieren en total 6 minutos de corrida cromatográfica para analizar cada inyección. Las inyecciones se realizaron por triplicado para cada muestra que se extrae del reactor.

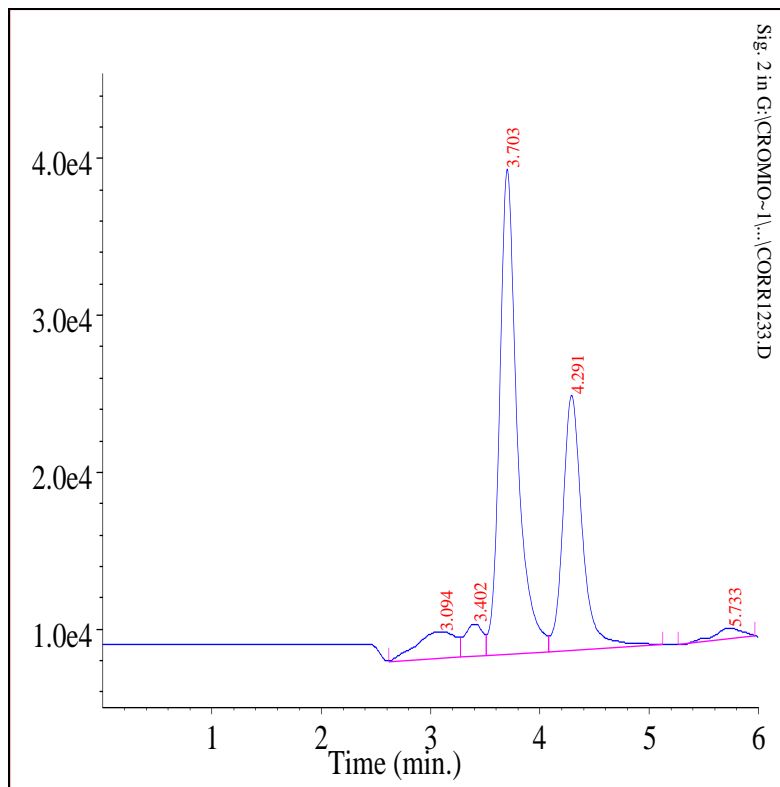


Figura 2.1: Cromatograma

A lo largo de cada corrida experimental, se puede verificar la disminución del área reportada para el anión dicloroacetato, a la vez que aumenta el área del anión cloruro. A modo de ejemplo, en la Figura 2.2 se muestra la evolución de los aniones en el tiempo para una experiencia de laboratorio. En el último reporte presentado en dicha figura, puede observarse la evolución total de los compuestos a lo largo de las 4 hs de reacción.

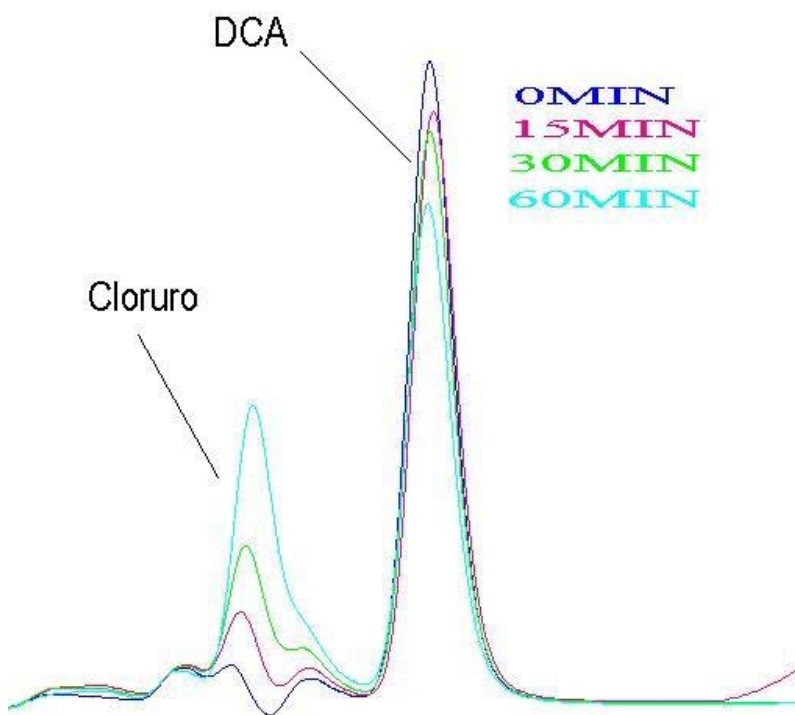


Figura 2.2: Evolución de aniones en el tiempo

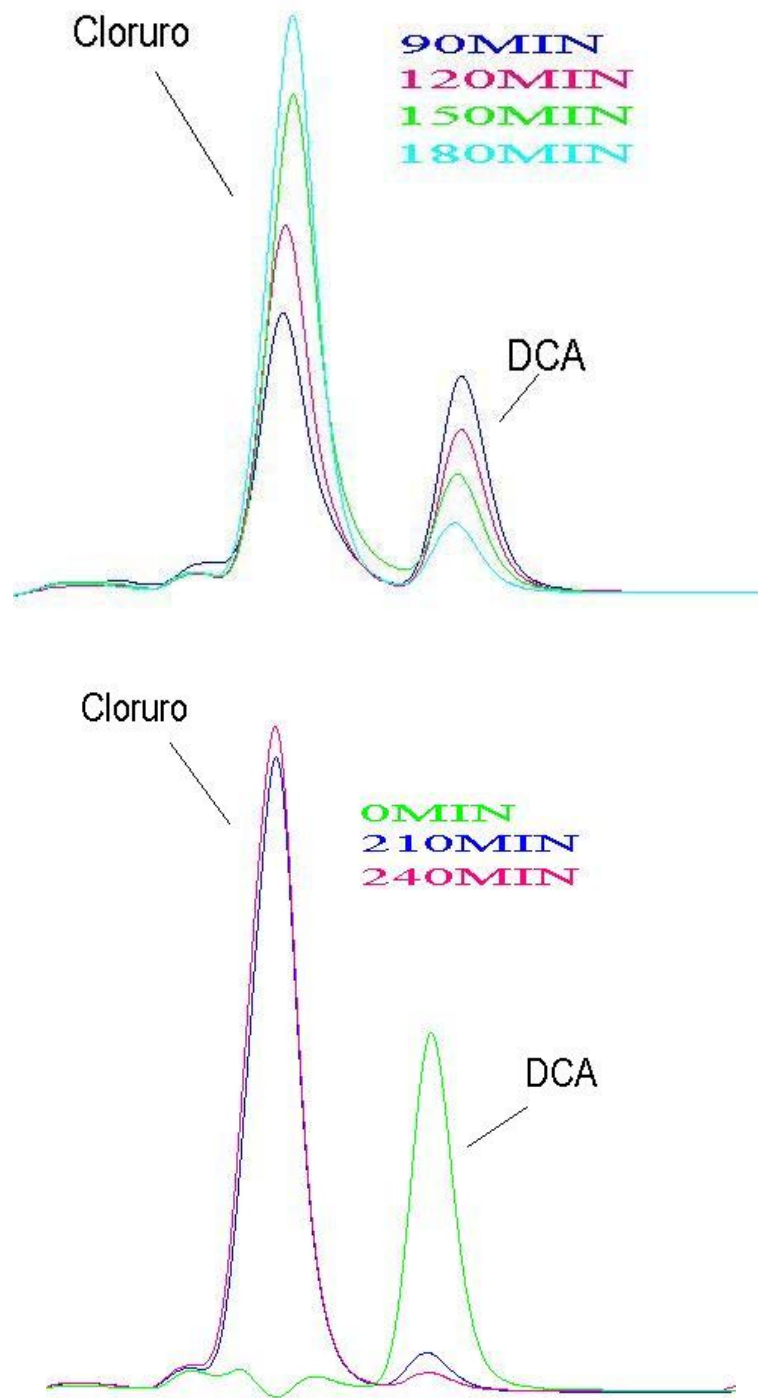


Figura 2.2: Evolución de aniones en el tiempo

Para poder realizar una cuantificación de las muestras se construyeron curvas de calibración para el DCA y para el cloruro, preparando patrones de ácido dicloroacético y cloruro de potasio respectivamente y graficando el área debajo del pico en unidades de Voltios por segundos en función de la concentración de cada especie en unidades de mol cm^{-3} . En el rango de concentraciones de DCA y cloruros donde se realizó la calibración se mantiene la linealidad.

Las curvas de calibrado para la concentración de DCA y Cloruros se muestran en el Apéndice D, junto con sus respectivas tablas estadísticas (apartado D.2).

2.2. Carbono orgánico total

La determinación de carbono orgánico total (TOC) se realizó en el equipo TOC-5000A Shimadzu. Este es un análisis complementario al anterior, indicando el grado de contaminación global que contiene la muestra que se está analizando. Además, este análisis podría mostrar si se están produciendo intermediarios orgánicos estables durante la reacción, en el caso de que se mida más carbono orgánico que el correspondiente al contaminante que se está determinando por cromatografía.

El equipo TOC-5000A Shimadzu mide en primer lugar el carbono total (TC), luego el carbono inorgánico (IC) y, finalmente, por diferencia entre el TC y el IC calcula el carbono orgánico total (TOC).

Para la determinación de TC el equipo cuenta un con tubo de combustión cargado con catalizador, que se calienta a 680°C y se le suministra aire de alta pureza (gas carrier). Un inyector introduce la muestra dentro del tubo de combustión. La muestra se quema totalmente,

transformándose el carbono presente en CO_2 . El gas carrier arrastra el producto de la combustión hasta la celda de detección, que consiste en un detector infrarrojo no dispersivo (NDIR). El NDIR genera una señal, la cual es transformada en un pico cuya área es calculada por un procesador de datos. Para la cuantificación del TC, el área del pico se compara automáticamente con curvas de calibración construidas a partir de estándares. Se utilizaron las curvas de calibración de 5, 10, 20 y 50 ppm para determinar el TC de las muestras de este trabajo.

Para realizar la determinación del IC, la muestra es introducida por medio de un inyector dentro de un reactor donde el gas carrier burbujea en una solución acidificada de ácido fosfórico al 25 %. Solamente el IC (carbonatos, bicarbonatos) de la muestra se descompone para dar CO_2 , que es detectado por el NDIR. Se utilizó la curva de calibración de 5 ppm para determinar el IC de las muestras.

Es necesario informar que no se pudo realizar este análisis para varias corridas experimentales, dado que el equipo había sido enviado a reparar durante el desarrollo de esta tesis. Por esa razón, los análisis de concentración de DCA y Cloruro de cada muestra, mediante cromatografía, siempre se realizaron por triplicado.

2.3. Ozono Disuelto

La concentración de Ozono en fase líquida fue determinada espectrofotométricamente a 600 nm mediante el método Índigo (Bader y Bubnis, 2002).

El procedimiento realizado se encuentra detallado en el Apéndice D (apartado D.3)

Es importante destacar la simplicidad y selectividad de este método, basado en la medición de la diferencia de absorbancia entre una muestra y el blanco, debida a la decoloración que sufre la solución de Índigo por parte del Ozono en medio ácido. El decrecimiento en la absorbancia tiene una relación linear con el aumento de la concentración de Ozono. La constante de proporcionalidad a 600 nm es $0.42 \pm 0.01/\text{cm}/\text{mg}/\text{L}$.

El H_2O_2 y los peróxidos orgánicos decoloran el índigo muy lentamente, y no interfieren si la medición de Ozono se realiza antes de transcurrir 6 hs desde que se adicionan los reactivos (Standard Methods, 19th Edition, 1995).

En la Figura 2.3 puede apreciarse el decrecimiento en el color de la solución de Índigo a medida que aumentamos la concentración de Ozono disuelto en la muestra a analizar.



Figura 2.3= Frascos para medición de Ozono disuelto.

2.4. Peróxido de Hidrógeno

La concentración de H_2O_2 fue determinada espectrofotométricamente a 350 nm mediante una técnica colorimétrica basada en la metodología

desarrollada por Allen y col. (1952). Este método tiene su fundamento en la oxidación de KI por parte del H_2O_2 . Los detalles de la misma se detallan en el Apéndice D (apartado D.4).

2.5. Medición de pH

El pH de la solución fue controlado utilizando un termo-pHímetro digital Altronix (Alpha PY-41) que utiliza un electrodo de pH del tipo Ag/Agul y una termosonda. Puede medir pH en el rango 0-14, y Temperatura en el rango 0-80°C.

Dicho pHímetro fue calibrado en dos puntos con Buffers de pH 7 y pH 4 antes de cada corrida experimental.

2.6. Reactivos utilizados

Fueron utilizados los siguientes reactivos:

- Indigo Trisulfonato de Potasio (Aldrich)
- Fosfato Monobásico de Sodio (Anhedra, >99%)
- Ácido Sulfúrico (Cicarelli, p.a, >98%)
- Hidróxido de Sodio (Cicarelli, p.a, >98%)
- Ácido o-Fosfórico (Cicarelli, p.a., 85%)

2.7. Determinación de las condiciones de contorno de radiación mediante Actinometría con Ferrioxalato de Potasio

Las condiciones de contorno de radiación fueron determinadas mediante actinometría, una técnica experimental capaz de cuantificar la cantidad de fotones emitidos por una fuente de radiación, que ingresan y son absorbidos en el espacio de reacción. Para ello se utiliza una solución

actinométrica, la cual absorbe radiación y sufre una reacción fotoquímica. De este modo la cantidad de fotones absorbidos es proporcional al avance de esta reacción, que a su vez guarda relación con la aparición de producto o desaparición de reactivo. Existe una gran variedad de sustancias actinométricas, entre las más utilizadas se encuentran el ferrioxalato de potasio y el oxalato de uranilo.

Para la determinación de la radiación incidente en esta tesis se utilizó Ferrioxalato de Potasio ($K_2Fe(C_2O_4)_3$).

Para desarrollar las experiencias actinométricas se utilizó el mismo dispositivo experimental que se utilizará para estudiar la degradación de DCA mediante O_3/UV , teniendo la precaución de eliminar del sistema la columna de absorción de ozono, de modo de evitar posibles depósitos o ensuciamiento con hierro, para las experiencias posteriores, y recubrir todas las mangueras y conexiones con papel de aluminio para evitar el ingreso de radiación exterior, que pudiera afectar la medición.

Las corridas se realizaron utilizando en primera instancia, las lámparas de 15 W, luego las de 40 W y por último las de 40 W con filtros neutros para atenuar la radiación. El volumen total fue de 3 litros.

Cada experiencia fue de 90 min, y se tomaron muestras a tiempo cero (sin irradiar), y a los 15, 30, 45, 60, 75 y 90 minutos. Todas las muestras se recogieron en botellas color ámbar.

Los detalles sobre esta técnica y el modelo para el cálculo de la radiación incidente sobre las paredes del reactor se exponen en el Apéndice E.

Los resultados experimentales se muestran en las Figuras 2.4 a 2.7

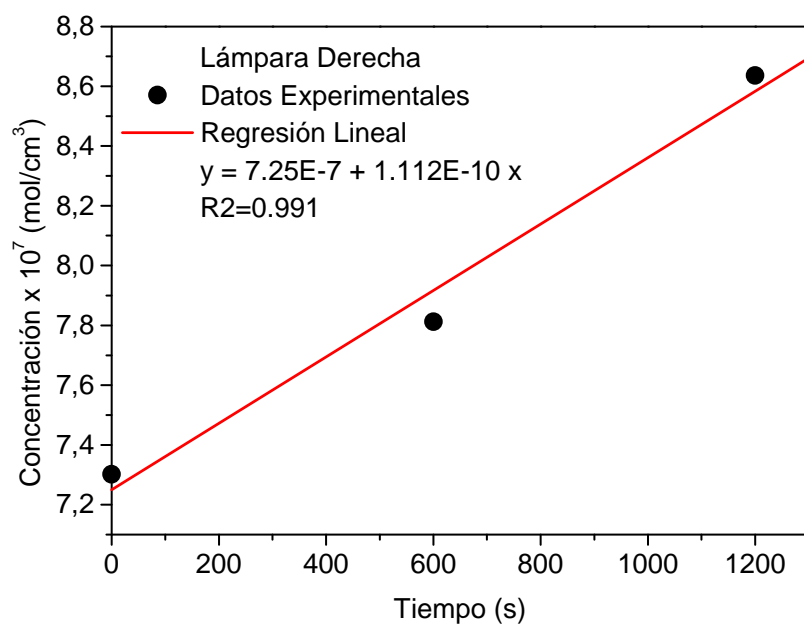
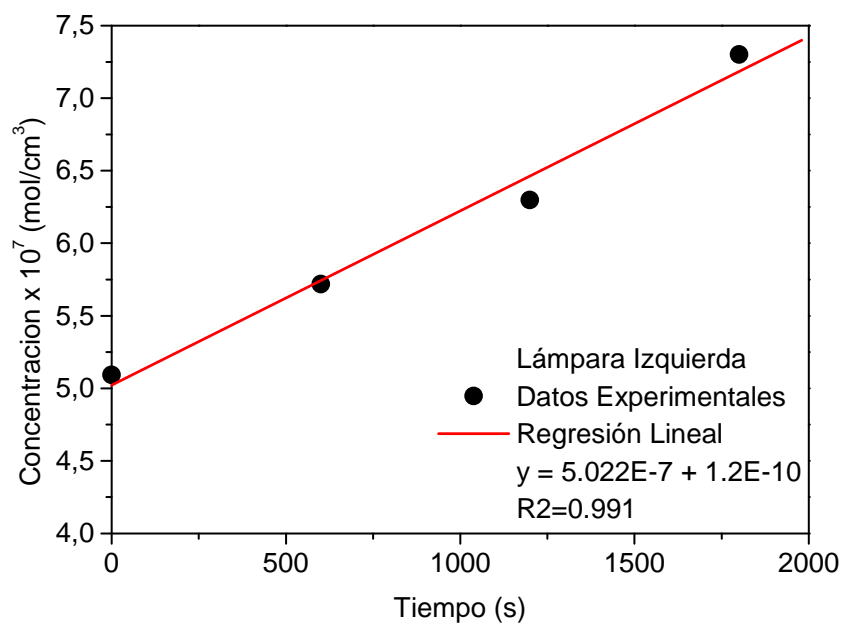


Fig. 2.4: Actinometrías con Lámparas de 15 W, sin filtro. Energía radiante en la pared del reactor, emitida por cada lámpara

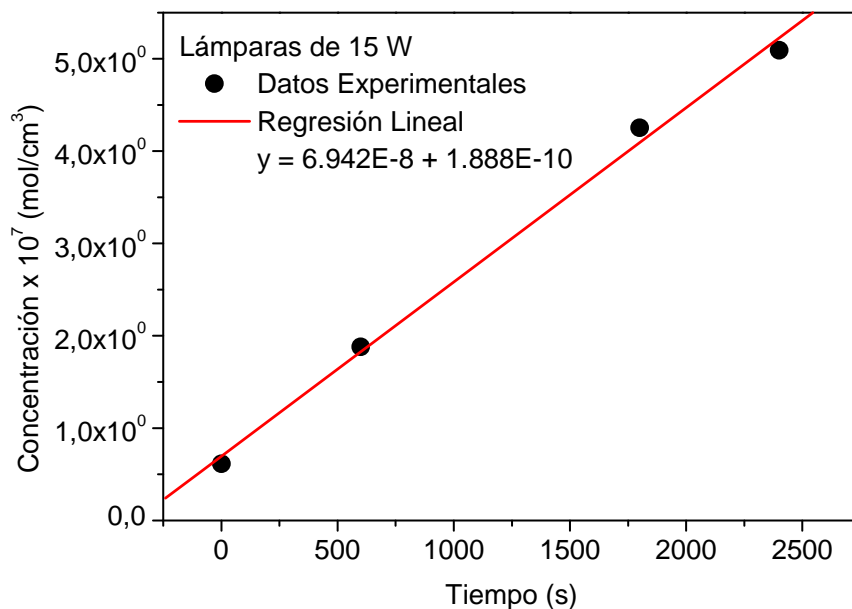


Fig. 2.5: Actinometrías con Lámparas de 15 W, sin filtro. Energía radiante en la pared del reactor, emitida por ambas lámparas

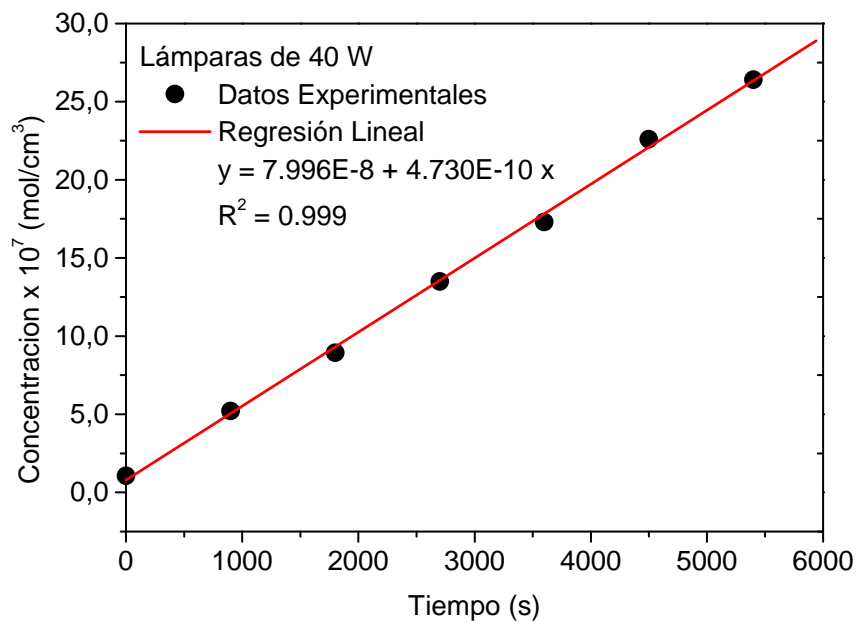


Fig. 2.6: Actinometrías con Lámparas de 40 W, sin filtro. Energía radiante en la pared del reactor, emitida por ambas lámparas

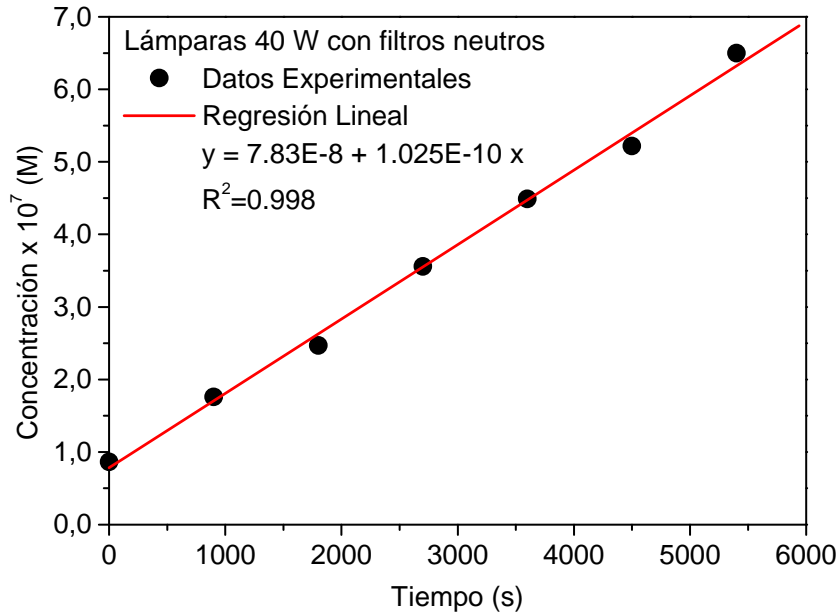


Fig. 2.7: Actinometría con Lámparas de 40 W, con filtros neutros. Energía radiante en la pared del reactor, emitida por ambas lámparas

De lo desarrollado en el Apéndice E, sabemos que

$$G_w = \lim_{t \rightarrow 0} \left[\frac{(C_{Fe^{2+}} - C_{Fe^{2+}}^0)}{t - t^0} \right]_{TK} \frac{V_T}{A_R \Phi_\lambda^{act}} \quad (E.15)$$

Utilizando esta ecuación y los datos experimentales, podemos obtener la radiación incidente sobre las paredes del reactor, para las distintas condiciones (Tabla 2.1):

Arreglo Experimental	G_w (einstein $\text{cm}^{-2} \text{s}^{-1}$)
Lámparas Philips TUV 15 W	
Lámpara Izquierda	1.36×10^{-8}
Lámpara Derecha	1.26×10^{-8}
2 Lámparas	2.14×10^{-8}
Lámparas Heraeus 40 W	
Sin filtro	5.37×10^{-8}
Con filtros neutros	1.16×10^{-8}
Porcentaje que deja pasar el filtro	21.60%

Tabla 2.1: Resultados de las Actinometrías

Capítulo 3

La Descomposición Espontánea del Ozono en Medio Acuoso

Capítulo 3: *La descomposición espontánea del Ozono en medio acuoso*

3.1. Introducción

La descomposición de Ozono en agua juega un rol muy importante en la aplicación de los procesos que involucran Ozono, y ha sido objeto de estudio por varias décadas. Dada la inestabilidad en agua, y la gran capacidad de oxidación del Ozono, el mecanismo de descomposición del Ozono se considera muy complejo, y aun no se encuentra totalmente desarrollado. Utilizando Ozono en presencia de otros compuestos, aunque sean pequeñas cantidades de impurezas, la descomposición es afectada por un gran número de factores (Beltrán, 2003). En esta referencia se hace una recopilación de la mayoría de la información disponible sobre reacciones de ozonización, hasta el año 2002. Una característica que se observa en los distintos trabajos sobre el tema, es la disparidad ente diferentes grupos de investigadores, en cuanto al orden de reacción propuesto para la reacción de descomposición de Ozono en agua cuando se utilizan esquemas simplificados, y en cuanto a la magnitud de las constantes cinéticas, tanto en esquemas simplificados como más rigurosos.

La estabilidad del Ozono disuelto es afectada por distintos factores como: la concentración de Ozono, el pH, la radiación UV, y la presencia de atrapadores de radicales.

Dado que el Ozono es inestable en solución acuosa, su efectividad como desinfectante depende de la velocidad a la cual se descompone. Considerando su comportamiento como oxidante, el ozono puede reaccionar por vía directa (molecular) o por una vía indirecta, involucrando diferentes

radicales que surgen de su descomposición. Por lo tanto, para poder diseñar un sistema de Ozonización eficiente, es necesario determinar una ecuación que pueda describir la cinética de descomposición de Ozono, incluyendo tanto como sea posible, las principales variables que afectan esta velocidad.

En primera instancia, el pH fue elegido como la una variable muy importante que afecta esta reacción.

Considerando posibles aplicaciones relacionadas con compuestos clorados, como es la familia de ácido haloacéticos como es el caso del DCA, se adoptaron condiciones de pH ácido, dado que en la oxidación de estos compuestos se genera Ácido Clorhídrico, lo que produce que el pH vaya descendiendo a lo largo de la reacción.

La influencia del pH sobre la reacción de descomposición de Ozono, ha sido el objeto de estudio en distintos trabajos de investigación, entre los que se hallan diferencias importantes. Gurol y Singer (1982) reportaron una reacción de 2° orden respecto a la concentración de Ozono, trabajando en sistemas discontinuos y con columna de absorción. En este caso, la velocidad de descomposición de Ozono es baja a pH ácidos, y a pH altos ($\text{pH} > 4$) el modelo incluye una constante dependiente de la composición del sistema. Garoma y Gurol (2004) reportaron que, de acuerdo a Gurol y Akata (1996), la fotólisis del Ozono era prácticamente insensible al pH en el rango de 6 a 9. En su trabajo de degradación de terbutanol con Ozono+UV, comentan que la presencia de radicales OH^* neutraliza la posibilidad de decrecimiento del pH, porque actúa como scavenger del dióxido de carbono producido durante el transcurso de la reacción, y manteniendo el pH del medio relativamente estable. Álvarez y col. (2006), en un trabajo donde estudian la influencia del carbón activado granular (GAC) sobre la

descomposición del Ozono, sugieren que el pH es una variable de principal importancia en la química del Ozono en soluciones acuosas. En experiencias testigo (sin GAC), estudiando pH entre 3 y 9, observan que la descomposición de Ozono aumenta con el incremento de pH, debido a la intensificación de la producción de OH^* . Faria?? y col. (2006) estudiaron distintos órdenes posibles de reacción para expresiones cinéticas que describen la descomposición de ozono catalizada por GAC, llegando a la conclusión de que, para la descomposición homogénea de Ozono, una dependencia de segundo orden provee una buena representación de los datos experimentales. Dicha constante de segundo orden presenta una fuerte dependencia con el pH del medio. En efecto, en dicho trabajo se presenta una tabla que describe $k_{\text{desc.}} = k_{\text{desc.}}(\text{pH})$; con lo que se tienen valores de la constante de descomposición de Ozono para distintos valores de pH.

En esta tesis se encuentra apropiado estudiar la descomposición de ozono en ausencia de inhibidores u otras sustancias que puedan afectarla, por lo que el sistema en estudio consiste en la mezcla "Ozono-Oxígeno-Agua". Es necesario considerar que durante la solubilización del Ozono en agua, se van produciendo distintos iniciadores y promotores de la descomposición del mismo, los cuales (como condición inicial) deben ser tenidos en cuenta a la hora de estudiar su descomposición y proponer un modelo cinético que la describa.

3.2. Estudio Experimental

3.2.1. Dispositivo Experimental

El sistema de reacción utilizado para estudiar la degradación de Ozono en agua puede observarse en la Figura 3.1. El mismo consiste en un tanque de vidrio, de sección circular, con un volumen efectivo de 11,500 cm³. El Ozono fue producido a partir de Oxígeno comercial, utilizando un Generador de Ozono (Fischer 503 Ozone Generator). El Ozono se incorporó a la fase líquida utilizando un tubo provisto de 3 difusores, de modo de lograr una mejor distribución de burbujas en el sistema. La fase líquida fue recirculada mediante una bomba peristáltica (Masterflex), para asegurar buen mezclado del sistema. El reactor posee un puerto para toma de muestras y un puerto auxiliar para reposición de líquido, de modo de evitar espacios vacíos en el mismo.

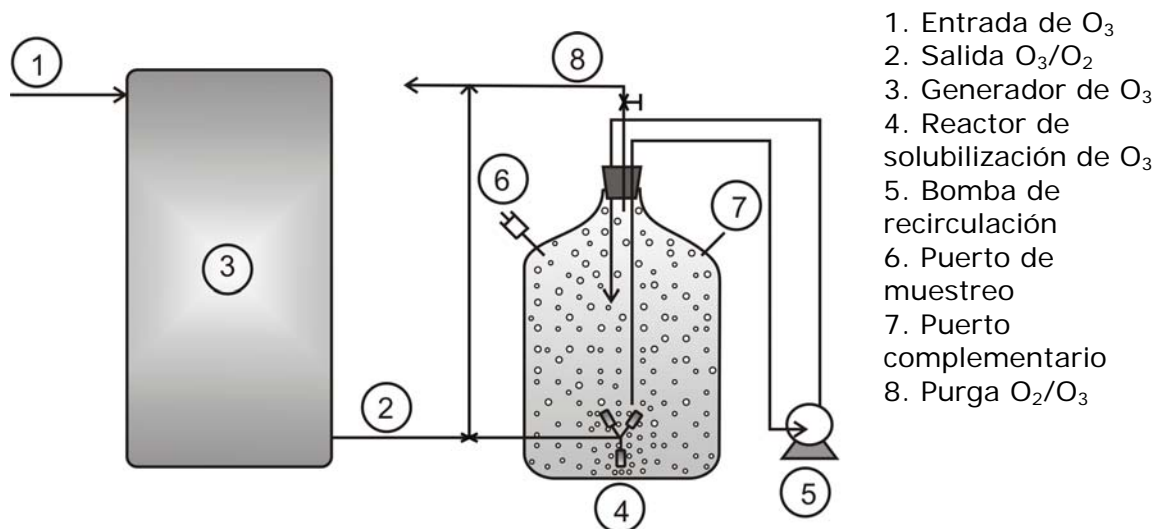


Figura 3.1: Dispositivo Experimental para descomposición de O₃

El tanque lleno con agua pura (de modo de evitar la posible interferencia de sustancias extrañas), fue alimentado con la mezcla O₃/O₂

proveniente del Generador de Ozono. El mismo operó con una potencia nominal de 350 W, y a una presión de 0,5 atm. El caudal de entrada de oxígeno al Generador fue mantenido en 100 L/h ($28 \text{ cm}^3/\text{s}$). La relación O_3/O_2 producida en el generador fue controlada mediante la variación de la potencia de operación del generador.

Para asegurar buen mezclado, el volumen líquido contenido en el reactor fue continuamente recirculado mediante una bomba peristáltica.

El reactor operó en una única fase, y fue sellado de modo de no tener una fase gaseosa de aire por encima del nivel de líquido, para evitar la transferencia de materia de la fase líquida homogénea a la fase gas. El sistema cuenta con una purga para mantener presión constante (1 atm.) durante la solubilización de Ozono.

En la Figura (3.2) se puede observar una foto del dispositivo experimental para el estudio de la descomposición de Ozono en agua.

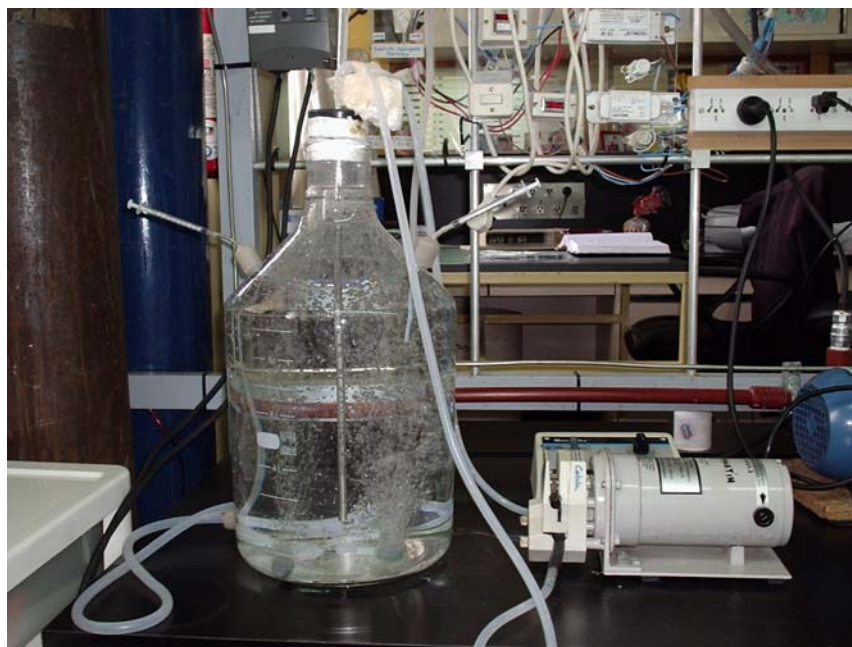


Figura 3.2: Fotografía del Dispositivo Experimental

3.2.2. Procedimiento Experimental

Al comienzo de las experiencias, y hasta lograr la estabilización del Generador de Ozono, la mezcla O_3/O_2 proveniente del mismo fue purgada del sistema.

Para las experiencias en sistema cerrado, la mezcla O_3/O_2 fue incorporada a la fase líquida, hasta que la concentración de Ozono disuelto alcanzó el equilibrio a $20^\circ C$. Este es el punto de comienzo de la reacción de descomposición. Por lo tanto, la condición inicial del sistema, es la de Estado Estacionario.

Luego de la adición de Ozono, en el punto de Estado Estacionario, el pH del sistema es de 4,8. Para lograr valores de pH menores, se adicionó Ácido Sulfúrico concentrado. Del mismo modo, para lograr valores de pH mayores, se agregó Hidróxido de Sodio.

Durante la incorporación y solubilización de Ozono, se tomaron muestras en forma continua, hasta obtener valores constantes de concentración de Ozono disuelto.

Durante la descomposición de Ozono, a intervalos definidos de tiempo, se tomaron pequeñas alícuotas de la solución, utilizando el puerto de muestreo. Estas muestras se analizaron para determinar la concentración de Ozono disuelto y de Peróxido de Hidrógeno. Simultáneamente, con cada muestra, una cantidad equivalente (igualmente pequeña), de agua destilada ozonizada, fue incorporada al sistema utilizando el puerto auxiliar, de modo de evitar la formación de un espacio de cabeza que pudiera sustraer el Ozono disuelto de la solución. Cabe destacar que en ausencia de radiación UV, no se espera encontrar cantidades apreciables de Peróxido de Hidrógeno como producto de la

descomposición del Ozono. Sin embargo, era necesario corroborar estos supuestos y verificar la concentración de H_2O_2 formada, dada la gran importancia que tiene el Peróxido de Hidrógeno en la descomposición del Ozono

Las corridas experimentales se efectuaron por triplicado.

3.2.3. Resultados

Es necesario destacar que, variando la intensidad de corriente en el generador (50%, 100%, 150%, 200% del valor nominal de 350 W), se obtienen distintas curvas de saturación de Ozono. Se alimentó la mezcla O_3/O_2 hasta la saturación de la fase líquida con Ozono, y luego de esto se procedió a cerrar la alimentación de gas para dejar reaccionar libremente el sistema, dando lugar a la descomposición espontánea del Ozono. En la Figura 3.3 se muestran los resultados experimentales de 4 corridas típicas, que representan las distintas intensidades estudiadas del Generador, y por lo tanto, las distintas concentraciones de Ozono en fase líquida.

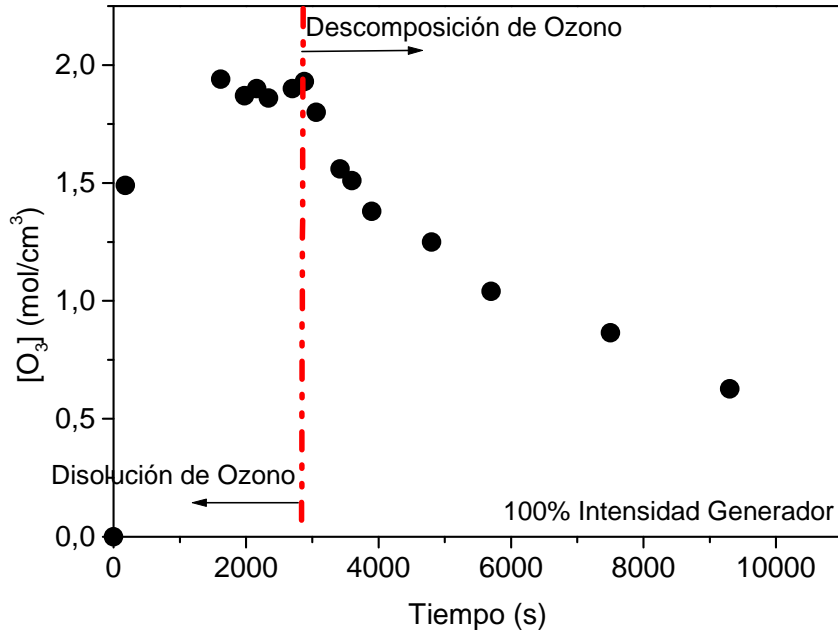
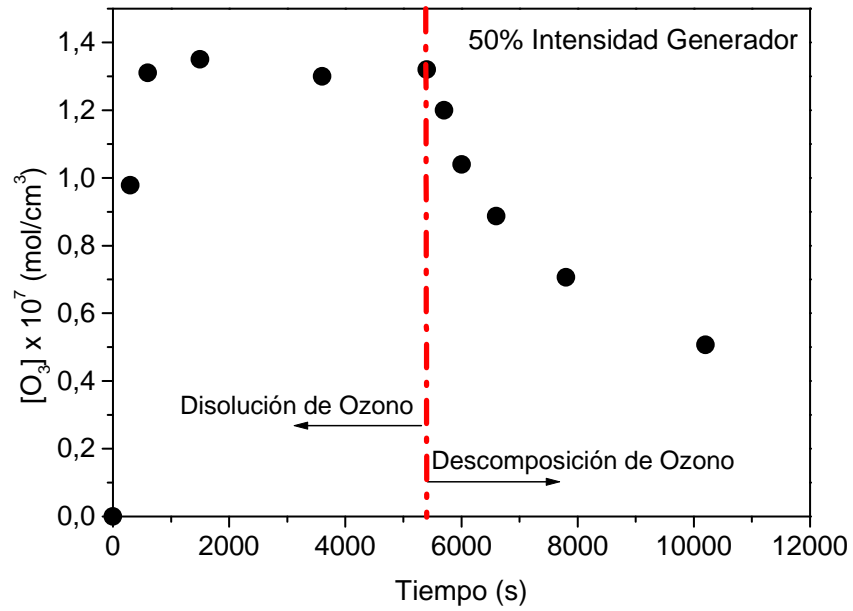


Figura 3.3: Disolución y Reacción de O_3 en agua, para distintas intensidades de corriente en el Generador de Ozono

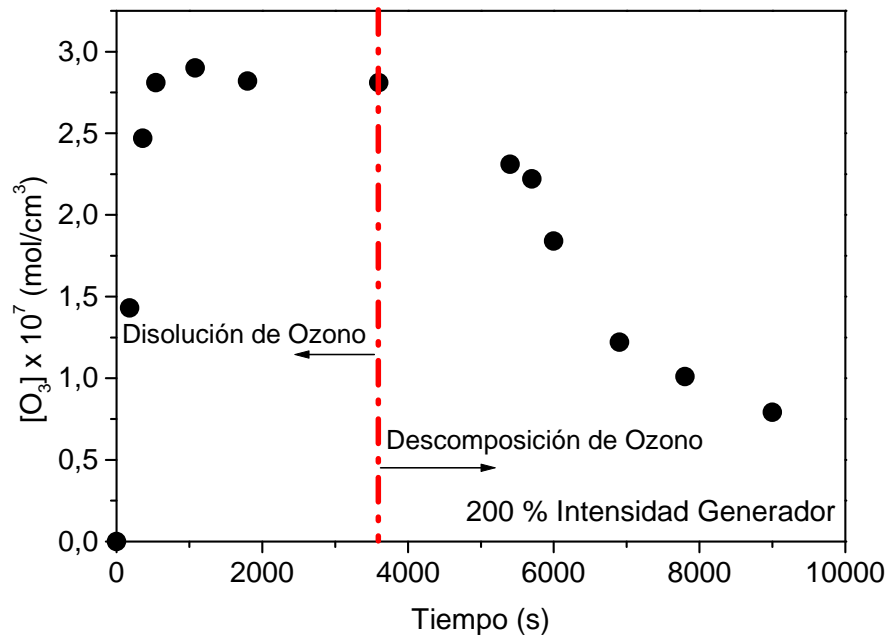
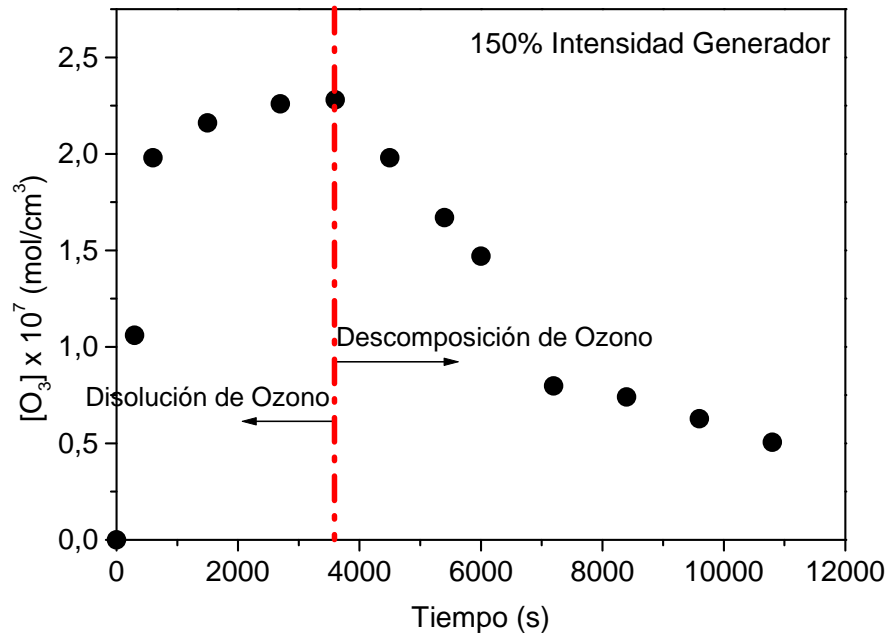


Figura 3.3: Disolución y Reacción de O₃ en agua, para distintas intensidades de corriente en el Generador de Ozono

Si bien se alcanzan distintas concentraciones de saturación de Ozono, debido a la diferencia de presiones parciales en la fase gaseosa, la descomposición del Ozono (la evolución de $[O_3]/[O_3]_0$) tiene aproximadamente el mismo comportamiento para estas corridas, debido a que todas fueron realizadas al mismo pH (pH natural del agua destilada).

Esto podemos observarlo en la Figura 3.4, donde se muestra la evolución $[O_3]/[O_3]_0$ para dos intensidades distintas de corriente en el Generador (50 y 100%).

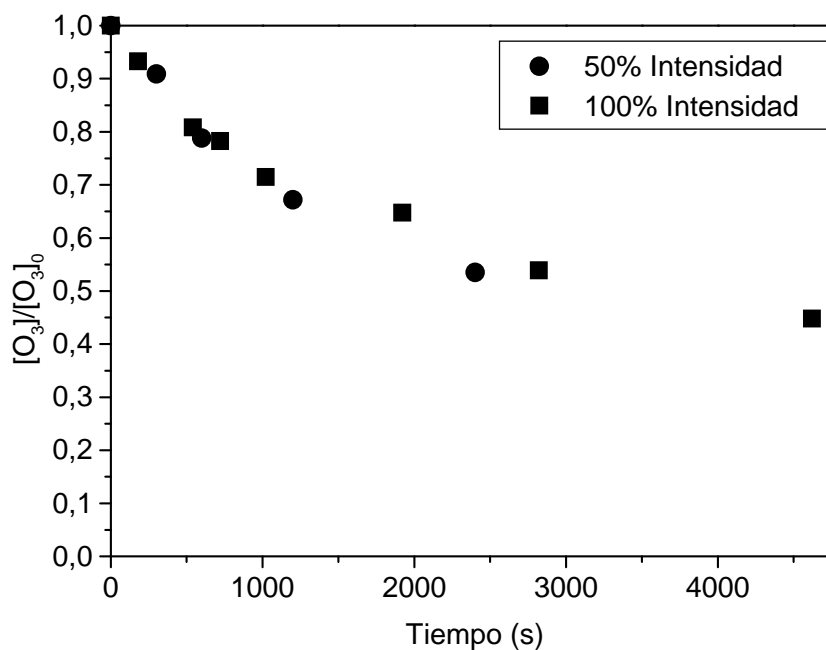


Figura 3.4: Descomposición Espontánea de O_3 en agua, para dos intensidades de corriente distintas en el Generador de Ozono

A diferencia de lo observado respecto a la intensidad de corriente en el generador, se observó que el pH del medio influye de manera significativa sobre la descomposición espontánea de Ozono en agua. Se realizaron corridas a 3 valores diferentes de pH, a saber:

pH = 4.8 (pH natural del agua destilada luego de saturar Ozono)

pH = 3 (mediante la adición de H₂SO₄)

pH = 6.3 (mediante la adición de NaOH)

Es necesario destacar que la concentración de Ozono en Estado Estacionario alcanzada para los distintos pH es distinta para cada caso.

Manteniendo un caudal de alimentación al Generador de 100 L/h de Oxígeno, las concentraciones de Estado Estacionario alcanzadas para cada valor de pH se informan en la Tabla 3.1

Tabla 3.1: Concentraciones de Ozono en Estado Estacionario

pH	Concentración de O ₃ (mol cm ⁻³)
3	2.71
4.8	1.93
6.3	1.63

Por este motivo, para estudiar la descomposición de Ozono en medio acuoso en función del pH de reacción, debió analizarse, además de la evolución de la concentración de Ozono, la evolución de la relación $[O_3]/[O_3]_0$. Estos resultados se muestran en la Figura 3.5 y 3.6

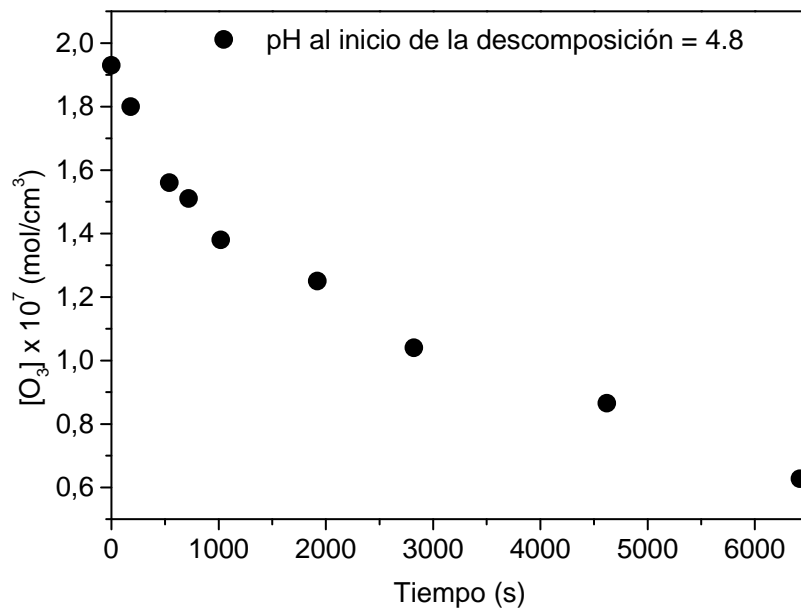
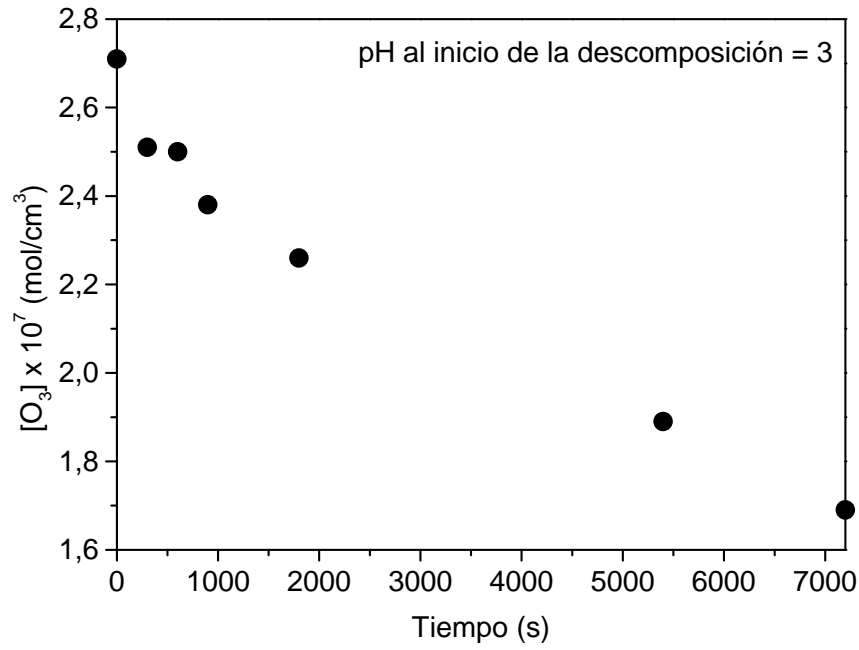


Figura 3.5: Descomposición Espontánea de O₃ en agua, para distintos pH del sistema

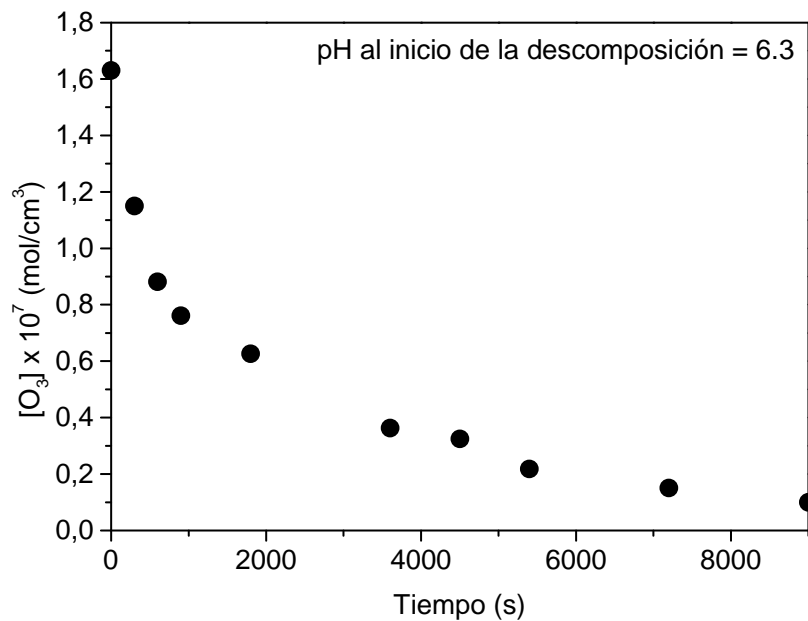


Figura 3.5: Descomposición Espontánea de O₃ en agua, para distintos pH del sistema

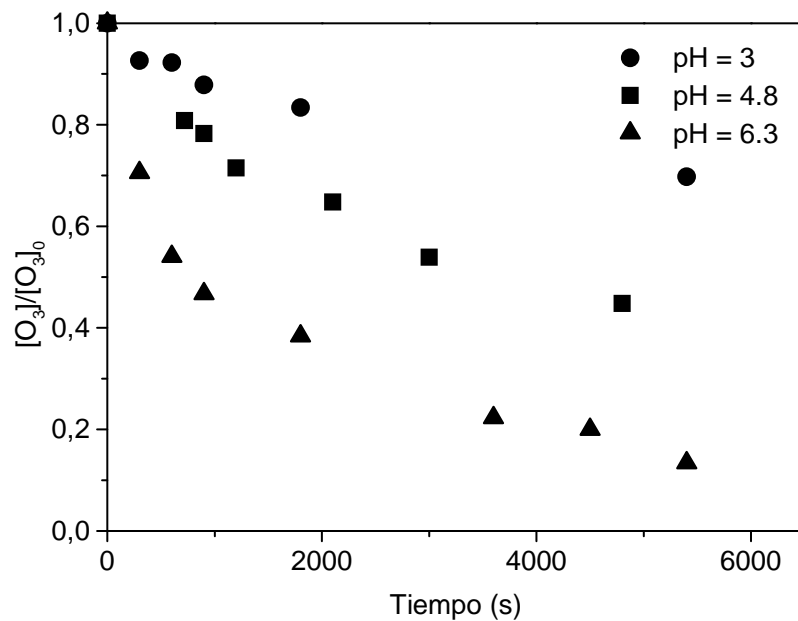


Figura 3.6: Evolución de la relación $[O_3]/[O_3]_0$ para distintos pH del sistema

Analizando esta última figura, podemos observar que a medida que el pH de reacción aumenta, también aumenta la velocidad de descomposición del Ozono, lo cual coincide con lo observado por los diferentes autores en todos los trabajos mencionados en la introducción. Esto se explica debido al rol fundamental que tiene en anión OH^- en la iniciación de las reacciones de descomposición de Ozono, como se verá a continuación.

3.3. Modelado y Verificación Experimental

3.3.1. Esquemas Cinéticos Propuestos en la Bibliografía

Dentro de la búsqueda bibliográfica de un mecanismo de reacción para la descomposición de Ozono en agua, pueden citarse los trabajos de Staehelin y colab.(1984, 1985); Tomiyasu y colab.(1985), Sehested y colab. (1984, 1991, 1998), Peyton y Glaze (1988), Chelkowska y colab. (1992), Ku y colab. (1996), Westerhoff y colab. (1997) y Beltrán (2004)

Entre estos trabajos disponibles se hallan dos esquemas mayormente difundidos y aceptados. Estos esquemas se describen en las Tablas 3.2 y 3.3. La principal diferencia entre el esquema A (Staehelin y col, 1984), conocido como el mecanismo SHB y el mecanismo B (Tomiyasu y col., 1985), conocido como el mecanismo TFG, es que el esquema A fue desarrollado para condiciones neutras-ácidas, mientras que el esquema B es válido para condiciones alcalinas. Por lo tanto, las reacciones (6 a 9) del esquema SHB no aparecen en el esquema de TFG, y en forma consecuente con este cambio, toda reacción de terminación que involucre al radical HO_4^\cdot tampoco forma parte del segundo esquema de reacción.

Tabla 3.2: Mecanismo A (SHB)

Reacción	Constante Cinética	Referencia
1) $O_3 + OH^- \rightarrow HO_2^- + O_2$	$k_1 = 7 \times 10^4 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$	Tomiyasu y col., 1985
2) $O_3 + HO_2^- \rightarrow HO_2^\bullet + O_3^\bullet$	$k_2 = 2.2 \times 10^9 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$	Tomiyasu y col., 1985
3) $HO_2^\bullet \rightarrow O_2^\bullet + H^+$	$k_3 = 7.9 \times 10^5 \text{ s}^{-1}$	Westerhoff y col., 1997
4) $O_2^\bullet + H^+ \rightarrow HO_2^\bullet$	$k_4 = 5 \times 10^{13} \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$	Westerhoff y col., 1997
5) $O_3 + O_2^\bullet \rightarrow O_3^\bullet + O_2$	$k_5 = (1.6 \pm 0.2) \times 10^{12} \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$	Sehested y col., 1983
6) $O_3^\bullet + H^+ \rightarrow HO_3^\bullet$	$k_6 = (5.2 \pm 0.6) \times 10^{13} \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$	Bühler y col., 1984
7) $HO_3^\bullet \rightarrow O_3^\bullet + H^+$	$k_7 = (3.7 \pm 0.3) \times 10^4 \text{ s}^{-1}$	Bühler y col., 1984
8) $HO_3^\bullet \rightarrow HO^\bullet + O_2$	$k_8 = (1.009 \pm 0.06) \times 10^8 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$	Bühler y col., 1984
9) $O_3 + HO^\bullet \rightarrow HO_4^\bullet$	$k_9 = 2 \times 10^{12} \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$	Staehelin y col., 1984
10) $HO_4^\bullet \rightarrow HO_2^\bullet + O_2$	$k_{10} = (2.8 \pm 0.3) \times 10^7 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$	Staehelin y col., 1984
11) $HO_2^- + H^+ \rightarrow H_2O_2$	$k_{11} = 5 \times 10^{13} \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$	Westerhoff y col., 1997
12) $H_2O_2 \rightarrow HO_2^- + H^+$	$k_{12} = 0.125 \text{ s}^{-1}$	Westerhoff y col., 1997
13) $HO_4^\bullet + HO_4^\bullet \rightarrow H_2O_2 + 2O_3$	$k_{13} = 5 \times 10^{12} \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$	Staehelin y col., 1984
14) $HO_4^\bullet + HO_3^\bullet \rightarrow H_2O_2 + O_2 + O_3$	$k_{14} = 5 \times 10^{12} \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$	Staehelin y col., 1984
15) $HO^\bullet + H_2O_2 \rightarrow HO_2^\bullet + H_2O$	$k_{15} = 2.7 \times 10^{10} \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$	Christensen y col., 1982
16) $HO^\bullet + HO_2^- \rightarrow HO_2^\bullet + OH^-$	$k_{16} = 7.5 \times 10^{12} \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$	Christensen y col., 1982
17) $HO^\bullet + HO^\bullet \rightarrow H_2O_2$	$k_{17} = 5.2 \times 10^{12} \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$	Buxton y col., 1988
18) $HO_2^\bullet + HO_2^\bullet \rightarrow H_2O_2 + O_2$	$k_{18} = 8.3 \times 10^8 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$	Bielski y col., 1977

Tabla 3.2 Complementaria: Mecanismo A (SHB)

Reaccion	pH utilizado en la determinación	Temp.utilizada en la determinación	Observaciones
1	11.85	293	Medida en forma directa
2	12.98	293	Medida en forma directa
3	7.5	296	Utilizada en varias reacciones para verificar su validez
4	7.5	296	Utilizada en varias reacciones para verificar su validez
5	9-10.3	No Especificada	Medida en forma directa
6	4	294	Medida en forma directa
7	6.3-7.9	294	Medida en forma directa
8	6.3-7.9	294	Medida en forma directa
9	6.3-7.3	294	Obtenida por estimación de parámetros, con hipótesis sobre las reacciones 10,13 y 14
10	6.3-7.3	294	Asumida como reacción similar a otras
11	7.5	296	Utilizada en varias reacciones para verificar su validez
12		296	Utilizada en varias reacciones para verificar su validez
13	6.3-7.3	294	Asumida como reacción similar a otras
14	6.3-7.3	294	Asumida como reacción similar a otras
15	7.8	293	Medida en forma directa
16	7.8	293	Medida en forma directa
17	7	294	Medida en forma directa
18	0.9-1.7	296	Medida a pH bajo, para inhibir otras reacciones

Tabla 3.3: Mecanismo B (TFG)

Reacción	Constante Cinética	Referencia
1) $O_3 + OH^- \rightarrow HO_2^- + O_2$	$k_1 = 7 \times 10^4 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$	Tomiyasu y col., 1985
2) $O_3 + HO_2^- \rightarrow HO_2^\bullet + O_3^\bullet$	$k_2 = 2.2 \times 10^9 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$	Tomiyasu y col., 1985
3) $HO_2^\bullet \rightarrow O_2^\bullet + H^+$	$k_3 = 7.9 \times 10^5 \text{ s}^{-1}$	Westerhoff y col., 1997
4) $O_2^\bullet + H^+ \rightarrow HO_2^\bullet$	$k_4 = 5 \times 10^{13} \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$	Westerhoff y col., 1997
5) $O_3 + O_2^\bullet \rightarrow O_3^\bullet + O_2$	$k_5 = (1.6 \pm 0.2) \times 10^{12} \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$	Sehested y col., 1983
6) $O_3^\bullet + H_2O \rightarrow HO^\bullet + O_2 + OH^-$	$k_6 = 2-3 \times 10^4 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$	Tomiyasu y col., 1985
7) $O_3^\bullet + HO^\bullet \rightarrow HO_2^\bullet + O_2^\bullet$	$k_7 = 6 \times 10^{12} \text{ s}^{-1}$	Tomiyasu y col., 1985
8) $HO^\bullet + O_3 \rightarrow HO_2^\bullet + O_2$	$k_8 = 3 \times 10^{12} \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$	Tomiyasu y col., 1985
9) $HO_2^- + H^+ \rightarrow H_2O_2$	$k_9 = 5 \times 10^{13} \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$	Westerhoff y col., 1997
10) $H_2O_2 \rightarrow HO_2^- + H^+$	$k_{10} = 0.125 \text{ s}^{-1}$	Westerhoff y col., 1997
11) $O_3^\bullet + HO^\bullet \rightarrow O_3 + OH^-$	$k_{11} = 2.5 \times 10^{12} \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$	Tomiyasu y col., 1985
12) $HO^\bullet + H_2O_2 \rightarrow HO_2^\bullet + H_2O$	$k_{12} = 2.7 \times 10^{10} \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$	Christensen y col., 1982
13) $HO^\bullet + HO_2^- \rightarrow HO_2^\bullet + OH^-$	$k_{13} = 7.5 \times \text{cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$	Christensen y col., 1982

Durante el desarrollo del plan de corridas se observó la formación de Peróxido de Hidrógeno en concentraciones muy bajas, a partir de la descomposición de Ozono en agua. Esto llevó a una nueva búsqueda bibliográfica de mecanismos que explicaran este comportamiento. Entre los trabajos encontrados se puede destacar el de Sehested y colab. (1998), quienes observan un comportamiento similar al observado experimentalmente en el laboratorio.

3.3.2. Consideraciones acerca de las constantes cinéticas obtenidas de Bibliografía

Durante el estudio teórico, se observó que los mecanismos cinéticos publicados no lograban reproducir los datos experimentales, por lo que se debió profundizar la búsqueda bibliográfica, encontrándose diversas disimilitudes (inconsistencias) en las condiciones en que han sido obtenidas algunas de las distintas constantes cinéticas publicadas, lo que llevó a reformular el modelo de reacción, teniendo en cuenta estas observaciones (Tabla 3.3 – Complementaria). El problema se halla radicado en que las constantes cinéticas fueron obtenidas por distintos grupos de investigación, y en distintas condiciones, lo que hace imposible que un esquema que agrupa todas estas constantes pueda reproducir los datos experimentales con total exactitud. Las constantes cinéticas correspondientes al Mecanismo A fueron obtenidas por 8 diferentes grupos de investigación, no todas fueron obtenidas en las mismas condiciones de pH, (hay variaciones de pH entre 1.98 y 12).

Otro problema importante, es que la constante (9) del mecanismo A, no fue medida directamente, sino que fue obtenida por estimación de

parámetros, asumiendo valores plausibles para las constantes cinéticas de las etapas (12) y (13), asumiéndolas como reacciones similares a otras (reacción 17).

Estas constantes cinéticas, obtenidas por distintos grupos, y en distintas condiciones, fueron compiladas por Beltrán en su libro (2003) conformando el mecanismo A. Este mecanismo no puede ser tomado como indiscutible, dado que las constantes fueron obtenidas en forma independiente por distintos grupos de investigación y diferentes condiciones operativas..

De todos modos, en ausencia de otra información disponible, se tomarán estos esquemas como base para nuestro trabajo.

3.3.3. Balance de Materia

El Balance de Materia es un set de ecuaciones diferenciales ordinarias (ODE), para un reactor tanque continua agitado isotérmico. Sin embargo, este reactor opera dentro de un reciclo cerrado (la bomba peristáltica recircula el líquido con el único objetivo de mantener un buen mezclado del sistema). Por lo tanto, si bien las especies sufren reacciones químicas, no existe incorporación o pérdida de materia en el sistema (Sistema dicontinuo).

Las ecuaciones diferenciales que describen el sistema fueron formuladas en términos de la ley de acción de masas, para todas las etapas de reacción que componen el mecanismo A y B. Al incluir todas las etapas de reacción, se genera un set de 12 ecuaciones diferenciales ordinarias, para el caso del mecanismo A, y de 10 ecuaciones diferenciales ordinarias para el caso del mecanismo B. No fue posible deducir una expresión analítica simple que

describa la descomposición de Ozono en agua. Por lo tanto, se hace necesario resolver simultáneamente las ecuaciones diferenciales que describen la variación de la concentración de las especies reaccionantes.

Las ecuaciones diferenciales que describen la variación temporal de las especies reaccionantes para el Mecanismo A (SHB) son:

$$\frac{dC_{O_3}}{dt} = -k_1 C_{O_3} C_{OH^-} - k_2 C_{O_3} C_{HO_2^-} - k_5 C_{O_3} C_{O_2^{\cdot-}} - k_9 C_{O_3} C_{HO^{\cdot}} + 2k_{13} C_{HO_3^{\cdot}}^2 + k_{14} C_{HO_4^{\cdot}} C_{HO_3^{\cdot}} \quad (3.1)$$

$$\frac{dC_{HO_2^-}}{dt} = k_1 C_{O_3} C_{OH^-} - k_2 C_{O_3} C_{HO_2^-} - k_{11} C_{HO_2^-} C_{H^+} + k_{12} C_{H_2O_2} - k_{16} C_{HO^{\cdot}} C_{HO_2^-} \quad (3.2)$$

$$\frac{dC_{HO_2^{\cdot}}}{dt} = k_2 C_{O_3} C_{HO_2^-} - k_3 C_{HO_2^{\cdot}} + k_4 C_{O_2^{\cdot-}} C_{H^+} + k_{10} C_{HO_4^{\cdot}} + k_{15} C_{OH^{\cdot}} C_{H_2O_2} + k_{16} C_{HO^{\cdot}} C_{HO_2^-} - k_{18} C_{HO_2^{\cdot}}^2 \quad (3.3)$$

$$\frac{dC_{O_3^{\cdot-}}}{dt} = k_2 C_{O_3} C_{HO_2^-} + k_5 C_{O_3} C_{O_2^{\cdot-}} - k_6 C_{O_3^{\cdot-}} C_{H^+} + k_7 C_{HO_3^{\cdot}} \quad (3.4)$$

$$\frac{dC_{O_2^{\cdot-}}}{dt} = k_3 C_{HO_2^{\cdot}} - k_4 C_{O_2^{\cdot-}} C_{H^+} - k_5 C_{O_3} C_{O_2^{\cdot-}} \quad (3.5)$$

$$\frac{dC_{HO_3^{\cdot}}}{dt} = k_6 C_{O_3^{\cdot-}} C_{H^+} - k_7 C_{HO_3^{\cdot}} - k_8 C_{HO_3^{\cdot}} - k_{14} C_{HO_4^{\cdot}} C_{HO_3^{\cdot}} \quad (3.6)$$

$$\begin{aligned} \frac{dC_{OH^{\bullet}}}{dt} = & k_8 C_{HO_3^{\bullet}} - k_9 C_{O_3} C_{OH^{\bullet}} - k_{15} C_{OH^{\bullet}} C_{H_2O_2} \\ & - k_{16} C_{OH^{\bullet}} C_{HO_2^{\bullet}} - k_{17} C_{OH^{\bullet}}^2 \end{aligned} \quad (3.7)$$

$$\begin{aligned} \frac{dC_{H^+}}{dt} = & k_3 C_{HO_2^{\bullet}} - k_4 C_{O_2^{\bullet}} C_{H^+} - k_6 C_{O_3^{\bullet}} C_{H^+} + \\ & k_7 C_{HO_3^{\bullet}} - k_{11} C_{HO_2^{\bullet}} C_{H^+} + k_{12} C_{H_2O_2} \end{aligned} \quad (3.8)$$

$$\frac{dC_{OH^-}}{dt} = -k_1 C_{O_3} C_{OH^-} + k_{16} C_{OH^{\bullet}} C_{HO_2^{\bullet}} \quad (3.9)$$

$$\frac{dC_{HO_4^{\bullet}}}{dt} = k_9 C_{O_3} C_{OH^{\bullet}} - k_{10} C_{HO_4^{\bullet}} - k_{13} C_{HO_4^{\bullet}}^2 - k_{14} C_{HO_4^{\bullet}} C_{HO_3^{\bullet}} \quad (3.10)$$

$$\begin{aligned} \frac{dC_{O_2^{\bullet}}}{dt} = & k_1 C_{O_3} C_{OH^-} + k_5 C_{O_3} C_{O_2^{\bullet}} + k_8 C_{HO_3^{\bullet}} + \\ & k_{10} C_{HO_4^{\bullet}} + k_{14} C_{HO_4^{\bullet}} C_{HO_3^{\bullet}} + k_{18} C_{HO_2^{\bullet}}^2 \end{aligned} \quad (3.11)$$

$$\begin{aligned} \frac{dC_{H_2O_2}}{dt} = & k_{11} C_{HO_2^{\bullet}} C_{H^+} - k_{12} C_{H_2O_2} + k_{13} C_{HO_4^{\bullet}}^2 + k_{14} C_{HO_4^{\bullet}} C_{HO_3^{\bullet}} - \\ & k_{15} C_{OH^{\bullet}} C_{H_2O_2} + k_{17} C_{OH^{\bullet}}^2 + k_{18} C_{HO_2^{\bullet}}^2 \end{aligned} \quad (3.12)$$

Del mismo modo, se puede plantear el sistema de 10 ecuaciones diferenciales que describen el Mecanismo B (TFG). A modo de ejemplo, se desarrolla la ecuación diferencial que describe la variación de la concentración de Ozono en el tiempo:

$$\frac{dC_{O_3}}{dt} = -k_1 C_{O_3} C_{OH^-} - k_2 C_{O_3} C_{HO_2^-} - k_5 C_{O_3} C_{O_2^{\cdot -}} - k_8 C_{O_3} C_{HO^{\cdot}} + k_{11} C_{O_3^{\cdot -}} C_{HO^{\cdot}} \quad (3.13)$$

3.3.4. Resultados Preliminares. Mecanismo A

La reacción química se llevó a cabo a pH 4.8. Con este esquema, la evolución de la reacción se muestra en línea llena. Comparando estos resultados con los datos experimentales, vemos que este set de 12 ODE no reproduce los datos experimentales obtenidos en el laboratorio. Uno o más de los valores numéricos de las constantes reportadas en la bibliografía no es compatible con estos resultados experimentales.

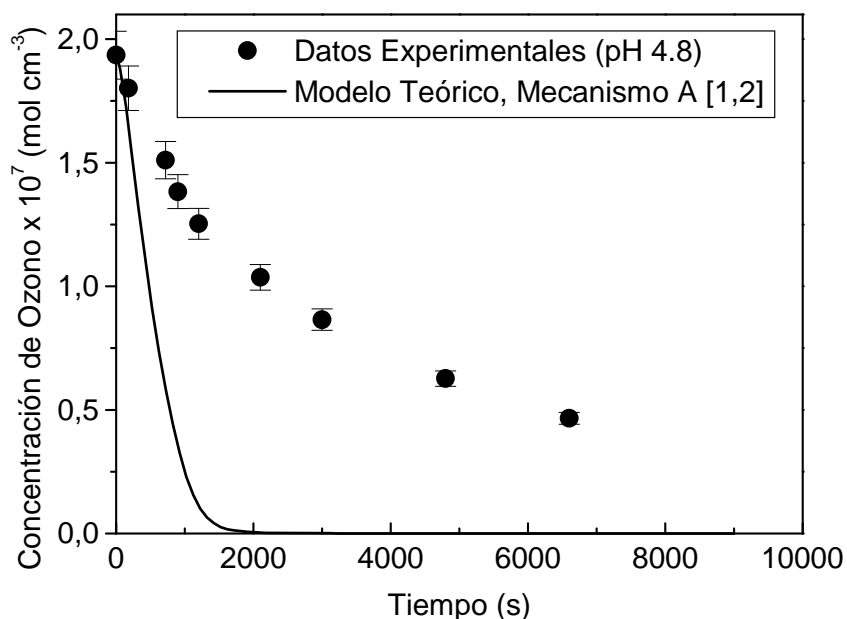


Figura 3.7: Modelo A (SHB) vs Datos Experimentales

3.3.5. Resultados Preliminares. Mecanismo B

La reacción química se llevó a cabo a pH 4.8. A pesar de que este esquema es considerado como aceptable para condiciones alcalinas, la evolución teórica se asemeja más a los datos experimentales que para el Mecanismo A. Más allá de este comportamiento aparentemente aceptable, es necesario tener en cuenta que los valores experimentales fueron obtenidos a pH ácido, por lo que este comportamiento no es consistente con lo esperado. Tal como en el caso del Mecanismo A, las constantes cinéticas de bibliografía deben ser revisadas, dado que han sido obtenidas en distintas condiciones y por distintos grupos de investigación.

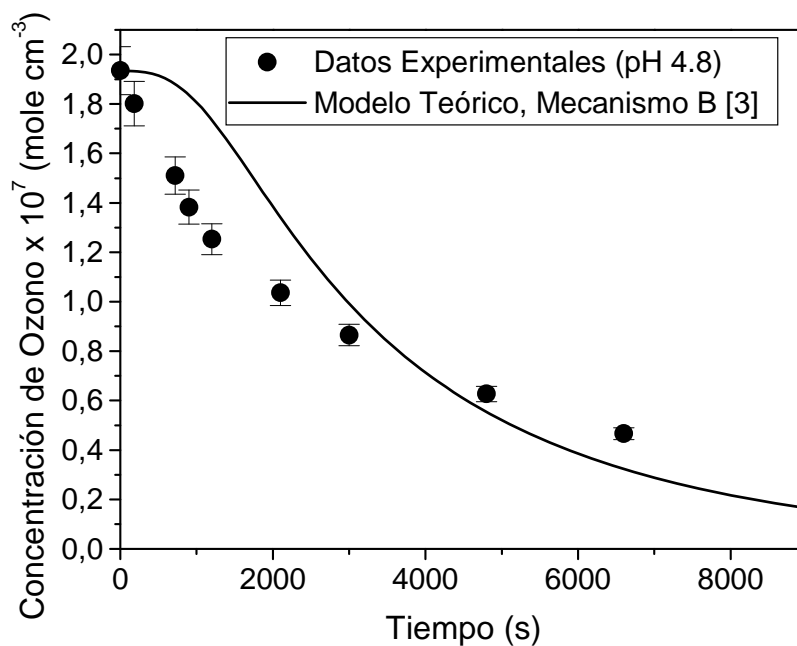


Figura 3.8: Modelo B (TFG) vs Datos Experimentales

En vista de los resultados obtenidos, y de la mala respuesta del Modelo a los Datos Experimentales observados en el laboratorio, se realiza el estudio teórico que permita poder predecir las experiencias de laboratorio.

3.3.6. Estudio cuali-cuantitativo de las constantes cinéticas reportadas.

3.3.6.1. Efecto del cambio sistemático del valor de cada constante de velocidad de reacción sobre la velocidad de reacción global.

Es importante poder cuantificar el efecto que tiene el cambio hipotético en el valor de las constantes de velocidad de reacción sobre la velocidad de reacción global. Esto es una aproximación, dado que no todas las etapas de reacción son independientes entre si. Por lo tanto, solo podemos realizar un análisis cuantitativo para conocer cuánto varía la velocidad de reacción global del sistema, al cambiar el valor de las constantes de velocidad de reacción de cada una de las 18 etapas, en un orden de magnitud, tanto creciente como decreciente respecto de los datos publicados. La selección de esta magnitud de variación se realizó arbitrariamente, con el fin de poder evaluar cualitativamente las etapas que mayor peso tienen sobre la velocidad global de descomposición de Ozono en agua cada una de las constantes de velocidad de reacción. Los valores calculados corresponden a:

$$\text{Resultado de la solución del set de 12 ODE} \rightarrow \left\langle R_{O_3} \right\rangle_{V_R} = \left\langle \frac{dC_{O_3}}{dt} \right\rangle_{V_R} \quad (3.14)$$

Los paréntesis $\langle . \rangle$ indican un promedio en el volumen total del reactor. Si el reactor está bien agitado, este promedio representará correctamente las mediciones experimentales de la variación de la Concentración de Ozono, como consecuencia del cambio sistemático de los valores de las constantes cinéticas.

Estas variaciones están reportadas en la tabla 3.4

En base a esta tabla, podemos ver que un pequeño cambio en el valor de las constantes cinéticas k_2 y k_{10} a k_{14} produce un gran efecto sobre la velocidad de reacción global. Hay que destacar que las reacciones 11 y 12 son reacciones de equilibrio entre si, por lo que el cambio en una constante afectará también el valor de la otra, dado que responden a un equilibrio de reacción.

Se ha elaborado un modelo computacional que permite calcular la sensibilidad de la concentración de Ozono respecto a los distintos parámetros del sistema, en base a un estudio teórico realizado. Se analizó la sensibilidad de la concentración teórica de Ozono disuelto en agua respecto al pH, a la concentración inicial de Peróxido de Hidrógeno, y a las distintas constantes cinéticas.

Tabla 3.4: Efecto cualitativo de la variación de las ctes. cinéticas

Constante	Efecto sobre la velocidad global de descomposición de O ₃	
	Un orden de magnitud menor	Un orden de magnitud mayor
k ₁	Cambio moderado (+)	Casi nulo
k ₂	Cambio moderado (-)	Cambio significativo (+)
k ₃	Casi nulo	Casi nulo
k ₄	Casi nulo	Casi nulo
k ₅	Casi nulo	Casi nulo
k ₆	Nulo	Nulo
k ₇	Nulo	Nulo
k ₈	Pequeña variación (-)	Cambio moderado (+)
k ₉	Nulo	Pequeña variación (+)
k ₁₀	Cambio moderado (-)	Cambio significativo (+)
k ₁₁	Cambio significativo (+)	Cambio moderado (-)
k ₁₂	Cambio moderado (-)	Cambio significativo (+)
k ₁₃	Cambio significativo (+)	Pequeña variación (-)
k ₁₄	Cambio significativo (+)	Pequeña variación (-)
k ₁₅	Sin variación	Sin variación
k ₁₆	Sin variación	Sin variación
k ₁₇	Sin variación	Sin variación
k ₁₈	Sin variación	Sin variación

3.3.6.2. Valores de la velocidad de reacción de cada etapa.

Consideremos el esquema mayormente aceptado, a pesar de las limitaciones descritas con anterioridad, válido para condiciones neutras-ácidas (Mecanismo A). Se tomó como valor de referencia para cuantificar este efecto, un tiempo de reacción de 8000 s, el cual era el tiempo adecuado para permitir observar experimentalmente la variación en la concentración de Ozono.

Para cada etapa del mecanismo A, se calculó la velocidad de reacción, desde el punto inicial ($t = 0$ s) hasta el punto final ($t = 8000$ s). Con estos valores calculados se puede construir la tabla 3.5. Si calculamos el valor máximo que puede tomar la velocidad de cada una de las etapas de reacción, podemos construir la Figura 3.9 (a). En este caso, podemos ver que las velocidades de reacción R_5 , R_6 , R_9 y R_{11} juegan un rol importante. Al final de la reacción, las velocidades de reacción R_3 , R_4 , R_7 , R_8 , R_{10} y R_{12} toman valores comparables a los de R_5 , R_6 , R_9 y R_{11} , pero en todos estos casos los valores son 5 órdenes de magnitud menor, dado que la reacción está casi finalizada. Este efecto puede observarse en la Figura 3.9(b). Debemos notar que las reacciones R_6 y R_{11} son reacciones de equilibrio con R_7 y R_{12} respectivamente. Por lo tanto, un cambio en la concentración de H^+ afectará a ambas reacciones de la misma manera, por lo que deberemos enfocar nuestro análisis sobre las reacciones R_5 y R_9 , que son reacciones independientes. Esto no quiere decir que sean las únicas etapas importantes del mecanismo, es una propuesta inicial para desarrollar una corrección fenomenológica.

Tabla 3.5: Variación de la velocidad de reacción de cada etapa

Reacción	Velocidad de reacción: mol cm ⁻³ s ⁻¹		
	t = 0 s	t = 8000 s	R _{max}
R ₁	3.39×10^{-15}	6.54×10^{-25}	3.39×10^{-15}
R ₂	4.52×10^{-13}	1.69×10^{-21}	4.25×10^{-13}
R ₃	7.90×10^{-10}	4.26×10^{-10}	1.10×10^{-9}
R ₄	1.99×10^{-9}	4.26×10^{-10}	1.99×10^{-9}
R ₅	3.09×10^{-6}	8.26×10^{-11}	3.09×10^{-6}
R ₆	2.07×10^{-5}	1.10×10^{-10}	2.07×10^{-5}
R ₇	3.70×10^{-7}	2.78×10^{-11}	3.70×10^{-7}
R ₈	1.10×10^{-6}	8.26×10^{-11}	1.10×10^{-6}
R ₉	3.86×10^{-6}	8.26×10^{-11}	3.86×10^{-6}
R ₁₀	2.80×10^{-7}	8.26×10^{-11}	1.01×10^{-6}
R ₁₁	1.99×10^{-5}	6.32×10^{-10}	1.99×10^{-5}
R ₁₂	2.50×10^{-12}	6.32×10^{-10}	6.56×10^{-10}
R ₁₃	5.00×10^{-14}	4.35×10^{-21}	6.53×10^{-13}
R ₁₄	5.00×10^{-14}	1.11×10^{-21}	1.59×10^{-13}
R ₁₅	2.70×10^{-16}	1.17×10^{-14}	3.09×10^{-14}
R ₁₆	7.50×10^{-14}	4.08×10^{-19}	7.50×10^{-14}
R ₁₇	5.00×10^{-14}	1.46×10^{-15}	5.00×10^{-14}
R ₁₈	8.30×10^{-18}	2.41×10^{-18}	1.60×10^{-17}

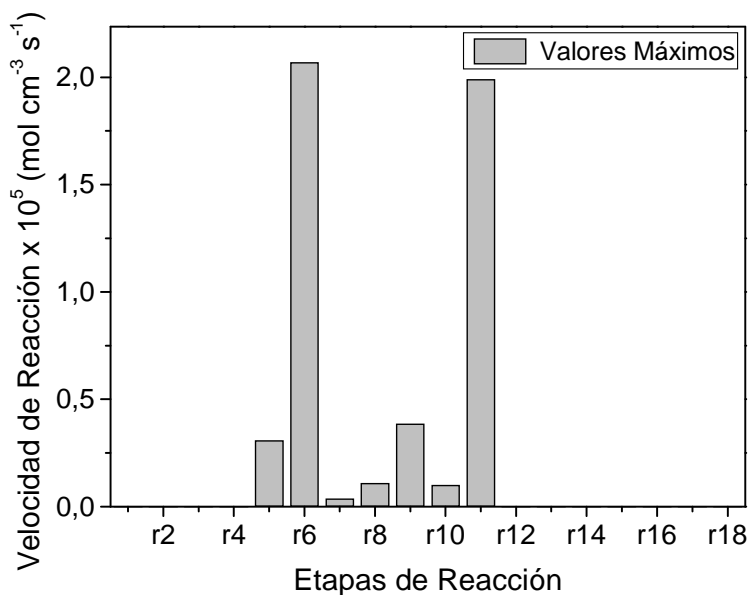


Figura 3.9 (a): Valores máximos relativos de las 18 etapas de reacción del Mecanismo A

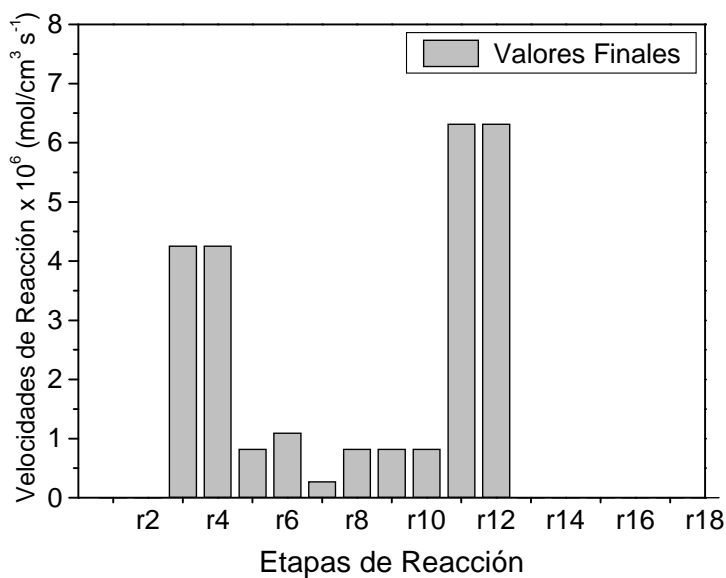


Figura 3.9 (b): Valores de la velocidad final de reacción (8000 s) de las 18 etapas de reacción del Mecanismo A

3.3.7. Tiempo experimental requerido para alcanzar una conversión de Ozono del 30%, como función del pH

Es importante destacar el efecto que tiene el pH de la solución sobre la velocidad global de reacción. Para pH mayores a 7, el efecto no se estudiará, dado que la tesis intenta resolver el problema de la degradación de ácidos orgánicos utilizando Ozono, por lo que el pH de reacción será ácido. La figura 3.10 ilustra el efecto del pH para condiciones ácidas de reacción. El tiempo requerido para alcanzar una conversión del 30% varía desde los 5400 s a pH 3, hasta 300 s a pH 6.3. Esto se condice con las observaciones reportadas por otros autores. Dada la gran importancia que ejerce el pH sobre la velocidad de degradación del Ozono, se decide buscar una funcionalidad con el pH del medio, que pueda corregir su efecto sobre las constantes de velocidad de reacción con mayor peso sobre la velocidad global de reacción.

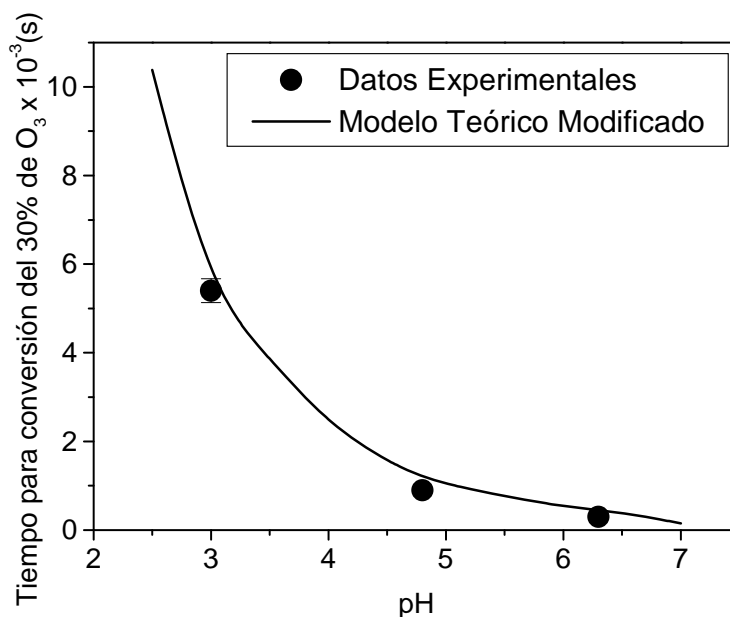


Fig. 3.10: Tiempo de reacción requerido para lograr conversión del 30% de Ozono, en función del pH

3.3.8. La reacción de descomposición del Ozono

Consideremos la reacción (1) del sistema de 12 ODE que describen el Mecanismo A . Esta reacción es la que está directamente involucrada en la descomposición del Ozono, y está dada por (3.1):

$$\begin{aligned} \frac{dC_{O_3}}{dt} = & -k_1 C_{O_3} C_{OH^-} - k_2 C_{O_3} C_{HO_2^-} - k_5 C_{O_3} C_{O_2^{\cdot-}} - \\ & k_9 C_{O_3} C_{HO^{\cdot}} + 2k_{13} C_{HO_4^{\cdot}}^2 + k_{14} C_{HO_4^{\cdot}} C_{HO_3^{\cdot}} \end{aligned} \quad (3.15)$$

Se propone analizar la contribución relativa de cada uno de los términos que conforman la ecuación (3.15). Estos resultados se muestran en la Tabla 3.6.

Tabla 3.6

REACCION y pH	Tiempo			% del Total at t = 0
	t = 0	t = 1000 s	t = 3000 s	
	Velocidades de reacción (mol cm ⁻³ s ⁻¹)			
$-k_1 C_{O_3} C_{OH^-}$				
3	1.35×10^{-16}	0	0	0.000035
4.8	8.53×10^{-15}	1.00×10^{-18}	0	0.001228
6.3	2.70×10^{-13}	0	0	0.002663
$-k_2 C_{O_3} C_{OH_2^-}$				
3	4.25×10^{-13}	0	0	0.1097
4.8	4.25×10^{-13}	0	0	0.0612
6.3	4.25×10^{-13}	0	0	0.004195
$-k_5 C_{O_3} C_{O_2^{\bullet}}$				
3	4.90×10^{-13}	1.11×10^{-11}	5.92×10^{-12}	0.1266
4.8	3.08×10^{-10}	4.18×10^{-11}	0	44.345
6.3	9.74×10^{-9}	0	0	96.179
$-k_9 C_{O_3} C_{OH^{\bullet}}$				
3	3.86×10^{-10}	1.11×10^{-11}	5.90×10^{-12}	99.76
4.8	3.86×10^{-10}	4.18×10^{-11}	0	55.593
6.3	3.86×10^{-10}	0	0	3.8114
$-k_{13} (C_{HO_2^{\bullet}})^2$				
3	1.00×10^{-17}	1.56×10^{-18}	4.46×10^{-19}	0.000003
4.8	1.00×10^{-17}	2.28×10^{-17}	0	0.000001
6.3	1.00×10^{-17}	0	0	0
$-k_{14} C_{HO_2^{\bullet}} C_{HO_2^{\bullet}}$				
3	7.5×10^{-18}	1.99×10^{-19}	5.7×10^{-20}	0.000002
4.8	7.5×10^{-18}	2.91×10^{-8}	0	0.000001
6.3	7.5×10^{-18}	0	0	0

Podemos observar que a pH 4.8 y 6.3 la etapa correspondiente a R_5 contribuye con un 44.35 y un 96.18% respectivamente. A pH 3, la etapa correspondiente a R_9 contribuye con un 99.76 y un 55.59% respectivamente.

3.3.9. Efecto del pH de reacción

Teniendo en consideración los resultados anteriores, se decidió estudiar la posibilidad de representar los datos experimentales de un set de corridas, llevadas a cabo a tres diferentes pH de reacción, estimando nuevos valores de la constante de reacción k_9 . Con este propósito, se comparan los datos de laboratorio con los resultados de la simulación computacional (solución del sistema de 12 ODE correspondientes al Balance de Materia). Permitiendo que la constante k_9 quede libre, y tomando los valores de bibliografía para cada una de las otras 17 constantes cinéticas, se desarrolló un programa para estimar el valor de la constante k_9 que permita reproducir con exactitud los datos experimentales, para cada pH estudiado. Para ello se utilizó una regresión multi-parámetro, basandonos en el algoritmo de optimización de Levenberg-Marquardt, que permitió estimar el valor de k_9 , obteniéndose los siguientes resultados:

$$\text{Valor publicado: } k_9 = (2.00 \pm 0.5) \times 10^{12} \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

$$\text{Valor a pH} = 3: k_9 = (5 \pm 0.04) \times 10^{11} \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

$$\text{Valor a pH} = 4.8: k_9 = (3.60 \pm 0.1) \times 10^{10} \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

$$\text{Valor a pH} = 6.3: k_9 = (3.10 \pm 0.01) \times 10^9 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

Los valores de k_9 obtenidos por optimización de parámetros pueden ser graficados en función del pH de reacción, para así obtener su funcionalidad:

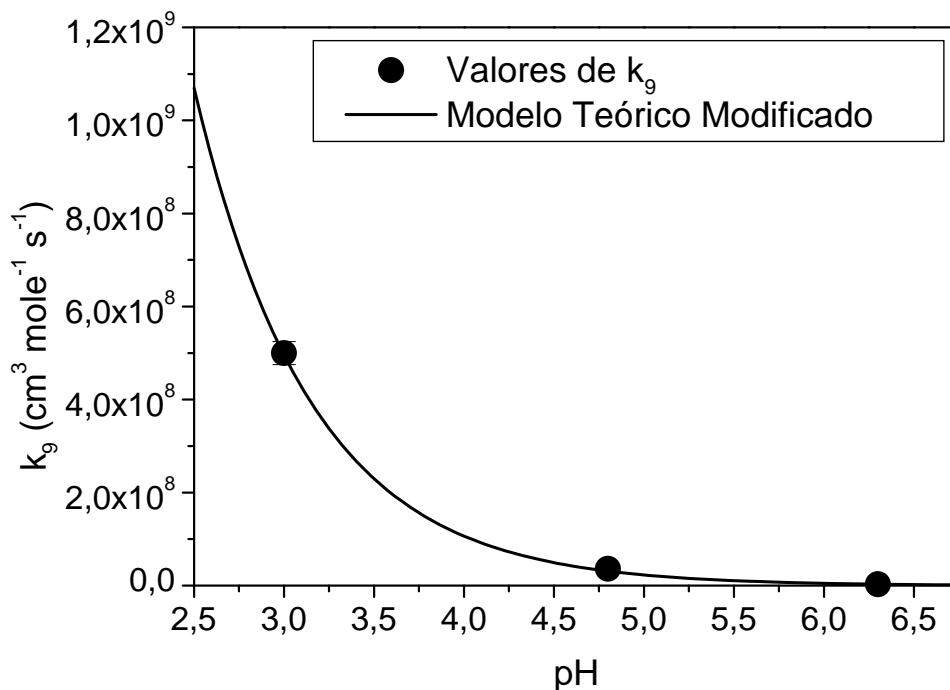


Figura 3.11: Constante k_9 en función del pH

Este resultado representa la funcionalidad de k_9 con el pH, que puede ser descrita de acuerdo a:

$$k_9 = 5 \times 10^{13} \exp(-1.54 \times \text{pH}) \text{ con } R^2 = 0.999 \quad (3.16)$$

Es posible ahora construir una nueva tabla, equivalente a la Tabla 3.6, pero utilizando esta funcionalidad de k_9 con el pH. Los resultados se muestran en la Tabla 3.7

Tabla 3.7

REACCION y pH	Tiempo			% del Total at t = 0
	t = 0	t = 1000 s	t = 3000 s	
	Velocidades de reacción (mol cm ⁻³ s ⁻¹)			
$-k_1 C_{O_3} C_{OH^-}$				
3	1.35×10^{-16}	0	0	0.000014
4.8	8.53×10^{-15}	0	0	0.00271
6.3	6.00×10^{-13}	2.63×10^{-11}	5.45×10^{-12}	0.0061
$-k_2 C_{O_3} C_{OH_2^-}$				
3	4.25×10^{-13}	0	0	0.439
4.8	4.25×10^{-13}	1.00×10^{-16}	0	0.135
6.3	1.00×10^{-17}	8.80×10^{-18}	3.80×10^{-19}	0.0000001
$-k_5 C_{O_3} C_{O_2^{\bullet}}$				
3	4.90×10^{-13}	1.08×10^{-11}	5.71×10^{-12}	0.50
4.8	3.08×10^{-10}	2.14×10^{-11}	9.50×10^{-12}	97.95
6.3	9.74×10^{-9}	2.60×10^{-11}	5.00×10^{-12}	99.98
$-k_9 C_{O_3} C_{OH^{\bullet}}$				
3	9.57×10^{-11}	1.08×10^{-11}	5.71×10^{-12}	99.1
4.8	6.01×10^{-12}	2.14×10^{-11}	9.49×10^{-12}	1.91
6.3	6.00×10^{-13}	2.63×10^{-11}	5.45×10^{-12}	0.00616
$-k_{13} (C_{HO_4^{\bullet}})^2$				
3	1.00×10^{-17}	8.80×10^{-19}	8.80×10^{-19}	0.000010
4.8	1.00×10^{-17}	5.83×10^{-18}	1.15×10^{-18}	0.000003
6.3	1.00×10^{-17}	1.48×10^{-18}	4.16×10^{-18}	0.0000001
$-k_{14} C_{HO_3^{\bullet}} C_{HO_4^{\bullet}}$				
3	7.15×10^{-18}	1.12×10^{-18}	4.80×10^{-20}	0.000008
4.8	7.15×10^{-18}	7.42×10^{-19}	1.46×10^{-19}	0.000002
6.3	7.15×10^{-18}	1.88×10^{-19}	5.30×10^{-20}	0.0000001

3.3.10. Validación Experimental del Modelo

La Figura 3.12 (a)-(c) muestra tres ejemplos típicos del buen ajuste que se logra de los datos experimentales mediante el modelo computacional.

La Figura 3.13 muestra un compendio de todos los datos experimentales empleando esta aproximación. Se puede observar que hay buena concordancia entre los datos experimentales y los valores obtenidos por simulación teórica computacional, incluyendo la funcionalidad de k_9 con el pH. Los datos de la regresión lineal se exponen en la Tabla 3.8

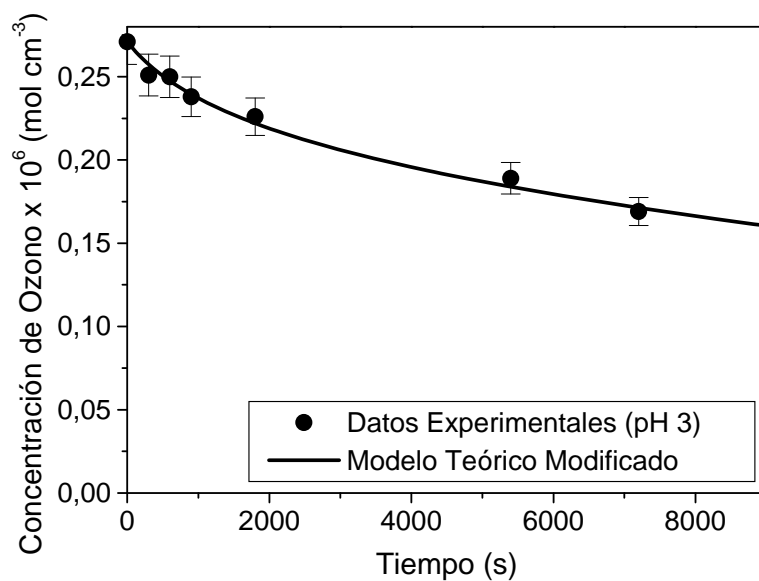


Figura 3.12 (a)

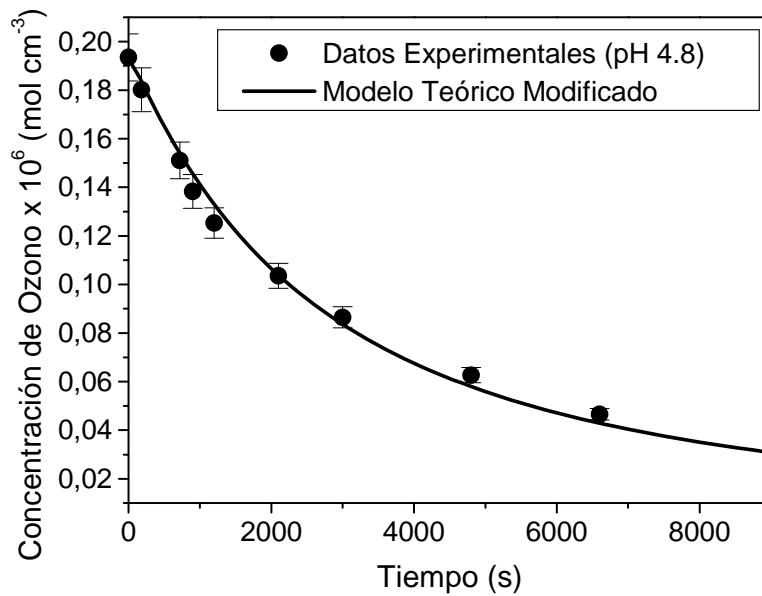


Figura 3.12 (b)

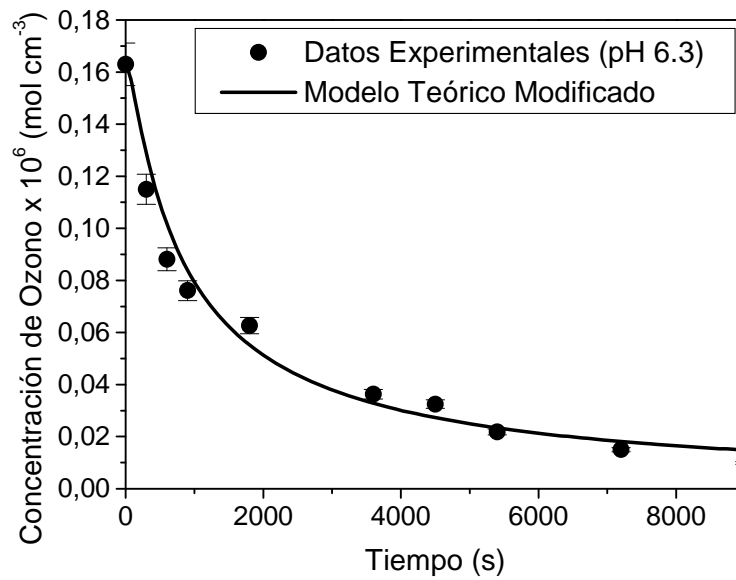


Figura 3.12 (c)

Fig. 3.12: Modelo teórico completo vs. datos experimentales.
(a) pH 3, (b) pH 4.8, (c) pH 6.3

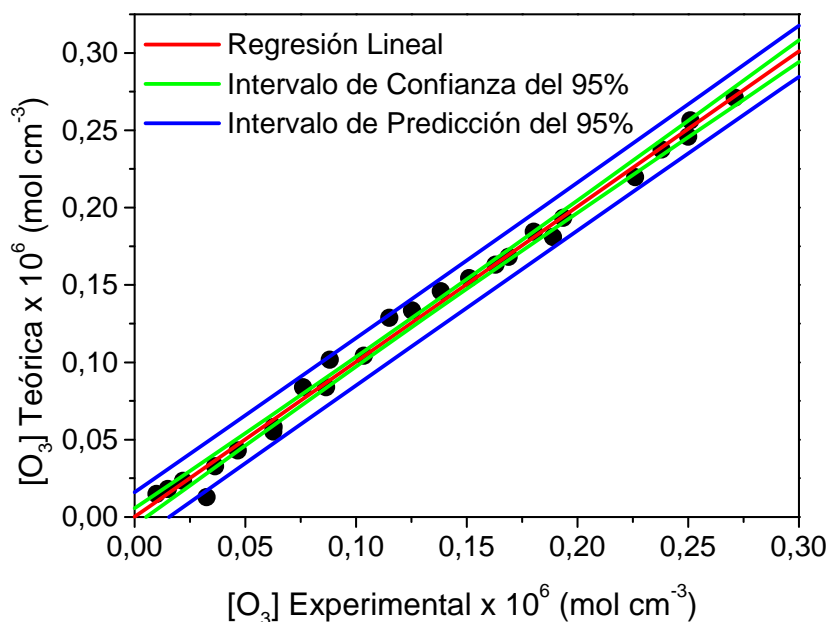


Fig. 3.13: Modelo teórico completo vs. datos experimentales. Compendio de datos

Tabla 3.8: Resultados de la Regresión Lineal de los valores predichos por el modelo versus los datos experimentales

Parámetro	Valor	Error	Intervalo de confianza.	
			Limite Inferior	Limite Superior
Pendiente	1.00305	2.68×10^{-9}	0.99976	1.00634
Ordenada al Origen	9.51×10^{-11}	1.792×10^{-9}	-4.09×10^{-9}	4.28×10^{-9}
R^2	0.99619			
N(*)	26			

(*) Número de datos optimizados

De la observación de la Figura 3.13 podemos verificar que todos los datos predichos por el modelo caen dentro del intervalo de predicción del 95%, confirmando la muy buena predicción teórica predicha.

3.3.11. Sensibilidad Paramétrica del Modelo

Bajo las condiciones de operación adoptadas en esta tesis (Agua pura, en ausencia de "scavengers"), hay dos variables que parecen tener un efecto muy importante sobre la velocidad de descomposición del Ozono: el pH del medio, y la concentración inicial de Peróxido de Hidrógeno.

Se utilizó el modelo desarrollado en este capítulo para predecir la evolución teórica de la concentración de Ozono en el tiempo, tomando como parámetros el pH y la concentración inicial de H_2O_2 .

El pH juega un rol fundamental en la descomposición del Ozono, ya que la concentración de anión OH^- determina la velocidad inicial de degradación, a través de la reacción (1) del Mecanismo SHB (Tabla 3.2).

En la figura 3.14 se muestran las evoluciones teóricas predichas por el modelo, en función de la concentración inicial de O_3 .

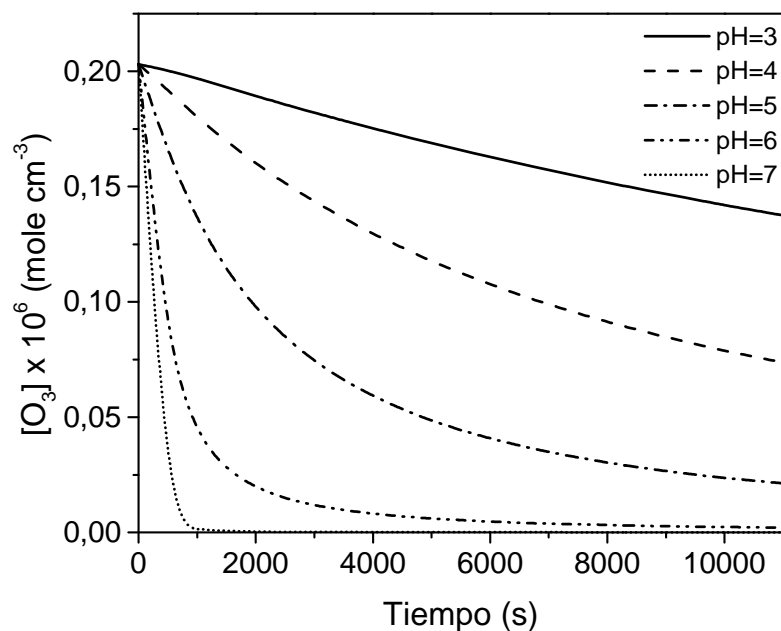


Fig. 3.14: Sensibilidad de la velocidad de descomposición de Ozono respecto al pH

Para el caso particular del H_2O_2 , cuando utilizamos Ozono en medio acuoso, en ausencia de radiación, no se forman cantidades apreciables de este compuesto. Esto lo hemos verificado, midiendo la concentración de H_2O_2 formado al finalizar la saturación de la solución con Ozono. En este punto, para una concentración de Ozono de $2 \times 10^{-7} \text{ mol cm}^{-3}$, tenemos una concentración de H_2O_2 entre 5 y $7 \times 10^{-12} \text{ mol cm}^{-3}$. La concentración de H_2O_2 fue determinada espectrofotométricamente a 350 nm mediante una técnica colorimétrica basada en una modificación parcial de la técnica desarrollada por Allen y col. (1952). Durante el transcurso de la reacción, la concentración de H_2O_2 mostró pequeñas variaciones de manera muy suave, en el rango $4-1 \times 10^{-12} \text{ mol cm}^{-3}$.

Lo que es importante destacar, es que la concentración inicial de H_2O_2 tiene un rol muy importante en la velocidad de descomposición de Ozono.

En la figura 3.15 se muestran las evoluciones teóricas predichas por el modelo, en función de la concentración inicial de H_2O_2 .

En nuestro caso particular, la concentración de H_2O_2 se mantiene aproximadamente constante durante el transcurso de la reacción, por lo que no se podrían detectar grandes efectos.

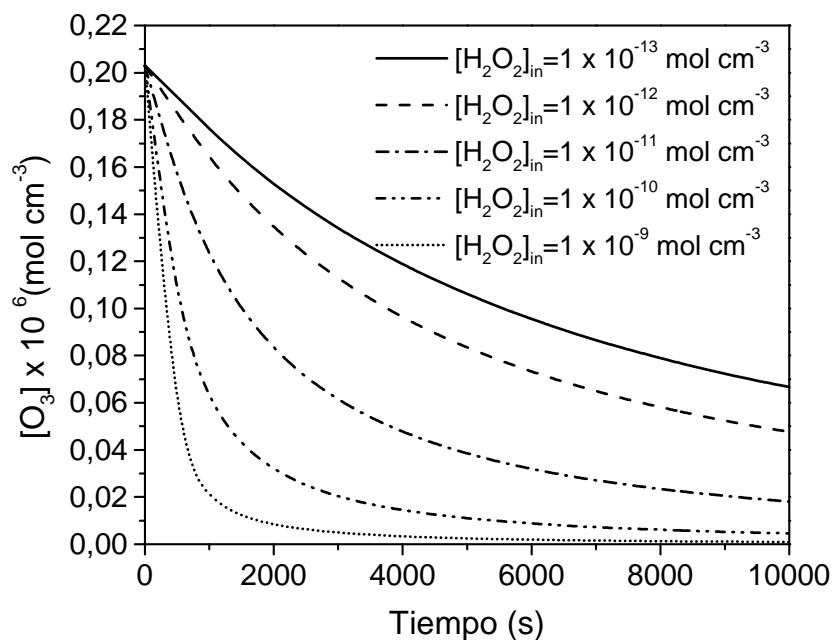


Fig. 3.15: Sensibilidad de la velocidad de descomposición de Ozono respecto a la concentración inicial de H_2O_2

Una posibilidad interesante, es poder graficar en una figura tridimensional, la sensibilidad paramétrica de la velocidad de reacción respecto a ambas variables, y evaluar la forma en que el modelo teórico logra predecir la evolución experimental.

La Figura 3.16 muestra el efecto del pH de reacción (entre 3 y 6) sobre la degradación del Ozono versus tiempo. En este gráfico, si los valores de entrada son los de pH, no se obtiene una superficie donde se pueda apreciar la influencia de las variables. Por esa razón, se lo graficó en función de la concentración de H^+ . Los puntos negros son los datos experimentales para pH 4.8. De la observación de la figura, podemos ver que el modelo representa con buena exactitud los datos experimentales, cruzándolos tanto por arriba como por abajo.

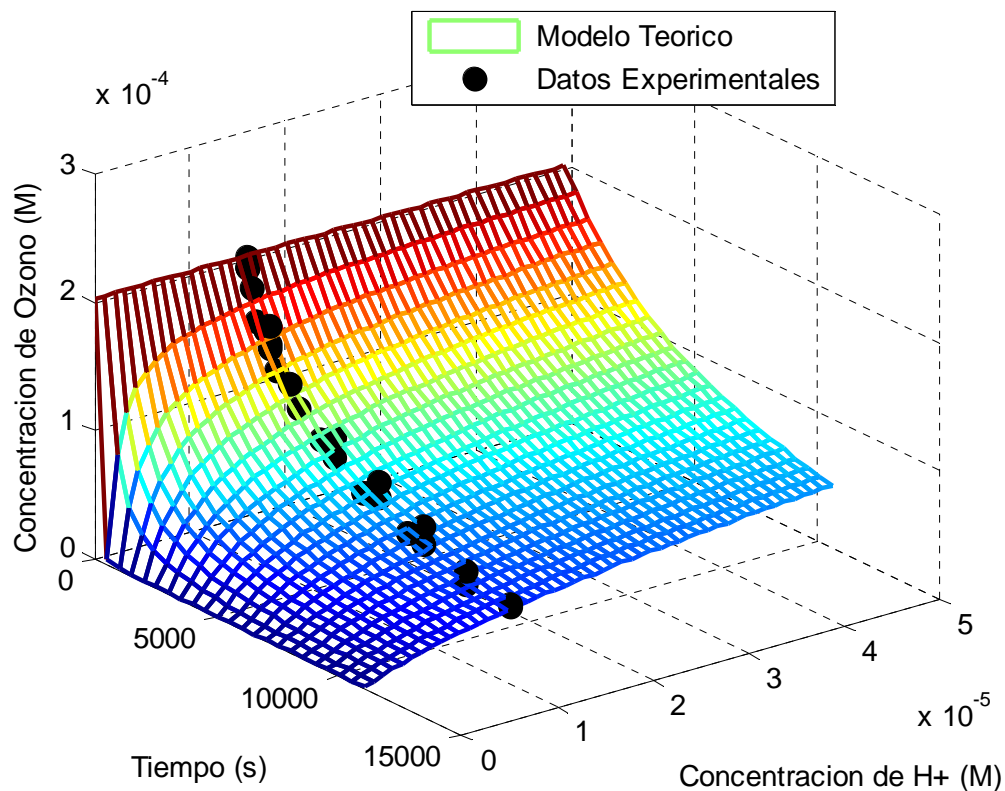


Fig. 3.16: Representación 3-D de la sensibilidad paramétrica de la descomposición del Ozono respecto al pH. H_2O_2 inicial = 3×10^{-9} M

La Figura 3.17 muestra el efecto de la concentración inicial de H_2O_2 sobre la velocidad de degradación del Ozono. Se representa la sensibilidad del modelo teórico respecto a esta variable. Se puede apreciar que, en el rango de concentraciones analizado (10^{-7} a 10^{-10} M), si bien el efecto no es tan drástico como el del pH, es muy importante. Los datos experimentales para pH 4.8 y concentración inicial de H_2O_2 de 3×10^{-9} M se incluyen en el gráfico, observándose que existe una muy buena predicción de los mismos.

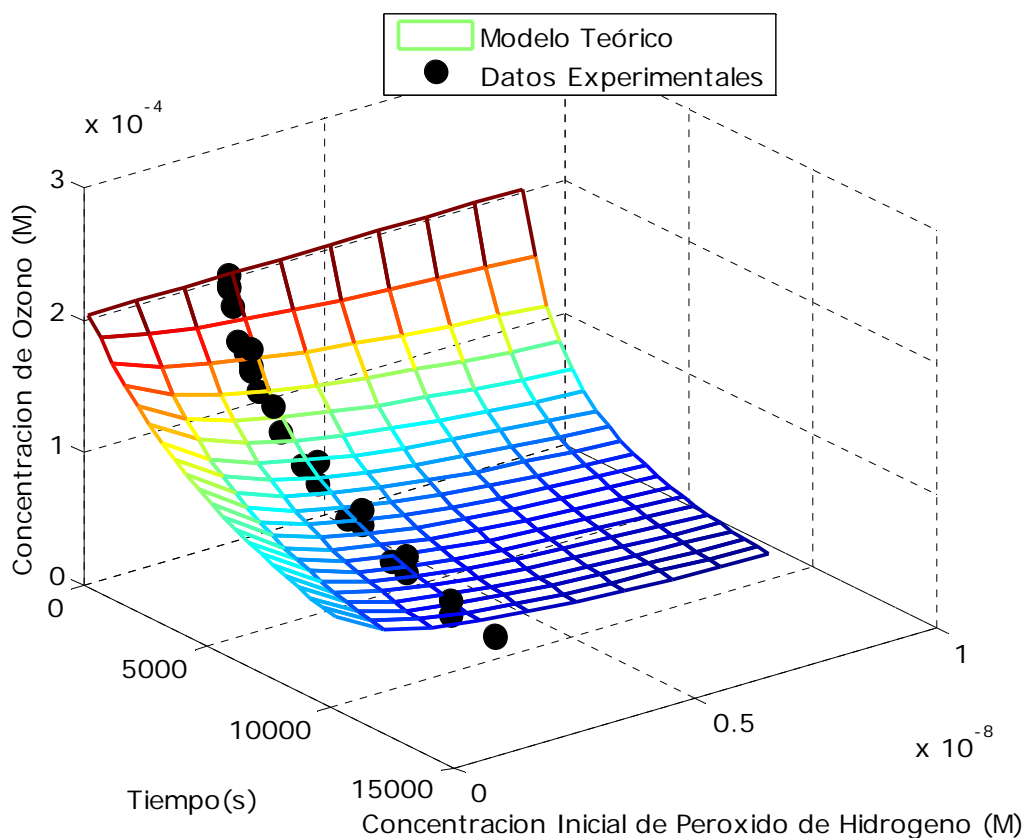


Fig. 3.17: Representación 3-D de la sensibilidad paramétrica de la descomposición del Ozono respecto a la concentración de H_2O_2 inicial, $\text{pH}=4.8$

3.4. Resultados y Conclusiones

Se desarrolló un modelo semi-empírico, basado en un mecanismo de reacción con 18 etapas, ampliamente aceptado para condiciones ácidas-neutras. El modelo desarrollado reproduce adecuadamente el comportamiento experimental observado en el rango de pH 3 a 6.3.

Este modelo hace uso de las constantes cinéticas publicadas en bibliografía, que fueron obtenidas por distintos grupos de investigación y en distintas condiciones, particularmente distintos valores de pH , las cuales son tomadas como valores de inicio para el estimador de parámetros, dejando libre una de esas constantes cinéticas, la cual es calculada para

distintos valores de pH de reacción, y a través de ello, puede ser descrita como una función del pH del sistema.

Este mismo procedimiento no puede ser efectuado para la constante k_5 , dado que su sensibilidad hacia las variaciones de pH es baja, y no se logran mejoras respecto al comportamiento observado en la figura 3.7.

Los resultados de este capítulo fueron usados para la publicación "A reaction kinetic model for ozone decomposition in aqueous media valid for neutral and acidic pH", Lovato, Martin, Cassano, Chem. Eng. J. 146, 486-497 (2009).

Finalmente, en la Tabla 3.9 se expone el mecanismo completo, que se usará en el Capítulo siguiente, para poder describir la degradación de un contaminante en medio acuoso, mediante el Proceso Avanzado de Oxidación O_3/UV

Tabla 3.9: Modelo Teórico Modificado

Reacción	Constante Cinética	Referencia
1) $O_3 + OH^- \rightarrow HO_2^- + O_2$	$k_1 = 7 \times 10^4 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$	Tomiyasu y col., 1985
2) $O_3 + HO_2^- \rightarrow HO_2^\bullet + O_3^\bullet$	$k_2 = 2.2 \times 10^9 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$	Tomiyasu y col., 1985
3) $HO_2^\bullet \rightarrow O_2^\bullet + H^+$	$k_3 = 7.9 \times 10^5 \text{ s}^{-1}$	Westerhoff y col., 1997
4) $O_2^\bullet + H^+ \rightarrow HO_2^\bullet$	$k_4 = 5 \times 10^{13} \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$	Westerhoff y col., 1997
5) $O_3 + O_2^\bullet \rightarrow O_3^\bullet + O_2$	$k_5 = (1.6 \pm 0.2) \times 10^{12} \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$	Sehested y col., 1983
6) $O_3^\bullet + H^+ \rightarrow HO_3^\bullet$	$k_6 = (5.2 \pm 0.6) \times 10^{13} \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$	Bühler y col., 1984
7) $HO_3^\bullet \rightarrow O_3^\bullet + H^+$	$k_7 = (3.7 \pm 0.3) \times 10^4 \text{ s}^{-1}$	Bühler y col., 1984
8) $HO_3^\bullet \rightarrow HO^\bullet + O_2$	$k_8 = (1.009 \pm 0.06) \times 10^8 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$	Bühler y col., 1984
9) $O_3 + HO^\bullet \rightarrow HO_4^\bullet$	$k_9 = 5 \times 10^{13} \exp(-1.54 \times \text{pH}) \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$	Staehelin y col., 1984
10) $HO_4^\bullet \rightarrow HO_2^\bullet + O_2$	$k_{10} = (2.8 \pm 0.3) \times 10^7 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$	Staehelin y col., 1984
11) $HO_2^- + H^+ \rightarrow H_2O_2$	$k_{11} = 5 \times 10^{13} \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$	Westerhoff y col., 1997
12) $H_2O_2 \rightarrow HO_2^- + H^+$	$k_{12} = 0.125 \text{ s}^{-1}$	Westerhoff y col., 1997
13) $HO_4^\bullet + HO_4^\bullet \rightarrow H_2O_2 + 2O_3$	$k_{13} = 5 \times 10^{12} \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$	Staehelin y col., 1984
14) $HO_4^\bullet + HO_3^\bullet \rightarrow H_2O_2 + O_2 + O_3$	$k_{14} = 5 \times 10^{12} \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$	Staehelin y col., 1984
15) $HO^\bullet + H_2O_2 \rightarrow HO_2^\bullet + H_2O$	$k_{15} = 2.7 \times 10^{10} \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$	Christensen y col., 1982
16) $HO^\bullet + HO_2^- \rightarrow HO_2^\bullet + OH^-$	$k_{16} = 7.5 \times 10^{12} \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$	Christensen y col., 1982
17) $HO^\bullet + HO^\bullet \rightarrow H_2O_2$	$k_{17} = 5.2 \times 10^{12} \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$	Buxton y col., 1988
18) $HO_2^\bullet + HO_2^\bullet \rightarrow H_2O_2 + O_2$	$k_{18} = 8.3 \times 10^8 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$	Bielski y col., 1977

Capítulo 4

Degradación de Ácido Dicloroacético

Capítulo 4:

Modelo Cinético para la Degradación de Ácido Dicloroacético.

4.1. Introducción y antecedentes

En la bibliografía existe un único trabajo sobre descomposición de Ácidos Haloacéticos (HAA's) utilizando Ozono y Radiación UV (Wang y col., 2009). En ese trabajo se estudió la descomposición de los ácidos Dicloroacético y Tricloroacético utilizando Ozono, Radiación UV y las combinaciones O_3/UV , H_2O_2/UV , O_3/H_2O_2 y $O_3/H_2O_2/UV$. Se pudo comprobar que la utilización de Ozono o Radiación UV en forma independiente no resultan en una descomposición perceptible de los HAA, a la vez que se concluyó que el Proceso Avanzado de Oxidación que consiste en la combinación O_3/UV es el mas apto para la descomposición de los ácidos estudiados.

En ese trabajo, las experiencias de laboratorio se llevaron a cabo de dos maneras: (a) Incorporando una cantidad inicial de Ozono y dejándolo reaccionar (sistema Batch), o (b) Incorporando Ozono permanentemente al sistema (sistema semi-continuo). En el sistema Batch, se observó (como era de esperarse), que la velocidad de degradación de los ácidos aumenta al incrementarse la concentración inicial de Ozono. Se observó además que la radiación UV o la ozonización directa no son efectivas para la degradación de estos compuestos, concluyéndose que la descomposición de los HAA es causada por el ataque de los radicales hidroxilo generados a través de la fotólisis del Ozono. Los autores asumen que la reacción del OH^\bullet con los HAA es de primer orden respecto a cada reactivo (reacción global de 2° orden).

Para diferentes concentraciones iniciales de Ozono, estiman el valor de la constante de descomposición de los dos ácidos.

En este artículo se estudió, además, la influencia de los ácidos húmicos y el ion bicarbonato, como scavengers del radical hidroxilo.

En las experiencias realizadas en sistema Batch, se observó que la presencia de ácidos húmicos lleva a una disminución en la velocidad de degradación de los HAA, confirmando su rol como scavengers de OH^\bullet , al mismo tiempo que provocan la acumulación de Peróxido de Hidrógeno en el sistema. Esto puede entenderse teniendo en cuenta que, a través de la fotólisis del Ozono se producen radicales hidroxilo que al reaccionar con el Ozono molecular generan radicales hidroperoxilo (HO_2^\bullet), que combinándose producen H_2O_2 . Estas observaciones podrían explicarse teniendo en cuenta que los ácidos húmicos poseen estructuras insaturadas que pueden reaccionar con el Ozono, inhibiendo la reacción del Peróxido de Hidrógeno con el Ozono y demás especies producidas a partir del mismo, llevando a un decrecimiento en la concentración de radicales OH^\bullet y la consecuente acumulación de Peróxido de Hidrógeno.

El aumento de la concentración de bicarbonato presente en solución provoca una disminución en las constantes de pseudo-primer-orden de descomposición de los HAA, lo cual es consistente con el efecto ampliamente conocido del ion bicarbonato como scavenger de OH^\bullet .

Existen distintos trabajos en la bibliografía donde se estudia la cinética de degradación del Ácido Dicloroacético tanto en medio homogéneo, utilizando Peróxido de Hidrógeno y Radiación UV (Zalazar y col.

2007a,b,c) como en medio heterogéneo, utilizando Dióxido de Titanio suspendido (Zalazar y col. 2005b,c; Ballari y col. 2008a,b).

Es necesario destacar que la oxidación del DCA, dada su estructura química, no se produce por ataque del Ozono en su forma molecular, sino a través del ataque por parte de los radicales hidroxilo, por lo que se pueden tomar como base estos trabajos.

En el trabajo de Zalazar y col. (2007a) se estudió la degradación de Ácido Dicloroacético mediante H_2O_2 y radiación UV, evaluándose la influencia de los distintos parámetros del sistema, como ser Intensidad de radiación UV incidente, pH, relación H_2O_2/DCA . En ese trabajo se propusieron dos posibles vías de ataque del DCA por parte del radical OH^\bullet . En el caso I, el radical hidroxilo ataca los iones dicloroacetato en el grupo diclorometilo, mientras que en el caso II el radical hidroxilo actúa como un electrófilo, oxidando el grupo carboxilo que está cargado negativamente.

Estos dos diferentes esquemas propuestos, fueron validados en el trabajo de Zalazar y col. (2007b), donde se modeló el sistema de reacción, realizándose los correspondientes Balances de Masa y de Energía Radiante. A través de la resolución del sistema de ecuaciones diferenciales ordinarias que describen la evolución temporal de cada una de las especies, se estimaron los parámetros del sistema para el caso I y II del trabajo anteriormente mencionado, concluyéndose que el caso que describe con mayor exactitud el comportamiento experimental es el caso I. Estos resultados son muy importantes para poder proponer un modelo cinético para la degradación del DCA a través del ataque del radical OH^\bullet , como es el caso estudiado en esta tesis.

En el trabajo de Zalazar y col. (2007c), haciendo uso de la ley de acción de masas y la aproximación de pseudo estado estacionario para las especies inestables, se elaboró una expresión analítica que describe la evolución del DCA y del H_2O_2 , y comparando este modelo con los datos experimentales se estimó el rendimiento cuántico de la reacción de fotólisis del H_2O_2 y la constante de reacción DCA- OH^\bullet .

En el caso de nuestro trabajo, a diferencia del artículo anteriormente citado, debido a la complejidad del esquema cinético propuesto, es imposible obtener una ecuación analítica que describa la descomposición del DCA en función de concentraciones de especies estables, por lo que se debió resolver simultáneamente el sistema de ecuaciones diferenciales que lo describen.

Existen numerosos trabajos en la bibliografía, donde se estudia la degradación de distintos compuestos utilizando Ozono o la combinación O_3/UV :

Un trabajo que realiza un gran aporte para comprender los fenómenos que ocurren en el Proceso Avanzado de Oxidación O_3/UV es el de Garoma y Gurol (2005). En ese trabajo se estudia la degradación del compuesto modelo Ácido Oxálico, el cual reacciona muy lentamente con el Ozono en su forma molecular ($k=40 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$), y en forma rápida con los radicales OH^\bullet ($k=5.3 \times 10^6 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$), a pH neutro. En ese trabajo se tiene en cuenta la descomposición espontánea del Ozono en agua pura, la cual es iniciada por la reacción del Ozono con el ion OH^- , y tras distintas reacciones sucesivas de propagación se producen radicales OH^\bullet . Esta reacción, que ocurre muy lentamente a pH bajo, como hemos podido comprobar y modelar en el Capítulo 3, es acelerada en presencia de la

radiación UV. En fase acuosa, la fotólisis del Ozono produce Peróxido de Hidrógeno como producto principal, el cual luego puede fotolizarse para producir radicales $\text{OH}\cdot$ directamente, o reaccionar con el Ozono para producir radicales $\text{OH}\cdot$. Las principales reacciones involucradas en el sistema O_3/UV han sido expuestas en el trabajo anterior de los mismos autores (2004). En base a este mecanismo de reacción propuesto, de 20 etapas, se evalúa la velocidad de reacción del Ozono en fase líquida, el peróxido de hidrógeno, el radical hidroxilo y el ácido oxálico. Los autores utilizan un modelo para la transferencia de masa gas-líquido del Ozono, y plantean las ecuaciones diferenciales que describen el modelo. A diferencia de este trabajo, no se plantea un Balance riguroso de Energía radiante, sino que se utiliza un "Paso efectivo de la radiación UV", el cual afecta a la velocidad de absorción de radiación UV por parte del Ozono, basándose en la Ley de Lambert-Beer.

En ese artículo se comparan los resultados experimentales de la degradación del contaminante con los predichos por el modelo teórico, comprobando que existe un buen ajuste de los mismos.

También se intenta predecir la evolución experimental de la concentración de Peróxido de Hidrógeno, encontrándose que la misma presenta un máximo en el tiempo, al igual que lo observado en esta tesis. En este trabajo, el modelo teórico sobre-estima la acumulación de H_2O_2 , lo cual podría deberse, según los autores, a que durante la oxidación del ácido oxálico se generan radicales intermediarios que, en presencia de O_2 acuoso, pueden producir $\text{O}_2^{\cdot-}/\text{HO}_2^{\cdot-}$. Esta fuente adicional de $\text{O}_2^{\cdot-}/\text{HO}_2^{\cdot-}$ no ha sido tomada en cuenta en el modelo cinético, y podría ser la causa de la discrepancia entre los datos experimentales y las predicciones del modelo.

Rivas y col. (2006) estudiaron la oxidación de Fluoreno, utilizando O_3 , Radiación UV-A y semiconductores. Los autores determinan la constante de transferencia de materia ($k_L a$) y proponen un mecanismo muy completo para la descomposición del contaminante. Este modelo incluye reacciones de finalización (recombinación radical-radical) que se tuvieron en cuenta para esta tesis.

4.2. Estudio Experimental

4.2.1. Dispositivo Experimental

El sistema de reacción consiste en una columna de absorción de ozono que funciona en contracorriente, el fotorreactor propiamente dicho, y distintos tanques de almacenamiento y recirculación. La fase líquida es operada en sistema cerrado (Batch). Estos equipos fueron conectados en serie con un generador de Ozono marca Fischer, que está acoplado a un tubo de Oxígeno.

El fotorreactor es de tipo cilíndrico, construido en teflón, y tiene ventanas laterales para la radiación, construido en vidrio de cuarzo. El fotorreactor es irradiado a través de ambas ventanas por dos lámparas germicidas que pueden ser de dos tipos, dependiendo la intensidad de radiación deseada:

- a) Philips, TUV, 15 W, $\lambda=253,7$ nm
- b) Heraeus NNI, 40 W, $\lambda=253,7$ nm

Las lámparas fueron colocadas en sendos reflectores de aluminio especular, de sección transversal parabólica. Entre cada ventana y su lámpara, se han colocado interruptores removibles de aluminio, que

permiten estabilizar el sistema antes de comenzar a irradiar, o trabajar en ausencia de radiación. Los detalles de las lámparas utilizadas se exponen en el Apéndice G.

La columna de absorción fue construida en acrílico transparente, de modo de poder visualizar la dispersión de la fase gaseosa. Los cabezales de la columna están contruidos en teflón. En la parte superior posee la entrada de líquido, que circula en forma descendente, dispersándose mediante un distribuidor de flujo. El ozono ingresa en contracorriente. La columna está rellena con anillos raschig tubulares de vidrio. La columna está dividida en dos partes, mediante una placa perforada que sirve para sostener el relleno de la columna, y deja pasar el líquido. El gas ingresa a la columna por encima de esta placa divisoria. Un detalle importante de esta construcción, es que nos permite que, en la parte baja de la columna no haya burbujas de Ozono, y de este sector se abastece la bomba centrífuga que envía el líquido al fotorreactor, y lo recircula por todo el sistema. En estas condiciones, se trata de un sistema pseudo-homogéneo. En la Figura 4.4. puede apreciarse una fotografía de la misma.

El fotorreactor de geometría cilíndrica fue construido totalmente en Teflón® excepto las ventanas de ingreso de radiación, que fueron contruidas en cuarzo. Las ventanas son desmontables, de modo de permitir una correcta limpieza de las placas. En la tabla 4.1 se listan las características del arreglo experimental, y en las Figuras 4.1 y 4.2 se detallan las distintas partes del fotorreactor con sus dimensiones.

Tabla 4.1: Parámetros del Sistema

Componente	Parámetro	Valor
Reactor Teflón ®	Diámetro Interno	5.2 cm
	Diámetro Externo	8.4 cm
	Longitud	5.2 cm
	Volumen	110 cm ³
Lámpara Philips TUV LL15	Potencia	15 W
Lámpara Heraeus NNI 40-20	Potencia	40 W
Sistema completo: Fotorreactor Columna de Absorción Conexiones	Volumen	1700 cm ³

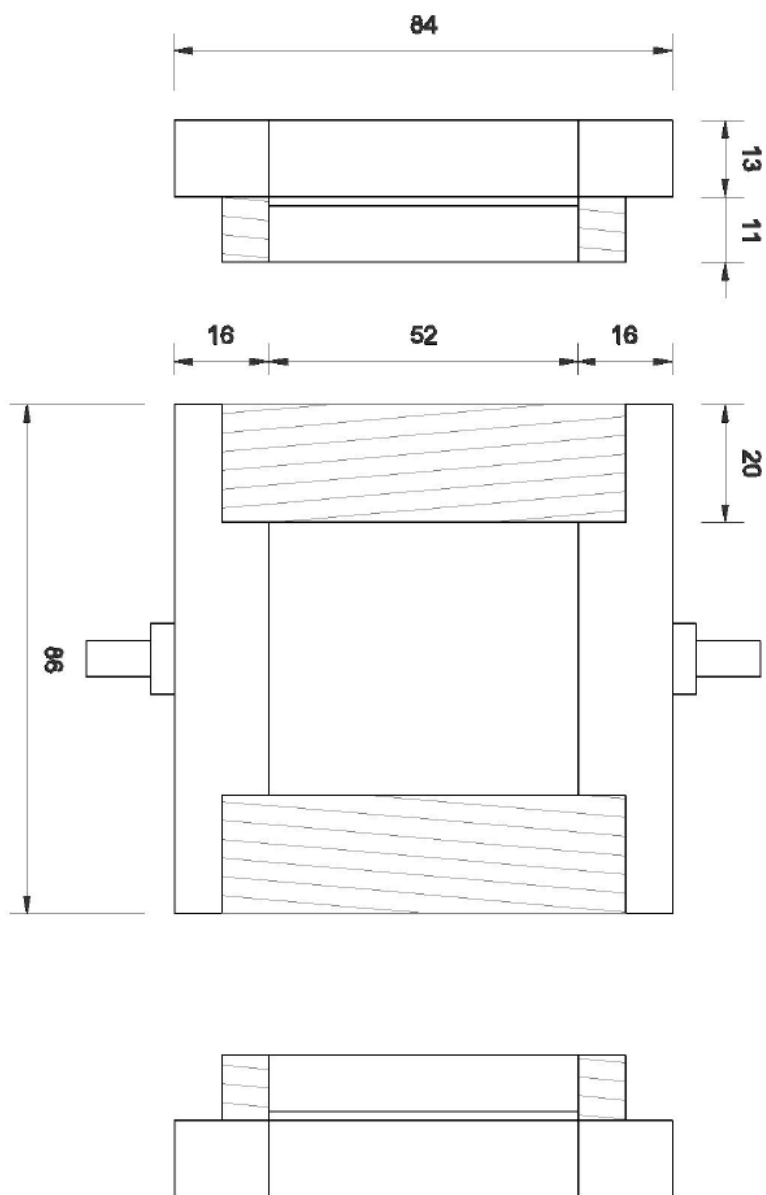


Figura 4.1: Fotorreactor

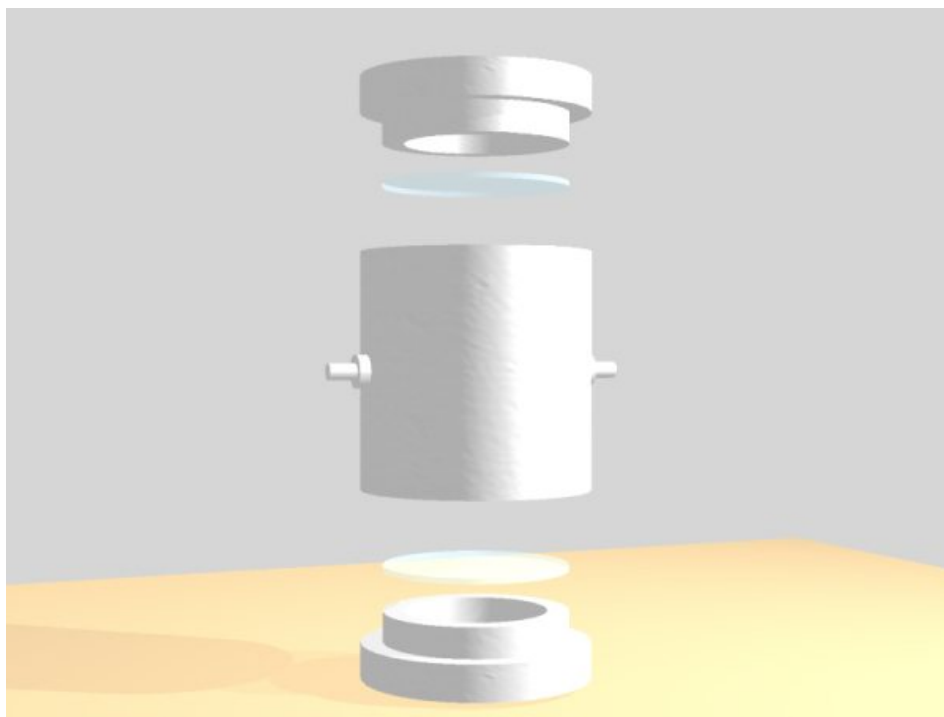


Figura 4.2: Vista 3-D del Fotorreactor

El fotorreactor se irradió a ambos lados con dos lámparas germicidas tubulares dispuestas horizontalmente en los ejes focales de dos reflectores parabólicos de aluminio con tratamiento Alzac.

Tanto las lámparas como el fotorreactor se montaron dentro de un receptáculo cerrado que cumplió la función de proteger al operador de la radiación.



Figura 4.3: Fotografía del arreglo experimental

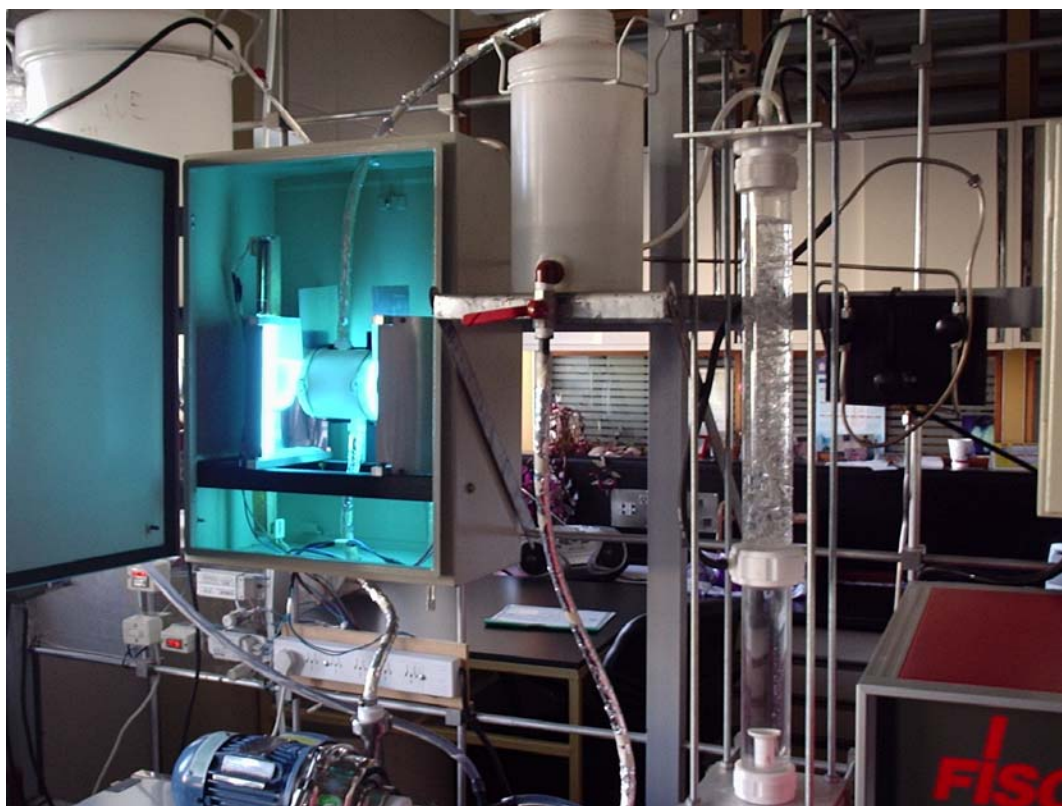


Figura 4.4: Detalles del Dispositivo Experimental para la Degradación de DCA vía O_3/UV

4.2.2. Procedimiento Experimental

Antes de comenzar cada corrida experimental, se estabilizó el sistema. Esto es, se abrió la alimentación de Oxígeno al Generador de Ozono y se puso en funcionamiento el mismo, purgando el Ozono producido, se encendieron las lámparas germicidas manteniendo bloqueadas las ventanas de paso de la radiación, se preparó la solución de DCA a la concentración deseada, y se comenzó a recircularla por medio de la bomba centrífuga por el sistema, para lograr homogeneizar el mismo. Esta estabilización se llevó a cabo por lo menos 30 min antes del comienzo de cada experiencia.

Una vez estabilizados el Generador y las lámparas, se procedió a alimentar Ozono a la columna durante 15 minutos, de modo de saturar la fase líquida y estabilizar la concentración de Ozono en el sistema, antes de desbloquear el paso de la radiación al fotorreactor. Este es el momento inicial para las corridas que involucran O_3/UV , mientras que para las corridas sin radiación, se toma como tiempo cero el momento en que se abre el paso de O_3 a la columna de absorción.

A partir de este momento, se tomaron muestras a intervalos definidos de tiempo y se analizaron la concentración de DCA, Cl^- , Carbono Orgánico Total, H_2O_2 y se midió el pH del medio, de acuerdo a las técnicas analíticas descritas en el Capítulo 2.

La estabilización pudo realizarse de esta manera dado que se realizaron corridas adicionales para evaluar la degradación de DCA vía O_3 , encontrándose que esta oxidación es despreciable en comparación a la degradación obtenida vía O_3/UV . Del mismo modo, se realizó una corrida

donde se irradió el DCA en ausencia de O_3 , encontrándose que no se produce la degradación del mismo por fotólisis directa.

4.2.3. Resultados

4.2.3.1. Diseño Experimental

Se realizó un diseño experimental que contempló experiencias a distintas concentraciones iniciales de contaminante, diferentes concentraciones de Ozono (a través de la variación de Intensidad de Corriente en el Generador), y diferentes intensidades de radiación incidente sobre el sistema.

El esquema de experiencias realizadas se detalla en la Tabla 4.2 (página 131). La grilla experimental diseñada permite un análisis paramétrico que brinda información referida a una variable en particular, como se describe a continuación:

La Corrida 1 permitió evaluar la posible fotólisis del DCA. Se comprobó experimentalmente que esto no ocurre a 254 nm, debido a que el coeficiente de absortividad molar de este compuesto, como vimos en el Capítulo 1 (página 54), es cero.

Las Corridas 2, 3 y 4 permitieron evaluar la dependencia de la velocidad de reacción respecto a la concentración de Ozono, manteniéndose constantes la concentración inicial de contaminante (aprox. 40 ppm) y el nivel de irradiación (nulo).

Las Corridas 5 a 11 permitieron evaluar la dependencia de la velocidad de reacción respecto a la intensidad de radiación incidente, manteniéndose constantes la concentración inicial de contaminante (aprox.

40 ppm) y la Intensidad de Corriente en el Generador. En el caso de las Corridas 5, 6 y 7 la Intensidad de Corriente fue del 100%, mientras que para las Corridas 8 y 9 fue del 50% y para las Corridas 10 y 11 fue del 200%.

Las Corridas 12, 13 y 14 permitieron evaluar la dependencia de la velocidad de reacción respecto a la concentración inicial de contaminante, manteniéndose constantes la Intensidad de Corriente en el Generador (100%) y el nivel de irradiación (15 W).

Las Corridas 15 a 18 permitieron evaluar la evolución de la Concentración de Ozono, en ausencia de DCA. Las Corridas 15 y 16 permiten evaluar la influencia de la radiación UV sobre la concentración de Ozono, para una Intensidad de Corriente del 100%, y las Corridas 17 y 18 para una Intensidad del 50%.

Tabla 4.2: Diseño Experimental

Corrida N°	[DCA] _o (mol cm ⁻³)	[DCA] _o (ppm)	Intensidad Generador	[O ₃]prom	pH inic	Lámpara utilizada(W)
1	3,82E-07	49,24	-	0	3,5	15
2	3,00E-07	45,37	100%	1,21E-04	3,47	-
3	2,95E-07	38,03	50%	9,84E-05	3,46	-
4	3,55E-07	45,80	200%	2,56E-04	3,56	-
5	3,30E-07	42,59	100%	1,46E-04	3,52	15
6	3,22E-07	41,51	100%	1,99E-04	3,5	40 + filtros
7	2,65E-07	34,14	100%	1,02E-04	3,5	40
8	3,53E-07	45,52	50%	8,14E-05	3,43	15
9	3,29E-07	42,45	50%	1,00E-04	3,5	40
10	3,06E-07	39,39	200%	2,11E-04	3,46	15
11	3,44E-07	44,29	200%	1,98E-04	3,5	40
12	1,96E-07	25,20	100%	1,39E-04	3,52	15
13	4,55E-07	58,69	100%	1,65E-04	3,5	15
14	3,08E-07	39,70	100%	1,02E-04	3,48	15
15	0,00E+00	0,00	100%	1,79E-04	5,38	-
16	0,00E+00	0,00	100%	6,57E-05	5,3	40
17	0,00E+00	0,00	50%	8,92E-05	5,07	-
18	0,00E+00	0,00	50%	2,30E-05	4,7	40

4.2.3.2. Análisis de Resultados

a) Fotólisis de DCA

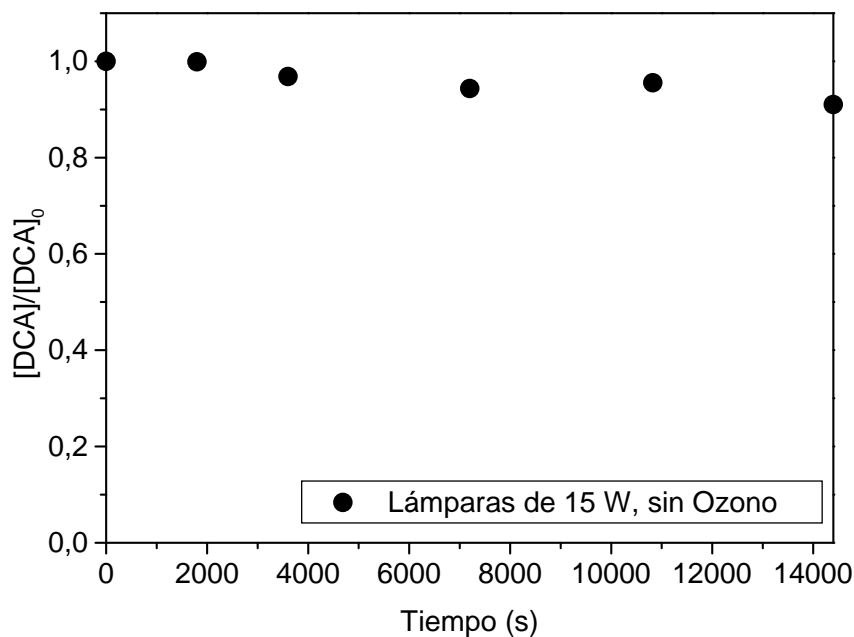


Figura 4.5: Corrida 1 – DCA + UV

De la Figura 4.5 podemos observar que el Ácido Dicloroacético no sufre Fotólisis. Después de 4 hs de reacción, se observa que la conversión de DCA es del 8.94%, por lo que se puede considerar despreciable la Fotólisis del DCA.

b) Influencia de la Concentración de Ozono

- Sin radiación UV

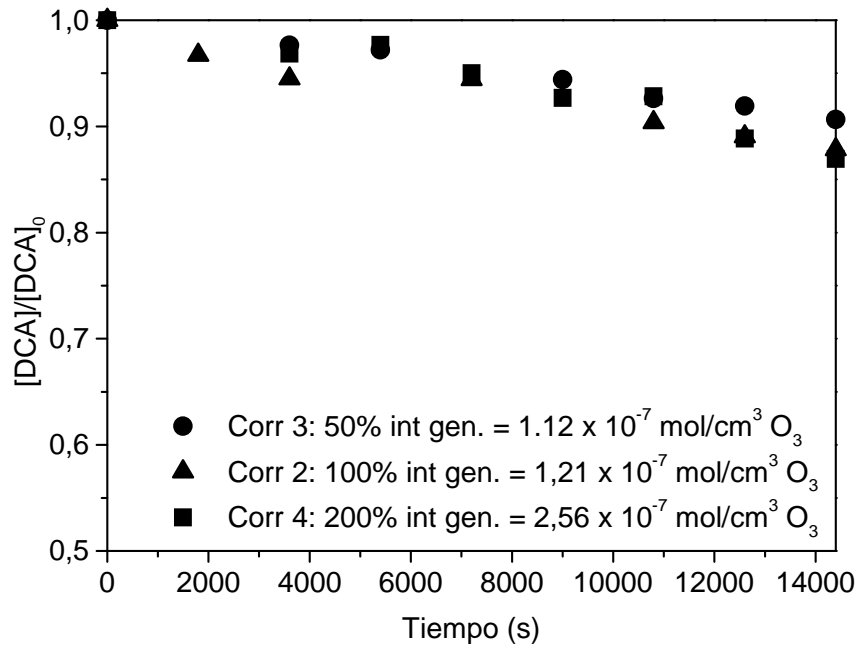


Figura 4.6: Corrida 2, 3 y 4 – DCA + O₃

En la Figura 4.6 podemos observar la influencia de la Concentración de Ozono sobre la velocidad de degradación de DCA en ausencia de Radiación UV. Se puede apreciar que no existe una gran diferencia de conversión en estas corridas. Utilizando 50% de Intensidad de Corriente, la conversión al cabo de 4 hs de reacción es del 9%. Para la Corrida 2 (100%), la conversión es del 12,1%, y para la Corrida 4 (200%), es del 13,1%.

Este mismo análisis se realizó para las dos lámparas que se estudiaron (15 W y 40 W). Los resultados se muestran en las Figuras 4.7 y 4.8

- Lámparas de 15 W

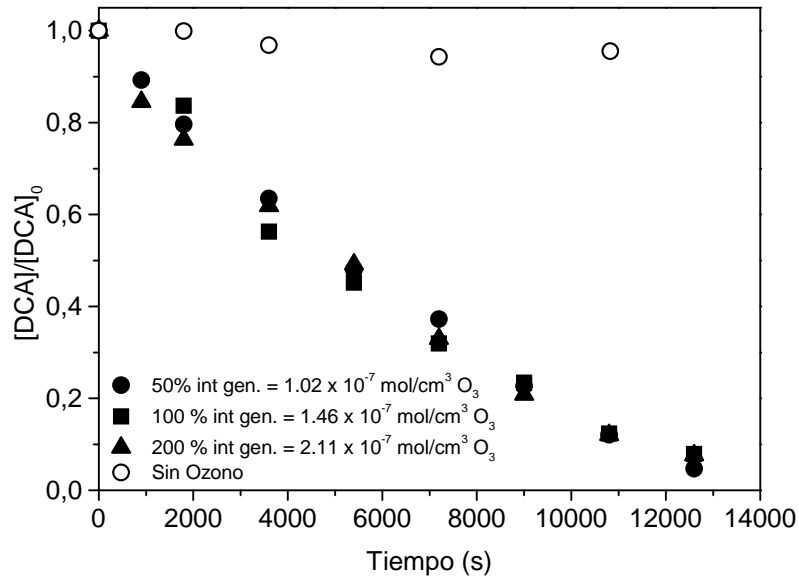


Figura 4.7: Corridas 8, 5 y 10 – DCA + O₃ + UV (15 W)

- Lámparas de 40 W

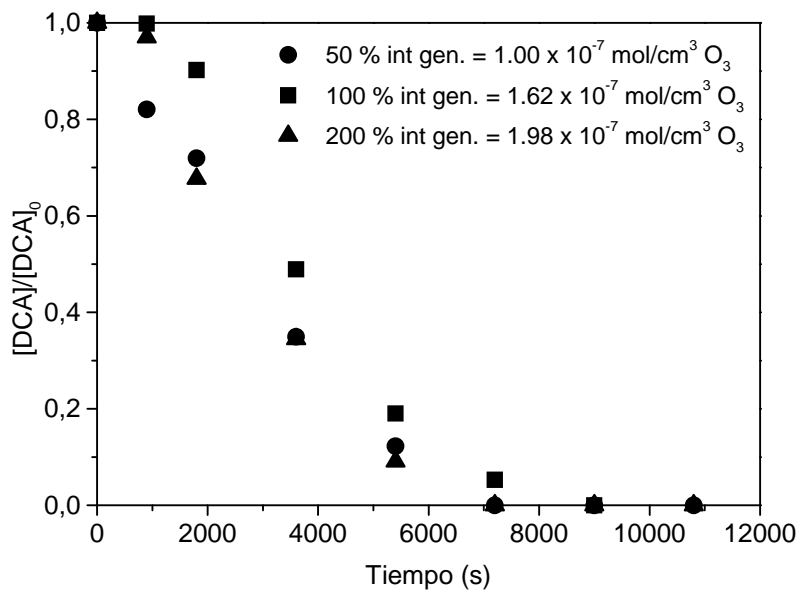


Figura 4.8: Corridas 7, 9 y 11 – DCA + O₃ + UV (40 W)

Tanto en la Figura 4.7 como en la Figura 4.8 podemos observar que la velocidad de degradación del contaminante no se ve mayormente afectada por la concentración de Ozono incorporada al sistema, siempre que se incorpore una cierta cantidad (la corrida N° 1 pone en evidencia que el DCA no sufre Fotólisis directa, por lo cual en ausencia de Ozono no puede ser oxidado).

Podemos observar que para las Corridas con Lámparas de 15 W, se alcanza conversión de 100% al cabo de 4 hs para todas las Intensidades de Corriente (50, 100 y 200%), mientras que en las Corridas con Lámparas de 40 W se alcanza el 100% de conversión a las 2 hs de reacción, para todas las Intensidades de Corriente del Generador (50, 100 y 200%).

c) Influencia de Intensidad de Radiación

- Intensidad de Corriente en el Generador: 100%

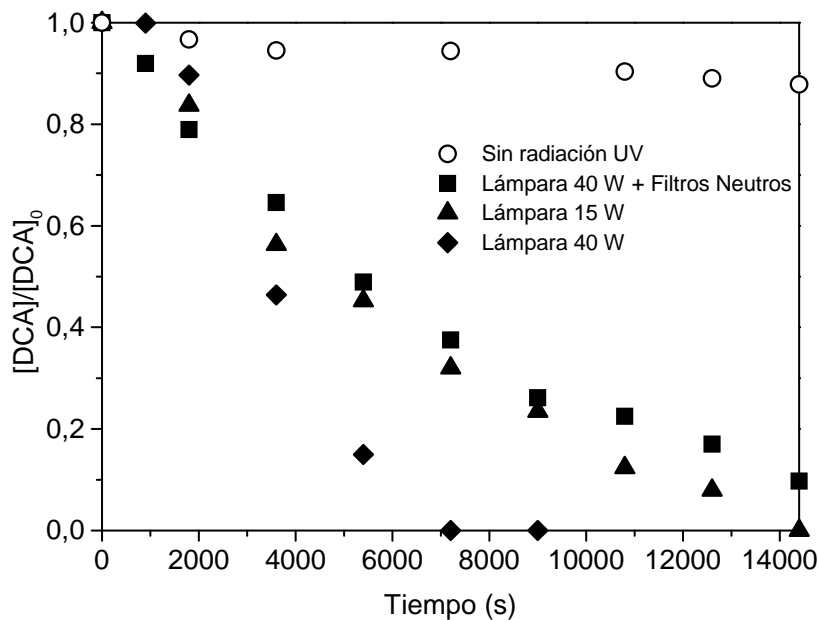


Figura 4.9: Corrida 2, 5, 6, 7 – Influencia de la Intensidad de radiación

A partir de estas figuras, y concretamente en la Figura 4.10, puede observarse la gran influencia que tiene la Intensidad de Radiación Incidente sobre la degradación del contaminante. Si tomamos un tiempo característico de reacción de 2 hs (7200 s), podemos ver que las conversiones de DCA alcanzadas son:

Tabla 4.3: Conversión (2 hs) para 100% Intensidad Generador

Corrida N°	Lámpara	Gw (Einstein/cm ² s)	Conversión (2 hs)
2	0	0	5,57 %
6	40 W + Filtros	1,94 x 10 ⁻⁸	62,51 %
5	15 W	2,14 x 10 ⁻⁸	68,05 %
7	40 W	5,37 x 10 ⁻⁸	100%

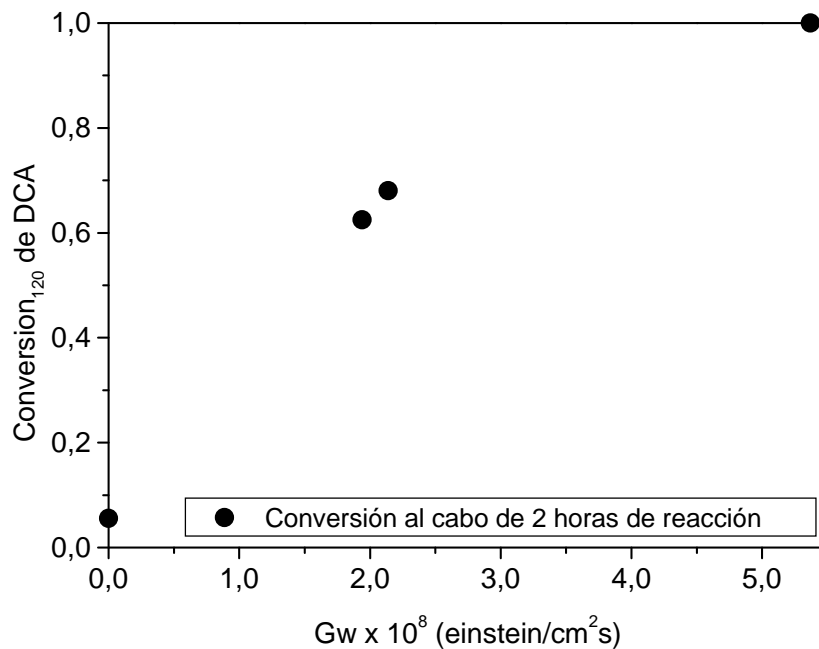


Figura 4.10: Influencia de la Intensidad de radiación. Conversión de DCA al cabo de 2 hs de reacción

d) Influencia de la Concentración de Contaminante

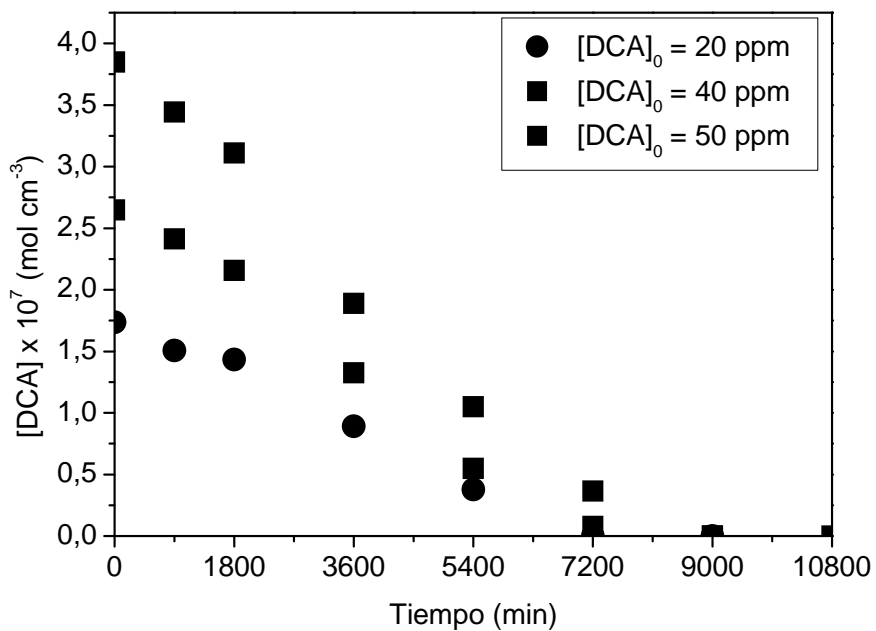


Figura 4.11: Corridas 5, 12 y 13 - Influencia de la Concentración de Contaminante

La conversión de DCA a un dado tiempo decrece con la concentración de contaminante.

Si graficamos las conversiones alcanzadas al cabo de 2 hs de reacción, podemos obtener la Figura 4.12:

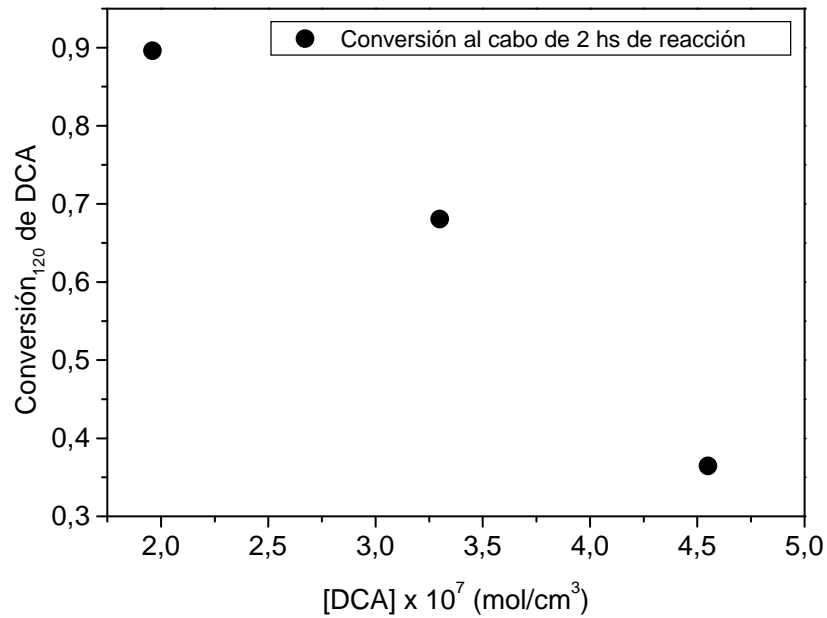


Figura 4.12: Influencia de la Concentración de Contaminante. Conversión de DCA al cabo de 2 hs de reacción

e) Fotólisis de Ozono

La fotólisis de Ozono da como resultado la generación de Peróxido de Hidrógeno. Se siguió la evolución en el tiempo de la concentración de Ozono y de H₂O₂ para dos Intensidades de Corriente del Generador (50 y 100%)

- 50 % Intensidad

En la figura 4.13 se muestra la evolución en el tiempo de la concentración de Ozono, Oxidantes Totales y Peróxido de Hidrógeno (por diferencia). La Figura 4.13(a) corresponde al caso sin Radiación UV, y la Figura 4.13(b) corresponde al caso de Lámparas de 40 W.

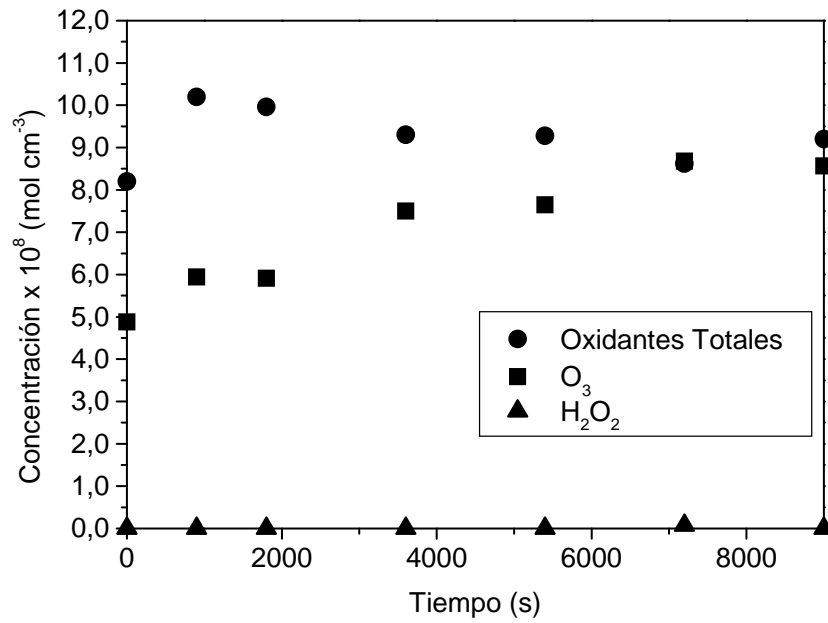


Figura 4.13 (a)

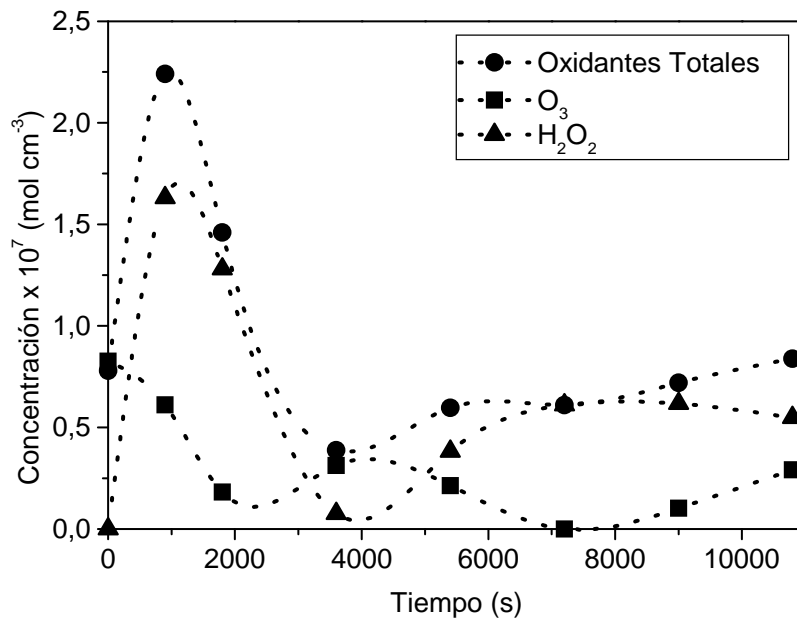


Figura 4.13 (b)

Figura 4.13: Fotólisis del Ozono. 50% Intensidad. Generación de H₂O₂

- 100 % Intensidad

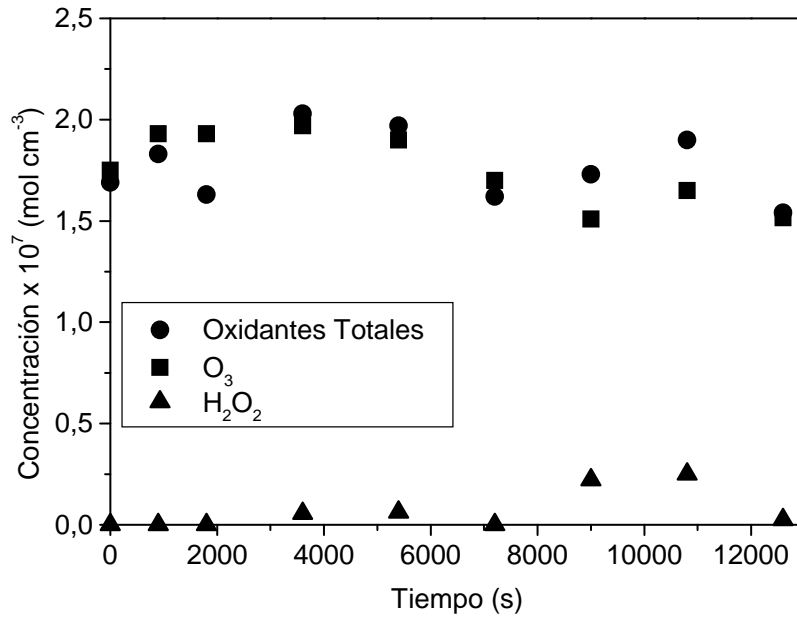


Figura 4.14 (a)

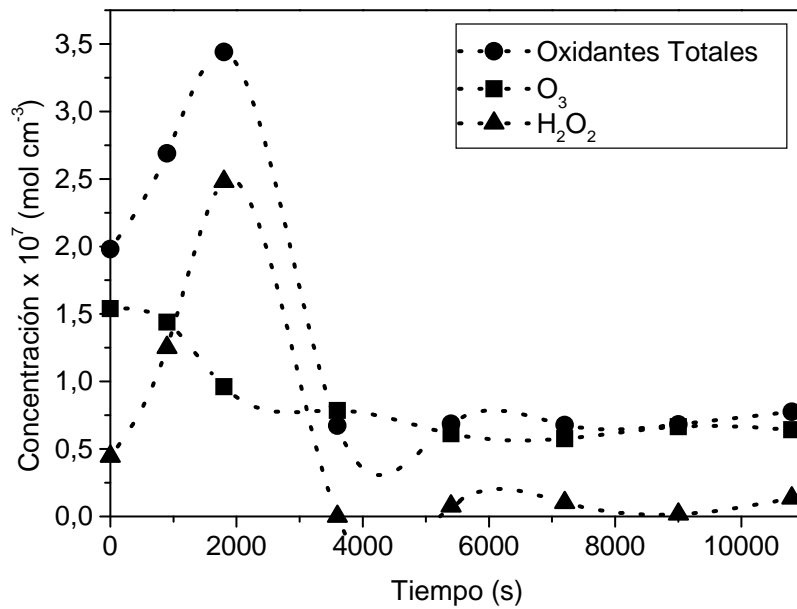


Figura 4.14 (b)

Figura 4.14: Fotólisis del Ozono. 100% Intensidad. Generación de H_2O_2

De las Figuras 4.13 y 4.14, podemos observar que, en ausencia de radiación UV no se produce H_2O_2 , mientras que al irradiar el Ozono se genera Peróxido de Hidrógeno. En ambas figuras vemos que el comportamiento es similar, cambiando el valor del máximo alcanzado en las concentraciones, lo cual es lógico, dado que al aumentar la intensidad de corriente en el generador, se obtiene una mayor concentración de Ozono, y por lo tanto, podemos generar mayor cantidad de H_2O_2 al fotolizarlo.

f) Evolución de Cloruros

Para cada una de las corridas realizadas, se determinó mediante cromatografía de intercambio iónico la concentración de aniones Cl⁻ formados en la descomposición del DCA.

De los resultados anteriormente analizados, sabemos que la variable que tiene mayor influencia sobre la degradación del contaminante, y por lo tanto, sobre la generación de cloruros a partir de su oxidación, es la radiación UV. Por lo tanto, a modo de ejemplo, en la Figura 4.15 se muestra la evolución en el tiempo de los dos compuestos para las corridas 2, 5 y 7 (análisis similar al realizado en el punto (c) de esta sección).

En la Figura 4.16 podemos ver que a medida que aumenta la Intensidad de Radiación Incidente aumenta la velocidad de descomposición de DCA, y por lo tanto aumenta la velocidad de formación de Cloruros.

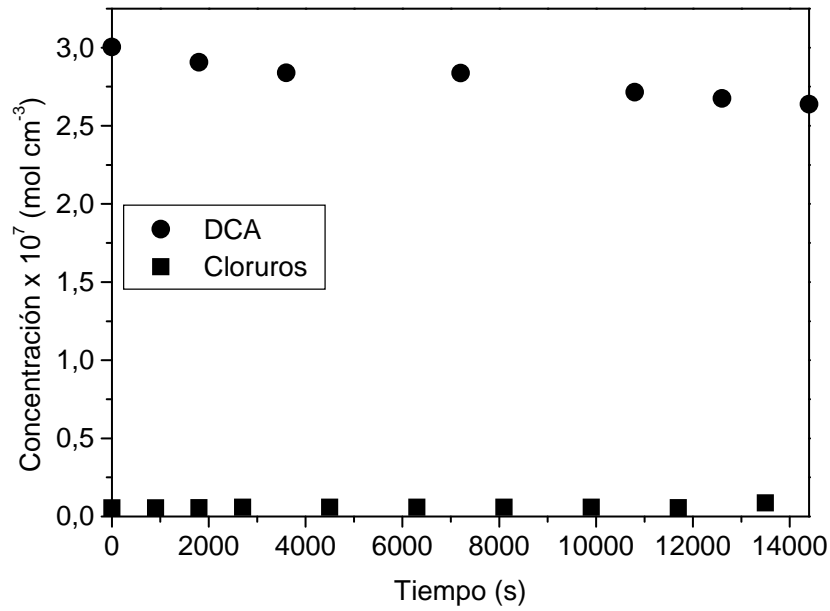


Figura 4.15 (a) Corrida 2 – Sin Radiación UV

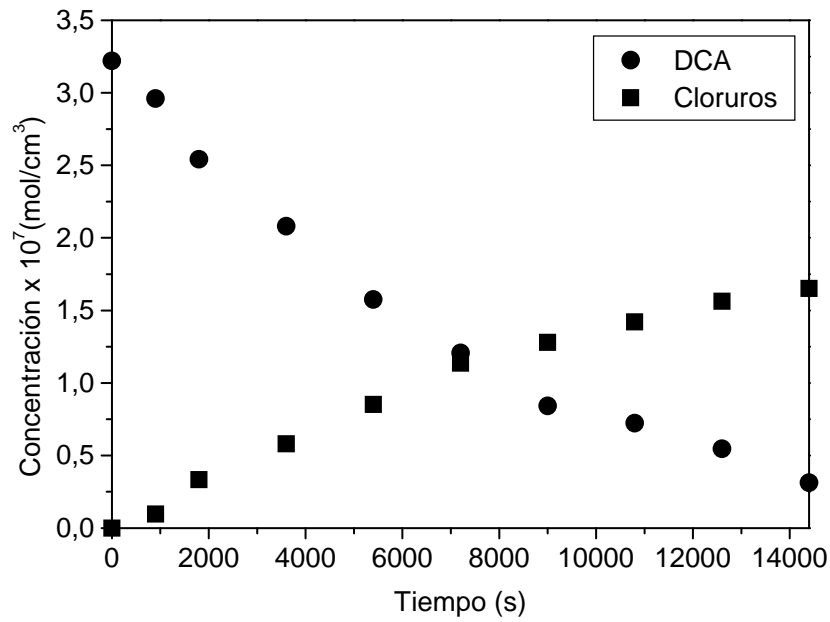


Figura 4.15 (b) Corrida 5 – Lámparas 15 W

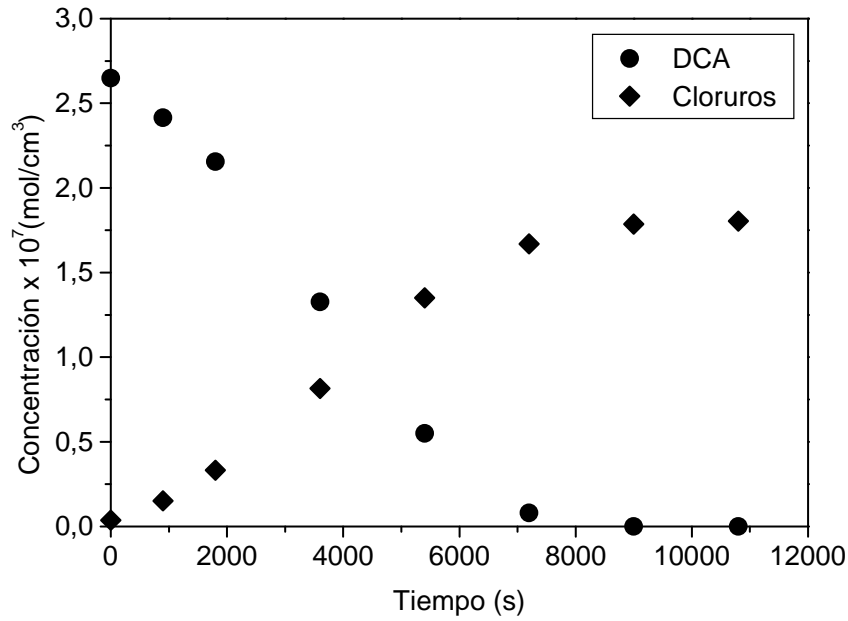


Figura 4.15(c) Corrida 7 – Lámparas 40 W

Figura 4.15: Evolución de los aniones Dicloroacetato y Cloruro

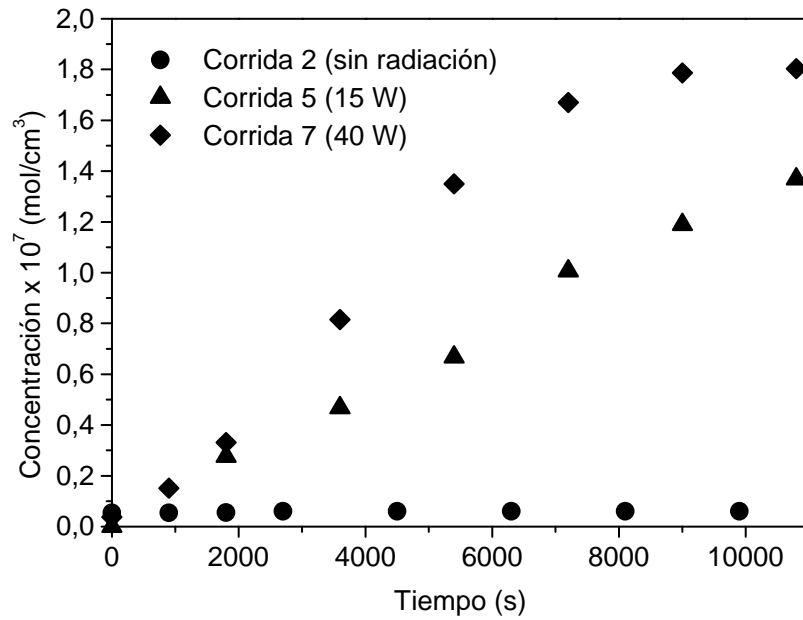


Figura 4.16: Evolución de Cloruros para las distintas Intensidades de Radiación

g) Evolución de Peróxido de Hidrógeno

Para cada una de las corridas realizadas, se determinó espectrofotométricamente la concentración de H_2O_2 de acuerdo a la técnica descrita en el Capítulo 2. Dicha concentración se determina por diferencia entre la concentración de Oxidantes Totales (determinada a través de la técnica colorimétrica basada en el trabajo de Allen y col.) y la concentración de Ozono (determinada a través del Método Índigo).

A modo de ejemplo, en la Figura 4.17 se ilustra la variación de la concentración de H_2O_2 en función de los distintos parámetros del sistema.

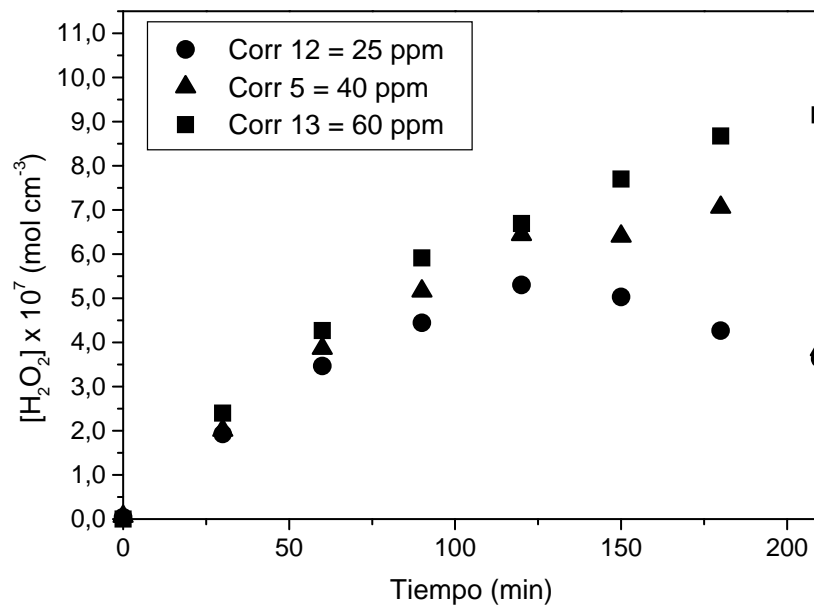


Fig. 4.17 (a) Variación en función de la concentración de Contaminante

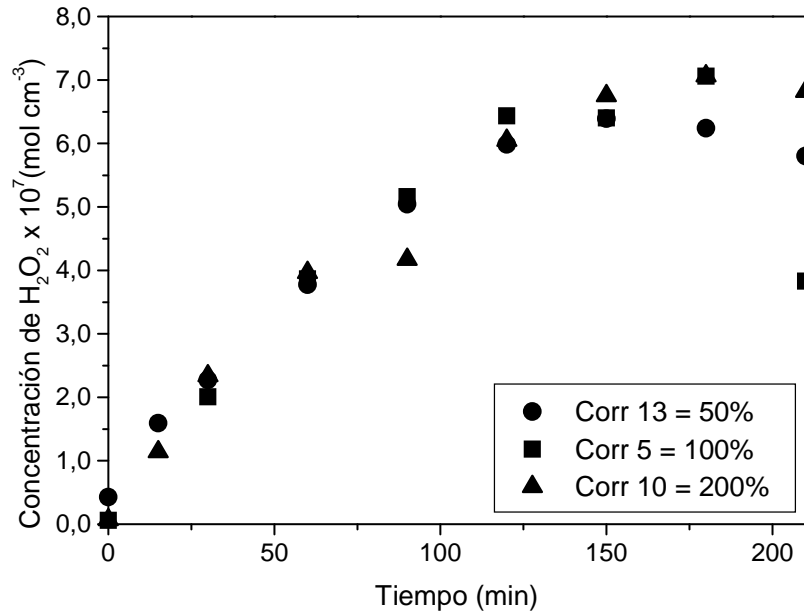


Fig. 4.17 (b) Variación en función de la Concentración de Ozono

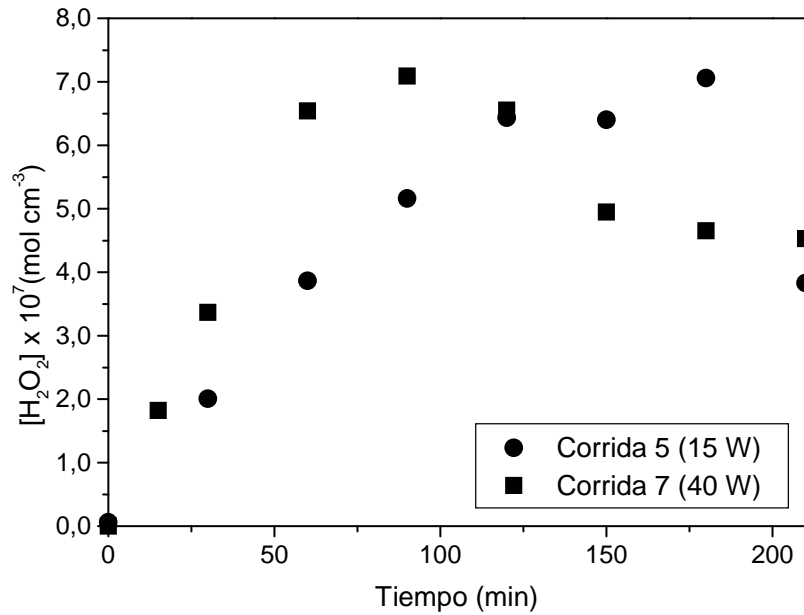


Fig. 4.17 (c) Variación en función de la Intensidad de Radiación Incidente

Figura 4.17: Evolución de H₂O₂

A partir de las distintas Gráficas que conforman la Figura 4.17 podemos ver que la concentración de H_2O_2 generado en la reacción se ve afectado por:

- Concentración de Contaminante: A mayor concentración de contaminante, se forma mayor cantidad de Peróxido. Este resultado coincide con lo observado por Lucas y col. (2009) y Latifoglu y Gurol (2003). Además podemos pensar que para menores concentraciones iniciales de DCA, vemos que la curva de Oxidantes Totales muestra un máximo, el cual podría deberse a que, al consumirse el contaminante, el radical hidroxilo generado en la fotólisis y descomposición del Ozono ya no tiene contaminante a quien atacar, y terminaría atacando al H_2O_2 .
- Concentración de Ozono: La formación de Peróxido no se ve mayormente afectada por la concentración de Ozono disuelto, cuando se degrada el contaminante, a diferencia de lo observado en las experiencias de fotólisis de Ozono en ausencia de contaminante, donde la producción de H_2O_2 se veía favorecida por el aumento de la Intensidad del Generador de Ozono.
- Intensidad de Radiación Incidente: Al aumentar la intensidad de Radiación, el máximo en la concentración de H_2O_2 se produce antes.

En el Apéndice F pueden encontrarse las concentraciones de las especies determinadas durante las corridas experimentales.

4.3. Propuesta de Modelo Cinético

Tomando como base principal los trabajos de Garoma y Gurol (2004, 2005), Zalazar y col. (2007a, b), Rivas y col. (2006), Beltrán (2003) y Lovato y col. (2009), se elaboró un esquema cinético que considera los tres fenómenos que forman parte de la degradación del contaminante, a saber:

- Descomposición espontánea de Ozono en agua.
- Reacciones Fotoquímicas
- Reacciones de Degradación de DCA
- Reacciones de finalización y recombinación de radicales.

Este esquema debe reproducir los casos límites:

- En ausencia de radiación UV, describir la degradación de DCA mediante el ataque del Ozono por vía molecular.
- En ausencia de contaminante, describir la descomposición espontánea y la fotólisis de Ozono en agua.
- En ausencia de radiación UV y de contaminante, describir la descomposición espontánea de Ozono en agua.

El esquema propuesto como base se muestra en la Tabla 4.4, y en la Tabla 4.5 se presenta el valor de las constantes cinéticas.

Tabla 4.4: Mecanismo Propuesto

Etapa de Reacción	Constante Cinética
1) $O_3 + OH^- \rightarrow HO_2^- + O_2$	k_1
2) $O_3 + HO_2^- \rightarrow HO_2^\bullet + O_3^\bullet$	k_2
3) $HO_2^\bullet \rightarrow O_2^\bullet + H^+$	k_3
4) $O_2^\bullet + H^+ \rightarrow HO_2^\bullet$	k_4
5) $O_3 + O_2^\bullet \rightarrow O_3^\bullet + O_2$	k_5
6) $O_3^\bullet + H^+ \rightarrow HO_3^\bullet$	k_6
7) $HO_3^\bullet \rightarrow O_3^\bullet + H^+$	k_7
8) $HO_3^\bullet \rightarrow HO^\bullet + O_2$	k_8
9) $O_3 + HO^\bullet \rightarrow HO_4^\bullet$	k_9
10) $HO_4^\bullet \rightarrow HO_2^\bullet + O_2$	k_{10}
11) $HO_2^- + H^+ \rightarrow H_2O_2$	k_{11}
12) $H_2O_2 \rightarrow HO_2^- + H^+$	k_{12}
13) $HO_4^\bullet + HO_4^\bullet \rightarrow H_2O_2 + 2O_3$	k_{13}
14) $HO_4^\bullet + HO_3^\bullet \rightarrow H_2O_2 + O_2 + O_3$	k_{14}
15) $HO^\bullet + H_2O_2 \rightarrow HO_2^\bullet + H_2O$	k_{15}
16) $HO^\bullet + HO_2^- \rightarrow HO_2^\bullet + OH^-$	k_{16}
17) $HO^\bullet + HO^\bullet \rightarrow H_2O_2$	k_{17}
18) $HO_2^\bullet + HO_2^\bullet \rightarrow H_2O_2 + O_2$	k_{18}
19) $O_3 + H_2O \xrightarrow{h\nu} H_2O_2 + O_2$	Φ_p
20) $H_2O_2 \xrightarrow{h\nu} 2OH^\bullet$	Φ'_p

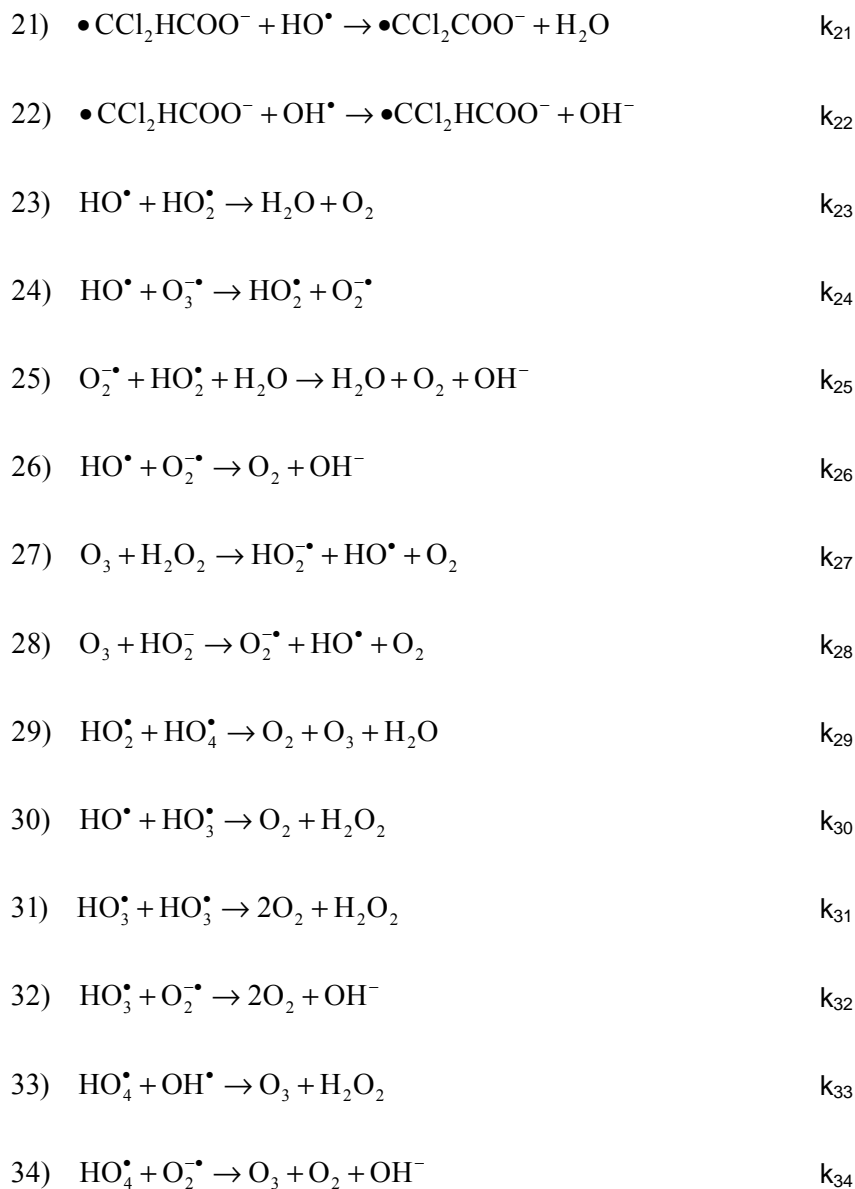


Tabla 4.5: Valores de las Constantes Cinéticas

Constante Cinética	Referencia
$k_1 = 7 \times 10^4 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$	Tomiyasu y col., 1985
$k_2 = 2.2 \times 10^9 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$	Tomiyasu y col., 1985
$k_3 = 7.9 \times 10^5 \text{ s}^{-1}$	Westerhoff y col., 1997
$k_4 = 5 \times 10^{13} \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$	Westerhoff y col., 1997
$k_5 = (1.6 \pm 0.2) \times 10^{12} \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$	Sehested y col., 1983
$k_6 = (5.2 \pm 0.6) \times 10^{13} \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$	Bühler y col., 1984
$k_7 = (3.7 \pm 0.3) \times 10^4 \text{ s}^{-1}$	Bühler y col., 1984
$k_8 = (1.009 \pm 0.06) \times 10^8 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$	Bühler y col., 1984
$k_9 = 5 \times 10^{13} \exp(-1.54 \text{ pH}) \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$	Lovato y col., 2009
$k_{10} = (2.8 \pm 0.3) \times 10^7 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$	Staehelin y col., 1984
$k_{11} = 5 \times 10^{13} \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$	Westerhoff y col., 1997
$k_{12} = 0.125 \text{ s}^{-1}$	Westerhoff y col., 1997
$k_{13} = 5 \times 10^{12} \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$	Staehelin y col., 1984
$k_{14} = 5 \times 10^{12} \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$	Staehelin y col., 1984
$k_{15} = 2.7 \times 10^{10} \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$	Christensen y col., 1982
$k_{16} = 7.5 \times 10^{12} \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$	Christensen y col., 1982
$k_{17} = 5.2 \times 10^{12} \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$	Buxton y col., 1988
$k_{18} = 8.3 \times 10^8 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$	Bielski y col., 1977
$\phi_p = 0.48$	Guroi y Akata., 1996
$\phi'_p = 0.50$	Baxendale y Wilson., 1957
$k_{21} = \text{a determinar}$	Zalazar y col., 2007b
$k_{22} = \text{a determinar}$	Zalazar y col., 2007b
$k_{23} = 6.6 \times 10^{12} \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$	Sehested y col., 1968
$k_{24} = 8.5 \times 10^{12} \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$	Sehested y col., 1984
$k_{25} = 9.7 \times 10^{10} \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$	Bielski y col., 1985
$k_{26} = 9.4 \times 10^{12} \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$	Sehested y col., 1968
$k_{27} = 1 \times 10^2 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$	Staehelin y col., 1982
$k_{28} = 5.5 \times 10^9 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$	Staehelin y col., 1982
$k_{29} = 1 \times 10^{13} \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$	Rivas y col., 2006
$k_{30} = 5 \times 10^{12} \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$	Rivas y col., 2006
$k_{31} = 5 \times 10^{12} \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$	Rivas y col., 2006
$k_{32} = 1 \times 10^{13} \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$	Rivas y col., 2006
$k_{33} = 5 \times 10^{12} \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$	Rivas y col., 2006
$k_{34} = 1 \times 10^{13} \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$	Rivas y col., 2006

En este esquema podemos distinguir 4 partes:

- De la reacción (1) a la (18), esquema cinético para la descomposición de Ozono en agua.
- Reacciones (19) y (20), reacciones fotoquímicas (fotólisis del Ozono y del Peróxido de Hidrógeno).
- Reacciones (21) y (22), ataque del DCA por parte del radical hidroxilo, mecanismos A y B del trabajo de Zalazar y col. (2007b). En este trabajo, se determina que el mecanismo A es el que describe el ataque del radical OH[•]. Por lo tanto, la reacción a tener en cuenta en nuestro modelo es la (21), y se descarta la reacción (22).
- Reacciones (23) a (34), reacciones de terminación, y de recombinación radical-radical.

4.4. Modelado del Campo de Radiación en el Reactor

4.4.1. Aplicación al Reactor en estudio

A partir de la ecuación (A.9), desarrollada en el Apéndice A, teníamos que, la ecuación de transferencia radiativa podía expresarse de acuerdo a:

$$\frac{dI_{\lambda,\Omega}(s,t)}{ds} + \underbrace{\kappa_{\lambda}(s,t)I_{\lambda,\Omega}(s,t)}_{\text{ABSORCIÓN}} + \underbrace{\sigma_{\lambda}(s,t)I_{\lambda,\Omega}(s,t)}_{\text{SCATTERING-OUT}} = \underbrace{\frac{\sigma_{\lambda}(s,t)}{4\pi} \int_{\Omega'=4\pi} p(\Omega' \rightarrow \Omega) I_{\lambda,\Omega'}(s,t) d\Omega'}_{\text{SCATTERING-IN}} \quad (4.1)$$

Para el sistema en estudio en esta tesis, tenemos:

- Sistema homogéneo (no hay scattering). Esta hipótesis podemos asumirla como verdadera, dado que, gracias al diseño

adoptado para el sistema experimental de reacción, la fase que ingresa al fotorreactor propiamente dicho, es líquido homogéneo.

- Reactor cilíndrico

Por lo tanto, la ecuación (4.1) toma la siguiente forma:

$$\frac{dI_{\lambda, \Omega}}{ds} + \kappa_{\lambda}(x) I_{\lambda}(x, \Omega) = 0 \quad (4.2)$$

Esta ecuación es válida para luz monocromática, y una única dirección Ω . Para tener en cuenta la radiación total, es necesario integrar en forma esférica, para obtener la radiación espectral incidente, tal como veíamos en la ecuación (A.2).

En un primer momento, se planteó el problema 3-D, pero, teniendo en cuenta que las variaciones radiales y angulares son insignificantes para una dada geometría del sistema, podemos pasar a un modelo 1-D, que varía en la dirección "z". Para el sistema en estudio se cumple bien esta aproximación. En este caso, que tenemos lámparas de emisión monocromática, tendremos que:

$$\frac{dG_{z,t}}{dz} + \kappa_{\lambda}(z, t) \times G_{\lambda}(z, t) = 0 \quad (4.3)$$

Integrando (4.3), y separando variables tendremos:

$$\frac{dG_{\lambda}}{G_{\lambda}(z, t)} = -\kappa_{\lambda}(z, t) dz \quad (4.4)$$

$$\ln G_{\lambda} = -\kappa_{\lambda}(z, t) z + \square \quad (4.5)$$

$$G_{\lambda}(z, t) = \exp[-\kappa_{\lambda}(z, t)z + \square] \quad (4.6)$$

$$G_{\lambda}(z, t) = \exp[-\kappa_{\lambda}(z, t)z] \exp(\square) \quad (4.7)$$

$$G_{\lambda}(z, t) = \square' \exp[-\kappa_{\lambda}(z, t)z] \quad (4.8)$$

Para evaluar C, sabemos que en la pared del reactor, $z=0$ y $G=G_w$

$$G_w = \square' \quad (4.9)$$

Por lo tanto, para un dado punto z de un reactor iluminado por una sola cara, la radiación incidente será:

$$G_{\lambda}(z, t) = G_w \exp[-\kappa_{\lambda}(z, t) z] \quad (4.10)$$

Donde G_w es la radiación incidente que llega a la pared del reactor (que puede determinarse mediante actinometría), y $\kappa_T(t)$ es el coeficiente de absorción total para el sistema reaccionante (reactivos, productos, medio de reacción), y que es función del tiempo porque es función del avance de la reacción.

En el sistema estudiado en esta tesis, se tiene un reactor irradiado de la siguiente manera:

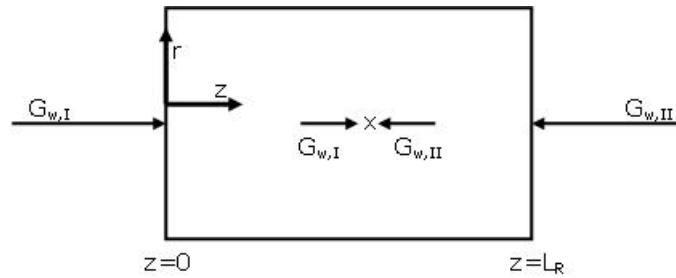


Figura 4.18: Esquema de Irradiación del Reactor

Por lo tanto, tendremos que:

$$G_T(z, t) = G_I + G_{II} \quad (4.11)$$

$$G_I = G_{w,I} \exp[-\kappa_T(t)z] \quad (4.12)$$

$$G_{II} = G_{w,II} \exp[-\kappa_T(t)(L_R - z)] \quad (4.13)$$

En el punto x, tendremos la velocidad volumétrica local de absorción de fotones, para la especie "i", dada por:

$$e^a(z, t) = \kappa_i G_T(z, t) \quad (4.14)$$

Donde κ_i es el coeficiente de absorción volumétrico para la especie "i"

Si tenemos $G_{w,I} = G_{w,II} = G_w$, la ecuación (4.11), toma la siguiente

forma:

$$G_T = G_w \exp[-\kappa_T(t)z] + G_w \exp[-\kappa_T(t)(L_R - z)] \quad (4.15)$$

Finalmente, la ecuación (4.14) puede escribirse:

$$e_i^a(z, t) = \kappa_i G_w \{ \exp[-\kappa_T(t)z] + \exp[-\kappa_T(t)(L_R - z)] \} \quad (4.16)$$

Esta ecuación nos permite calcular el valor puntual de e^a . Para tener el promedio de esta propiedad, debemos integrarla en el volumen del reactor.

Asumiendo que todas las variaciones ocurren en la dirección z :

$$\langle e_i^a \rangle = \frac{1}{L_R} \int_0^{L_R} e_i^a dz \quad (4.17)$$

$$\langle e_i^a \rangle = \frac{1}{L_R} \int_0^{L_R} \kappa_i G_w \{ \exp[-\kappa_T(t)z] + \exp[-\kappa_T(t)(L_R - z)] \} dz \quad (4.18)$$

$$\langle e_i^a \rangle = \frac{\kappa_i G_w}{L_R} \int_0^{L_R} \{ \exp[-\kappa_T(t)z] + \exp[-\kappa_T(t)(L_R - z)] \} dz \quad (4.19)$$

Integrando (4.19) tendremos que:

$$\langle e_i^a \rangle = \frac{2 \kappa_i G_w}{\kappa_T L_R} \{ 1 - \exp[-\kappa_T \times L_R] \} \quad (4.20)$$

En nuestro sistema reaccionante, tenemos dos especies que absorben radiación UV a 253.7 nm: el Ozono, y el Peróxido de Hidrógeno formado durante la fotólisis del Ozono. Por lo tanto, la ecuación (4.20) tomará la siguiente forma, para las especies absorbentes:

$$\langle e_{O_3}^a \rangle = \frac{2 (C_{O_3} \alpha_{O_3}) G_w}{(C_{O_3} \alpha_{O_3} + C_{H_2O_2} \alpha_{H_2O_2}) L_R} \left\{ 1 - \exp \left[- (C_{O_3} \alpha_{O_3} + C_{H_2O_2} \alpha_{H_2O_2}) \times L_R \right] \right\} \quad (4.21)$$

$$\langle e_{H_2O_2}^a \rangle = \frac{2 (C_{H_2O_2} \alpha_{H_2O_2}) G_w}{(C_{O_3} \alpha_{O_3} + C_{H_2O_2} \alpha_{H_2O_2}) L_R} \left\{ 1 - \exp \left[- (C_{O_3} \alpha_{O_3} + C_{H_2O_2} \alpha_{H_2O_2}) \times L_R \right] \right\} \quad (4.22)$$

4.5. Modelado Computacional

En base al esquema cinético propuesto, y aplicando la Ley de Acción de Masas, se desarrolló un sistema de 13 ecuaciones diferenciales que describe la variación temporal de las especies en el volumen del sistema.

$$\begin{aligned} \frac{d[O_3]}{dt} = & -\phi_p e^a - k1[O_3][OH^-] - k2[O_3][HO_2^-] - k5[O_3][O_2^{\bullet-}] - \\ & -k9[O_3][HO^{\bullet}] + 2k13[HO_4^{\bullet}]^2 + k14[HO_4^{\bullet}][HO_3^{\bullet}] - k28[O_3][HO_2^-] \\ & + k29[HO_2^{\bullet}][HO_4^{\bullet}] + k33[HO^{\bullet}][HO_4^{\bullet}] + k34[O_2^{\bullet-}][HO_4^{\bullet}] + \text{Incorp. de } O_3 \end{aligned} \quad (4.23)$$

$$\begin{aligned} \frac{d[HO_2^-]}{dt} = & k1[O_3][OH^-] - k2[O_3][HO_2^-] - k11[HO_2^-][H^+] + \\ & + k12[H_2O_2] - k16[HO^{\bullet}][HO_2^-] - k28[O_3][HO_2^-] - k29[HO_2^{\bullet}][HO_4^{\bullet}] \end{aligned} \quad (4.24)$$

$$\begin{aligned} \frac{d[\text{HO}_2^\bullet]}{dt} = & k_2[\text{O}_3][\text{HO}_2^-] - k_3[\text{HO}_2^\bullet] + k_4[\text{O}_2^{\bullet-}][\text{H}^+] + k_{10}[\text{HO}_4^\bullet] + \\ & + k_{15}[\text{HO}^\bullet][\text{H}_2\text{O}_2] + k_{16}[\text{HO}^\bullet][\text{HO}_2^-] - k_{18}[\text{HO}_2^\bullet]^2 + k_{24}[\text{HO}^\bullet][\text{O}_3^{\bullet-}] \\ & - k_{25}[\text{O}_2^{\bullet-}][\text{HO}_2^\bullet] + k_{27}[\text{O}_3][\text{H}_2\text{O}_2] - k_{29}[\text{HO}_2^\bullet][\text{HO}_4^\bullet] \end{aligned} \quad (4.25)$$

$$\begin{aligned} \frac{d[\text{O}_3^{\bullet-}]}{dt} = & k_2[\text{O}_3][\text{HO}_2^-] + k_5[\text{O}_3][\text{O}_2^{\bullet-}] - k_6[\text{O}_3^{\bullet-}][\text{H}^+] + k_7[\text{HO}_3^\bullet] \\ & - k_{24}[\text{HO}^\bullet][\text{O}_3^{\bullet-}] + k_{27}[\text{O}_3][\text{H}_2\text{O}_2] \end{aligned} \quad (4.26)$$

$$\begin{aligned} \frac{d[\text{O}_2^{\bullet-}]}{dt} = & k_3[\text{HO}_2^\bullet] - k_4[\text{O}_2^{\bullet-}][\text{H}^+] - k_5[\text{O}_3][\text{O}_2^{\bullet-}] + k_{24}[\text{HO}^\bullet][\text{O}_3^{\bullet-}] - \\ & - k_{25}[\text{O}_2^{\bullet-}][\text{HO}_2^\bullet] - k_{26}[\text{HO}^\bullet][\text{O}_2^{\bullet-}] + k_{28}[\text{O}_3][\text{HO}_2^-] - k_{32}[\text{O}_2^{\bullet-}][\text{HO}_3^\bullet] - \\ & - k_{34}[\text{O}_2^{\bullet-}][\text{HO}_4^\bullet] \end{aligned} \quad (4.27)$$

$$\begin{aligned} \frac{d[\text{HO}_3^\bullet]}{dt} = & k_6[\text{O}_3^{\bullet-}][\text{H}^+] - k_7[\text{HO}_3^\bullet] - k_8[\text{HO}_3^\bullet] - k_{14}[\text{HO}_4^\bullet][\text{HO}_3^\bullet] - \\ & - k_{30}[\text{HO}^\bullet][\text{HO}_3^\bullet] - k_{31}[\text{HO}_3^\bullet]^2 - k_{32}[\text{O}_2^{\bullet-}][\text{HO}_3^\bullet] \end{aligned} \quad (4.28)$$

$$\begin{aligned} \frac{d[\text{HO}^\bullet]}{dt} = & k_8[\text{HO}_3^\bullet] - k_9[\text{O}_3][\text{HO}^\bullet] - k_{15}[\text{HO}^\bullet][\text{H}_2\text{O}_2] - k_{16}[\text{HO}^\bullet][\text{HO}_2^-] \\ & - k_{17}[\text{HO}^\bullet]^2 + 2\phi_p e^{a'} - k_{21}[\text{HO}^\bullet][\text{DCA}] - k_{23}[\text{HO}^\bullet][\text{HO}_2^\bullet] \\ & - k_{24}[\text{HO}^\bullet][\text{O}_3^{\bullet-}] - k_{26}[\text{HO}^\bullet][\text{O}_2^{\bullet-}] + k_{27}[\text{O}_3][\text{H}_2\text{O}_2] + k_{28}[\text{O}_3][\text{HO}_2^-] - \\ & - k_{30}[\text{HO}^\bullet][\text{HO}_3^\bullet] - k_{33}[\text{HO}^\bullet][\text{HO}_4^\bullet] \end{aligned} \quad (4.29)$$

$$\begin{aligned} \frac{d[\text{H}^+]}{dt} = & k_3[\text{HO}_2^\bullet] - k_4[\text{O}_2^{\bullet-}][\text{H}^+] - k_6[\text{O}_3^{\bullet-}][\text{H}^+] + \\ & + k_7[\text{HO}_3^\bullet] - k_{11}[\text{H}^+][\text{HO}_2^-] + k_{12}[\text{H}_2\text{O}_2] \end{aligned} \quad (4.30)$$

$$\begin{aligned} \frac{d[\text{HO}^-]}{dt} = & -k_1[\text{O}_3][\text{OH}^-] + k_{16}[\text{HO}^\bullet][\text{HO}_2^-] + k_{25'}[\text{O}_2^{\bullet-}][\text{HO}_2^\bullet] + \\ & + k_{26}[\text{HO}^\bullet][\text{O}_2^{\bullet-}] + k_{32}[\text{O}_2^{\bullet-}][\text{HO}_3^\bullet] + k_{34}[\text{O}_2^{\bullet-}][\text{HO}_4^\bullet] \end{aligned} \quad (4.31)$$

$$\begin{aligned} \frac{d[\text{HO}_4^\bullet]}{dt} = & k_9[\text{O}_3][\text{HO}^\bullet] - k_{10}[\text{HO}_4^\bullet] - k_{13}[\text{HO}_4^\bullet]^2 - k_{14}[\text{HO}_4^\bullet][\text{HO}_3^\bullet] - \\ & - k_{29}[\text{HO}_2^\bullet][\text{HO}_4^\bullet] - k_{33}[\text{HO}^\bullet][\text{HO}_4^\bullet] - k_{34}[\text{O}_2^{\bullet-}][\text{HO}_4^\bullet] \end{aligned} \quad (4.32)$$

$$\begin{aligned}
 \frac{d[O_2]}{dt} = & k1[O_3][OH^\bullet] + k5[O_3][O_2^\bullet] + k8[HO_3^\bullet] + k10[HO_4^\bullet] \\
 & + k14[HO_4^\bullet][HO_3] + k18[HO_2^\bullet]^2 + \phi_p e^a + k23[HO^\bullet][HO_2^\bullet] \\
 & + k25'[O_2^\bullet][HO_2^\bullet] + k26[HO^\bullet][O_2^\bullet] + k27[O_3][H_2O_2] + \\
 & + k28[O_3][HO_2^\bullet] + k29[HO_2^\bullet][HO_4^\bullet] + k30[HO^\bullet][HO_3^\bullet] + \\
 & + 2 k31[HO_3^\bullet]^2 + 2 k32[O_2^\bullet][HO_3^\bullet] + -k34[O_2^\bullet][HO_4^\bullet]
 \end{aligned} \tag{4.33}$$

$$\begin{aligned}
 \frac{d[H_2O_2]}{dt} = & k11[HO_2^\bullet][H^+] - k12[H_2O_2] + k13[HO_4^\bullet]^2 + \\
 & + k14[HO_4^\bullet][HO_3] - k15[HO^\bullet][H_2O_2] + k17[HO^\bullet]^2 \\
 & + k18[HO_2^\bullet]^2 + \phi_p e^a - \phi'_p e^{a'} + k25'[O_2^\bullet][HO_2^\bullet] - k27[O_3][H_2O_2] + \\
 & + k30[HO^\bullet][HO_3^\bullet] + k31[HO_3^\bullet]^2 + k33[HO^\bullet][HO_4^\bullet]
 \end{aligned} \tag{4.34}$$

$$\frac{d[DCA]}{dt} = -k21[HO^\bullet][DCA] \tag{4.35}$$

Donde ϕ_p es el rendimiento cuántico del Ozono y ϕ'_p es el rendimiento cuántico del Peróxido de Hidrógeno.

Además, según lo desarrollado, la velocidad volumétrica local de absorción de fotones para el Ozono (e^a) y para el Peróxido de Hidrógeno ($e^{a'}$) están dadas por:

$$\langle e_{O_3}^a \rangle = \frac{2 (C_{O_3} \alpha_{O_3}) G_w}{(C_{O_3} \alpha_{O_3} + C_{H_2O_2} \alpha_{H_2O_2}) L_R} \left\{ 1 - \exp \left[- (C_{O_3} \alpha_{O_3} + C_{H_2O_2} \alpha_{H_2O_2}) \times L_R \right] \right\} \quad (4.21)$$

$$\langle e_{H_2O_2}^a \rangle = \frac{2 (C_{H_2O_2} \alpha_{H_2O_2}) G_w}{(C_{O_3} \alpha_{O_3} + C_{H_2O_2} \alpha_{H_2O_2}) L_R} \left\{ 1 - \exp \left[- (C_{O_3} \alpha_{O_3} + C_{H_2O_2} \alpha_{H_2O_2}) \times L_R \right] \right\} \quad (4.22)$$

Donde:

α_{O_3} (254 nm)	$3600 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1} \equiv 36000000 \text{ cm}^2 \text{ mol}^{-1}$
$\alpha_{H_2O_2}$ (254 nm)	$19.6 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1} \equiv 19600 \text{ cm}^2 \text{ mol}^{-1}$
ϕ_p	0.48
ϕ_p'	0.5

Consistencia de Unidades:

$$\kappa = \left[\frac{1}{\text{longitud}} \right]$$

$$C \alpha = \left[\frac{1}{\text{longitud}} \right]$$

$$\alpha = \left[\frac{1}{C \text{ longitud}} \right] = \left[\frac{\text{cm}^3}{\text{mol cm}} \right]$$

$$\alpha = \left[\frac{\text{cm}^2}{\text{mol}} \right]$$

Debemos tener en cuenta, además, que nuestro fotorreactor se encuentra dentro de un sistema de reciclo cerrado, tal como se describió en el apartado 4.2.1. En un sistema que opera en mezcla perfecta, y si el volumen del reactor (V_R) es mucho más pequeño que el volumen total (V_T),

esto es, si $V_R/V_T \ll 1$, y si el caudal de recirculación es lo suficientemente alto como para tener conversión diferencial por paso en el fotorreactor, realizando el balance de materia para el fotorreactor inserto dentro de un sistema de reciclo que opera en forma Batch, y de acuerdo con la Ecuación B.12 del Apéndice B, podemos obtener:

$$\left. \frac{dC_i(t)}{dt} \right)_{TK} = \left(\frac{V_R}{V_T} \right) [R_{Hom,i}(t)] \quad (4.36)$$

$$\left. \frac{dC_i(t)}{dt} \right)_{TK} = \left(\frac{V_R}{V_T} \right) \langle R_j(x, t) \rangle_{V_R} + \left(\frac{V_T - V_R}{V_T} \right) R_i(t) \quad (4.37)$$

La ec. (4.37) describe la variación en el tiempo de las especies que sufren reacciones oscuras e irradiadas. El primer término de la derecha representa las reacciones que ocurren en el volumen irradiado, y el segundo término representa las reacciones que ocurren en el volumen oscuro.

Para nuestro caso, donde el reactor se encuentra completamente mezclado, debemos tener en cuenta que las reacciones "irradiadas" serán las descritas por las ecuaciones diferenciales (4.23) a (4.35), las cuales se darán en todo el volumen del sistema por su buen mezclado. Las reacciones "oscuras" de cada compuesto serán las ecuaciones diferenciales (4.23) a (4.35) pero sin incluir los términos que corresponden a las reacciones fotoquímicas.

Una especie que solo sufre reacción oscura tendrá $V_R=0$, y una especie que solo sufre reacciones irradiadas cumplirá que $V_R=V_T$.

En el sistema en estudio, las especies que sufren reacciones oscuras e irradiadas son el Ozono y el Peróxido de Hidrógeno, para los cuales se cumplirá:

$$\frac{dC_{O_3}}{dt} = \left(\frac{V_R}{V_T} \right) \left\langle R_{O_3}(\phi_{O_3} \sum e_{\lambda}^a(x, t), C_i, k_j) \right\rangle_{V_R} + \left(\frac{V_T - V_R}{V_T} \right) R_i(C_i, k_j) \quad (4.38)$$

$$\frac{dC_{H_2O_2}}{dt} = \left(\frac{V_R}{V_T} \right) \left\langle R_{H_2O_2}(\phi_{H_2O_2} \sum e_{\lambda}^a(x, t), C_i, k_j) \right\rangle_{V_R} + \left(\frac{V_T - V_R}{V_T} \right) R_i(C_i, k_j) \quad (4.39)$$

Para ilustrar mejor este caso, se desarrolla la ecuación que describe la variación temporal de la concentración de H_2O_2 :

$$\frac{dC_{H_2O_2}}{dt} = \left(\frac{V_R}{V_T} \right) \left\{ \begin{aligned} & \phi_p e^a - \phi'_p e'^a + k_{11} [HO_2^-][H^+] - k_{12} [H_2O_2] + k_{13} [HO_4^\bullet]^2 + \\ & + k_{14} [HO_4^\bullet][HO_3] - k_{15} [HO^\bullet][H_2O_2] + k_{17} [HO^\bullet]^2 + \\ & + k_{18} [HO_2^\bullet]^2 + k'_{25} [O_2^{\bullet-}][HO_2^\bullet] - k_{27} [O_3][H_2O_2] + \\ & + k_{30} [HO^\bullet][HO_3^\bullet] + k_{31} [HO_3^\bullet]^2 + k_{33} [HO^\bullet][HO_4^\bullet] \end{aligned} \right\} \quad (4.40)$$

$$+ \left(\frac{V_T - V_R}{V_T} \right) \left\{ \begin{aligned} & k_{11} [HO_2^-][H^+] - k_{12} [H_2O_2] + k_{13} [HO_4^\bullet]^2 + \\ & + k_{14} [HO_4^\bullet][HO_3] - k_{15} [HO^\bullet][H_2O_2] + k_{17} [HO^\bullet]^2 + \\ & + k_{18} [HO_2^\bullet]^2 + k'_{25} [O_2^{\bullet-}][HO_2^\bullet] - k_{27} [O_3][H_2O_2] + \\ & + k_{30} [HO^\bullet][HO_3^\bullet] + k_{31} [HO_3^\bullet]^2 + k_{33} [HO^\bullet][HO_4^\bullet] \end{aligned} \right\}$$

De la ecuación (4.40) podemos observar que, en caso de no existir reacciones irradiadas (ausencia de radiación), e^a y e'^a serán nulas, por lo que los términos $(\phi_p e^a)$ y $(\phi'_p e'^a)$ se hacen cero, y los términos entre llaves serán iguales. De este modo, se anulan entre si los términos multiplicados por (V_R/V_T) y sólo nos quedamos con las reacciones "oscuras", multiplicadas por $(V_T/V_T)=1$.

La velocidad volumétrica de absorción de fotones (e^a) para el Ozono y el Peróxido estará dada por las ecuaciones (4.21) y (4.22).

4.6. Validación Experimental del Modelo

Para validar el modelo se debieron realizar distintas corridas experimentales, variando los parámetros que caracterizan el sistema, a saber:

- Concentración Inicial de DCA
- Concentración de Ozono
- Intensidad de Radiación UV (G_w)

Estos resultados se presentaron en la sección 4.2.3.2

En cada una de las corridas experimentales, se determinó la concentración de Ozono, DCA, Cloruros, pH, Oxidantes Totales y a través de esta última medida y por diferencia con la concentración de Ozono, se determinó la concentración de Peróxido de Hidrógeno.

Para poder resolver este sistema se debió utilizar un software matemático comercial (Matlab). Se formuló cada una de las ecuaciones diferenciales ordinarias que describen el sistema, se plantearon los balances de masa para cada una de las especies intervinientes y se debió diferenciar las reacciones oscuras de las reacciones irradiadas. Las reacciones oscuras e irradiadas se relacionan entre si para describir la variación de cada una de las especies, según ecuaciones del tipo de la ec. (4.37).

En base a esto, se desarrolló el programa computacional que permite resolver el sistema de ecuaciones diferenciales que describen la cinética, acoplado al Balance de Materia y Energía Radiante. Para ello se utilizó la subrutina "ODE15s", disponible en Matlab. Esta subrutina se basa en el Método de Runge-Kutta de orden variable, modificado para problemas "stiff". Se deben incluir las condiciones iniciales (concentraciones iniciales de Ozono, Peróxido de Hidrógeno, DCA y radicales), los parámetros operacionales (dimensiones del reactor, intensidad de radiación en la pared, pH de reacción) y los valores de las constantes cinéticas, rendimientos cuánticos y absortividad molar del Ozono y el Peróxido de Hidrógeno.

Esta subrutina está incluida dentro de un optimizador, basado en el algoritmo de Levenberg-Marquardt, que se encarga de comparar los resultados de las corridas experimentales con los predichos por el modelo, y minimizar la diferencia entre ambos. De este modo, se estima el valor de k_{21} que satisfaga estos requerimientos.

Se consideró que el Ozono se mantiene constante durante el transcurso de las corridas experimentales, dado que se alimenta continuamente al sistema. Dicha hipótesis se considera aceptable, dado que durante el transcurso de las experiencias se monitorea la concentración de Ozono y se verificó que la misma se mantiene aproximadamente constante, más allá de las variaciones propias debidas a los errores experimentales. Por lo tanto, la ecuación diferencial que describe la variación de Ozono en el tiempo, se expresa como:

$$\frac{d[\text{O}_3]}{dt} = 0 \quad (4.41)$$

4.7. Resultados

En base a estas consideraciones, y optimizando las corridas experimentales, podemos estimar el valor de k_{21}

$$k_{21} = (3.00 \pm 0.052) \times 10^{10} \text{ mol cm}^{-3} \text{ s}^{-1}$$

Con este valor de k_{21} , e ingresando como condiciones iniciales del programa las concentraciones iniciales de DCA, H_2O_2 medido al comienzo de la reacción, Intensidad de Radiación y pH del medio, al algoritmo que resuelve el sistema de ecuaciones diferenciales, podemos predecir teóricamente los datos experimentales con buena exactitud.

A modo de ejemplo se presenta la evolución teórica vs. los datos experimentales para la corrida 12 (25 ppm DCA, 100% Intensidad Generador, 15 W), y para la corrida 7 (34 ppm DCA, 100% Intensidad Generador, 40 W).

Cabe mencionar que la constante cinética k_9 como una función del pH, que permite usar el modelo en condiciones ácidas-neutras es también un resultado de este trabajo de tesis, como se expuso en el Capítulo 3.

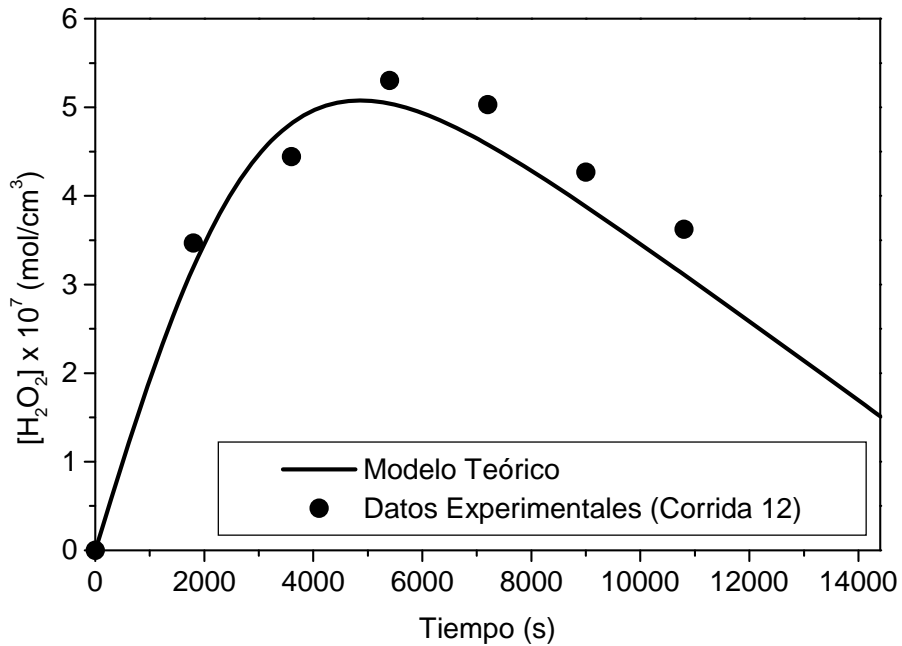
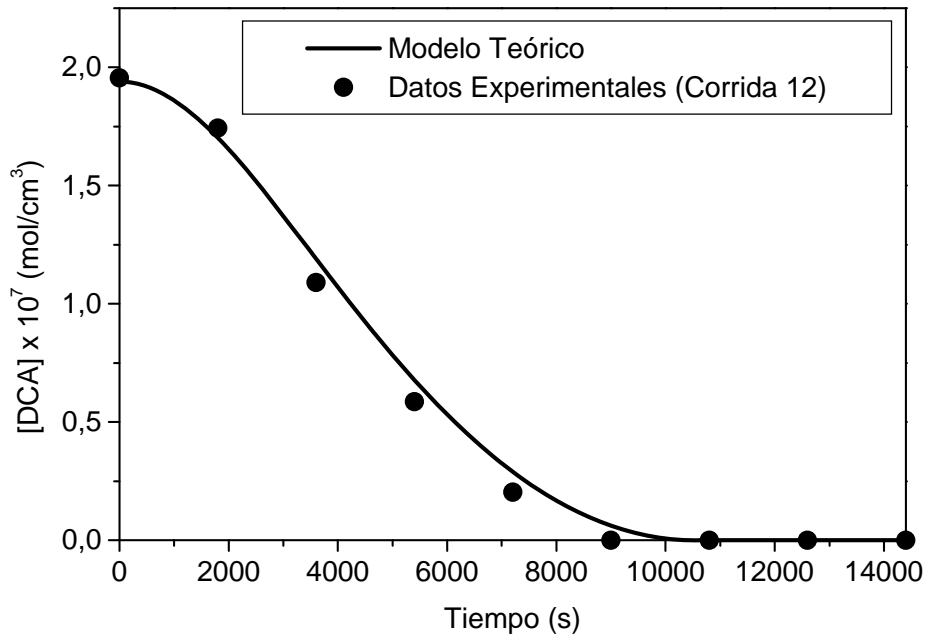


Fig. 4.19: DCA y H₂O₂ Experimentales vs Modelo Teórico. Corrida 12

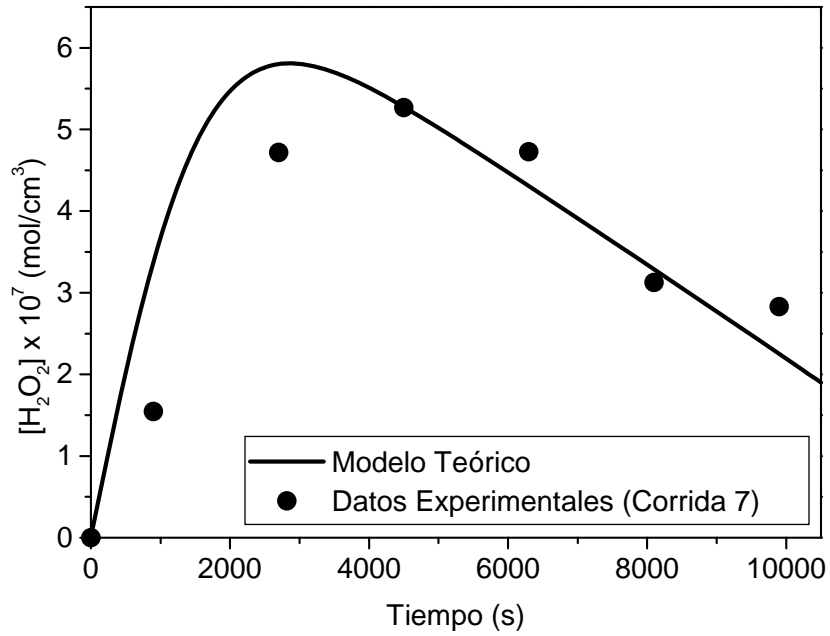
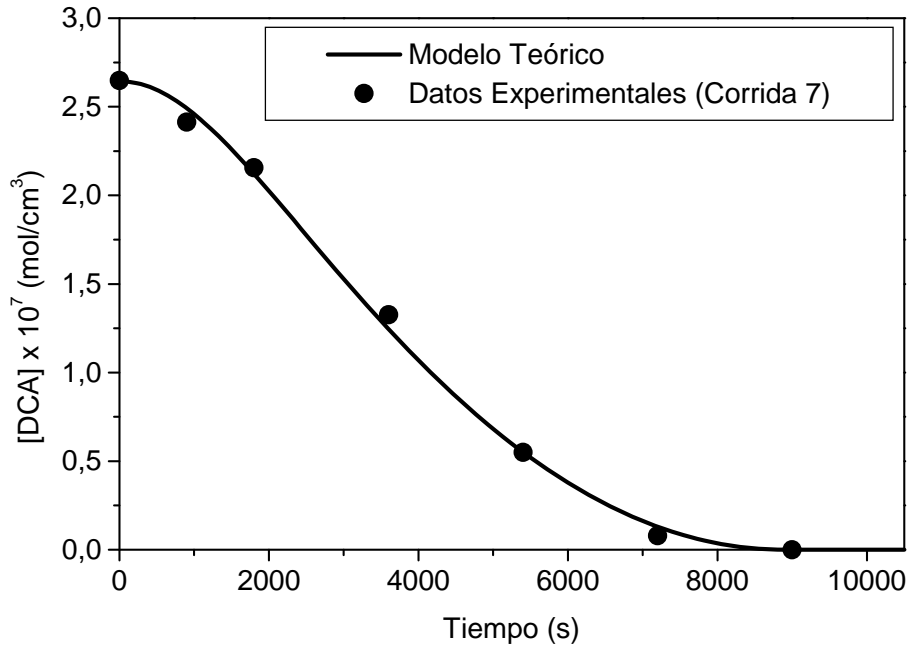


Fig. 4.20: DCA y H₂O₂ Experimentales vs Modelo Teórico. Corrida 7

Analizando estos resultados, podemos observar que, mediante el modelo teórico, se logra una buena predicción de los datos experimentales, sobre todo para el Ácido Dicloroacético.

Para el Peróxido de Hidrógeno, si bien la predicción del modelo es buena, no se logra predecir con total exactitud su variación temporal. Estas diferencias pueden deberse a distintas causas, a saber:

- La medición experimental de H_2O_2 se realiza por diferencia entre la concentración de Oxidantes Totales, determinada experimentalmente de acuerdo a la técnica modificada de Allen y col. (1952), y la concentración de Ozono, determinada experimentalmente por el método Índigo (Bader y Hoigné, 1982). La concentración de Ozono, determinada por el método índigo, tiene la propiedad de mantenerse constante si es determinado antes de las 6 hs de preparadas las muestras, por lo que se la puede tomar como referencia, si tomamos esta precaución.

$$[H_2O_2] = [Oxidantes Totales] - [O_3]$$

Cualquier error en una de estas técnicas, se propaga a la determinación experimental del Peróxido de Hidrógeno.

- Dada la complejidad del esquema cinético, puede haber especies oxidantes presentes en el medio, que no han sido cuantificadas y de las cuales no se conoce su mecanismo de reacción, o las interacciones que puedan causar en las determinaciones experimentales del O_3 y el H_2O_2 .

- Durante la oxidación del Ácido Dicloroacético se podrían generar radicales intermediarios que, en presencia de Oxígeno disuelto en medio acuoso, pueden producir O_2^{-*}/HO_2^{-*} . Esta fuente adicional de O_2^{-*}/HO_2^{-*} no ha sido tomada en cuenta en el modelo cinético, y podría ser la causa de la discrepancia entre los datos experimentales y las predicciones del modelo, para el Peróxido de Hidrógeno, tal como lo reportan Garoma y Gurol (2005).
- El Ozono se asume constante durante el transcurso de la reacción. Si bien esto se cumple de manera aceptable, puede ser una fuente adicional de errores.

4.8. Resultados experimentales versus modelo

Con los parámetros cinéticos previamente determinados, se resolvió el balance de materia en el sistema, para cada una de las condiciones de operación con las que se realizaron las corridas experimentales. Luego se compararon los datos de concentración de DCA en función del tiempo arrojados por el modelo, y los obtenidos en las experiencias de Laboratorio. La correlación entre los datos experimentales y el modelo es muy buena, obteniéndose una raíz cuadrada del error medio cuadrático relativo porcentual total igual a 14.32%, definido como:

$$Error[\%] = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^N \left(\frac{C_{DCA, Experimental}^i - C_{DCA, Teórica}^i}{C_{DCA, Experimental}^i} \times 100 \right)^2}{N}} \quad (4.41)$$

Otra manera de demostrar que la estimación de parámetros es buena y validar el modelo cinético propuesto, es graficando los valores de concentración de DCA predichos por el modelo con los parámetros estimados, versus la concentración de DCA experimental. La regresión de estos valores debería dar una recta con una pendiente lo más cercana a 1 posible, y una ordenada al origen cercana a 0 para que el ajuste del modelo sea bueno.

Estos resultados se muestran en la tabla 4.6 y en la figura 4.21, donde puede observarse que existe una muy buena concordancia entre los datos experimentales y los datos del modelo, obtenidos por simulación.

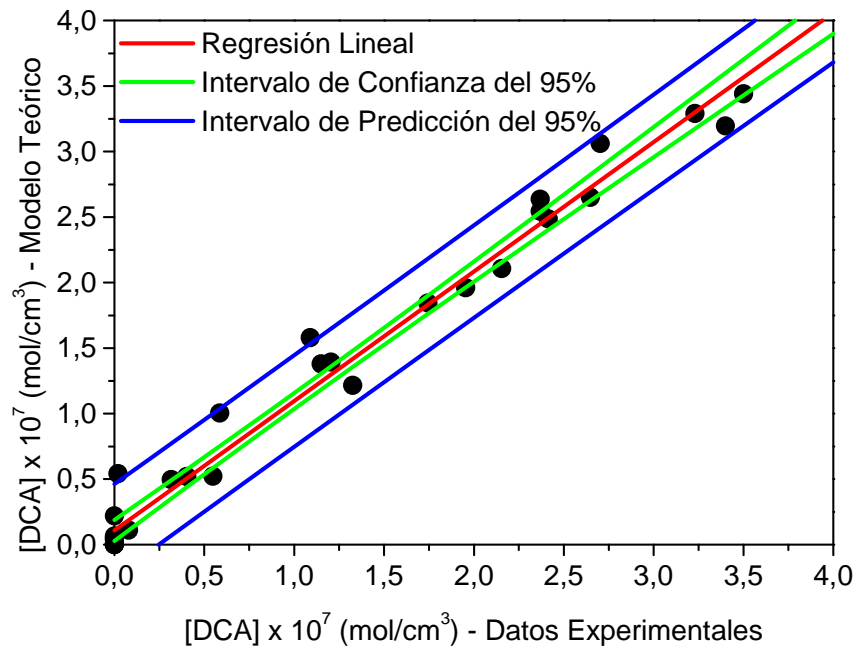


Fig. 4.21: Simulación de todos los puntos experimentales (DCA) vs Datos Experimentales

De la observación de esta figura, podemos ver que todos los puntos caen dentro del intervalo de Predicción del 95%.

Tabla 4.6: Resultados de la Regresión Lineal realizada a la concentración de DCA del modelo versus la experimental

Parámetro	Valor	Error	Intervalo de confianza. Limite Inferior	Intervalo de confianza. Limite Superior
Pendiente	0.988	0.02482	0.97186	1.00399
Ordenada al Origen	1.079×10^{-8}	3.9539×10^{-9}	4.257×10^{-9}	1.733×10^{-8}
R ²	0.99036			
N(*)	33			

(*) Número de datos correlacionados

4.9. Sensibilidad del Modelo

Para evaluar la correcta predicción y respuesta del Modelo, y poder cuantificar cómo afectan las variables operacionales a la degradación del DCA, se simuló teóricamente la variación de la Concentración Inicial de Ozono disuelto, la Concentración Inicial de DCA y la Intensidad de Radiación Incidente sobre las paredes del reactor (Gw).

En las figuras 4.22 a, b, c y d pueden observarse las predicciones del modelo:

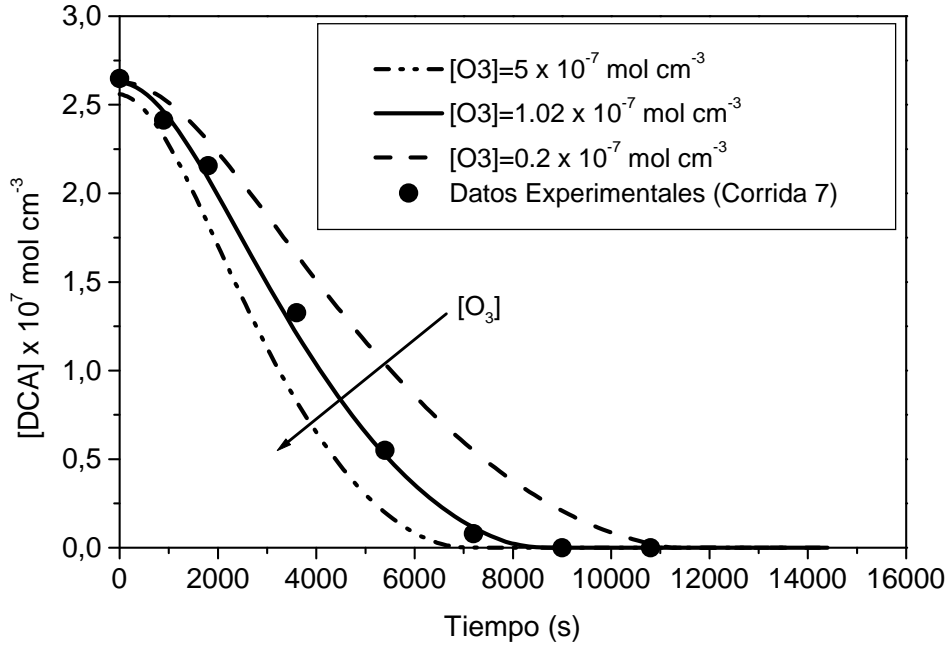


Fig. 4.22.a: Influencia de la Concentración Inicial de Ozono (Predicción Teórica)

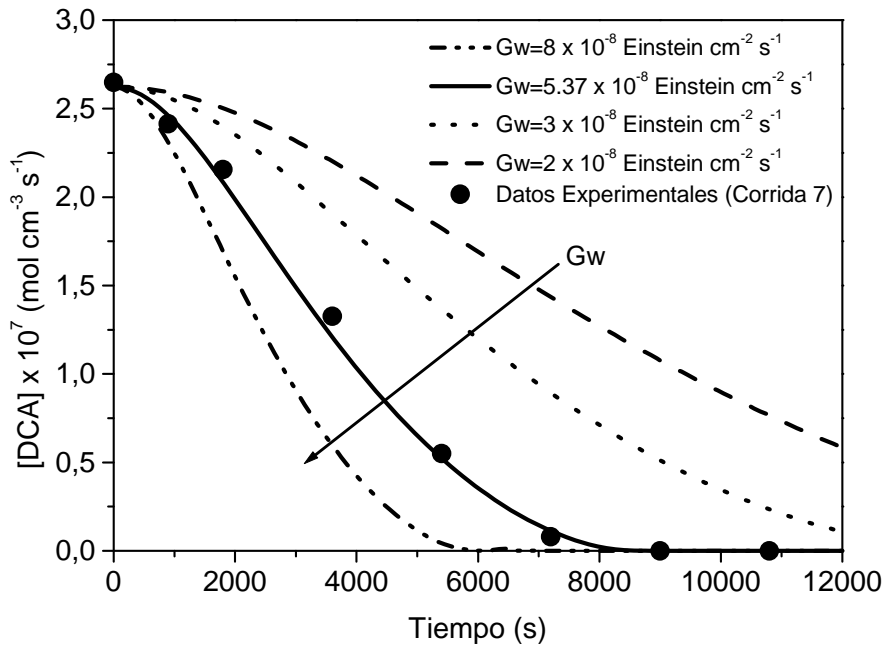


Fig. 4.22.b: Influencia de la Intensidad de Radiación Incidente (G_w) sobre las paredes del reactor (Predicción Teórica)

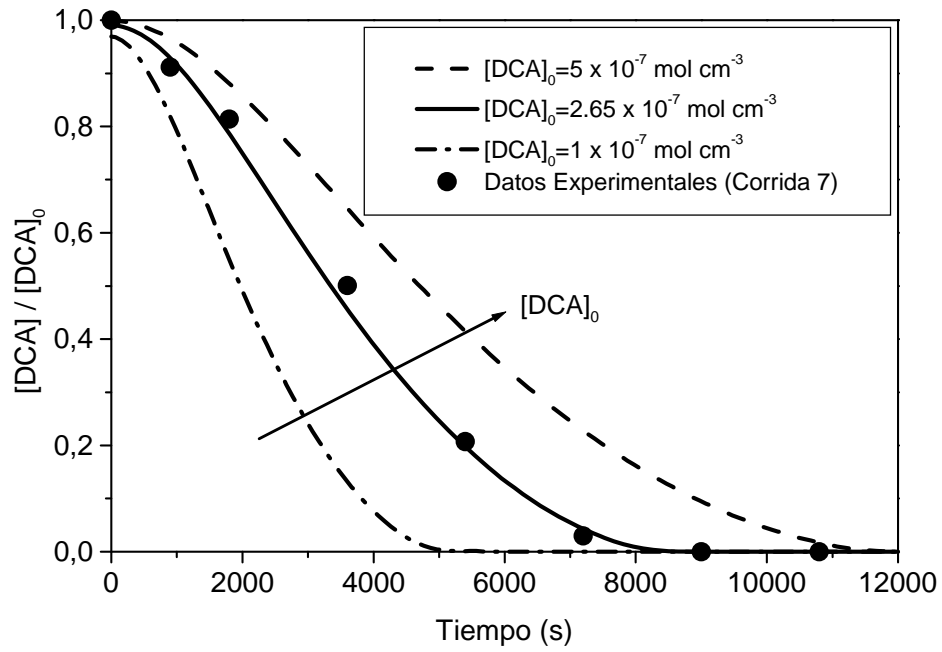


Fig. 4.22.c: Influencia de la Concentración Inicial de DCA (Predicción Teórica)

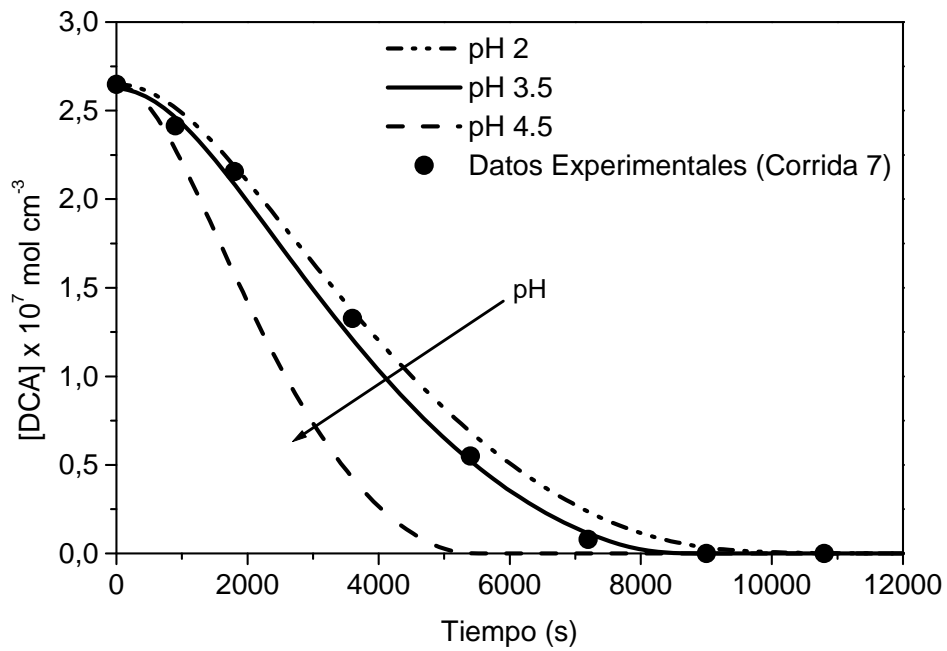


Fig. 4.22.d: Influencia del pH (Predicción Teórica)

De la observación de estas figuras, podemos concluir que el modelo es capaz de describir las observaciones experimentales. La evolución de la concentración de DCA predicha por el modelo se comporta de acuerdo a lo esperado:

- Un aumento en la Intensidad de Radiación Incidente sobre las paredes del reactor, provoca una degradación más rápida del DCA.
- El incremento de la concentración de Ozono disuelto, favorece la descomposición del contaminante (mayor velocidad de reacción).
- Al aumentar la concentración inicial de DCA manteniendo constantes la intensidad de radiación y la concentración de ozono, la conversión alcanzada a un tiempo dado disminuye, tal como era de esperarse en el tipo de cinética que se plantea en el modelo.
- Un aumento en el pH inicial de la reacción favorece la degradación del contaminante. Esto se condice con los resultados encontrados con anterioridad en esta tesis, sobre la descomposición de Ozono en medio acuoso. Al aumentar el pH, se ve favorecida la descomposición del Ozono, aumentando la producción de radical hidroxilo. Dado que el compuesto en estudio no es oxidado por el Ozono en su forma molecular, sino por los radicales hidroxilo, un aumento en el pH del medio incrementa la degradación del Ácido Dicloroacético.

En el Apéndice C se incluyen tablas que ilustran los resultados de la predicción teórica para las demás corridas experimentales y las gráficas comparativas correspondientes.

Capítulo 5

Conclusiones y Perspectivas Futuras

Capítulo 5: Conclusiones y Perspectivas Futuras.

En esta tesis se propuso un modelo cinético mecanísticamente fundamentado para la degradación del contaminante modelo DCA (ácido Dicloroacético) y se obtuvieron los parámetros que lo representan.

Para ello, se debió realizar la búsqueda bibliográfica correspondiente, formular el balance de materia para el dispositivo experimental incorporando la expresión cinética intrínseca que describe la velocidad de reacción para cada una de las especies del sistema.

En el capítulo 3, se desarrolló y verificó el modelo que permite describir la descomposición espontánea del Ozono en fase acuosa. Esto requirió la propuesta de un mecanismo de reacción, el estudio teórico de las variables que la influyen, y el desarrollo computacional del mismo. Además, se debieron realizar experiencias de laboratorio, a fin de verificar el modelo propuesto. Finalmente, se estudió la sensibilidad Paramétrica de la descomposición del Ozono, respecto a:

- pH: El aumento del pH del sistema aumenta la velocidad de descomposición del Ozono, consistentemente con los resultados del modelo. El aumento del pH del sistema, aumenta la velocidad de degradación del Ozono, debido a sucesivas reacciones que generan radicales OH^* . La reacción de iniciación de la descomposición del Ozono, se ve fuertemente afectada por la concentración de aniones OH^- .

- Concentración inicial de Peróxido de Hidrógeno: Si bien no se lo incorpora como reactivo, la misma descomposición del Ozono genera radicales, que al recombinarse, pueden producir Peróxido de Hidrógeno (en pequeñas cantidades). El aumento de la concentración inicial del mismo, aumenta la velocidad de descomposición del Ozono. En esta primer parte de la tesis, esta concentración se mantiene constante, y en valores muy bajos, debido a que no se incorpora una fuente externa que incremente la producción del mismo. Sin embargo, estos resultados son de gran importancia, debido a que, al incorporarse radiación UV, la producción de H_2O_2 se ve fuertemente favorecida, lo cual será necesario conocer para la segunda parte de la tesis.

Este modelo que describe la descomposición de Ozono en medio acuoso, desarrollado y verificado en esta tesis, ha sido publicado recientemente (Lovato y col., 2009).

Una vez obtenido este modelo, se lo utilizó para poder describir, en el Capítulo 4, la descomposición del contaminante modelo elegido, utilizando Ozono y Radiación UV.

Para ello debió completarse el esquema cinético, teniendo en cuenta las reacciones fotoquímicas intervinientes.

Además debió realizarse el Balance de Energía Radiante en el Sistema de Reacción, teniendo en cuenta la geometría del fotorreactor, a la hora de describir la radiación, y la velocidad de absorción de energía radiante, tanto de los reactivos (Ozono), como de uno de los productos de la reacción (Peróxido de Hidrógeno que en este caso tiene concentraciones muy importantes).

Se debió realizar un adecuado trabajo experimental que brinde datos confiables, resolver el balance de materia simulando las condiciones experimentales y optimizar los parámetros cinéticos mediante la comparación con los resultados de las experiencias realizadas.

De los resultados obtenidos, podemos concluir que:

- El DCA no sufre fotólisis directa, por lo que, en ausencia de Ozono, la radiación UV por si misma, no lo degrada.
- El Ozono no puede degradar en forma efectiva al DCA, debido a la estructura química del compuesto, y a la selectividad del ataque del Ozono en su forma molecular.

La combinación O_3/UV es Proceso Avanzado de Oxidación eficiente para la degradación del contaminante, lo cual abre una nueva gama de posibilidades de estudio de la degradación de compuestos que no pueden ser efectivamente degradados mediante otros procesos. Se puede concluir que este Proceso Avanzado de Oxidación, tiene las siguientes características:

- El aumento de la concentración de Ozono disuelto favorece la degradación del contaminante.
- El aumento de la intensidad de radiación incidente, aumenta la velocidad de descomposición del DCA.
- El aumento de la concentración inicial de DCA manteniendo constantes las demás condiciones, como era de esperar en el mecanismo encontrado, disminuye la conversión del mismo a un dado tiempo.
- El aumento del pH del medio favorece la degradación del

contaminante, en concordancia con los resultados de la primer parte de esta tesis (degradación de Ozono en medio acuoso).

La cinética propuesta puede ser utilizada para el diseño de diferentes procesos, para la realización de cambios de escala y también la aplicación del proceso avanzado de Oxidación O₃/UV a la degradación de otros compuestos, como pueden ser los agroquímicos o los colorantes, donde se muestra como promisorio este PAO.

Teniendo en cuenta los resultados obtenidos en esta tesis, y los aspectos que aún faltan abordar acerca de las reacciones gas-líquido y las vías de ataque del Ozono, los objetivos que se plantean a futuro son:

a) Estudio y optimización del sistema de transferencia de ozono al medio acuoso, de modo de favorecer la solubilización del mismo, estudiando los mecanismos de transporte que permitan caracterizar el mismo, y posterior aplicación a los compuestos elegidos, considerando específicamente la transferencia de materia gas-líquido del Ozono y su influencia sobre la eficiencia del proceso en fase homogénea.

b) Estudio de la degradación de un contaminante de impacto ambiental confirmado, como es el herbicida 2,4-D. Este compuesto, además de tener especial importancia, presenta una estructura química que puede sufrir degradación fotoquímica, mediante el uso de radiación UV, y puede reaccionar con el Ozono siguiendo dos mecanismos diferentes y complementarios: (i) degradación vía O₃ molecular y (ii) degradación vía radical OH*. Se estudiará este

compuesto, de modo de elaborar un esquema cinético que describa estos fenómenos en forma independiente y en forma acoplada, para poder cuantificar la importancia relativa de cada uno de estos mecanismos de reacción.

Apéndice A

Ecuación de Transferencia Radiativa

Apéndice A: *Ecuación de Transferencia de Radiación en Reactores Fotoquímicos*

A. Definiciones

A.1. Intensidad específica espectral de radiación

Para especificar la radiación incidente en un dado punto es necesario conocer la radiación proveniente de todas las direcciones posibles, ya que los rayos de radiación de todas las direcciones son independientes entre sí. Por lo tanto una propiedad fundamental, frecuentemente utilizada en estudios de transferencia de radiación para describir la cantidad de energía radiante transmitida por un rayo de determinada dirección por unidad de tiempo, es la intensidad de radiación monocromática (o espectral). Para definir esta propiedad se considera una superficie elemental dA que se caracteriza por su posición \underline{x} respecto a un sistema fijo de coordenadas y por una dirección normal \underline{n} como se muestra en la Figura A.1. Se considera que de esa superficie se emite un haz de radiación con dirección $\underline{\Omega}$, que genera un ángulo sólido $d\Omega$. Se define a θ como el ángulo entre el vector unitario \underline{n} y la dirección de propagación $\underline{\Omega}$, que puede ser evaluado con el producto escalar $\underline{\Omega}\cdot\underline{n} = \cos\theta$. Si dE_λ es la energía emitida en el rango λ y $\lambda + d\lambda$ durante el intervalo de tiempo t y $t + dt$, la intensidad de radiación espectral se define como (Özsisik , 1973; Cassano y col., 1995):

$$I_{\lambda,\underline{\Omega}}(\underline{x}, \underline{\Omega}, t) = \lim_{dA, d\Omega, dt, d\lambda \rightarrow 0} \left(\frac{dE_\lambda}{dA \cos\theta d\Omega dt d\lambda} \right) \quad (\text{A.1})$$

$I_{\lambda, \underline{\Omega}}$ es la energía del haz de radiación que atraviesa un área perpendicular a la dirección de propagación $\underline{\Omega}$, por unidad de tiempo, por unidad de ángulo sólido de la dirección de propagación, por unidad de área proyectada igual a $dA \cos \theta$ y por longitud de onda.

En fotorreacciones, la unidad frecuente para intensidad es Einstein por centímetro cuadrado, por esteroradián, por unidad de longitud de onda y por segundo

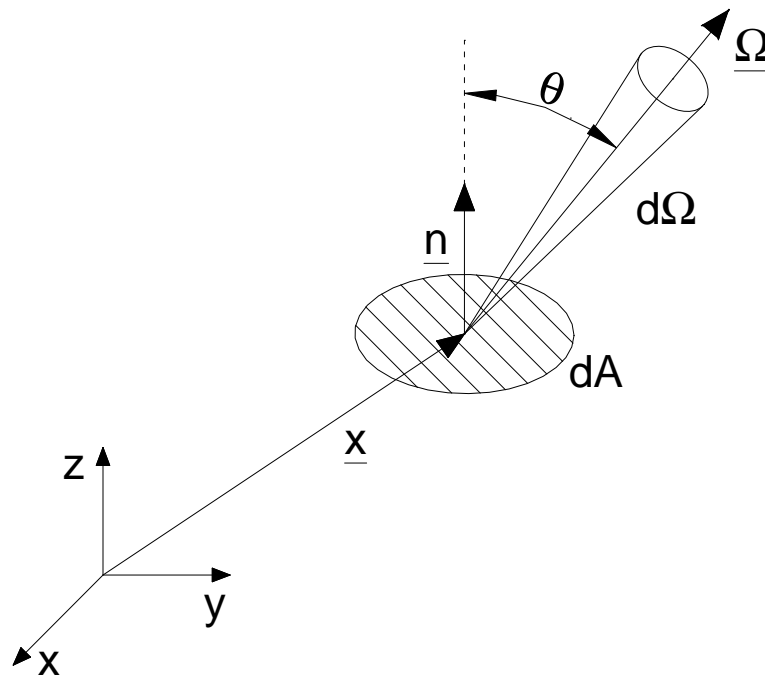


Figura A.1: Simbología para la definición de la intensidad de radiación.

A.2. Radiación incidente

Dentro de un fotorreactor la radiación puede llegar a un punto desde todas las direcciones en el espacio. Para que ocurra una reacción fotoquímica la radiación debe ser absorbida por un elemento de volumen

reactivo. De este modo un haz de radiación proveniente de todas las direcciones debe atravesar la superficie elemental que bordea el elemento de volumen. Consecuentemente, una propiedad fotoquímica importante es la radiación incidente espectral, dada por la integración de la intensidad de radiación específica espectral en todas las direcciones posibles:

$$G_{\lambda}(\underline{x}, t) = \int_{\Omega} I_{\lambda}(\underline{x}, \underline{\Omega}, t) d\Omega \quad (\text{A.2})$$

A.3. Velocidad volumétrica de absorción de fotones (LVRPA)

La velocidad volumétrica local de absorción de energía para una especie "i", en un dado punto P, será:

$$e^a(z, t) = \kappa_i G_T(z, t) \quad (\text{A.3})$$

Donde κ_i es el coeficiente de absorción volumétrico para la especie "i", y está dado por:

$$\kappa_i = C_i \times \alpha_i \quad (\text{A.4})$$

Donde α_i es el coeficiente de absorción molar de la especie "i".

A.4. Absortividad Molar

La magnitud de radiación que absorbe una dada sustancia "i", es medida a través de la Ley de Lambert-Beer

$$A_i = \log \frac{I_0}{I} = \alpha_i \times C_i \times L \quad (\text{A.5})$$

Donde A es la absorbancia, o la relación entre el logaritmo de las intensidades incidente (I_0) y transmitida (I). L es el paso óptico de la radiación, y α_i es el coeficiente de absortividad molar de la especie "i" a la longitud de onda particular en que se lo determinó. Este parámetro depende de la estructura química de la especie "i", y puede ser medido espectrofotométricamente, a través de una curva de calibrado de A versus C. La pendiente de la curva será ($\alpha_i L$).

A.5. Rendimiento Cuántico

El rendimiento cuántico Φ_i es el parámetro que representa la fracción de la radiación absorbida que es empleada para la reacción fotoquímica. También es definida como el número de moles de la sustancia irradiada descompuesta, por mol de fotones absorbido (1 mol de fotones se conoce como 1 Einstein). Para una dada radiación, la energía asociada a 1 Einstein se calcula a través de la constante de Planck ($h=6.63 \times 10^{-34}$ Js), la frecuencia de la radiación ν y el número de Avogadro ($N_{Av}=6 \times 10^{23}$ fotones/Einstein).

$$E = h \nu N_{Av} \quad (A.6)$$

Para el caso particular de la radiación UV de 254 nm ($\nu=1.181 \times 10^{15}$ s⁻¹ foton⁻¹), la energía asociada a 1 Einstein es 4.69×10^5 J.

B. Ecuación de transferencia de radiación (RTE)

La ecuación general de la conservación de radiación para fotones de dirección $\underline{\Omega}$ y longitud de onda λ es (Cassano y col., 1995):

$$\frac{1}{c} \frac{dI_{\lambda, \underline{\Omega}}}{dt} + \underline{\nabla} \cdot (I_{\lambda, \underline{\Omega}} \underline{\Omega}) = - \underbrace{W_{\lambda}^a}_{\text{ABSORCIÓN}} - \underbrace{W_{\lambda}^{\text{out-s}}}_{\text{SCATTERING-OUT}} + \underbrace{W_{\lambda}^{\text{in-s}}}_{\text{SCATTERING-IN}} + \underbrace{W_{\lambda}^e}_{\text{EMISIÓN}} \quad (\text{A.7})$$

Usualmente el primer término puede ser despreciado, ya que el factor $1/c$ lo hace muy pequeño. Es decir que el campo de radiación alcanza su estado estacionario casi instantáneamente a la velocidad de la luz.

El segundo término de la Ec. A.7 representa la variación de la intensidad de radiación a lo largo de una dirección $\underline{\Omega}$. Un rayo a lo largo de su trayectoria "s" puede variar su energía por diferentes fenómenos, descritos en la Ec. A.7 con los términos del lado derecho. Estos fenómenos son: (i) pérdida de energía debido a la absorción de radiación, (ii) pérdida de energía por el "scattering-out" al perder fotones que se incorporan a otra dirección diferente a la analizada, (iii) ganancia de energía por "scattering-in" al incorporar fotones a la dirección bajo estudio, provenientes de otras direcciones, y (iv) ganancia de energía por emisión, que en la mayoría de los procesos fotocatalíticos que ocurren a temperatura ambiente puede ser despreciada.

Cuando la dirección $\underline{\Omega}$ está a lo largo de la trayectoria s, se tiene:

$$\underline{\nabla} \cdot (I_{\lambda, \underline{\Omega}} \underline{\Omega}) = \frac{dI_{\lambda, \underline{\Omega}}(s, t)}{ds} \quad (\text{A.8})$$

Teniendo en cuenta estas últimas consideraciones e incorporando ecuaciones constitutivas para cada fenómeno de pérdida o ganancia de fotones, la ecuación de transferencia de radiación resultante es:

$$\frac{dI_{\lambda, \Omega}(s, t)}{ds} + \underbrace{\kappa_{\lambda}(s, t)I_{\lambda, \Omega}(s, t)}_{\text{ABSORCIÓN}} + \underbrace{\sigma_{\lambda}(s, t)I_{\lambda, \Omega}(s, t)}_{\text{SCATTERING-OUT}} = \underbrace{\frac{\sigma_{\lambda}(s, t)}{4\pi} \int_{\Omega'=4\pi} p(\Omega' \rightarrow \Omega) I_{\lambda, \Omega'}(s, t) d\Omega'}_{\text{SCATTERING-IN}} \quad (\text{A.9})$$

Donde, el primer término del lado izquierdo de la igualdad representa la variación sobre la dirección Ω , el segundo término representa las pérdidas por absorción, y el tercer término representa las pérdidas por scattering-out. El lado derecho de la igualdad representa las ganancias por scattering-in.

κ_{λ} es el coeficiente de absorción volumétrico, σ_{λ} es el coeficiente de scattering volumétrico y $p(\Omega' \rightarrow \Omega)$ es la función de fase que modela la redistribución de la radiación debida al "scattering-in", suponiendo scattering elástico (cambio de dirección sin alteración de la longitud de onda). La función de fase es la probabilidad de que cada una de las direcciones posibles Ω' se incorpore a la dirección del balance Ω .

Apéndice B

Balance de Materia en el Reactor con Reciclo

Apéndice B: *Balance de Materia en el Reactor perfectamente mezclado inserto dentro de un Sistema de Reciclo operado en forma Batch*

El balance de materia, en su forma más general puede escribirse:

$$\frac{\partial C_i(x, t)}{\partial t} + \nabla \cdot \underline{N}_i(x, t) = R_i^{\text{hom}}(x, t) \quad (\text{B.1})$$

Integrando (B.1) en el volumen total de líquido del sistema:

$$\int_{V_{L,T}} \frac{\partial C_i(x, t)}{\partial t} dV + \int_{V_{L,T}} \nabla \cdot \underline{N}_i(x, t) dV = \int_{V_{L,T}} R_i^{\text{hom}}(x, t) dV \quad (\text{B.2})$$

Si en el segundo término del lado izquierdo aplicamos el Teorema de la Divergencia, tendremos:

$$\int_{V_{F,T}} \nabla \cdot \underline{N}_i(\underline{x}, t) dV = \int_{A_{T,F-S}} \underline{N}_i(\underline{x}, t) \cdot \underline{n}_{F-S} dA \quad (\text{B.3})$$

La integral de superficie se extiende a todas las áreas de contacto sólido-líquido (interfases). En los sólidos impermeables (paredes) todos los flujos son nulos. En las áreas de entrada y salida del reactor los flujos másicos no son nulos, pero el sistema total es cerrado, por lo que se cancelan entre si. Por lo tanto, la ecuación (B.3) se hace nula.

Las integrales del primer término de la izquierda y del término de la derecha de la ecuación (B.2), pueden ser divididos en dos términos:

- a) el volumen del fotorreactor propiamente dicho (V_R)

b) El volumen no-irradiado ($V_T - V_R$).

De este modo, tendremos:

$$\int_{V_{L,R}} \frac{\partial C_i(x,t)}{\partial t} dV + \int_{V_{L,T}-V_{L,R}} \frac{\partial C_i(x,t)}{\partial t} dV = \int_{V_{L,R}} R_i^j(x,t) dV + \int_{V_{L,T}-V_{L,R}} R_i^d(x,t) dV \quad (B.4)$$

Donde:

$R_i^j(x,t)$ son las reacciones que ocurren en el fotorreactor propiamente dicho (activadas por la radiación), y $R_i^d(x,t)$ son las reacciones que ocurren en el volumen no irradiado.

$$\frac{d}{dt} \int_{V_{L,R}} C_i(x,t) dV + \int_{V_{L,T}-V_{L,R}} C_i(x,t) dV = \int_{V_{L,R}} R_i^j(x,t) dV + \int_{V_{L,T}-V_{L,R}} R_i^d(x,t) dV \quad (B.5)$$

Utilizando la definición del promedio, podemos definir las siguientes funciones promediadas:

$$\langle C_i(x,t) \rangle_{V_{L,R}} = \frac{1}{V_{L,R}} \int_{V_{L,R}} C_i(x,t) dV \quad (B.6)$$

$$\langle C_i(x,t) \rangle_{V_{L,T}-V_{L,R}} = \frac{1}{V_{L,T} - V_{L,R}} \int_{V_{L,T}-V_{L,R}} C_i(x,t) dV \quad (B.7)$$

$$\langle R_i^j(x,t) \rangle_{V_{L,R}} = \frac{1}{V_{L,R}} \int_{V_{L,R}} R_i^j(x,t) dV \quad (B.8)$$

$$\langle R_i^d(x,t) \rangle_{V_{L,T}-V_{L,R}} = \frac{1}{V_{L,T} - V_{L,R}} \int_{V_{L,T}-V_{L,R}} R_i^d(x,t) dV \quad (B.9)$$

Si suponemos que las reacciones no irradiadas no son función de la posición, y sustituimos las ecuaciones (B.6) a (B.9) en (B.5), y dividiendo por el volumen total de líquido del sistema ($V_{L,T}$), tendremos:

$$\frac{d}{dt} \left[\frac{V_{L,R}}{V_{L,T}} \langle C_i(x, t) \rangle_{V_{L,R}} + \frac{V_{L,T} - V_{L,R}}{V_{L,T}} \langle C_i(x, t) \rangle_{V_{L,T} - V_{L,R}} \right] = \quad (B.10)$$

$$\frac{V_{L,R}}{V_{L,T}} \langle R_i^j(x, t) \rangle_{V_{L,R}} + \frac{V_{L,T} - V_{L,R}}{V_{L,T}} R_i^d(t)$$

Si el sistema se encuentra bien agitado, podemos pensar que C_i es uniforme, y sacarla fuera del promedio en el segundo término del lado derecho de (B.10). Si además el reactor opera en forma diferencial, y preferentemente el volumen del reactor es mucho menor al volumen total del sistema, el primer término del lado izquierdo de (B.10) será aproximadamente nulo.

Con todo esto, podemos escribir:

$$\frac{d}{dt} \left[\frac{V_{L,R}}{V_{L,T}} \langle C_i(x, t) \rangle_{V_{L,R}} + \frac{V_{L,T} - V_{L,R}}{V_{L,T}} C_i(t) \right]_{V_{L,T} - V_{L,R}} \quad (B.11)$$

$$\cong \frac{d}{dt} \left[\frac{V_{L,T} - V_{L,R}}{V_{L,T}} C_i(t) \right] \cong \frac{dC_i}{dt}$$

Reemplazando (B.11) en (B.10), finalmente obtenemos:

$$\frac{dC_i}{dt} = \frac{V_{L,R}}{V_{L,T}} \left\langle R_i^j(x, t) \right\rangle_{V_{L,R}} + \frac{V_{L,T} - V_{L,R}}{V_{L,T}} R_i^d(t) \quad (\text{B.12})$$

Apéndice C

Simulación Computacional

Apéndice C

1. Resultados de la Simulación Computacional: Descomposición de Ozono y generación de Peróxido de Hidrógeno.

En este apéndice se muestran los resultados de la predicción del modelo teórico para las corridas experimentales que se utilizaron para la optimización de parámetros.

En este punto es necesario destacar que, si bien en todas las experiencias de Laboratorio se determinó la concentración de DCA y Cloruros, no en todas las las experiencias se determinó la concentración de H₂O₂. Por lo tanto, en base a estas experiencias donde se cuantificaron todas las especies, se realiza la optimización y posterior verificación experimental del modelo.

A continuación, se exhiben los resultados de la simulación computacional

Corrida N° 7

Tabla C1: Corrida 7

Tiempo (s)	[DCA] (mol cm ⁻³)	Tiempo (s)	[H ₂ O ₂] (mol cm ⁻³)
0	2,65E-7	0	0
0	2,65E-7	0	0
0	2,65E-7	0	0
0	2,648E-7	0	1E-10
0	2,645E-7	0	3E-10
0	2,644E-7	0	3E-10
0	2,645E-7	0	3E-10
0	2,645E-7	0	4E-10
0	2,645E-7	0	5E-10
1	2,645E-7	1	9E-10
6	2,645E-7	6	2,8E-9
28	2,645E-7	28	1,21E-8
128	2,641E-7	128	5,39E-8
228	2,634E-7	228	9,52E-8
328	2,623E-7	328	1,356E-7

428	2,608E-7	428	1,748E-7
528	2,59E-7	528	2,127E-7
628	2,568E-7	628	2,49E-7
728	2,543E-7	728	2,835E-7
828	2,514E-7	828	3,161E-7
928	2,483E-7	928	3,467E-7
1028	2,449E-7	1028	3,752E-7
1128	2,413E-7	1128	4,017E-7
1228	2,374E-7	1228	4,259E-7
1328	2,334E-7	1328	4,481E-7
1428	2,292E-7	1428	4,682E-7
1528	2,248E-7	1528	4,863E-7
1628	2,203E-7	1628	5,025E-7
1728	2,156E-7	1728	5,168E-7
1828	2,109E-7	1828	5,293E-7
1928	2,061E-7	1928	5,402E-7
2028	2,012E-7	2028	5,496E-7
2128	1,962E-7	2128	5,575E-7
2228	1,913E-7	2228	5,64E-7
2328	1,863E-7	2328	5,694E-7
2428	1,813E-7	2428	5,736E-7
2528	1,762E-7	2528	5,767E-7
2628	1,712E-7	2628	5,79E-7
2728	1,663E-7	2728	5,803E-7
2828	1,613E-7	2828	5,809E-7
2928	1,564E-7	2928	5,808E-7
3028	1,515E-7	3028	5,801E-7
3128	1,466E-7	3128	5,788E-7
3228	1,418E-7	3228	5,77E-7
3328	1,371E-7	3328	5,747E-7
3428	1,324E-7	3428	5,72E-7
3528	1,278E-7	3528	5,69E-7
3628	1,232E-7	3628	5,657E-7
3728	1,187E-7	3728	5,621E-7
3828	1,143E-7	3828	5,582E-7
3928	1,1E-7	3928	5,541E-7
4028	1,057E-7	4028	5,498E-7
4128	1,015E-7	4128	5,454E-7
4228	9,74E-8	4228	5,408E-7
4328	9,33E-8	4328	5,361E-7
4428	8,94E-8	4428	5,312E-7
4528	8,55E-8	4528	5,263E-7
4628	8,17E-8	4628	5,212E-7
4728	7,79E-8	4728	5,161E-7
4828	7,43E-8	4828	5,11E-7
4928	7,07E-8	4928	5,057E-7
5028	6,73E-8	5028	5,004E-7
5128	6,39E-8	5128	4,951E-7
5228	6,06E-8	5228	4,897E-7
5328	5,73E-8	5328	4,843E-7
5428	5,42E-8	5428	4,789E-7
5528	5,11E-8	5528	4,734E-7
5628	4,82E-8	5628	4,679E-7
5728	4,53E-8	5728	4,624E-7
5828	4,25E-8	5828	4,569E-7
5928	3,98E-8	5928	4,513E-7
6028	3,72E-8	6028	4,458E-7

6128	3,46E-8	6128	4,402E-7
6228	3,22E-8	6228	4,346E-7
6328	2,98E-8	6328	4,29E-7
6428	2,76E-8	6428	4,234E-7
6528	2,54E-8	6528	4,178E-7
6628	2,33E-8	6628	4,121E-7
6728	2,13E-8	6728	4,065E-7
6828	1,94E-8	6828	4,009E-7
6928	1,75E-8	6928	3,952E-7
7028	1,58E-8	7028	3,896E-7
7128	1,41E-8	7128	3,839E-7
7228	1,26E-8	7228	3,783E-7
7328	1,11E-8	7328	3,726E-7
7428	9,7E-9	7428	3,669E-7
7528	8,5E-9	7528	3,612E-7
7628	7,3E-9	7628	3,555E-7
7728	6,1E-9	7728	3,499E-7
7828	5,1E-9	7828	3,442E-7
7928	4,2E-9	7928	3,385E-7
8028	3,4E-9	8028	3,328E-7
8128	2,6E-9	8128	3,27E-7
8228	2E-9	8228	3,213E-7
8328	1,5E-9	8328	3,156E-7
8428	1E-9	8428	3,099E-7
8528	6E-10	8528	3,041E-7
8628	4E-10	8628	2,984E-7
8728	2E-10	8728	2,927E-7
8828	1E-10	8828	2,869E-7
8928	0	8928	2,812E-7
9028	0	9028	2,754E-7
9128	0	9128	2,697E-7
9228	0	9228	2,639E-7
9328	0	9328	2,581E-7
9428	0	9428	2,523E-7
9528	0	9528	2,466E-7
9628	0	9628	2,408E-7
9728	0	9728	2,35E-7
9828	0	9828	2,292E-7
9928	0	9928	2,234E-7
10028	0	10028	2,176E-7
10128	0	10128	2,118E-7
10228	0	10228	2,06E-7
10328	0	10328	2,002E-7
10428	0	10428	1,944E-7
10528	0	10528	1,885E-7
10628	0	10628	1,827E-7
10728	0	10728	1,769E-7
10800	0	10800	1,711E-7

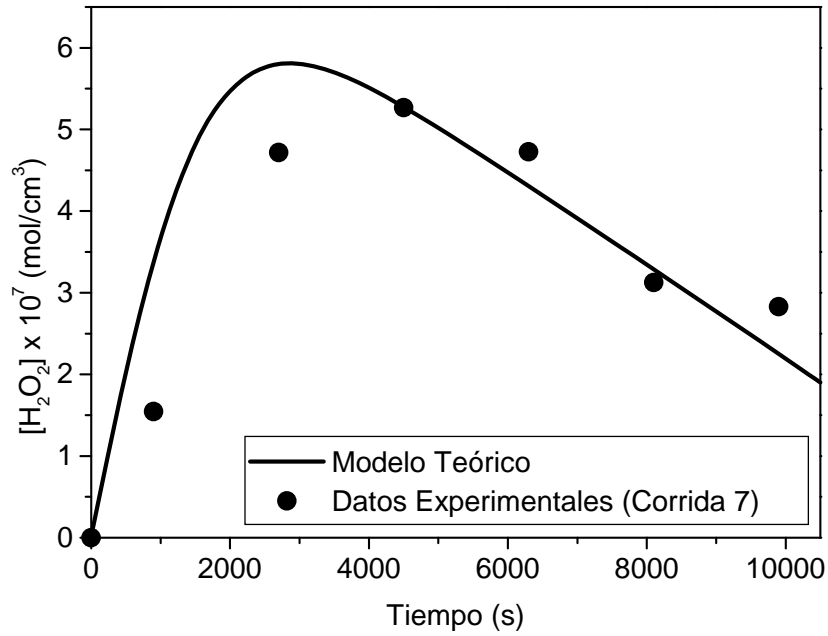
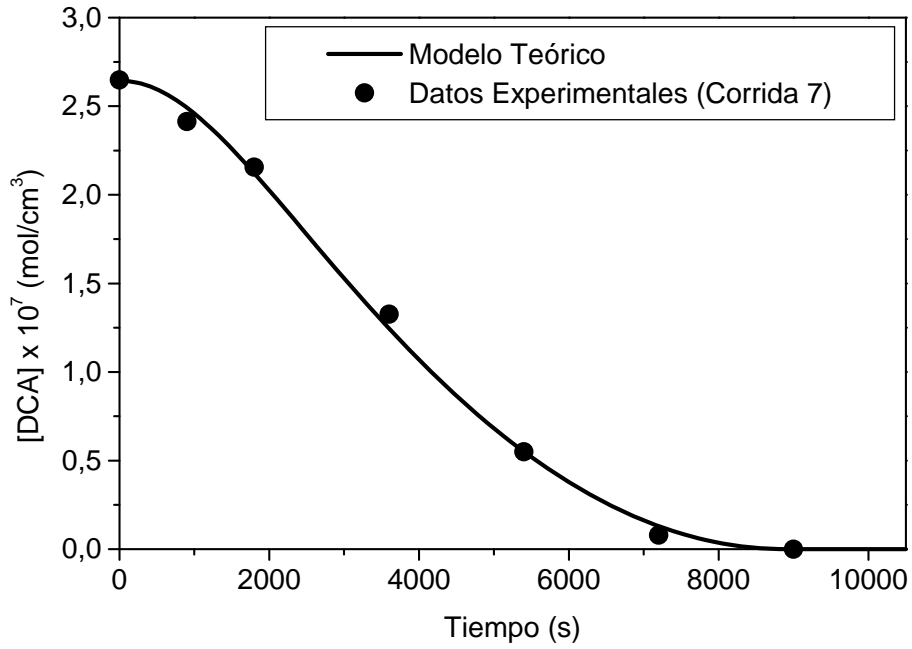


Figura C.1: Predicciones del Modelo – Corrida 7

Corrida N° 9

Tabla C2: Corrida 9

Tiempo (s)	[DCA] (mol cm ⁻³)	Tiempo (s)	[H ₂ O ₂] (mol cm ⁻³)
0	3,2E-7	0	0
0	3,2E-7	0	1E-10
0	3,199E-7	0	1,8E-9
0	3,197E-7	0	1,06E-8
0	3,194E-7	0	1,76E-8
0	3,194E-7	0	1,87E-8
0	3,194E-7	0	1,93E-8
0	3,194E-7	0	1,93E-8
0	3,194E-7	0	1,97E-8
1	3,194E-7	0	2,1E-8
6	3,193E-7	0	2,36E-8
28	3,188E-7	2	2,6E-8
128	3,163E-7	6	3,02E-8
228	3,133E-7	29	5,2E-8
328	3,098E-7	129	1,318E-7
428	3,059E-7	229	1,916E-7
528	3,016E-7	329	2,401E-7
628	2,969E-7	429	2,818E-7
728	2,92E-7	529	3,187E-7
828	2,867E-7	629	3,519E-7
928	2,812E-7	729	3,819E-7
1028	2,755E-7	829	4,089E-7
1128	2,695E-7	929	4,332E-7
1228	2,634E-7	1029	4,549E-7
1328	2,572E-7	1129	4,74E-7
1428	2,508E-7	1229	4,908E-7
1528	2,444E-7	1329	5,053E-7
1628	2,379E-7	1429	5,177E-7
1728	2,314E-7	1529	5,282E-7
1828	2,248E-7	1629	5,369E-7
1928	2,182E-7	1729	5,439E-7
2028	2,116E-7	1829	5,494E-7
2128	2,051E-7	1929	5,536E-7
2228	1,986E-7	2029	5,566E-7
2328	1,921E-7	2129	5,584E-7
2428	1,857E-7	2229	5,592E-7
2528	1,793E-7	2329	5,592E-7
2628	1,73E-7	2429	5,584E-7
2728	1,668E-7	2529	5,569E-7
2828	1,607E-7	2629	5,548E-7
2928	1,546E-7	2729	5,522E-7
3028	1,487E-7	2829	5,491E-7
3128	1,428E-7	2929	5,456E-7
3228	1,37E-7	3029	5,418E-7
3328	1,314E-7	3129	5,376E-7
3428	1,258E-7	3229	5,331E-7
3528	1,204E-7	3329	5,285E-7
3628	1,15E-7	3429	5,236E-7
3728	1,098E-7	3529	5,186E-7
3828	1,047E-7	3629	5,134E-7
3928	9,97E-8	3729	5,08E-7

4028	9,48E-8	3829	5,026E-7
4128	9E-8	3929	4,97E-7
4228	8,54E-8	4029	4,914E-7
4328	8,09E-8	4129	4,857E-7
4428	7,64E-8	4229	4,8E-7
4528	7,21E-8	4329	4,742E-7
4628	6,8E-8	4429	4,683E-7
4728	6,39E-8	4529	4,624E-7
4828	6E-8	4629	4,565E-7
4928	5,61E-8	4729	4,506E-7
5028	5,25E-8	4829	4,446E-7
5128	4,89E-8	4929	4,386E-7
5228	4,54E-8	5029	4,326E-7
5328	4,21E-8	5129	4,265E-7
5428	3,89E-8	5229	4,205E-7
5528	3,58E-8	5329	4,144E-7
5628	3,29E-8	5429	4,083E-7
5728	3E-8	5529	4,023E-7
5828	2,73E-8	5629	3,962E-7
5928	2,47E-8	5729	3,9E-7
6028	2,23E-8	5829	3,839E-7
6128	2E-8	5929	3,778E-7
6228	1,77E-8	6029	3,717E-7
6328	1,57E-8	6129	3,655E-7
6428	1,37E-8	6229	3,594E-7
6528	1,19E-8	6329	3,532E-7
6628	1,02E-8	6429	3,47E-7
6728	8,6E-9	6529	3,409E-7
6828	7,2E-9	6629	3,347E-7
6928	5,9E-9	6729	3,285E-7
7028	4,7E-9	6829	3,223E-7
7128	3,7E-9	6929	3,161E-7
7228	2,8E-9	7029	3,099E-7
7328	2E-9	7129	3,037E-7
7428	1,4E-9	7229	2,975E-7
7528	9E-10	7329	2,912E-7
7628	5E-10	7429	2,85E-7
7728	2E-10	7529	2,787E-7
7828	1E-10	7629	2,725E-7
7928	0	7729	2,662E-7
8028	0	7829	2,6E-7
8128	0	7929	2,537E-7
8228	0	8029	2,474E-7
8328	0	8129	2,411E-7
8428	0	8229	2,348E-7
8528	0	8329	2,285E-7
8628	0	8429	2,222E-7
8728	0	8529	2,159E-7
8828	0	8629	2,096E-7
8928	0	8729	2,033E-7
9028	0	8829	1,97E-7
9128	0	8929	1,906E-7
9228	0	9029	1,843E-7
9328	0	9129	1,779E-7
9428	0	9229	1,716E-7
9528	0	9329	1,652E-7
9628	0	9429	1,588E-7

9728	0	9529	1,525E-7
9828	0	9629	1,461E-7
9928	0	9729	1,397E-7
10028	0	9829	1,333E-7
10128	0	9929	1,27E-7
10228	0	10000	1,224E-7
10328	0		
10428	0		
10528	0		
10628	0		
10728	0		
10800	0		

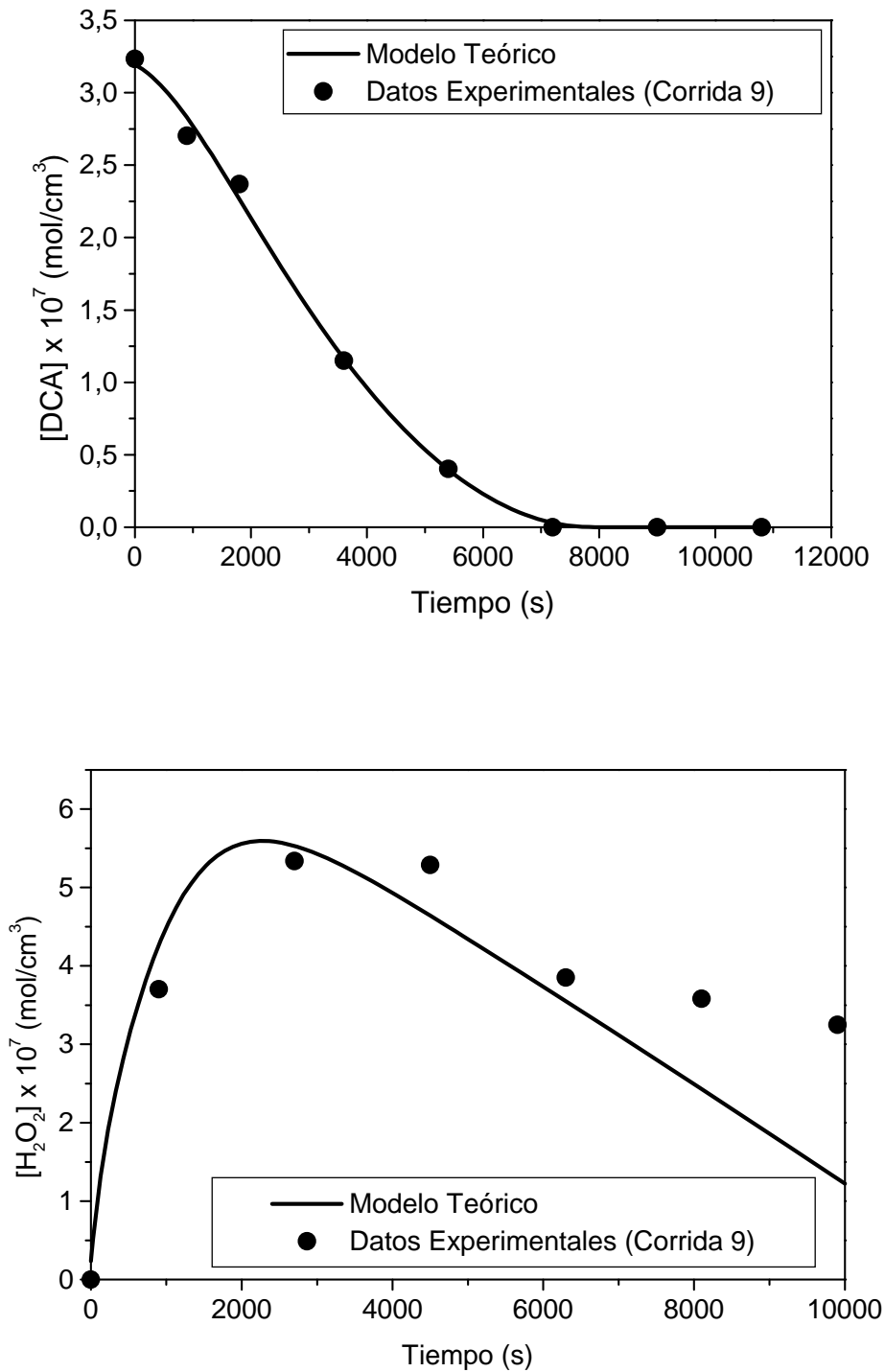


Figura C.2: Predicciones del Modelo – Corrida 9

Corrida N° 11

Tabla C.3: Corrida 11

Tiempo (s)	[DCA] (mol cm ⁻³)	Tiempo (s)	[H ₂ O ₂] (mol cm ⁻³)
0	3,44E-7	0	0
0	3,44E-7	0	0
0	3,44E-7	0	0
0	3,44E-7	0	0
0	3,44E-7	0	0
0	3,44E-7	0	0
0	3,44E-7	0	0
0	3,44E-7	0	0
0	3,44E-7	0	1E-10
1	3,44E-7	1	6E-10
6	3,44E-7	6	3E-9
28	3,44E-7	28	1,47E-8
128	3,435E-7	128	6,76E-8
228	3,424E-7	228	1,198E-7
328	3,408E-7	328	1,71E-7
428	3,385E-7	428	2,208E-7
528	3,357E-7	528	2,689E-7
628	3,324E-7	628	3,152E-7
728	3,286E-7	728	3,593E-7
828	3,244E-7	828	4,011E-7
928	3,197E-7	928	4,405E-7
1028	3,147E-7	1028	4,773E-7
1128	3,093E-7	1128	5,115E-7
1228	3,036E-7	1228	5,431E-7
1328	2,976E-7	1328	5,721E-7
1428	2,914E-7	1428	5,985E-7
1528	2,85E-7	1528	6,224E-7
1628	2,784E-7	1628	6,438E-7
1728	2,717E-7	1728	6,629E-7
1828	2,648E-7	1828	6,797E-7
1928	2,579E-7	1928	6,944E-7
2028	2,509E-7	2028	7,071E-7
2128	2,438E-7	2128	7,179E-7
2228	2,368E-7	2228	7,27E-7
2328	2,297E-7	2328	7,344E-7
2428	2,226E-7	2428	7,404E-7
2528	2,156E-7	2528	7,45E-7
2628	2,086E-7	2628	7,483E-7
2728	2,016E-7	2728	7,505E-7
2828	1,947E-7	2828	7,516E-7
2928	1,879E-7	2928	7,518E-7
3028	1,811E-7	3028	7,511E-7
3128	1,745E-7	3128	7,496E-7
3228	1,679E-7	3228	7,475E-7
3328	1,615E-7	3328	7,447E-7
3428	1,551E-7	3428	7,414E-7
3528	1,488E-7	3528	7,376E-7
3628	1,427E-7	3628	7,333E-7
3728	1,366E-7	3728	7,287E-7
3828	1,307E-7	3828	7,237E-7
3928	1,249E-7	3928	7,183E-7

4028	1,193E-7	4028	7,127E-7
4128	1,137E-7	4128	7,069E-7
4228	1,083E-7	4228	7,009E-7
4328	1,03E-7	4328	6,946E-7
4428	9,78E-8	4428	6,882E-7
4528	9,27E-8	4528	6,816E-7
4628	8,78E-8	4628	6,75E-7
4728	8,3E-8	4728	6,682E-7
4828	7,83E-8	4828	6,613E-7
4928	7,38E-8	4928	6,543E-7
5028	6,94E-8	5028	6,472E-7
5128	6,51E-8	5128	6,401E-7
5228	6,1E-8	5228	6,329E-7
5328	5,7E-8	5328	6,257E-7
5428	5,31E-8	5428	6,184E-7
5528	4,93E-8	5528	6,111E-7
5628	4,57E-8	5628	6,037E-7
5728	4,23E-8	5728	5,964E-7
5828	3,89E-8	5828	5,889E-7
5928	3,57E-8	5928	5,815E-7
6028	3,26E-8	6028	5,741E-7
6128	2,97E-8	6128	5,666E-7
6228	2,69E-8	6228	5,591E-7
6328	2,42E-8	6328	5,516E-7
6428	2,17E-8	6428	5,441E-7
6528	1,93E-8	6528	5,366E-7
6628	1,71E-8	6628	5,29E-7
6728	1,5E-8	6728	5,215E-7
6828	1,3E-8	6828	5,139E-7
6928	1,12E-8	6928	5,063E-7
7028	9,5E-9	7028	4,988E-7
7128	7,9E-9	7128	4,912E-7
7228	6,5E-9	7228	4,836E-7
7328	5,2E-9	7328	4,76E-7
7428	4,1E-9	7428	4,684E-7
7528	3,1E-9	7528	4,608E-7
7628	2,3E-9	7628	4,531E-7
7728	1,6E-9	7728	4,455E-7
7828	1E-9	7828	4,379E-7
7928	6E-10	7928	4,302E-7
8028	3E-10	8028	4,226E-7
8128	2E-10	8128	4,149E-7
8228	1E-10	8228	4,073E-7
8328	0	8328	3,996E-7
8428	0	8428	3,919E-7
8528	0	8528	3,843E-7
8628	0	8628	3,766E-7
8728	0	8728	3,689E-7
8828	0	8828	3,612E-7
8928	0	8928	3,535E-7
9028	0	9028	3,458E-7
9128	0	9128	3,381E-7
9228	0	9228	3,303E-7
9328	0	9328	3,226E-7
9428	0	9428	3,149E-7
9528	0	9528	3,071E-7
9628	0	9628	2,994E-7

9728	0	9728	2,916E-7
9828	0	9828	2,839E-7
9928	0	9928	2,761E-7
10028	0	10028	2,684E-7
10128	0	10128	2,606E-7
10228	0	10228	2,528E-7
10328	0	10328	2,45E-7
10428	0	10428	2,373E-7
10528	0	10528	2,295E-7
10628	0	10628	2,217E-7
10728	0	10728	2,139E-7
10800	0	10800	2,082E-7

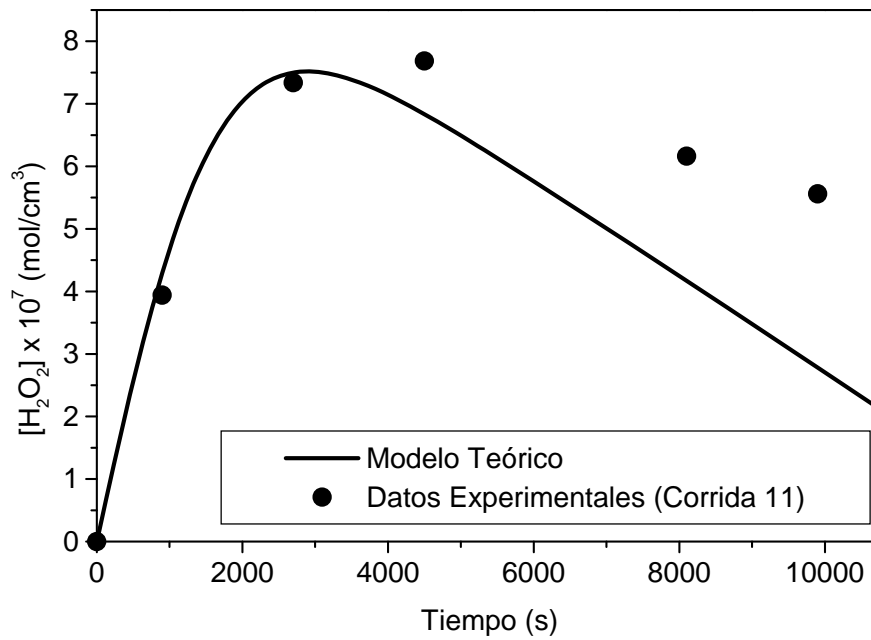
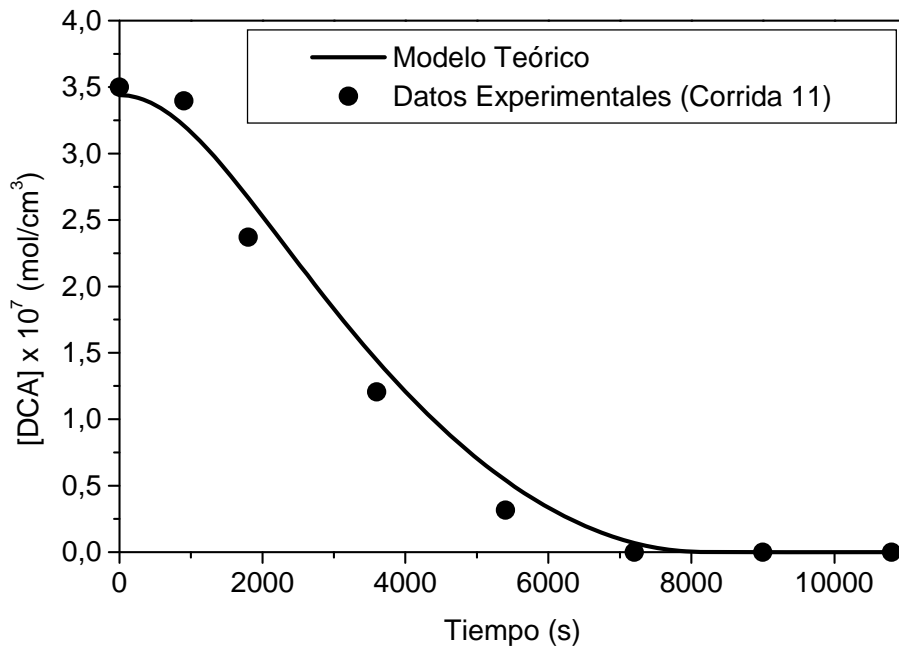


Figura C.3: Predicciones del Modelo – Corrida 11

Corrida N° 12

Tabla C.4: Corrida 12

Tiempo (s)	[DCA] (mol cm ⁻³)	Tiempo (s)	[H ₂ O ₂] (mol cm ⁻³)
0	1,96E-7	0	0
0	1,96E-7	0	0
0	1,959E-7	0	0
0	1,952E-7	0	0
0	1,945E-7	0	0
0	1,94E-7	0	0
0	1,94E-7	0	0
0	1,94E-7	0	0
0	1,94E-7	0	1E-10
0	1,94E-7	1	2E-10
2	1,94E-7	6	1,1E-9
11	1,94E-7	28	5,6E-9
56	1,94E-7	128	2,56E-8
156	1,938E-7	228	4,56E-8
256	1,934E-7	328	6,54E-8
356	1,929E-7	428	8,51E-8
456	1,923E-7	528	1,045E-7
556	1,914E-7	628	1,237E-7
656	1,905E-7	728	1,426E-7
756	1,894E-7	828	1,611E-7
856	1,881E-7	928	1,793E-7
956	1,867E-7	1028	1,972E-7
1056	1,852E-7	1128	2,146E-7
1156	1,835E-7	1228	2,316E-7
1256	1,818E-7	1328	2,482E-7
1356	1,799E-7	1428	2,642E-7
1456	1,779E-7	1528	2,798E-7
1556	1,758E-7	1628	2,949E-7
1656	1,736E-7	1728	3,094E-7
1756	1,713E-7	1828	3,235E-7
1856	1,689E-7	1928	3,369E-7
1956	1,664E-7	2028	3,499E-7
2056	1,639E-7	2128	3,622E-7
2156	1,613E-7	2228	3,74E-7
2256	1,586E-7	2328	3,853E-7
2356	1,558E-7	2428	3,96E-7
2456	1,531E-7	2528	4,062E-7
2556	1,502E-7	2628	4,157E-7
2656	1,474E-7	2728	4,248E-7
2756	1,444E-7	2828	4,333E-7
2856	1,415E-7	2928	4,413E-7
2956	1,385E-7	3028	4,487E-7
3056	1,355E-7	3128	4,557E-7
3156	1,325E-7	3228	4,621E-7
3256	1,295E-7	3328	4,681E-7
3356	1,265E-7	3428	4,735E-7
3456	1,235E-7	3528	4,785E-7
3556	1,204E-7	3628	4,831E-7
3656	1,174E-7	3728	4,872E-7
3756	1,144E-7	3828	4,909E-7

3856	1,114E-7	3928	4,942E-7
3956	1,083E-7	4028	4,97E-7
4056	1,054E-7	4128	4,996E-7
4156	1,024E-7	4228	5,017E-7
4256	9,94E-8	4328	5,035E-7
4356	9,65E-8	4428	5,049E-7
4456	9,36E-8	4528	5,06E-7
4556	9,07E-8	4628	5,069E-7
4656	8,79E-8	4728	5,074E-7
4756	8,51E-8	4828	5,076E-7
4856	8,23E-8	4928	5,076E-7
4956	7,95E-8	5028	5,073E-7
5056	7,68E-8	5128	5,067E-7
5156	7,42E-8	5228	5,06E-7
5256	7,15E-8	5328	5,05E-7
5356	6,89E-8	5428	5,038E-7
5456	6,64E-8	5528	5,024E-7
5556	6,39E-8	5628	5,008E-7
5656	6,14E-8	5728	4,99E-7
5756	5,89E-8	5828	4,971E-7
5856	5,66E-8	5928	4,95E-7
5956	5,42E-8	6028	4,928E-7
6056	5,19E-8	6128	4,904E-7
6156	4,97E-8	6228	4,879E-7
6256	4,75E-8	6328	4,853E-7
6356	4,53E-8	6428	4,825E-7
6456	4,32E-8	6528	4,796E-7
6556	4,11E-8	6628	4,767E-7
6656	3,91E-8	6728	4,736E-7
6756	3,71E-8	6828	4,705E-7
6856	3,52E-8	6928	4,672E-7
6956	3,33E-8	7028	4,639E-7
7056	3,15E-8	7128	4,605E-7
7156	2,98E-8	7228	4,57E-7
7256	2,8E-8	7328	4,535E-7
7356	2,64E-8	7428	4,499E-7
7456	2,47E-8	7528	4,463E-7
7556	2,32E-8	7628	4,426E-7
7656	2,16E-8	7728	4,388E-7
7756	2,02E-8	7828	4,35E-7
7856	1,87E-8	7928	4,312E-7
7956	1,74E-8	8028	4,273E-7
8056	1,61E-8	8128	4,234E-7
8156	1,48E-8	8228	4,194E-7
8256	1,36E-8	8328	4,154E-7
8356	1,24E-8	8428	4,114E-7
8456	1,13E-8	8528	4,074E-7
8556	1,02E-8	8628	4,033E-7
8656	9,2E-9	8728	3,992E-7
8756	8,3E-9	8828	3,951E-7
8856	7,4E-9	8928	3,909E-7
8956	6,5E-9	9028	3,868E-7
9056	5,7E-9	9128	3,826E-7
9156	4,9E-9	9228	3,784E-7
9256	4,3E-9	9328	3,742E-7
9356	3,6E-9	9428	3,7E-7
9456	3E-9	9528	3,657E-7

9556	2,5E-9	9628	3,615E-7
9656	2E-9	9728	3,572E-7
9756	1,6E-9	9828	3,53E-7
9856	1,2E-9	9928	3,487E-7
9956	9E-10	10028	3,444E-7
10056	6E-10	10128	3,401E-7
10156	4E-10	10228	3,358E-7
10256	2E-10	10328	3,314E-7
10356	1E-10	10428	3,271E-7
10456	1E-10	10528	3,228E-7
10556	0	10628	3,184E-7
10656	0	10728	3,141E-7
10756	0	10828	3,097E-7
10856	0	10928	3,054E-7
10956	0	11028	3,01E-7
11056	0	11128	2,966E-7
11156	0	11228	2,923E-7
11256	0	11328	2,879E-7
11356	0	11428	2,835E-7
11456	0	11528	2,791E-7
11556	0	11628	2,747E-7
11656	0	11728	2,703E-7
11756	0	11828	2,659E-7
11856	0	11928	2,615E-7
11956	0	12028	2,571E-7
12056	0	12128	2,527E-7
12156	0	12228	2,482E-7
12256	0	12328	2,438E-7
12356	0	12428	2,394E-7
12456	0	12528	2,349E-7
12556	0	12628	2,305E-7
12656	0	12728	2,261E-7
12756	0	12828	2,216E-7
12856	0	12928	2,172E-7
12956	0	13028	2,127E-7
13056	0	13128	2,083E-7
13156	0	13228	2,038E-7
13256	0	13328	1,993E-7
13356	0	13428	1,949E-7
13456	0	13528	1,904E-7
13556	0	13628	1,859E-7
13656	0	13728	1,814E-7
13756	0	13828	1,77E-7
13856	0	13928	1,725E-7
13956	0	14028	1,68E-7
14056	0	14128	1,635E-7
14156	0	14228	1,59E-7
14256	0	14328	1,545E-7
14356	0	14400	1,512E-7
14400	0		

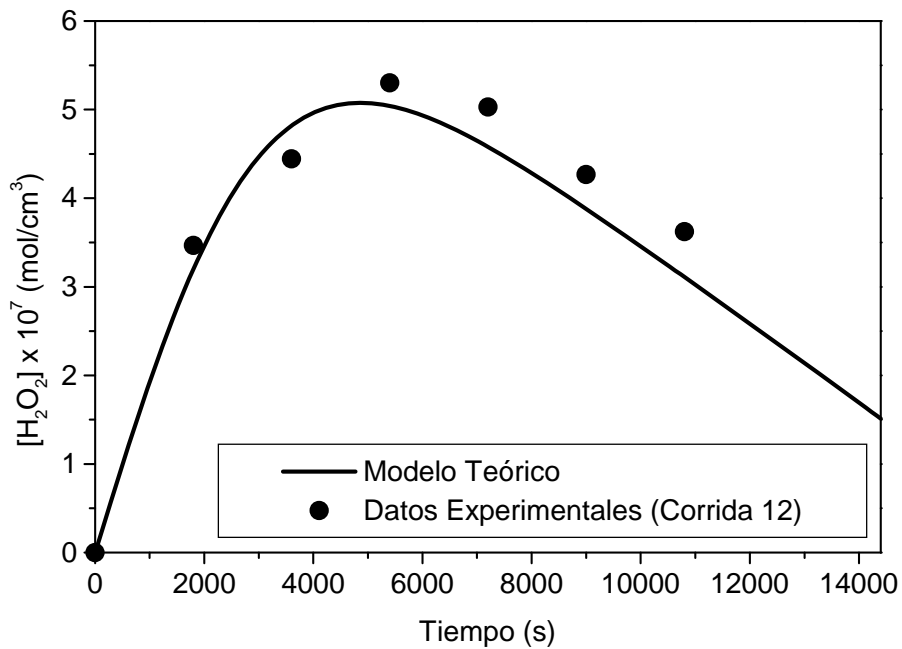
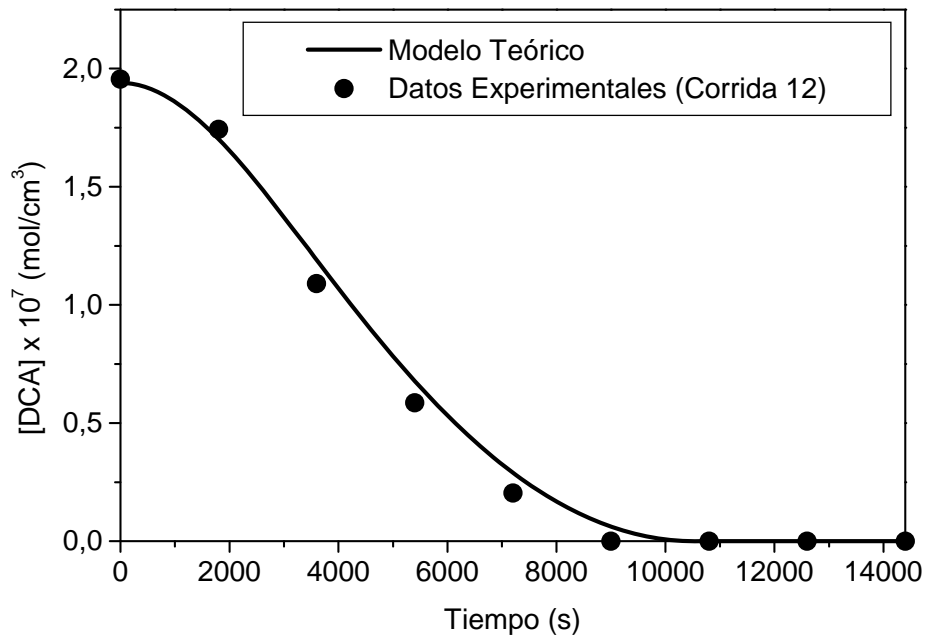


Figura C.4: Predicciones del Modelo – Corrida 12

2. Resultados del Análisis de Sensibilidad Paramétrica: Evolución temporal de la concentración de DCA

En este apéndice se muestran los resultados del modelo teórico, y la sensibilidad del mismo respecto a la variación de los parámetros operacionales, a saber:

- Influencia de la radiación incidente sobre las paredes del reactor (Gw)
- Influencia de la Concentración de Ozono disuelto
- Influencia de la Concentración Inicial de DCA
- Influencia del pH de reacción.

a) Influencia de la Intensidad de Radiación Incidente sobre las paredes del reactor (Gw)

$$Gw = [\text{Einstein cm}^{-2} \text{s}^{-1}]$$

Tabla C.5: Influencia de la Intensidad de Radiación Incidente

Gw=8		Gw=5.37		Gw=3		Gw=2	
t (s)	[DCA] (mol cm ⁻³)	t (s)	[DCA] (mol cm ⁻³)	t(s)	[DCA] (mol cm ⁻³)	t (s)	[DCA] (mol cm ⁻³)
0	2,65E-7	0	2,65E-7	0	2,65E-7	0	2,65E-7
0	2,65E-7	0	2,65E-7	0	2,65E-7	0	2,65E-7
0	2,65E-7	0	2,65E-7	0	2,65E-7	0	2,65E-7
0	2,65E-7	0	2,65E-7	0	2,65E-7	0	2,65E-7
0	2,65E-7	0	2,65E-7	0	2,65E-7	0	2,65E-7
0	2,649E-7	0	2,649E-7	0	2,649E-7	0	2,649E-7
0	2,649E-7	0	2,649E-7	0	2,649E-7	0	2,649E-7
0	2,648E-7	0	2,648E-7	0	2,648E-7	0	2,648E-7
0	2,648E-7	0	2,648E-7	0	2,648E-7	0	2,648E-7
0	2,647E-7	0	2,647E-7	0	2,647E-7	0	2,647E-7
0	2,646E-7	0	2,646E-7	0	2,646E-7	0	2,646E-7
0	2,646E-7	0	2,646E-7	0	2,646E-7	0	2,646E-7
0	2,645E-7	0	2,645E-7	0	2,645E-7	0	2,645E-7
0	2,638E-7	0	2,638E-7	0	2,638E-7	0	2,638E-7
0	2,631E-7	0	2,631E-7	0	2,631E-7	0	2,631E-7
0	2,627E-7	0	2,627E-7	0	2,627E-7	0	2,627E-7
0	2,624E-7	0	2,624E-7	0	2,624E-7	0	2,624E-7
0	2,625E-7	0	2,625E-7	0	2,625E-7	0	2,625E-7

0	2,625E-7	0	2,625E-7	0	2,625E-7	0	2,625E-7
0	2,625E-7	0	2,625E-7	0	2,625E-7	0	2,625E-7
0	2,625E-7	0	2,625E-7	0	2,625E-7	0	2,625E-7
0	2,625E-7	0	2,625E-7	0	2,625E-7	0	2,625E-7
0	2,625E-7	0	2,625E-7	0	2,625E-7	0	2,625E-7
0	2,625E-7	0	2,625E-7	0	2,625E-7	0	2,625E-7
0	2,625E-7	0	2,625E-7	0	2,625E-7	0	2,625E-7
0	2,625E-7	0	2,625E-7	0	2,625E-7	0	2,625E-7
0	2,625E-7	0	2,625E-7	0	2,625E-7	0	2,625E-7
0	2,625E-7	0	2,625E-7	0	2,625E-7	0	2,625E-7
0	2,625E-7	0	2,625E-7	0	2,625E-7	0	2,625E-7
1	2,625E-7	1	2,625E-7	1	2,625E-7	1	2,625E-7
1	2,625E-7	1	2,625E-7	1	2,625E-7	1	2,625E-7
2	2,625E-7	2	2,625E-7	2	2,625E-7	2	2,625E-7
4	2,625E-7	4	2,625E-7	4	2,625E-7	4	2,625E-7
5	2,625E-7	5	2,625E-7	5	2,625E-7	5	2,625E-7
21	2,625E-7	21	2,625E-7	21	2,625E-7	21	2,625E-7
37	2,625E-7	37	2,625E-7	37	2,625E-7	37	2,625E-7
52	2,624E-7	52	2,625E-7	52	2,625E-7	52	2,625E-7
152	2,612E-7	152	2,619E-7	152	2,623E-7	152	2,624E-7
252	2,593E-7	252	2,609E-7	252	2,619E-7	252	2,622E-7
352	2,566E-7	352	2,596E-7	352	2,614E-7	352	2,62E-7
452	2,532E-7	452	2,579E-7	452	2,608E-7	452	2,616E-7
552	2,491E-7	552	2,558E-7	552	2,6E-7	552	2,612E-7
652	2,445E-7	652	2,534E-7	652	2,591E-7	652	2,607E-7
752	2,394E-7	752	2,507E-7	752	2,58E-7	752	2,602E-7
852	2,338E-7	852	2,476E-7	852	2,569E-7	852	2,596E-7
952	2,278E-7	952	2,443E-7	952	2,555E-7	952	2,589E-7
1052	2,215E-7	1052	2,408E-7	1052	2,541E-7	1052	2,581E-7
1152	2,149E-7	1152	2,37E-7	1152	2,525E-7	1152	2,573E-7
1252	2,082E-7	1252	2,33E-7	1252	2,509E-7	1252	2,564E-7
1352	2,012E-7	1352	2,288E-7	1352	2,491E-7	1352	2,554E-7
1452	1,942E-7	1452	2,245E-7	1452	2,472E-7	1452	2,544E-7
1552	1,871E-7	1552	2,2E-7	1552	2,452E-7	1552	2,533E-7
1652	1,799E-7	1652	2,154E-7	1652	2,431E-7	1652	2,521E-7
1752	1,728E-7	1752	2,107E-7	1752	2,41E-7	1752	2,509E-7
1852	1,656E-7	1852	2,059E-7	1852	2,387E-7	1852	2,496E-7
1952	1,585E-7	1952	2,011E-7	1952	2,364E-7	1952	2,483E-7
2052	1,515E-7	2052	1,961E-7	2052	2,34E-7	2052	2,47E-7
2152	1,446E-7	2152	1,912E-7	2152	2,315E-7	2152	2,455E-7
2252	1,378E-7	2252	1,862E-7	2252	2,289E-7	2252	2,44E-7
2352	1,31E-7	2352	1,812E-7	2352	2,263E-7	2352	2,425E-7
2452	1,244E-7	2452	1,762E-7	2452	2,237E-7	2452	2,41E-7
2552	1,18E-7	2552	1,712E-7	2552	2,21E-7	2552	2,393E-7
2652	1,117E-7	2652	1,662E-7	2652	2,182E-7	2652	2,377E-7
2752	1,055E-7	2752	1,612E-7	2752	2,154E-7	2752	2,36E-7
2852	9,95E-8	2852	1,563E-7	2852	2,126E-7	2852	2,343E-7
2952	9,36E-8	2952	1,514E-7	2952	2,097E-7	2952	2,325E-7
3052	8,79E-8	3052	1,465E-7	3052	2,068E-7	3052	2,307E-7
3152	8,24E-8	3152	1,417E-7	3152	2,039E-7	3152	2,288E-7
3252	7,7E-8	3252	1,37E-7	3252	2,009E-7	3252	2,27E-7
3352	7,18E-8	3352	1,323E-7	3352	1,979E-7	3352	2,251E-7
3452	6,68E-8	3452	1,276E-7	3452	1,949E-7	3452	2,231E-7
3552	6,2E-8	3552	1,23E-7	3552	1,919E-7	3552	2,212E-7
3652	5,73E-8	3652	1,185E-7	3652	1,889E-7	3652	2,192E-7
3752	5,28E-8	3752	1,141E-7	3752	1,859E-7	3752	2,172E-7
3852	4,85E-8	3852	1,097E-7	3852	1,829E-7	3852	2,152E-7

3952	4,43E-8	3952	1,054E-7	3952	1,798E-7	3952	2,132E-7
4052	4,04E-8	4052	1,012E-7	4052	1,768E-7	4052	2,111E-7
4152	3,66E-8	4152	9,71E-8	4152	1,738E-7	4152	2,09E-7
4252	3,3E-8	4252	9,3E-8	4252	1,707E-7	4252	2,069E-7
4352	2,95E-8	4352	8,9E-8	4352	1,677E-7	4352	2,048E-7
4452	2,63E-8	4452	8,51E-8	4452	1,647E-7	4452	2,027E-7
4552	2,32E-8	4552	8,13E-8	4552	1,617E-7	4552	2,006E-7
4652	2,03E-8	4652	7,76E-8	4652	1,587E-7	4652	1,984E-7
4752	1,76E-8	4752	7,39E-8	4752	1,557E-7	4752	1,963E-7
4852	1,5E-8	4852	7,04E-8	4852	1,527E-7	4852	1,941E-7
4952	1,26E-8	4952	6,69E-8	4952	1,498E-7	4952	1,92E-7
5052	1,04E-8	5052	6,35E-8	5052	1,468E-7	5052	1,898E-7
5152	8,4E-9	5152	6,02E-8	5152	1,439E-7	5152	1,876E-7
5252	6,6E-9	5252	5,69E-8	5252	1,41E-7	5252	1,854E-7
5352	5E-9	5352	5,38E-8	5352	1,381E-7	5352	1,833E-7
5452	3,7E-9	5452	5,07E-8	5452	1,353E-7	5452	1,811E-7
5552	2,6E-9	5552	4,78E-8	5552	1,324E-7	5552	1,789E-7
5652	1,7E-9	5652	4,49E-8	5652	1,296E-7	5652	1,767E-7
5752	1,1E-9	5752	4,21E-8	5752	1,268E-7	5752	1,745E-7
5852	6E-10	5852	3,94E-8	5852	1,241E-7	5852	1,724E-7
5952	2E-10	5952	3,67E-8	5952	1,213E-7	5952	1,702E-7
6052	1E-10	6052	3,42E-8	6052	1,186E-7	6052	1,68E-7
6152	2E-10	6152	3,18E-8	6152	1,159E-7	6152	1,658E-7
6252	6E-10	6252	2,94E-8	6252	1,132E-7	6252	1,637E-7
6352	1,1E-9	6352	2,71E-8	6352	1,106E-7	6352	1,615E-7
6452	1,2E-9	6452	2,49E-8	6452	1,08E-7	6452	1,594E-7
6552	8E-10	6552	2,28E-8	6552	1,054E-7	6552	1,572E-7
6652	2E-10	6652	2,08E-8	6652	1,028E-7	6652	1,551E-7
6752	0	6752	1,89E-8	6752	1,003E-7	6752	1,529E-7
6852	1E-10	6852	1,71E-8	6852	9,78E-8	6852	1,508E-7
6952	1E-10	6952	1,53E-8	6952	9,53E-8	6952	1,487E-7
7052	1E-10	7052	1,37E-8	7052	9,29E-8	7052	1,466E-7
7152	0	7152	1,21E-8	7152	9,05E-8	7152	1,445E-7
7252	0	7252	1,06E-8	7252	8,81E-8	7252	1,424E-7
7352	0	7352	9,2E-9	7352	8,57E-8	7352	1,403E-7
7452	0	7452	7,9E-9	7452	8,34E-8	7452	1,382E-7
7552	0	7552	6,6E-9	7552	8,11E-8	7552	1,362E-7
7652	0	7652	5,5E-9	7652	7,88E-8	7652	1,341E-7
7752	0	7752	4,4E-9	7752	7,66E-8	7752	1,321E-7
7852	0	7852	3,4E-9	7852	7,44E-8	7852	1,301E-7
7952	0	7952	2,6E-9	7952	7,22E-8	7952	1,28E-7
8052	0	8052	2E-9	8052	7,01E-8	8052	1,26E-7
8152	0	8152	1,4E-9	8152	6,79E-8	8152	1,241E-7
8252	0	8252	1E-9	8252	6,59E-8	8252	1,221E-7
8352	0	8352	6E-10	8352	6,38E-8	8352	1,201E-7
8452	0	8452	4E-10	8452	6,18E-8	8452	1,182E-7
8552	0	8552	2E-10	8552	5,98E-8	8552	1,162E-7
8652	0	8652	1E-10	8652	5,78E-8	8652	1,143E-7
8752	0	8752	1E-10	8752	5,59E-8	8752	1,124E-7
8852	0	8852	0	8852	5,4E-8	8852	1,105E-7
8952	0	8952	0	8952	5,22E-8	8952	1,086E-7
9052	0	9052	0	9052	5,03E-8	9052	1,067E-7
9152	0	9152	0	9152	4,85E-8	9152	1,049E-7
9252	0	9252	0	9252	4,68E-8	9252	1,031E-7
9352	0	9352	0	9352	4,5E-8	9352	1,012E-7
9452	0	9452	0	9452	4,33E-8	9452	9,94E-8
9552	0	9552	0	9552	4,17E-8	9552	9,76E-8

Apéndice C – Resultados de la Simulación Computacional

9652	0	9652	0	9652	4E-8	9652	9,58E-8
9752	0	9752	0	9752	3,84E-8	9752	9,41E-8
9852	0	9852	0	9852	3,68E-8	9852	9,23E-8
9952	0	9952	0	9952	3,53E-8	9952	9,06E-8
10052	0	10052	0	10052	3,38E-8	10052	8,89E-8
10152	0	10152	0	10152	3,23E-8	10152	8,72E-8
10252	0	10252	0	10252	3,08E-8	10252	8,55E-8
10352	0	10352	0	10352	2,94E-8	10352	8,38E-8
10452	0	10452	0	10452	2,81E-8	10452	8,21E-8
10552	0	10552	0	10552	2,67E-8	10552	8,05E-8
10652	0	10652	0	10652	2,54E-8	10652	7,89E-8
10752	0	10752	0	10752	2,41E-8	10752	7,73E-8
10852	0	10852	0	10852	2,28E-8	10852	7,57E-8
10952	0	10952	0	10952	2,16E-8	10952	7,41E-8
11052	0	11052	0	11052	2,04E-8	11052	7,25E-8
11152	0	11152	0	11152	1,93E-8	11152	7,1E-8
11252	0	11252	0	11252	1,82E-8	11252	6,94E-8
11352	0	11352	0	11352	1,71E-8	11352	6,79E-8
11452	0	11452	0	11452	1,6E-8	11452	6,64E-8
11552	0	11552	0	11552	1,5E-8	11552	6,49E-8
11652	0	11652	0	11652	1,4E-8	11652	6,35E-8
11752	0	11752	0	11752	1,3E-8	11752	6,2E-8
11852	0	11852	0	11852	1,21E-8	11852	6,06E-8
11952	0	11952	0	11952	1,12E-8	11952	5,92E-8
12052	0	12052	0	12052	1,03E-8	12052	5,78E-8
12152	0	12152	0	12152	9,5E-9	12152	5,64E-8
12252	0	12252	0	12252	8,7E-9	12252	5,5E-8
12352	0	12352	0	12352	7,9E-9	12352	5,36E-8
12452	0	12452	0	12452	7,2E-9	12452	5,23E-8
12552	0	12552	0	12552	6,5E-9	12552	5,1E-8
12652	0	12652	0	12652	5,8E-9	12652	4,97E-8
12752	0	12752	0	12752	5,2E-9	12752	4,84E-8
12852	0	12852	0	12852	4,6E-9	12852	4,71E-8
12952	0	12952	0	12952	4E-9	12952	4,59E-8
13052	0	13052	0	13052	3,4E-9	13052	4,46E-8
13152	0	13152	0	13152	2,9E-9	13152	4,34E-8
13252	0	13252	0	13252	2,4E-9	13252	4,22E-8
13352	0	13352	0	13352	1,9E-9	13352	4,1E-8
13452	0	13452	0	13452	1,5E-9	13452	3,98E-8
13552	0	13552	0	13552	1,1E-9	13552	3,87E-8
13652	0	13652	0	13652	7E-10	13652	3,75E-8
13752	0	13752	0	13752	4E-10	13752	3,64E-8
13852	0	13852	0	13852	3E-10	13852	3,53E-8
13952	0	13952	0	13952	1E-10	13952	3,42E-8
14052	0	14052	0	14052	0	14052	3,31E-8
14152	0	14152	0	14152	0	14152	3,21E-8
14252	0	14252	0	14252	0	14252	3,1E-8
14352	0	14352	0	14352	0	14352	3E-8
14400	0	14367	0	14400	0	14400	2,95E-8
		14381	0				
		14395	0				
		14400	0				

861	2,338E-7	1352	2,288E-7	841	2,544E-7
961	2,292E-7	1452	2,245E-7	941	2,524E-7
1061	2,243E-7	1552	2,2E-7	1041	2,503E-7
1161	2,192E-7	1652	2,154E-7	1141	2,48E-7
1261	2,139E-7	1752	2,107E-7	1241	2,456E-7
1361	2,083E-7	1852	2,059E-7	1341	2,43E-7
1461	2,026E-7	1952	2,011E-7	1441	2,403E-7
1561	1,968E-7	2052	1,961E-7	1541	2,374E-7
1661	1,909E-7	2152	1,912E-7	1641	2,345E-7
1761	1,849E-7	2252	1,862E-7	1741	2,315E-7
1861	1,789E-7	2352	1,812E-7	1841	2,283E-7
1961	1,729E-7	2452	1,762E-7	1941	2,251E-7
2061	1,668E-7	2552	1,712E-7	2041	2,218E-7
2161	1,608E-7	2652	1,662E-7	2141	2,184E-7
2261	1,548E-7	2752	1,612E-7	2241	2,15E-7
2361	1,489E-7	2852	1,563E-7	2341	2,115E-7
2461	1,43E-7	2952	1,514E-7	2441	2,079E-7
2561	1,372E-7	3052	1,465E-7	2541	2,044E-7
2661	1,315E-7	3152	1,417E-7	2641	2,007E-7
2761	1,258E-7	3252	1,37E-7	2741	1,971E-7
2861	1,203E-7	3352	1,323E-7	2841	1,934E-7
2961	1,149E-7	3452	1,276E-7	2941	1,898E-7
3061	1,095E-7	3552	1,23E-7	3041	1,861E-7
3161	1,043E-7	3652	1,185E-7	3141	1,824E-7
3261	9,92E-8	3752	1,141E-7	3241	1,787E-7
3361	9,42E-8	3852	1,097E-7	3341	1,75E-7
3461	8,93E-8	3952	1,054E-7	3441	1,713E-7
3561	8,46E-8	4052	1,012E-7	3541	1,676E-7
3661	7,99E-8	4152	9,71E-8	3641	1,639E-7
3761	7,54E-8	4252	9,3E-8	3741	1,603E-7
3861	7,1E-8	4352	8,9E-8	3841	1,566E-7
3961	6,68E-8	4452	8,51E-8	3941	1,53E-7
4061	6,26E-8	4552	8,13E-8	4041	1,494E-7
4161	5,86E-8	4652	7,76E-8	4141	1,458E-7
4261	5,48E-8	4752	7,39E-8	4241	1,423E-7
4361	5,1E-8	4852	7,04E-8	4341	1,388E-7
4461	4,74E-8	4952	6,69E-8	4441	1,353E-7
4561	4,39E-8	5052	6,35E-8	4541	1,319E-7
4661	4,05E-8	5152	6,02E-8	4641	1,284E-7
4761	3,73E-8	5252	5,69E-8	4741	1,25E-7
4861	3,42E-8	5352	5,38E-8	4841	1,217E-7
4961	3,13E-8	5452	5,07E-8	4941	1,184E-7
5061	2,84E-8	5552	4,78E-8	5041	1,151E-7
5161	2,57E-8	5652	4,49E-8	5141	1,119E-7
5261	2,32E-8	5752	4,21E-8	5241	1,087E-7
5361	2,07E-8	5852	3,94E-8	5341	1,055E-7
5461	1,84E-8	5952	3,67E-8	5441	1,024E-7
5561	1,63E-8	6052	3,42E-8	5541	9,93E-8
5661	1,42E-8	6152	3,18E-8	5641	9,63E-8
5761	1,23E-8	6252	2,94E-8	5741	9,33E-8
5861	1,06E-8	6352	2,71E-8	5841	9,04E-8
5961	8,9E-9	6452	2,49E-8	5941	8,75E-8
6061	7,4E-9	6552	2,28E-8	6041	8,46E-8
6161	6,1E-9	6652	2,08E-8	6141	8,18E-8
6261	4,9E-9	6752	1,89E-8	6241	7,9E-8
6361	3,8E-9	6852	1,71E-8	6341	7,63E-8
6461	2,8E-9	6952	1,53E-8	6441	7,36E-8

Apéndice C – Resultados de la Simulación Computacional

6561	2E-9	7052	1,37E-8	6541	7,1E-8
6661	1,3E-9	7152	1,21E-8	6641	6,84E-8
6761	8E-10	7252	1,06E-8	6741	6,58E-8
6861	4E-10	7352	9,2E-9	6841	6,33E-8
6961	3E-10	7452	7,9E-9	6941	6,09E-8
7061	2E-10	7552	6,6E-9	7041	5,85E-8
7091	2E-10	7652	5,5E-9	7141	5,61E-8
7121	2E-10	7752	4,4E-9	7241	5,38E-8
7151	2E-10	7852	3,4E-9	7341	5,15E-8
7181	1E-10	7952	2,6E-9	7441	4,93E-8
7211	1E-10	8052	2E-9	7541	4,71E-8
7241	1E-10	8152	1,4E-9	7641	4,5E-8
7271	1E-10	8252	1E-9	7741	4,29E-8
7301	1E-10	8352	6E-10	7841	4,09E-8
7331	1E-10	8452	4E-10	7941	3,89E-8
7361	1E-10	8552	2E-10	8041	3,7E-8
7391	0	8652	1E-10	8141	3,51E-8
7491	0	8752	1E-10	8241	3,32E-8
7591	0	8852	0	8341	3,14E-8
7691	0	8952	0	8441	2,97E-8
7791	0	9052	0	8541	2,8E-8
7891	0	9152	0	8641	2,63E-8
7991	0	9252	0	8741	2,47E-8
8091	0	9352	0	8841	2,32E-8
8191	0	9452	0	8941	2,17E-8
8291	0	9552	0	9041	2,02E-8
8391	0	9652	0	9141	1,88E-8
8491	0	9752	0	9241	1,74E-8
8591	0	9852	0	9341	1,61E-8
8691	0	9952	0	9441	1,48E-8
8791	0	10052	0	9541	1,36E-8
8891	0	10152	0	9641	1,25E-8
8991	0	10252	0	9741	1,13E-8
9091	0	10352	0	9841	1,03E-8
9191	0	10452	0	9941	9,2E-9
9291	0	10552	0	10041	8,3E-9
9391	0	10652	0	10141	7,3E-9
9491	0	10752	0	10241	6,4E-9
9591	0	10852	0	10341	5,6E-9
9691	0	10952	0	10441	4,8E-9
9791	0	11052	0	10541	4,1E-9
9891	0	11152	0	10641	3,4E-9
9991	0	11252	0	10741	2,7E-9
10091	0	11352	0	10841	2,1E-9
10191	0	11452	0	10941	1,5E-9
10291	0	11552	0	11041	1E-9
10391	0	11652	0	11141	5E-10
10491	0	11752	0	11241	0
10591	0	11852	0	11341	0
10691	0	11952	0	11441	0
10791	0	12052	0	11541	0
10891	0	12152	0	11641	0
10991	0	12252	0	11741	0
11091	0	12352	0	11841	0
11191	0	12452	0	11941	0
11291	0	12552	0	12041	0
11391	0	12652	0	12141	0

Apéndice C – Resultados de la Simulación Computacional

11491	0	12752	0	12241	0
11591	0	12852	0	12341	0
11691	0	12952	0	12441	0
11791	0	13052	0	12541	0
11891	0	13152	0	12641	0
11991	0	13252	0	12741	0
12091	0	13352	0	12841	0
12191	0	13452	0	12941	0
12291	0	13552	0	13041	0
12391	0	13652	0	13141	0
12491	0	13752	0	13241	0
12591	0	13852	0	13341	0
12691	0	13952	0	13441	0
12791	0	14052	0	13541	0
12891	0	14152	0	13641	0
12991	0	14252	0	13741	0
13091	0	14352	0	13841	0
13191	0	14367	0	13941	0
13291	0	14381	0	14041	0
13391	0	14395	0	14141	0
13491	0	14400	0	14241	0
13591	0			14341	0
13691	0			14400	0
13791	0				
13891	0				
13991	0				
14091	0				
14191	0				
14291	0				
14400	0				

c) Influencia de la Concentración inicial de DCA

Tabla C.7: Influencia de la Concentración inicial de DCA

$[DCA]_0=5 \times 10^{-7} \text{ mol cm}^{-3}$		$[DCA]_0=2.65 \times 10^{-7} \text{ mol cm}^{-3}$		$[DCA]_0=1 \times 10^{-7} \text{ mol cm}^{-3}$	
Tiempo (s)	$[DCA]/[DCA]_0$	Tiempo (s)	$[DCA]/[DCA]_0$	Tiempo (s)	$[DCA]/[DCA]_0$
0	1	0	1	0	1
0	1	0	1	0	1
0	1	0	1	0	1
0	1	0	1	0	1
0	0,9998	0	1	0	0,9999
0	0,9998	0	0,99962	0	0,9998
0	0,9996	0	0,99962	0	0,9996
0	0,9994	0	0,99925	0	0,9993
0	0,9992	0	0,99925	0	0,9991
0	0,9992	0	0,99887	0	0,9988
0	0,9988	0	0,99849	0	0,9979
0	0,9986	0	0,99849	0	0,9978
0	0,9986	0	0,99811	0	0,9975
0	0,9994	0	0,99547	0	0,99
0	0,9994	0	0,99283	0	0,9813
0	0,9996	0	0,99132	0	0,9739
0	0,9996	0	0,99019	0	0,9702
0	0,9996	0	0,99057	0	0,9695
0	0,9996	0	0,99057	0	0,9694
0	0,9996	0	0,99057	0	0,9691
0	0,9996	0	0,99057	1	0,9691
0	0,9996	0	0,99057	1	0,9691
1	0,9994	0	0,99057	3	0,9691
2	0,9994	0	0,99057	5	0,9691
2	0,9994	0	0,99057	7	0,9691
2	0,9994	0	0,99057	29	0,9688
2	0,9992	0	0,99057	50	0,9683
2	0,9992	0	0,99057	72	0,9676
3	0,999	0	0,99057	172	0,961
3	0,999	1	0,99057	272	0,9507
4	0,999	1	0,99057	372	0,9368
9	0,999	2	0,99057	472	0,9197
14	0,999	4	0,99057	572	0,8998
20	0,999	5	0,99057	672	0,8773
72	0,9988	21	0,99057	772	0,8527
124	0,9982	37	0,99057	872	0,8264
176	0,9976	52	0,99057	972	0,7986
276	0,9954	152	0,9883	1072	0,7698
376	0,9926	252	0,98453	1172	0,7401
476	0,9888	352	0,97962	1272	0,7099
576	0,9844	452	0,97321	1372	0,6793
676	0,9792	552	0,96528	1472	0,6486
776	0,9734	652	0,95623	1572	0,618
876	0,9668	752	0,94604	1672	0,5876
976	0,9598	852	0,93434	1772	0,5575
1076	0,952	952	0,92189	1872	0,5279
1176	0,9436	1052	0,90868	1972	0,4988
1276	0,9348	1152	0,89434	2072	0,4702
1376	0,9254	1252	0,87925	2172	0,4423
1476	0,9156	1352	0,8634	2272	0,4151
1576	0,9052	1452	0,84717	2372	0,3887

Apéndice C – Resultados de la Simulación Computacional

1676	0,8944	1552	0,83019	2472	0,363
1776	0,8834	1652	0,81283	2572	0,3381
1876	0,872	1752	0,79509	2672	0,3141
1976	0,8602	1852	0,77698	2772	0,2909
2076	0,8482	1952	0,75887	2872	0,2685
2176	0,8358	2052	0,74	2972	0,247
2276	0,8232	2152	0,72151	3072	0,2263
2376	0,8104	2252	0,70264	3172	0,2066
2476	0,7976	2352	0,68377	3272	0,1877
2576	0,7844	2452	0,66491	3372	0,1696
2676	0,7712	2552	0,64604	3472	0,1525
2776	0,7578	2652	0,62717	3572	0,1362
2876	0,7444	2752	0,6083	3672	0,1209
2976	0,7308	2852	0,58981	3772	0,1063
3076	0,7172	2952	0,57132	3872	0,0927
3176	0,7036	3052	0,55283	3972	0,0799
3276	0,69	3152	0,53472	4072	0,068
3376	0,6764	3252	0,51698	4172	0,057
3476	0,6628	3352	0,49925	4272	0,0468
3576	0,649	3452	0,48151	4372	0,0374
3676	0,6354	3552	0,46415	4472	0,029
3776	0,622	3652	0,44717	4572	0,022
3876	0,6084	3752	0,43057	4672	0,0161
3976	0,595	3852	0,41396	4772	0,0112
4076	0,5816	3952	0,39774	4872	0,0074
4176	0,5684	4052	0,38189	4972	0,0045
4276	0,5552	4152	0,36642	5072	0,0025
4376	0,542	4252	0,35094	5172	0,0013
4476	0,529	4352	0,33585	5272	8E-4
4576	0,5162	4452	0,32113	5372	0,0011
4676	0,5034	4552	0,30679	5472	0,0014
4776	0,4908	4652	0,29283	5572	0,0014
4876	0,4782	4752	0,27887	5672	5E-4
4976	0,4658	4852	0,26566	5772	0
5076	0,4534	4952	0,25245	5872	0
5176	0,4414	5052	0,23962	5972	0
5276	0,4294	5152	0,22717	6072	0
5376	0,4174	5252	0,21472	6172	0
5476	0,4058	5352	0,20302	6272	0
5576	0,3942	5452	0,19132	6372	0
5676	0,3828	5552	0,18038	6472	0
5776	0,3714	5652	0,16943	6572	0
5876	0,3602	5752	0,15887	6672	0
5976	0,3494	5852	0,14868	6772	0
6076	0,3384	5952	0,13849	6872	0
6176	0,3278	6052	0,12906	6972	0
6276	0,3172	6152	0,12	7072	0
6376	0,307	6252	0,11094	7172	0
6476	0,2968	6352	0,10226	7272	0
6576	0,2868	6452	0,09396	7372	0
6676	0,2768	6552	0,08604	7472	0
6776	0,2672	6652	0,07849	7572	0
6876	0,2576	6752	0,07132	7672	0
6976	0,2482	6852	0,06453	7772	0
7076	0,239	6952	0,05774	7872	0
7176	0,23	7052	0,0517	7972	0
7276	0,221	7152	0,04566	8072	0

Apéndice C – Resultados de la Simulación Computacional

7376	0,2124	7252	0,04	8172	0
7476	0,2038	7352	0,03472	8272	0
7576	0,1954	7452	0,02981	8372	0
7676	0,1872	7552	0,02491	8472	0
7776	0,1792	7652	0,02075	8572	0
7876	0,1712	7752	0,0166	8672	0
7976	0,1636	7852	0,01283	8772	0
8076	0,156	7952	0,00981	8872	0
8176	0,1486	8052	0,00755	8972	0
8276	0,1414	8152	0,00528	9072	0
8376	0,1344	8252	0,00377	9172	0
8476	0,1276	8352	0,00226	9272	0
8576	0,121	8452	0,00151	9372	0
8676	0,1144	8552	7,54717E-4	9472	0
8776	0,1082	8652	3,77358E-4	9572	0
8876	0,102	8752	3,77358E-4	9672	0
8976	0,096	8852	0	9772	0
9076	0,0902	8952	0	9872	0
9176	0,0846	9052	0	9972	0
9276	0,079	9152	0	10072	0
9376	0,0738	9252	0	10172	0
9476	0,0686	9352	0	10272	0
9576	0,0638	9452	0	10372	0
9676	0,059	9552	0	10472	0
9776	0,0544	9652	0	10572	0
9876	0,05	9752	0	10672	0
9976	0,0456	9852	0	10772	0
10076	0,0416	9952	0	10872	0
10176	0,0376	10052	0	10972	0
10276	0,034	10152	0	11072	0
10376	0,0304	10252	0	11172	0
10476	0,027	10352	0	11272	0
10576	0,0238	10452	0	11372	0
10676	0,0208	10552	0	11472	0
10776	0,0178	10652	0	11572	0
10876	0,015	10752	0	11672	0
10976	0,0126	10852	0	11772	0
11076	0,01	10952	0	11872	0
11176	0,0078	11052	0	11972	0
11276	0,0058	11152	0	12072	0
11376	0,0044	11252	0	12172	0
11476	0,0032	11352	0	12272	0
11576	0,0022	11452	0	12372	0
11676	0,0014	11552	0	12472	0
11776	8E-4	11652	0	12572	0
11876	4E-4	11752	0	12672	0
11976	2E-4	11852	0	12772	0
12076	0	11952	0	12872	0
12176	2E-4	12052	0	12972	0
12276	2E-4	12152	0	13072	0
12376	2E-4	12252	0	13172	0
12476	0	12352	0	13272	0
12576	0	12452	0	13372	0
12676	0	12552	0	13472	0
12776	0	12652	0	13572	0
12876	0	12752	0	13672	0
12976	0	12852	0	13772	0

Apéndice C – Resultados de la Simulación Computacional

13076	0	12952	0	13872	0
13176	0	13052	0	13972	0
13276	0	13152	0	14072	0
13376	2E-4	13252	0	14172	0
13476	4E-4	13352	0	14272	0
13576	4E-4	13452	0	14372	0
13676	2E-4	13552	0	14400	0
13776	0	13652	0		
13876	0	13752	0		
13976	0	13852	0		
14076	0	13952	0		
14176	0	14052	0		
14276	0	14152	0		
14376	0	14252	0		
14400	0	14352	0		
		14367	0		
		14381	0		
		14395	0		
		14400	0		

d) Influencia del pH inicial de reacción.

Tabla C.8: Influencia del pH inicial de reacción

pH inicial = 4.5		pH inicial = 3.5		pH inicial = 2	
Tiempo (s)	[DCA] (mol cm ⁻³)	Tiempo (s)	[DCA] (mol cm ⁻³)	Tiempo (s)	[DCA] (mol cm ⁻³)
0	2,65E-7	0	2,65E-7	0	2,65E-7
0	2,65E-7	0	2,65E-7	0	2,65E-7
0	2,649E-7	0	2,65E-7	0	2,65E-7
0	2,647E-7	0	2,65E-7	0	2,65E-7
0	2,643E-7	0	2,65E-7	0	2,65E-7
0	2,643E-7	0	2,649E-7	0	2,649E-7
0	2,643E-7	0	2,649E-7	0	2,649E-7
0	2,643E-7	0	2,648E-7	0	2,648E-7
0	2,643E-7	0	2,647E-7	0	2,648E-7
1	2,643E-7	0	2,646E-7	1	2,648E-7
6	2,643E-7	0	2,646E-7	3	2,648E-7
28	2,643E-7	0	2,645E-7	13	2,648E-7
128	2,634E-7	0	2,638E-7	64	2,648E-7
228	2,616E-7	0	2,631E-7	164	2,644E-7
328	2,588E-7	0	2,627E-7	264	2,636E-7
428	2,551E-7	0	2,624E-7	364	2,625E-7
528	2,506E-7	0	2,625E-7	464	2,611E-7
628	2,454E-7	0	2,625E-7	564	2,594E-7
728	2,395E-7	0	2,625E-7	664	2,574E-7
828	2,33E-7	0	2,625E-7	764	2,551E-7
928	2,261E-7	0	2,625E-7	864	2,525E-7
1028	2,188E-7	0	2,625E-7	964	2,497E-7
1128	2,112E-7	0	2,625E-7	1064	2,467E-7
1228	2,034E-7	0	2,625E-7	1164	2,434E-7
1328	1,955E-7	0	2,625E-7	1264	2,4E-7
1428	1,874E-7	0	2,625E-7	1364	2,363E-7
1528	1,793E-7	0	2,625E-7	1464	2,325E-7
1628	1,713E-7	0	2,625E-7	1564	2,285E-7
1728	1,632E-7	0	2,625E-7	1664	2,244E-7
1828	1,552E-7	1	2,625E-7	1764	2,202E-7
1928	1,474E-7	1	2,625E-7	1864	2,159E-7
2028	1,396E-7	2	2,625E-7	1964	2,116E-7
2128	1,32E-7	4	2,625E-7	2064	2,071E-7
2228	1,246E-7	5	2,625E-7	2164	2,026E-7
2328	1,173E-7	21	2,625E-7	2264	1,98E-7
2428	1,103E-7	37	2,625E-7	2364	1,934E-7
2528	1,034E-7	52	2,625E-7	2464	1,888E-7
2628	9,67E-8	152	2,619E-7	2564	1,842E-7
2728	9,02E-8	252	2,609E-7	2664	1,795E-7
2828	8,39E-8	352	2,596E-7	2764	1,749E-7
2928	7,78E-8	452	2,579E-7	2864	1,703E-7
3028	7,2E-8	552	2,558E-7	2964	1,657E-7
3128	6,63E-8	652	2,534E-7	3064	1,611E-7
3228	6,09E-8	752	2,507E-7	3164	1,565E-7
3328	5,57E-8	852	2,476E-7	3264	1,52E-7
3428	5,07E-8	952	2,443E-7	3364	1,475E-7
3528	4,6E-8	1052	2,408E-7	3464	1,431E-7
3628	4,15E-8	1152	2,37E-7	3564	1,387E-7
3728	3,72E-8	1252	2,33E-7		

3828	3,31E-8	1352	2,288E-7	3664	1,343E-7
3928	2,92E-8	1452	2,245E-7	3764	1,3E-7
4028	2,56E-8	1552	2,2E-7	3864	1,258E-7
4128	2,23E-8	1652	2,154E-7	3964	1,216E-7
4228	1,91E-8	1752	2,107E-7	4064	1,175E-7
4328	1,62E-8	1852	2,059E-7	4164	1,134E-7
4428	1,35E-8	1952	2,011E-7	4264	1,094E-7
4528	1,11E-8	2052	1,961E-7	4364	1,055E-7
4628	8,9E-9	2152	1,912E-7	4464	1,016E-7
4728	6,9E-9	2252	1,862E-7	4564	9,78E-8
4828	5,2E-9	2352	1,812E-7	4664	9,41E-8
4928	3,7E-9	2452	1,762E-7	4764	9,04E-8
5028	2,5E-9	2552	1,712E-7	4864	8,68E-8
5128	1,5E-9	2652	1,662E-7	4964	8,33E-8
5228	8E-10	2752	1,612E-7	5064	7,98E-8
5328	3E-10	2852	1,563E-7	5164	7,64E-8
5428	1E-10	2952	1,514E-7	5264	7,31E-8
5528	0	3052	1,465E-7	5364	6,99E-8
5628	0	3152	1,417E-7	5464	6,67E-8
5728	0	3252	1,37E-7	5564	6,36E-8
5828	0	3352	1,323E-7	5664	6,06E-8
5928	0	3452	1,276E-7	5764	5,76E-8
6028	0	3552	1,23E-7	5864	5,47E-8
6128	0	3652	1,185E-7	5964	5,19E-8
6228	0	3752	1,141E-7	6064	4,92E-8
6328	0	3852	1,097E-7	6164	4,65E-8
6428	0	3952	1,054E-7	6264	4,4E-8
6528	0	4052	1,012E-7	6364	4,15E-8
6628	0	4152	9,71E-8	6464	3,9E-8
6728	0	4252	9,3E-8	6564	3,67E-8
6828	0	4352	8,9E-8	6664	3,44E-8
6928	0	4452	8,51E-8	6764	3,22E-8
7028	0	4552	8,13E-8	6864	3,01E-8
7128	0	4652	7,76E-8	6964	2,81E-8
7228	0	4752	7,39E-8	7064	2,61E-8
7328	0	4852	7,04E-8	7164	2,42E-8
7428	0	4952	6,69E-8	7264	2,24E-8
7528	0	5052	6,35E-8	7364	2,07E-8
7628	0	5152	6,02E-8	7464	1,9E-8
7728	0	5252	5,69E-8	7564	1,75E-8
7828	0	5352	5,38E-8	7664	1,6E-8
7928	0	5452	5,07E-8	7764	1,46E-8
8028	0	5552	4,78E-8	7864	1,32E-8
8128	0	5652	4,49E-8	7964	1,2E-8
8228	0	5752	4,21E-8	8064	1,08E-8
8328	0	5852	3,94E-8	8164	9,7E-9
8428	0	5952	3,67E-8	8264	8,7E-9
8528	0	6052	3,42E-8	8364	7,8E-9
8628	0	6152	3,18E-8	8464	6,9E-9
8728	0	6252	2,94E-8	8564	6,1E-9
8828	0	6352	2,71E-8	8664	5,4E-9
8928	0	6452	2,49E-8	8764	4,7E-9
9028	0	6552	2,28E-8	8864	4,1E-9
9128	0	6652	2,08E-8	8964	3,6E-9
9228	0	6752	1,89E-8	9064	3,1E-9
9328	0	6852	1,71E-8	9164	2,7E-9
9428	0	6952	1,53E-8	9264	2,3E-9

Apéndice C – Resultados de la Simulación Computacional

9528	0	7052	1,37E-8	9364	2E-9
9628	0	7152	1,21E-8	9464	1,7E-9
9728	0	7252	1,06E-8	9564	1,5E-9
9828	0	7352	9,2E-9	9664	1,3E-9
9928	0	7452	7,9E-9	9764	1,1E-9
10028	0	7552	6,6E-9	9864	9E-10
10128	0	7652	5,5E-9	9964	8E-10
10228	0	7752	4,4E-9	10064	7E-10
10328	0	7852	3,4E-9	10164	6E-10
10428	0	7952	2,6E-9	10264	5E-10
10528	0	8052	2E-9	10364	4E-10
10628	0	8152	1,4E-9	10464	3E-10
10728	0	8252	1E-9	10564	3E-10
10828	0	8352	6E-10	10664	2E-10
10928	0	8452	4E-10	10764	2E-10
11028	0	8552	2E-10	10864	2E-10
11128	0	8652	1E-10	10964	1E-10
11228	0	8752	1E-10	11064	1E-10
11328	0	8852	0	11164	1E-10
11428	0	8952	0	11264	1E-10
11528	0	9052	0	11364	1E-10
11628	0	9152	0	11464	1E-10
11728	0	9252	0	11564	0
11828	0	9352	0	11664	0
11928	0	9452	0	11764	0
12028	0	9552	0	11864	0
12128	0	9652	0	11964	0
12228	0	9752	0	12064	0
12328	0	9852	0	12164	0
12428	0	9952	0	12264	0
12528	0	10052	0	12364	0
12628	0	10152	0	12464	0
12728	0	10252	0	12564	0
12828	0	10352	0	12664	0
12928	0	10452	0	12764	0
13028	0	10552	0	12864	0
13128	0	10652	0	12964	0
13228	0	10752	0	13064	0
13328	0	10852	0	13164	0
13428	0	10952	0	13264	0
13528	0	11052	0	13364	0
13628	0	11152	0	13464	0
13728	0	11252	0	13564	0
13828	0	11352	0	13664	0
13928	0	11452	0	13764	0
14028	0	11552	0	13864	0
14128	0	11652	0	13964	0
14228	0	11752	0	14064	0
14328	0	11852	0	14164	0
14400	0	11952	0	14264	0
		12052	0	14364	0
		12152	0	14400	0
		12252	0	12095	0
		12352	0	12195	0
		12452	0	12295	0
		12552	0	12395	0
		12652	0	12495	0

Apéndice C – Resultados de la Simulación Computacional

12752	0	12595	0
12852	0	12695	0
12952	0	12795	0
13052	0	12895	0
13152	0	12995	0
13252	0	13095	0
13352	0	13195	0
13452	0	13295	0
13552	0	13395	0
13652	0	13495	0
13752	0	13595	0
13852	0	13695	0
13952	0	13795	0
14052	0	13895	0
14152	0	13995	0
14252	0	14095	0
14352	0	14195	0
14367	0	14295	0
14381	0	14400	0
14395	0		
14400	0		

Apéndice D

Información Complementaria

Apéndice D

Información Complementaria sobre Técnicas Analíticas.

D.1 Principio de Funcionamiento del Supresor:

El principio de funcionamiento del supresor se ilustra en la Figura D.1. La muestra junto con el eluente que sale de la columna separadora ingresa al supresor donde es neutralizado el eluente (transformación a una forma de baja conductividad), de esta manera pasa al detector y finalmente vuelve a ingresar al supresor para producir la regeneración del mismo. El agua regeneradora se transforma por electrólisis en iones hidroxilos e hidrógeno gas en el compartimiento catódico mientras que en el compartimiento anódico se forma oxígeno y protones. La membrana de intercambio catiónico permite mover los protones desde el ánodo hacia el compartimiento del eluente para neutralizar los carbonatos. Los iones sodio en el eluente, atraídos por potencial eléctrico aplicado al cátodo, se mueven a través de la membrana hacia el canal del cátodo para mantener la neutralidad eléctrica con los iones hidroxilos en el electrodo.

Para la preparación del eluente se disolvieron el carbonato y el bicarbonato de sodio en agua tridestilada. Con la solución madre obtenida se preparó la solución 1.8 mM de carbonato de sodio y 1.7 mM de bicarbonato de sodio, la cual se filtró a través de un filtro de membrana de 0.02 μm y por último se desgasificó en ultrasonido.

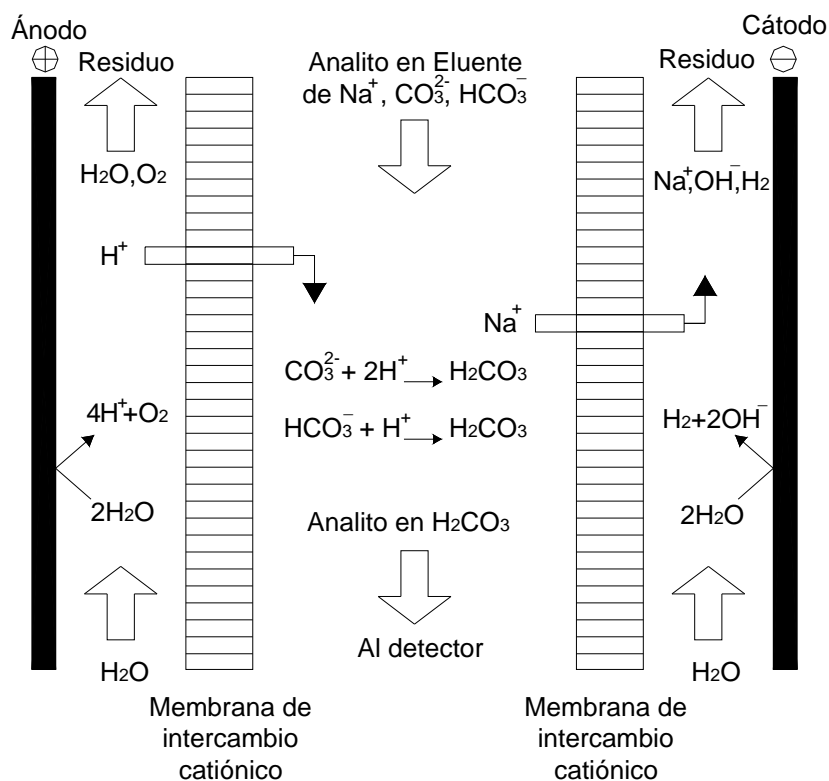


Figura D.1: Principio de funcionamiento del supresor.

D.2 Curvas de Calibrado para DCA y Cloruros

Para realizar las curvas, cada muestra se analizó cromatográficamente 3 veces, exceptuando la muestra de menor concentración para cada una de las curvas, que se realizó por quintuplicado, de manera de reducir el error que pudiera cometerse.

Luego, estos valores promediados, son los que se utilizaron para construir las curvas de calibrado, tanto para el DCA como para el Cloruro.

A continuación se muestran las tablas y datos estadísticos correspondientes para cada uno de los compuestos a cuantificar.

a) Ácido Dicloroacético

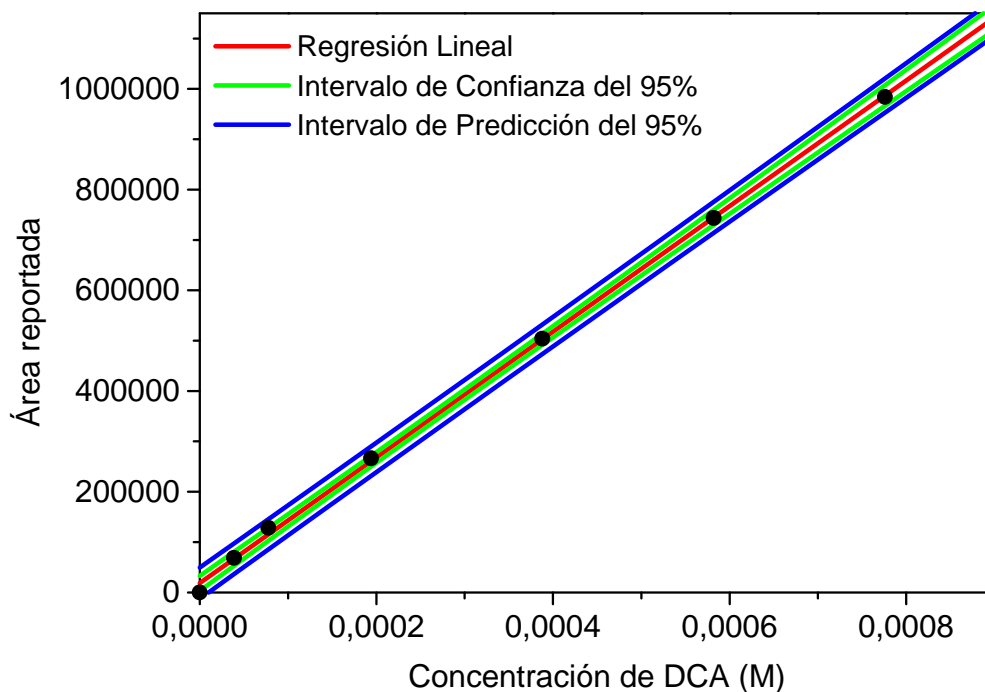


Figura D.2: Curva de Calibrado para DCA

Tabla D.1: Curva de Calibrado para DCA

Parámetro	Valor	Error	Intervalo de confianza.	
			Limite Inferior	Limite Superior
Pendiente	1.2485×10^9	1.4407×10^7	1.2412×10^9	1.2558×10^9
Ordenada al Origen	18277,2244	5805,28888	622,6463	30531,8024
R ²	0.99967			
N(*)	7			

N(*) Número de Datos correlacionados.

b) Cloruro

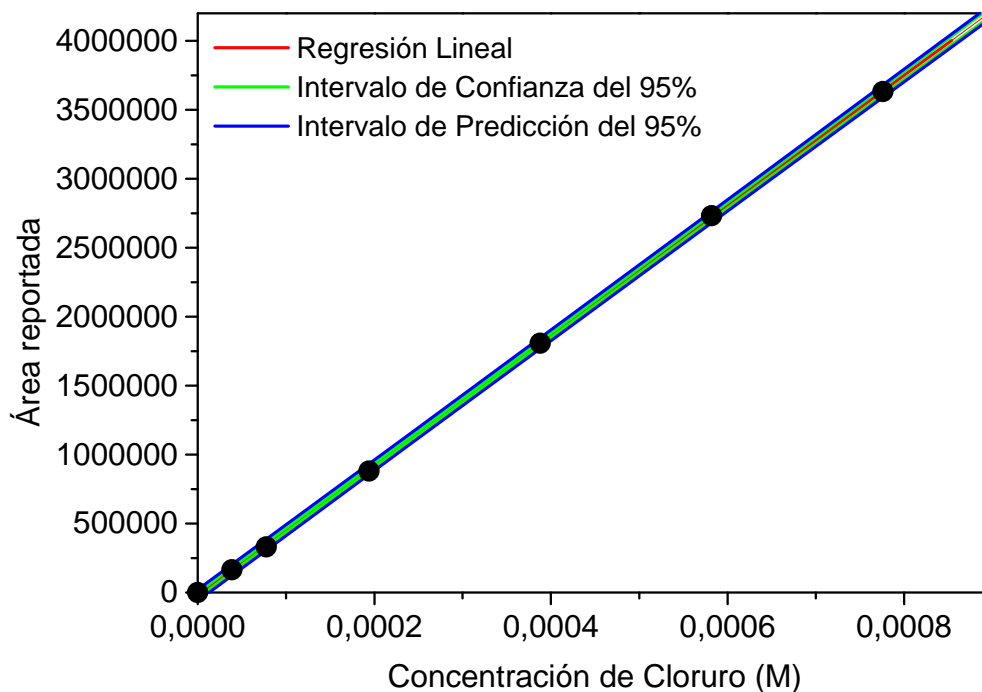


Figura D.3: Curva de Calibrado para Cloruro

Tabla D.2: Curva de Calibrado para Cloruros

Parámetro	Valor	Error	Intervalo de confianza.	
			Limite Inferior	Limite Superior
Pendiente	4.7137×10^9	1.91×10^7	4.7040×10^9	4.7234×10^9
Ordenada al Origen	0	7715,2951	-36991,8399	0
R ²	0.99996			
N(*)	7			

N(*) Número de Datos correlacionados.

Además se calculó, en base a los resultados mostrados en las Tablas D.4 y D.5, los Límites de Detección y de Cuantificación para cada uno de los compuestos, y el rango de linealidad de la curva.

El límite de Detección es la menor concentración que la Técnica es capaz de detectar, y se calcula en base a:

$$\text{LOD} = 3.3 \times \left(\frac{\text{Error Standard}}{\text{Pendiente}} \right) \quad (\text{D.1})$$

El límite de Cuantificación es la menor concentración que la Técnica es capaz de cuantificar, y se calcula en base a:

$$\text{LOQ} = 10 \times \left(\frac{\text{Error Standard}}{\text{Pendiente}} \right) \quad (\text{D.2})$$

Estos datos pueden observarse en la Tabla D.3

Tabla D.3: LOD y LOQ para DCA y Cloruros

Compuesto	LOD	LOQ
DCA	$2,53 \times 10^{-5} \text{ M}$	$8,42 \times 10^{-5} \text{ M}$
Cloruro	$8,89 \times 10^{-6} \text{ M}$	$2,96 \times 10^{-5} \text{ M}$

Tabla D.4: Resumen Curva de Calibrado para DCA

Estadísticas de la regresión	
Coeficiente de correlación múltiple	0,999667
Coeficiente de determinación R ²	0,999335
R ² ajustado	0,999202
Error típico	10512,975
Observaciones	7

ANÁLISIS DE VARIANZA

	<i>Grados de libertad</i>	<i>Suma de cuadrados</i>
Regresión	1	8,300E+11
Residuos	5	5,526E+08
Total	6	8,305E+11

	<i>Coefficientes</i>	<i>Error típico</i>
Intercepción	18277,223	5805,288
Variable X 1	1,2485E+09	14410605,716

Límite de detección (menor conc. a detectar por la técnica)			
LOD = 3,3 Error Standard/Pendiente	2,53E-05 M	LOD para Area	49816,15

Límite de cuantificación (menor conc. que se puede cuantificar)			
LOQ = 10 Error Standard/Pendiente	8,42E-05 M	LOQ para Area	68723,62

Tabla D.5: Resumen Curva de Calibrado para Cloruros

Estadísticas de la regresión	
Coeficiente de correlación múltiple	0,999959
Coeficiente de determinación R ²	0,999918
R ² ajustado	0,999901
Error típico	13971,865
Observaciones	7

ANÁLISIS DE VARIANZA

	<i>Grados de libertad</i>	<i>Suma de cuadrados</i>
Regresión	1	1,183E+13
Residuos	5	9,761E+08
Total	6	1,183E+13

	<i>Coeficientes</i>	<i>Error típico</i>
Intercepción	0	7715,295
Variable X 1	4,7137E+09	19151860,978

Límite de detección (menor conc. a detectar por la técnica)			
LOD = 3,3 Error Standard/Pendiente	8,89E-06	M	LOD para Area
			21210,23

Límite de cuantificación (menor conc. que se puede cuantificar)			
LOQ = 10 Error Standard/Pendiente	2,96E-05	M	LOQ para Area
			68723,62

D.3 Determinación de Ozono disuelto en fase acuosa:

Método Índigo

a) Preparación de Soluciones:

Se preparó una Solución Stock de Indigo, que consiste en:

- 770 mg de Indigo Trisulfonato de Potasio
- 1 ml de Ácido Fosfórico concentrado
- H₂O destilada, cantidad necesaria para 1000 ml de solución

A partir de esta solución Stock, se preparó la solución para medición, que consiste en:

- 100 ml de Solución Stock de Indigo
- 10 g de Fosfato Dihidrógeno de Sodio
- 7 ml de Ácido Fosfórico concentrado
- H₂O destilada, cantidad necesaria para 1000 ml de solución

b) Análisis de las muestras

El análisis de cada muestra se llevó a cabo de la siguiente manera:

En frascos de vidrio transparente, con tapón de goma, se incorporó mediante pipeta automática, 10 ml de Solución para Medición. Mediante una jeringa con su aguja correspondiente, teniendo la precaución de pinchar el tapón de goma y poner boca abajo los frascos al momento de incorporar la muestra, se inyectó 1ml de la muestra a analizar. Es importante destacar que los frascos deben ponerse boca abajo, de modo que el Ozono contenido

en la muestra pueda disolverse y reaccionar con la solución de Indigo, en lugar de desplazarse al espacio de cabeza que pueda existir en los frascos.

El blanco para cálculo se prepara con 10 ml de Solución para Medición de Índigo y 1 ml de agua destilada. El blanco para medición espectrofotométrica es agua destilada pura.

La absorbancia de las muestras y del blanco se miden espectrofotométricamente a 600 nm.

c) Cálculo de la Concentración de Ozono disuelto

La concentración de Ozono se calcula mediante la siguiente fórmula (Bader y Bubnis, 2002):

$$[O_3](mg/L) = \frac{Vol. total (Abs. blanco - Abs. muestra)}{f \times b \times Vol. muestra}$$

Donde:

f: coeficiente de Sensibilidad del Índigo, 0.42

b: paso óptico de la celda, 1 cm

Vol. Total (muestra + indigo), 11 ml

Vol. Muestra, 1 ml

D.4 Determinación de Peróxido de Hidrógeno.

Los reactivos para la determinación se preparan mezclando partes iguales de las siguientes soluciones:

Solución A: 1g NaOH + 33g KI + 0.2g $(NH_4)_6 Mo_7O_{24}$ en 1L de solución

Solución B: 20g de ftalato ácido de potasio en 1L

La solución alcalina de yoduro es estable, pero el yoduro es lentamente oxidado por el oxígeno disuelto al pH del reactivo mezclado, donde el peróxido reacciona rápidamente con el yoduro en presencia del catalizador molibdato para dar el triyoduro que se medirá espectrofotométricamente.

Se prepara en matraces color caramelo 25ml de (A+B), 12.5ml de cada una de ellas; se agrega el volumen de muestra y se enrasa con agua destilada. Es necesario tener en cuenta las concentraciones estimadas para mantener el color final dentro del rango lineal de absorbancia. La técnica recomienda un tope mínimo de 0.5 mM de peróxido.

Las muestras se analizaron utilizando celdas espectrofotométricas de cuarzo de paso 1cm. Se midieron las absorbancias a 350nm(Cary 100 Bio), que es la longitud de onda de máxima absorción del ion triyoduro.

Apéndice E

Actinometrías

Apéndice E

Determinación de Condiciones de Contorno de Radiación mediante Actinometría

Para la determinación de la radiación incidente en esta tesis se utilizó Ferrioxalato de Potasio ($K_2Fe(C_2O_4)_3$), cuya reacción fotoquímica es la siguiente (Murov y col., 1993):



Los fotones provocan la reducción del ión férrico a ferroso y la oxidación del oxalato a dióxido de carbono. La cantidad de ión ferroso producida puede ser cuantificada mediante espectrofotometría a 510 nm, debido a que forma un complejo color rojo con la fenantrolina.

La ventaja que presenta este actinómetro respecto a otros es que absorbe en un amplio rango de longitudes de onda, pudiendo abarcar el espectro de emisión de las lámparas comúnmente utilizadas (275-580 nm).

El fotorreactor es el que se utilizará para el Capítulo 4 (degradación de DCA mediante O_3/UV , donde puede representarse de manera simplificada la radiación que llega al mismo, del siguiente modo:

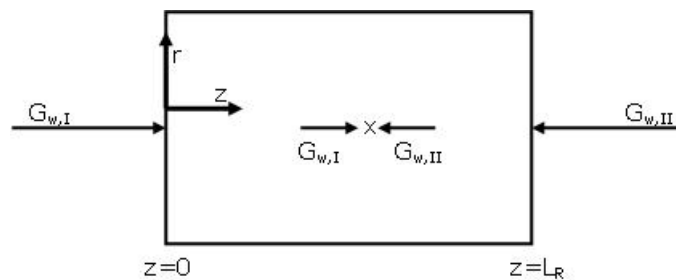


Figura E.1: Esquema de Irradiación del Reactor

E.1. Preparación de soluciones y reactivos

Se deben preparar las siguientes soluciones y reactivos, necesarios para realizar la actinometría:

- i) Fenantrolina 0.2% en peso. Disolver 2g de fenantrolina en agua y llevar a 1L de solución.
- ii) Buffer para medición espectrofotométrica. En un matraz con agua ultrapura agregar 10ml de H_2SO_4 concentrado, disolver 82g de acetato de sodio trihidratado, y llevar a 1L de solución.
- iii) Solución de $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ 0.2M. Disolver 55ml de H_2SO_4 concentrado en un matraz de 1L que previamente contenga al menos 0.6L de agua ultrapura, es conveniente agregarlo de apoco con el matraz sumergido en un baño con agua corriente para que no se caliente tanto, una vez agregado el ácido pesar. 111.74g de $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot n \text{H}_2\text{O}$, y agregar a la solución. Si no se agrega el ácido primero no se disolverá, enrasar cuando el matraz esté a temperatura ambiente.
- iv) Solución de $\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 1.2 M. Disolver 221.09 g de $\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4$ (oxalato de potasio) en agua y llevar a 1 L de solución.

E. 2. Procedimiento

- i) Solución actinométrica de ferrioxalato de potasio ($\text{K}_2\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3$) 0.02M. Mezclar 50 ml de solución de $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ 0.2 M con 50 ml de solución de $\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 1.2 M por cada litro de volumen de reactor. Para un reactor de 2 litros se prepara el doble, se añade al reactor convenientemente cubierto.
- iii) Encender la lámpara para estabilizarla.
- iv) Tomar la muestra 0.
- v) Retirar la pantalla.

vi) Tomar muestras cada 15 minutos.

E.3 Medición actinométrica

Irradiar la solución actinométrica de ferrioxalato de potasio. Para cada muestra tomada tomar una alícuota de 5ml e introducirla en un matraz aforado de 50ml. Agregar 10ml de fenantrolina y 2.5ml de buffer para medición espectrofotométrica. Enrasar y mezclar. Esperar por lo menos media hora. El blanco se prepara de igual forma, aunque sin solución irradiada. Medir el complejo anaranjado rojizo formado en espectrofotómetro a 510 nm

E.4 Balance de Materia para el Actinómetro

El balance de materia, en su forma más general puede escribirse:

$$\frac{\partial C_i(x,t)}{\partial t} + \nabla \cdot \underline{N}_i(x,t) = R_i^{\text{hom}}(x,t) \quad (\text{E.2})$$

Integrando (E.2)

$$\int_{V_{L,T}} \frac{\partial C_i(x,t)}{\partial t} dV + \int_{V_{L,T}} \nabla \cdot \underline{N}_i(x,t) dV = \int_{V_{L,T}} R_i^{\text{hom}}(x,t) dV \quad (\text{E.3})$$

Si aplicamos en el primer término el Teorema del Transporte, en el segundo término desarrollamos el flujo másico y aplicamos el Teorema de la Divergencia, y aplicamos el Teorema del Valor Medio para el lado derecho de la igualdad, tenemos:

$$\begin{aligned}
 \int_{V_{F,T}} \nabla \cdot \underline{N}_i(\underline{x}, t) dV &= \int_{A_{T,F-S}} \underline{N}_i(\underline{x}, t) \cdot \underline{n}_{F-S} dA \\
 &= \int_{A_{T,F-S}} \left[\underline{J}_i(\underline{x}, t) + C_i(\underline{x}, t) \underline{v} \right] \cdot \underline{n}_{F-S} dA
 \end{aligned}
 \tag{E.4}$$

La integral de superficie se extiende a todas las áreas de contacto sólido-líquido (interfases). En los sólidos impermeables (paredes) todos los flujos son nulos. En las áreas de entrada y salida del reactor los flujos másicos no son nulos, pero el sistema total es cerrado, por lo que se cancelan entre si. Podemos aplicar el teorema del promedio en el primer término y separar el volumen total en dos partes, que son el volumen del fotorreactor propiamente dicho ($V_{L,R}$) y el resto del volumen ($V_{L,T}-V_{L,R}$).

$$\begin{aligned}
 V_{L,T} \frac{d}{dt} \langle C_i(x, t) \rangle_{V_{L,T}} + \int_{A_{T,F-S}} \underline{J}_i(x, t) \cdot \underline{n}_{F-S} dA &= \\
 V_{L,R} \langle R_i^{\text{hom}}(x, t) \rangle_{V_{L,R}} + (V_{L,T} - V_{L,R}) \langle R_i^{\text{hom}}(x, t) \rangle_{(V_{L,T}-V_{L,R})} &
 \end{aligned}
 \tag{E.5}$$

Consideraciones:

- R_i^{hom} es no nula sólo en $V_{L,R}$
- No existen reacciones heterogéneas

Dividiendo por el volumen total del sistema:

$$\frac{V_{L,T}}{V_T} \frac{d}{dt} \langle C_i(x, t) \rangle_{V_{L,T}} = \frac{V_{L,R}}{V_T} \langle R_i^{\text{hom}}(x, t) \rangle_{V_{L,T}} \tag{E.6}$$

Desarrollando el lado izquierdo de la ecuación (E.6)

$$\frac{V_{L,T}}{V_T} \frac{d}{dt} \langle C_i(x,t) \rangle_{V_{L,T}} = \frac{V_{L,R}}{V_T} \frac{d}{dt} \langle C_i(x,t) \rangle_{V_{L,R}} + \frac{(V_{L,T} - V_{L,R})}{V_T} \frac{d}{dt} \langle C_i(x,t) \rangle_{(V_{L,T}-V_{L,R})} \quad (E.7)$$

$$\frac{V_{L,T}}{V_T} \frac{d}{dt} \langle C_i(x,t) \rangle_{V_{L,T}} = \frac{V_{L,R}}{V_T} \frac{d}{dt} \left[\langle C_i(x,t) \rangle_{V_{L,R}} - \langle C_i(x,t) \rangle_{(V_{L,T}-V_{L,R})} \right] + \quad (E.8)$$

$$+ \frac{V_{L,T}}{V_T} \frac{d}{dt} \langle C_i(x,t) \rangle_{(V_{L,T}-V_{L,R})}$$

Si el reactor opera en forma diferencial, y preferentemente el volumen del reactor es mucho menor al volumen total del sistema, el primer término del lado derecho de (E.8) será nulo.

Si el reactor está bien agitado, el promedio de C_i en $(V_{LT}-V_{LR})$ coincidirá con el valor puntual medido en dicho recipiente.

Reemplazando todo esto en (E.8), tendremos que:

$$\frac{V_{L,T}}{V_T} \frac{dC_i(t)}{dt} = \frac{V_{L,R}}{V_T} \langle R_i^{\text{hom}}(x,t) \rangle_{V_{L,R}} \quad (E.9)$$

Para sistema homogéneo, sabemos $\frac{V_{L,T}}{V_T} = 1$, por lo tanto:

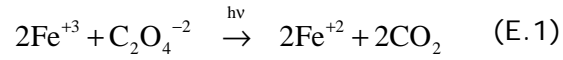
$$\frac{dC_i(t)}{dt} = \frac{V_{L,R}}{V_T} \langle R_i^{\text{hom}}(x,t) \rangle_{V_{L,R}} \quad (E.10)$$

La condición inicial será:

$$\text{A } t=0, C_i=C_i^0$$

Recordemos que la ecuación (E.10) será válida para sistema bien agitado, $V_R/V_T < 1$, y sin reacción química fuera del propio fotorreactor.

El Ferrioxalato de Potasio ($K_2Fe(C_2O_4)_3$) reacciona según:



Para el actinómetro, la ec. (E.10) toma la forma:

$$\langle R_i^{act}(x, t) \rangle_{L_R} = \frac{V_T}{V_{L,R}} \left[\frac{dC_{Fe^{2+}}(t)}{dt} \right]_{TK} \quad (E.11)$$

Donde $\langle R_{\lambda}^{act}(x, t) \rangle_{L_R} = \Phi_{\lambda}^{act} \langle e_{\lambda_{act}}^a \rangle_{L_R}$

$$\frac{V_T}{V_{L,R}} \left[\frac{dC_{Fe^{2+}}(t)}{dt} \right]_{TK} = \Phi_{\lambda}^{act} \langle e_{\lambda_{act}}^a \rangle_{L_R} \quad (E.12)$$

Podemos definir e^a para este arreglo experimental como:

$$e_i^a(z, t) = \kappa_i(t) G_w \{ \exp[-\kappa_T(t)z] + \exp[-\kappa_T(t)(L_R - z)] \} \quad (E.13)$$

El desarrollo que permite arribar a este resultado, se detalla en el Capítulo 4 (Ecuación 4.17).

Reemplazando (E.12) en (E.12), tendremos:

$$\frac{V_T}{V_{L,R}} \left[\frac{dC_{Fe^{2+}}(t)}{dt} \right]_{TK} = \Phi_{\lambda}^{act} \kappa_{act}(t) G_w \{ \exp[-\kappa_T(t)z] + \exp[-\kappa_T(t)(L_R - z)] \} \quad (E.14)$$

A $t=0$, $k^{act}=0$

A 253 nm, k^{act} es grande

$$G_w = \lim_{t \rightarrow 0} \left[\frac{(C_{Fe^{2+}} - C_{Fe^{2+}}^0)}{t - t^0} \right]_{TK} \frac{V_T}{A_R \Phi_{\lambda}^{act}} \quad (E.15)$$

Donde A_R es el area total de entrada de radiación (suma de las dos ventanas).

Apéndice F

Corridas Experimentales: Degradación de DCA

Apéndice F: *Corridas Experimentales - Degradación de DCA*

En este apéndice se exponen los datos de las corridas experimentales realizadas para estudiar la degradación del Ácido Dicloroacético.

Como expusimos en el Capítulo 4 (Tabla 4.2), se realizó una grilla de corridas experimentales, con el objetivo de poder estudiar cómo afectan las distintas variables a la descomposición del DCA vía O₃/UV.

Tabla 4.2: Diseño Experimental

Corrida N°	[DCA] ₀ (mol cm ⁻³)	[DCA] ₀ (ppm)	Intensidad Generador	[O ₃]prom	pH inic	Lámpara utilizada(W)
1	3,82E-07	49,24	-	0	3,5	15
2	3,00E-07	45,37	100%	1,21E-04	3,47	-
3	2,95E-07	38,03	50%	9,84E-05	3,46	-
4	3,55E-07	45,80	200%	2,56E-04	3,56	-
5	3,30E-07	42,59	100%	1,46E-04	3,52	15
6	3,22E-07	41,51	100%	1,99E-04	3,5	40 + filtros
7	2,65E-07	34,14	100%	1,02E-04	3,5	40
8	3,53E-07	45,52	50%	8,14E-05	3,43	15
9	3,29E-07	42,45	50%	1,00E-04	3,5	40
10	3,06E-07	39,39	200%	2,11E-04	3,46	15
11	3,44E-07	44,29	200%	1,98E-04	3,5	40
12	1,96E-07	25,20	100%	1,39E-04	3,52	15
13	4,55E-07	58,69	100%	1,65E-04	3,5	15
14	3,08E-07	39,70	100%	1,02E-04	3,48	15
15	0,00E+00	0,00	100%	1,79E-04	5,38	-
16	0,00E+00	0,00	100%	6,57E-05	5,3	40
17	0,00E+00	0,00	50%	8,92E-05	5,07	-
18	0,00E+00	0,00	50%	2,30E-05	4,7	40

A continuación se presentan las tablas con los valores de concentraciones determinadas para cada una de estas corridas:

• **Corrida 1**

Tiempo (s)	[DCA]* (mol cm ⁻³)	[Cloruros]* (mol cm ⁻³)
0	3.82182E-07	5.068E-09
1800	3.81795E-07	5.8995E-08
3600	3.70169E-07	4.8476E-08
7200	3.60493E-07	1.1797E-08
10800	3.81706E-07	1.983E-08
14400	3.48014E-07	2.6662E-08

(*) Resultado del promedio de 3 determinaciones

Conversión de DCA al cabo de 2 hs de reacción: 8.94%

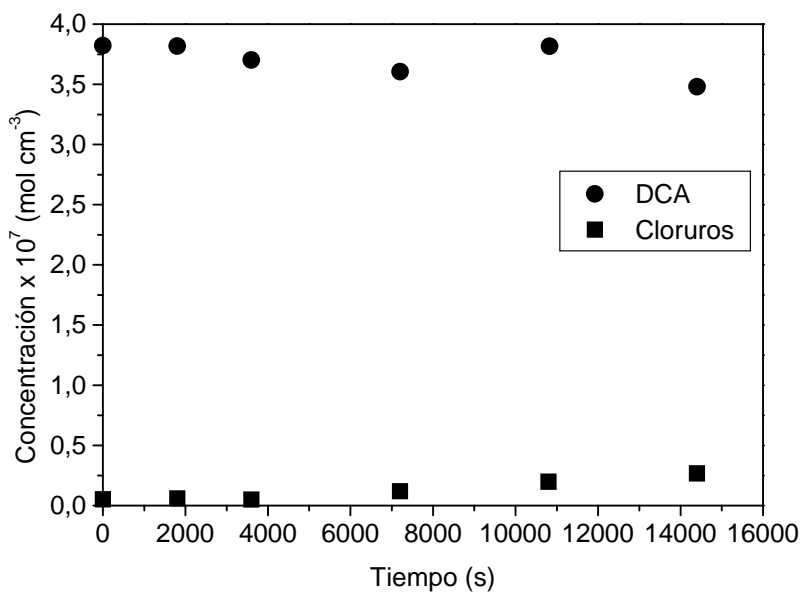


Figura F.1: Corrida 1

• Corrida 2

Tiempo (s)	[DCA]* (mol cm ⁻³)	[Cloruros]* (mol cm ⁻³)	[Ozono] (mol cm ⁻³)	[Oxidante Total] (mol cm ⁻³)	[H ₂ O ₂]* (mol cm ⁻³)
0	3.0047E-07	5.4521E-09	1.2195E-07	1.6735E-07	4.5402E-08
1800	2.9059E-07	5.9975E-09	1.2806E-07	2.0576E-07	7.7701E-08
3600	2.8394E-07	5.9975E-09	1.2479E-07	1.8634E-07	6.1556E-08
7200	2.8372E-07	5.9975E-09	1.1818E-07	1.9780E-07	7.9616E-08
10800	2.7153E-07	5.9975E-09	1.2408E-07	2.0137E-07	7.7296E-08
12600	2.6752E-07	8.6156E-09	1.1617E-07	2.0996E-07	9.3791E-08
14400	2.6388E-07	1.1470E-08	1.1567E-07	2.1256E-07	9.6884E-08

(*) Resultado del promedio de 3 determinaciones

Conversión de DCA al cabo de 2 hs de reacción: 19.51%

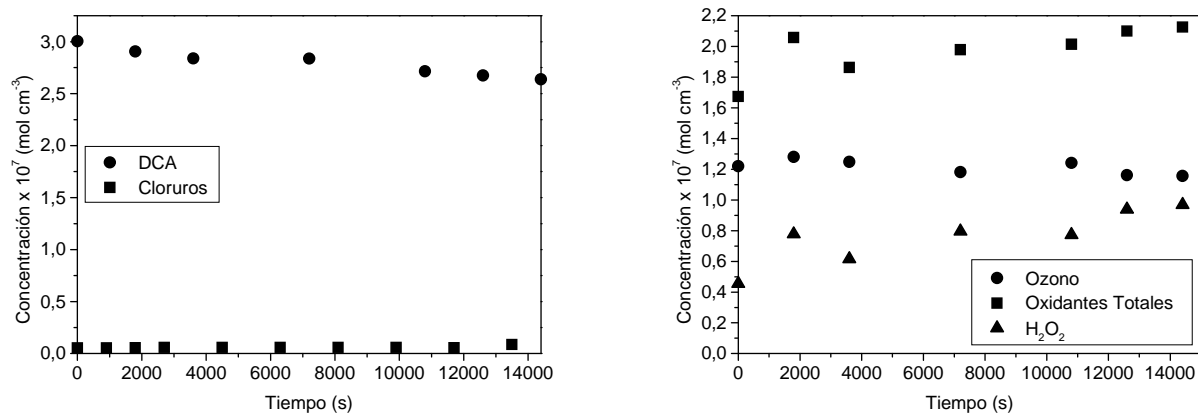


Figura F.2: Corrida 2

• **Corrida 3**

Tiempo (s)	[DCA]* (mol cm ⁻³)	[Cloruros]* (mol cm ⁻³)	[Ozono] (mol cm ⁻³)
0	2.95E-07	N/D	9.840E-08
3600	2.86E-07	N/D	9.478E-08
5400	2.87E-07	N/D	9.767E-08
9000	2.79E-07	7.863E-09	9.723E-08
10800	2.73E-07	9.3562E-09	9.096E-08
12600	2.71E-07	1.3424E-08	9.407E-08
14400	2.67E-07	1.7706E-08	1.025E-07

(*) Resultado del promedio de 3 determinaciones

Conversión de DCA al cabo de 2 hs de reacción: 19.51%

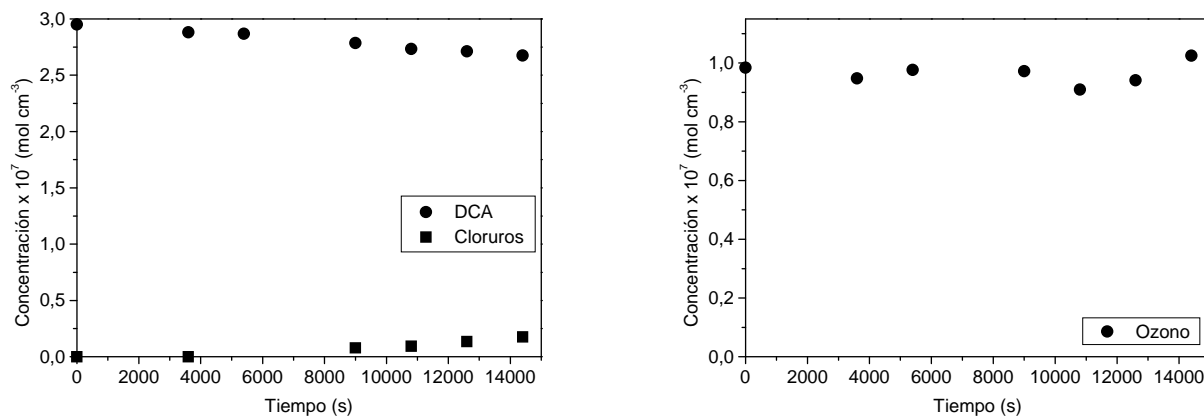


Figura F.3: Corrida 3

• **Corrida 4**

Tiempo (s)	[DCA]* (mol cm ⁻³)	[Cloruros]* (mol cm ⁻³)	[Ozono] (mol cm ⁻³)
0	3.5531E-07	4.3374E-09	2.56367E-07
1800	3.4598E-07	3.4118E-09	2.64415E-07
3600	3.495E-07	3.5379E-09	2.6567E-07
5400	3.4708E-07	3.5946E-09	2.52083E-07
7200	3.3757E-07	1.2876E-08	2.58194E-07
9000	3.2934E-07	1.3636E-08	2.51047E-07
10800	3.2986E-07	1.7417E-08	2.6436E-07
12600	3.1571E-07	2.0256E-08	2.55248E-07
14400	3.0884E-07	2.3991E-08	2.39916E-07

(*) Resultado del promedio de 3 determinaciones

Conversión de DCA al cabo de 2 hs de reacción: 13.08%

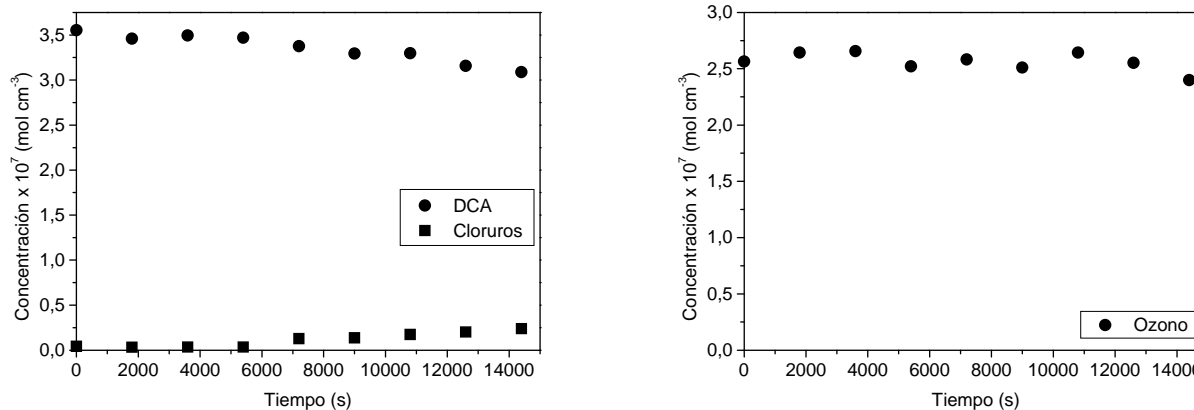


Figura F.4: Corrida 4

• Corrida 5

Tiempo (s)	[DCA]* (mol cm ⁻³)	[Cloruros]* (mol cm ⁻³)	[Ozono] (mol cm ⁻³)	[Oxidante Total] (mol cm ⁻³)	[H ₂ O ₂]* (mol cm ⁻³)
0	3.304E-07	1.951E-08	1.46E-07	5.748E-09	5.748E-09
1800	2.765E-07	2.759E-08	1.65E-07	3.6581E-07	2.006E-07
3600	1.86E-07	4.677E-08	1.59E-07	5.4571E-07	3.864E-07
5400	1.494E-07	6.669E-08	1.72E-07	6.8785E-07	5.16E-07
7200	1.056E-07	1.006E-07	1.6E-07	8.0309E-07	6.435E-07
9000	7.74E-08	1.189E-07	1.75E-07	8.1598E-07	6.405E-07
10800	4.087E-08	1.368E-07	1.53E-07	8.5878E-07	7.059E-07
12600	2.606E-08	1.496E-07	1.7E-07	5.5351E-07	3.832E-07
14400	0	1.572E-07	1.66E-07	4.7817E-07	3.125E-07

(*) Resultado del promedio de 3 determinaciones

Conversión de DCA al cabo de 2 hs de reacción: 68.05%

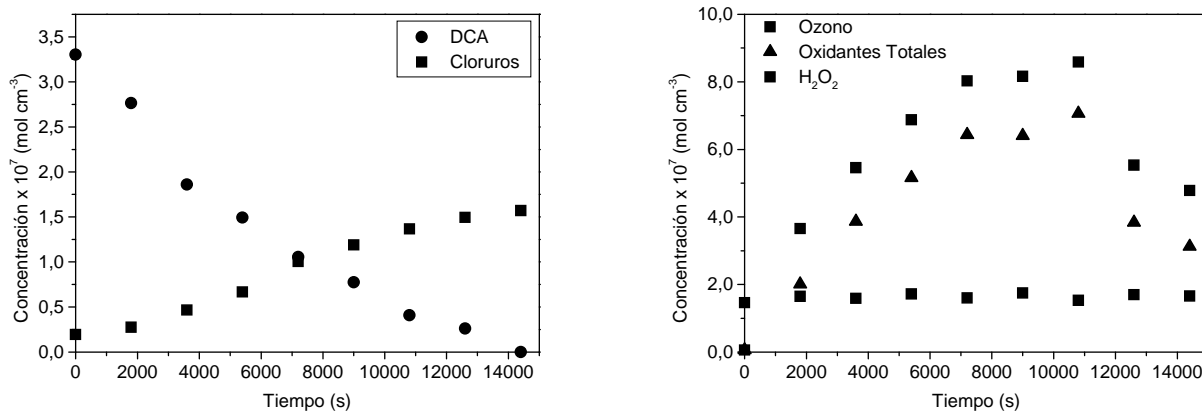


Figura F.5: Corrida 5

• **Corrida 6**

Tiempo (s)	[DCA]* (mol cm ⁻³)	[Cloruros]* (mol cm ⁻³)	[Ozono] (mol cm ⁻³)
0	3.22E-07	0	2.0438E-07
900	2.96E-07	9.77E-09	2.0547E-07
1800	2.542E-07	3.33E-08	2.0550E-07
3600	2.08E-07	5.8E-08	2.0598E-07
5400	1.575E-07	8.52E-08	2.0597E-07
7200	1.207E-07	1.14E-07	1.9777E-07
9000	8.416E-08	1.28E-07	1.9343E-07
10800	7.236E-08	1.42E-07	1.9575E-07
12600	5.466E-08	1.56E-07	1.9053E-07
14400	3.138E-08	1.65E-07	1.8526E-07

(*) Resultado del promedio de 3 determinaciones

Conversión de DCA al cabo de 2 hs de reacción: 62.51%

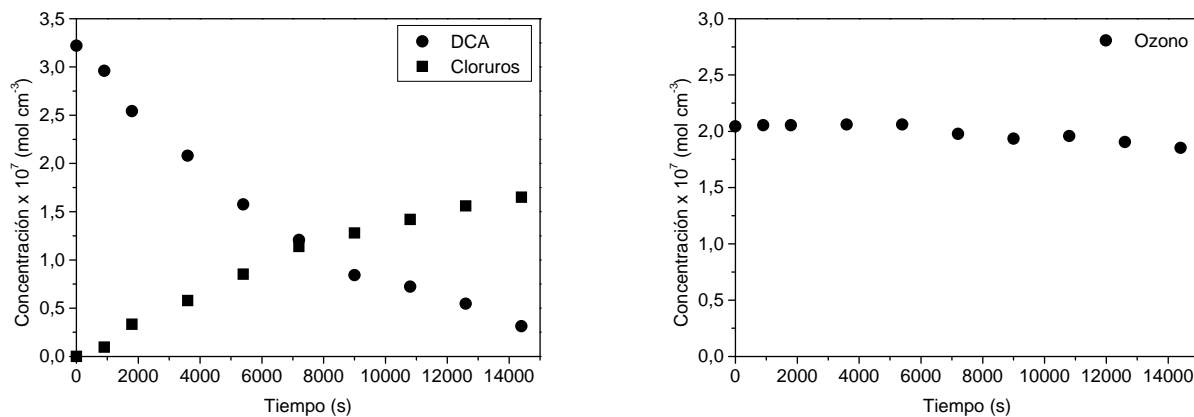


Figura F.6: Corrida 6

• **Corrida 7**

Tiempo (s)	[DCA]* (mol cm ⁻³)	[Cloruros]* (mol cm ⁻³)	[Ozono] (mol cm ⁻³)	[Oxidante Total] (mol cm ⁻³)	[H ₂ O ₂]* (mol cm ⁻³)
0	2.648E-07	3.747E-09	1.443E-07	1.443E-07	0.000E+00
900	2.414E-07	1.514E-08	1.478E-07	3.021E-07	1.544E-07
2700	2.155E-07	3.313E-08	9.980E-08	5.716E-07	4.718E-07
4500	1.326E-07	8.156E-08	9.729E-08	6.238E-07	5.265E-07
6300	5.492E-08	1.350E-07	1.034E-07	5.762E-07	4.728E-07
8100	7.935E-09	1.670E-07	1.189E-07	4.314E-07	3.124E-07
9900	0.000E+00	1.786E-07	1.089E-07	3.919E-07	2.830E-07

(*) Resultado del promedio de 3 determinaciones

Conversión de DCA al cabo de 2 hs de reacción: 97%

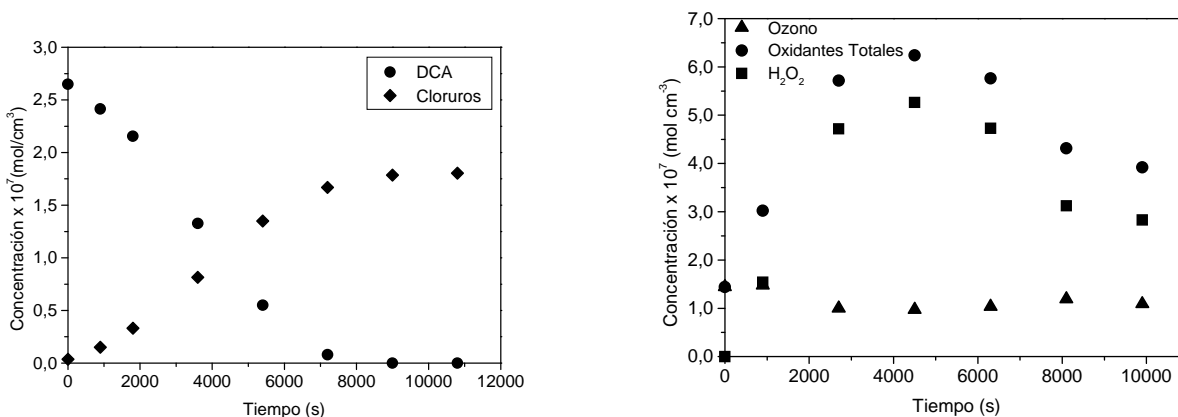


Figura F.7: Corrida 7

• **Corrida 8**

Tiempo (s)	[DCA]* (mol cm ⁻³)	[Cloruros]* (mol cm ⁻³)	[Ozono] (mol cm ⁻³)
0	3.532E-07	6.063E-09	8.142E-08
1800	2.890E-07	1.955E-08	9.854E-08
3600	2.463E-07	5.038E-08	9.827E-08
5400	1.797E-07	9.639E-08	1.093E-07
7200	1.317E-07	1.301E-07	8.888E-08
9000	7.320E-08	1.605E-07	9.931E-08
10800	3.972E-08	1.865E-07	8.436E-08
12600	1.529E-08	1.951E-07	8.333E-08
14400	0.000E+00	1.996E-07	8.354E-08

(*) Resultado del promedio de 3 determinaciones

Conversión de DCA al cabo de 2 hs de reacción: 62.70%

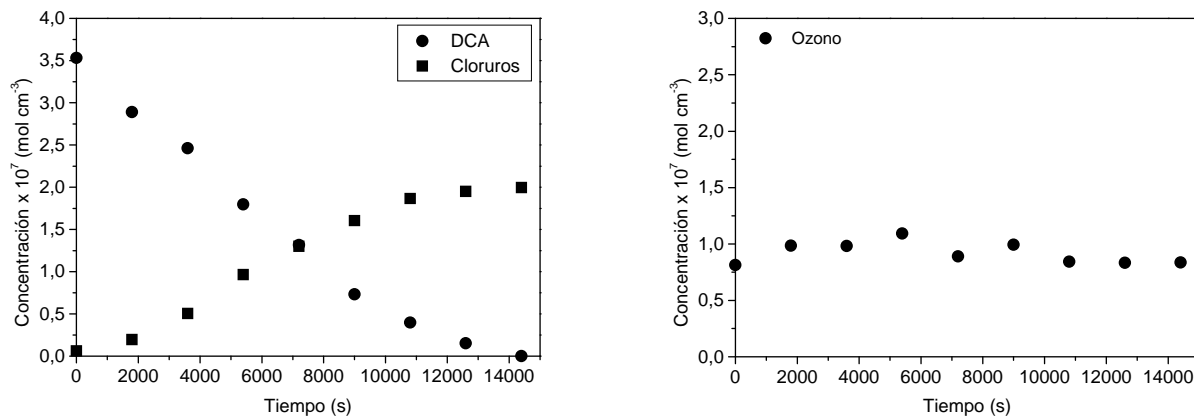


Figura F.8: Corrida 8

• **Corrida 9**

Tiempo (s)	[DCA]* (mol cm ⁻³)	[Cloruros]* (mol cm ⁻³)	[Ozono] (mol cm ⁻³)	[Oxidante Total] (mol cm ⁻³)	[H ₂ O ₂]* (mol cm ⁻³)
0	3.293E-07	0.000E+00	8.515E-08	8.515E-08	0.000E+00
900	2.703E-07	1.449E-08	8.315E-08	4.533E-07	3.702E-07
2700	2.369E-07	4.312E-08	1.165E-07	6.502E-07	5.337E-07
4500	1.150E-07	1.106E-07	8.916E-08	6.178E-07	5.286E-07
6300	4.032E-08	1.640E-07	1.060E-07	4.911E-07	3.851E-07
8100	0.000E+00	1.827E-07	1.031E-07	4.612E-07	3.580E-07
9900	0.000E+00	1.859E-07	9.439E-08	4.192E-07	3.248E-07

(*) Resultado del promedio de 3 determinaciones

Conversión de DCA al cabo de 2 hs de reacción: 100%

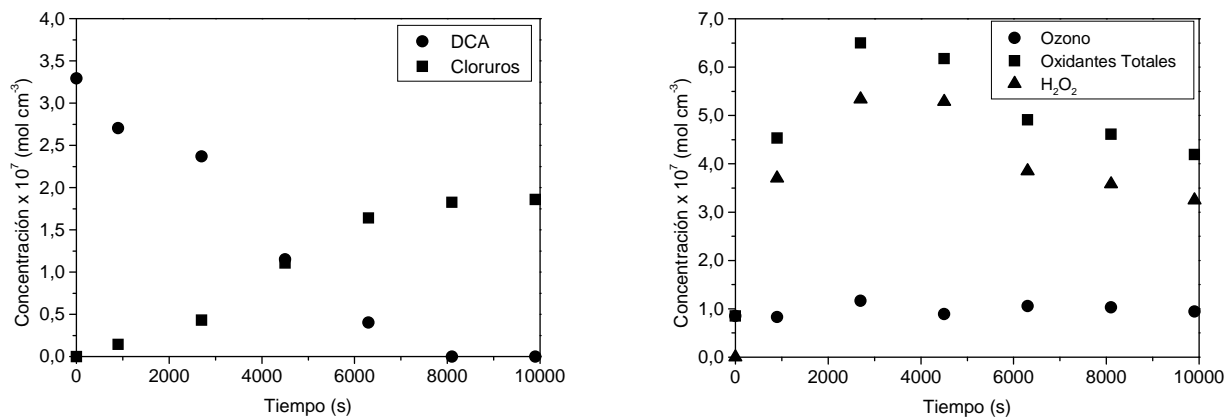


Figura F.9: Corrida 9

• **Corrida 10**

Tiempo (s)	[DCA]* (mol cm ⁻³)	[Cloruros]* (mol cm ⁻³)	[Ozono] (mol cm ⁻³)	[Oxidante Total] (mol cm ⁻³)	[H ₂ O ₂]* (mol cm ⁻³)
0	3.056E-07	0.000E+00	2.106E-07	6.680E-09	0.000E+00
900	2.583E-07	9.865E-09	2.151E-07	3.290E-07	1.139E-07
1800	2.333E-07	1.915E-08	2.123E-07	4.459E-07	2.336E-07
3600	1.890E-07	4.291E-08	1.986E-07	5.951E-07	3.966E-07
5400	1.501E-07	7.108E-08	2.159E-07	6.327E-07	4.168E-07
7200	1.006E-07	9.388E-08	2.061E-07	8.108E-07	6.046E-07
9000	6.359E-08	1.178E-07	1.999E-07	8.750E-07	6.751E-07
10800	3.673E-08	1.416E-07	2.112E-07	9.177E-07	7.065E-07
12600	2.329E-08	1.614E-07	2.144E-07	8.961E-07	6.817E-07
14400	0.000E+00	1.670E-07	2.220E-07	8.180E-07	5.960E-07

(*) Resultado del promedio de 3 determinaciones

Conversión de DCA al cabo de 2 hs de reacción: 67.08%

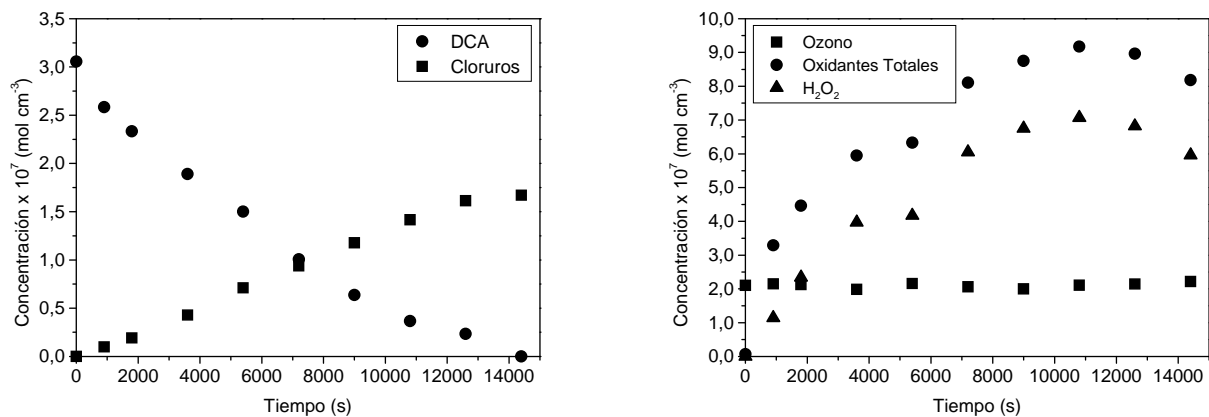


Figura F.10: Corrida 10

• **Corrida 11**

Tiempo (s)	[DCA]* (mol cm ⁻³)	[Cloruros]* (mol cm ⁻³)	[Ozono] (mol cm ⁻³)	[Oxidante Total] (mol cm ⁻³)	[H ₂ O ₂]* (mol cm ⁻³)
0	3.500E-07	0.000E+00	2.100E-07	2.891E-07	7.910E-08
900	3.395E-07	0.000E+00	2.069E-07	4.040E-07	1.971E-07
1800	2.369E-07	4.766E-08	2.044E-07	5.714E-07	3.669E-07
3600	1.205E-07	9.722E-08	2.243E-07	6.087E-07	3.844E-07
5400	3.175E-08	1.454E-07	1.999E-07	6.132E-07	4.134E-07
7200	0.000E+00	1.618E-07	1.846E-07	4.926E-07	3.081E-07
9000	0.000E+00	1.642E-07	1.693E-07	4.473E-07	2.780E-07

(*) Resultado del promedio de 3 determinaciones

Conversión de DCA al cabo de 2 hs de reacción: 100%

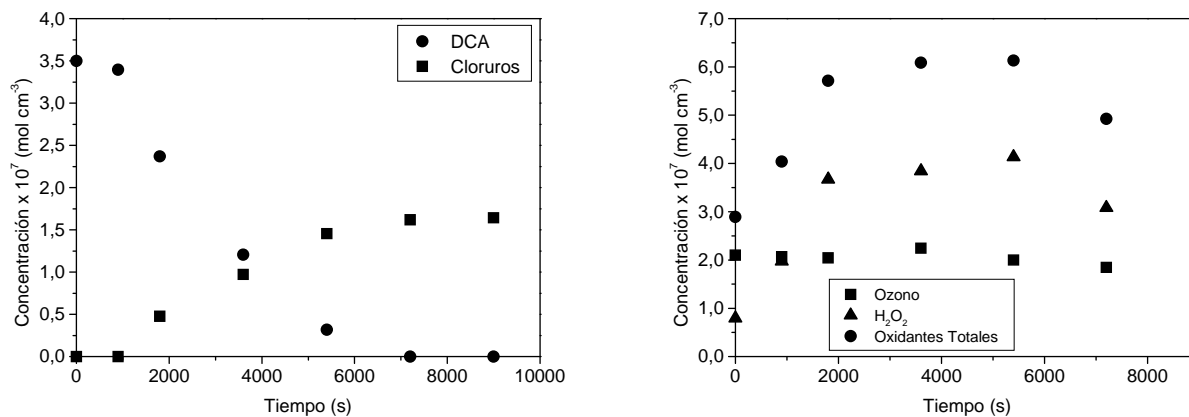


Figura F.11: Corrida 11

• **Corrida 12**

Tiempo (s)	[DCA]* (mol cm ⁻³)	[Cloruros]* (mol cm ⁻³)	[Ozono] (mol cm ⁻³)	[Oxidante Total] (mol cm ⁻³)	[H ₂ O ₂]* (mol cm ⁻³)
0	1.96E-07	2.664E-08	1.449E-07	3.373E-07	1.92E-07
1800	1.74E-07	3.781E-08	1.528E-07	4.995E-07	3.47E-07
3600	1.09E-07	5.142E-08	1.43E-07	5.873E-07	4.44E-07
5400	5.86E-08	6.895E-08	1.618E-07	6.921E-07	5.3E-07
7200	2.03E-08	8.698E-08	1.324E-07	6.355E-07	5.03E-07
9000	0	1.020E-07	1.349E-07	5.616E-07	4.27E-07
10800	0	1.065E-07	1.135E-07	4.759E-07	3.62E-07
12600	0	1.066E-07	1.253E-07	4.565E-07	3.31E-07

(*.) Resultado del promedio de 3 determinaciones

Conversión de DCA al cabo de 2 hs de reacción: 62.70%

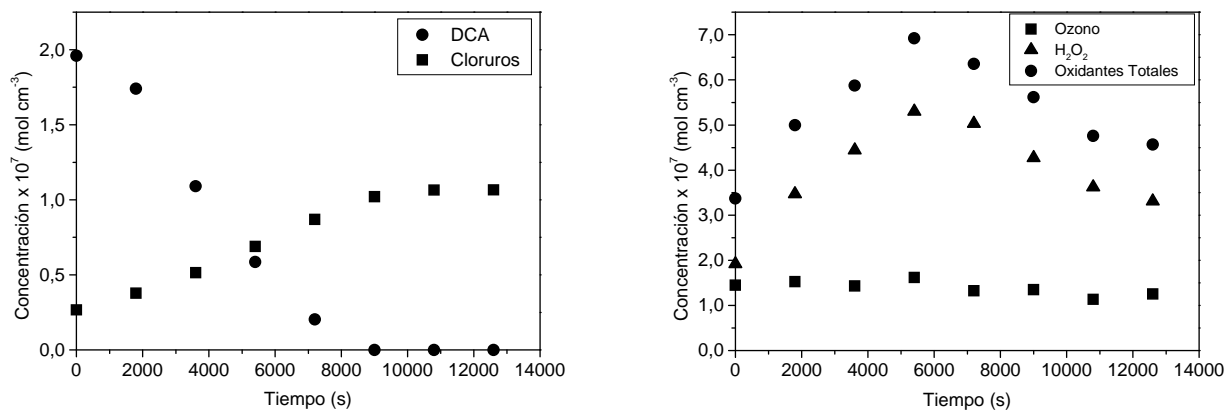


Figura F.12: Corrida 12

• **Corrida 13**

Tiempo (s)	[DCA]* (mol cm ⁻³)	[Cloruros]* (mol cm ⁻³)	[Ozono] (mol cm ⁻³)	[Oxidante Total] (mol cm ⁻³)	[H ₂ O ₂]* (mol cm ⁻³)
0	4.55333E-07	0	1.65E-07	0.00E+00	0.00E+00
1800	4.19019E-07	1.624E-08	1.65E-07	4.05E-07	2.40E-07
3600	3.73569E-07	3.936E-08	1.59E-07	5.86E-07	4.27E-07
5400	3.34113E-07	6.455E-08	1.72E-07	7.63E-07	5.91E-07
7200	2.89352E-07	9.118E-08	1.6E-07	8.29E-07	6.70E-07
9000	2.46468E-07	1.153E-07	1.75E-07	9.45E-07	7.70E-07
10800	2.02402E-07	1.392E-07	1.53E-07	1.02E-06	8.68E-07
12600	1.50178E-07	1.756E-07	1.7E-07	1.09E-06	9.15E-07
14400	1.19779E-07	1.995E-07	1.66E-07	1.16E-06	9.95E-07

(*) Resultado del promedio de 3 determinaciones

Conversión de DCA al cabo de 2 hs de reacción: 36.45%

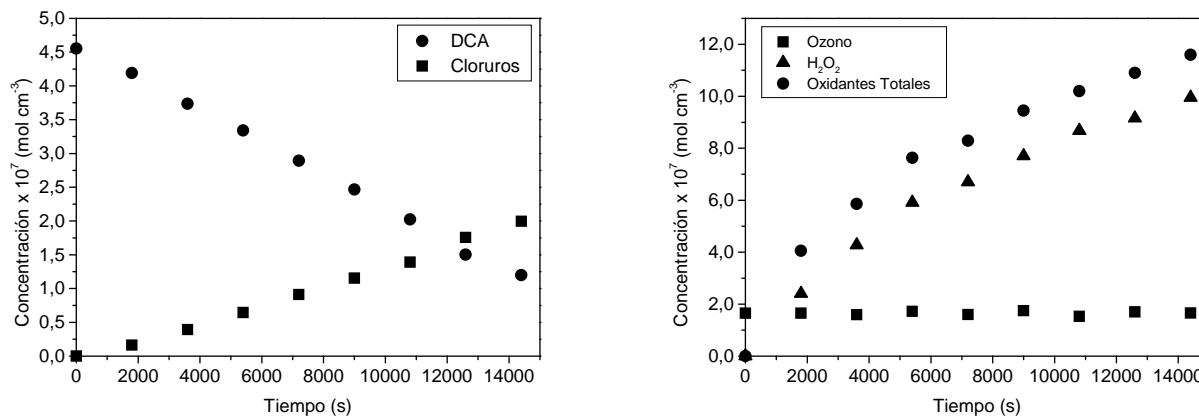


Figura F.13: Corrida 13

• **Corrida 14**

Tiempo (s)	[DCA]* (mol cm ⁻³)	[Cloruros]* (mol cm ⁻³)	[Ozono] (mol cm ⁻³)	[Oxidante Total] (mol cm ⁻³)	[H ₂ O ₂]* (mol cm ⁻³)
0	3.080E-07	0.000E+00	1.029E-07	2.06E-09	0
900	2.678E-07	9.865E-09	9.860E-08	2.06E-07	1.070E-07
1800	2.540E-07	1.915E-08	1.008E-07	3.09E-07	2.077E-07
3600	2.206E-07	4.291E-08	1.085E-07	4.61E-07	3.530E-07
5400	1.834E-07	7.108E-08	1.054E-07	5.87E-07	4.812E-07
7200	1.385E-07	9.388E-08	1.049E-07	6.58E-07	5.530E-07
9000	9.880E-08	1.178E-07	9.270E-08	7.24E-07	6.311E-07
10800	5.520E-08	1.416E-07	1.092E-07	7.47E-07	6.379E-07
12600	3.114E-08	1.614E-07	9.789E-08	7.30E-07	6.323E-07
14400	0.000E+00	1.670E-07	1.035E-07	6.82E-07	5.784E-07

(*) Resultado del promedio de 3 determinaciones

Conversión de DCA al cabo de 2 hs de reacción: 55.04%

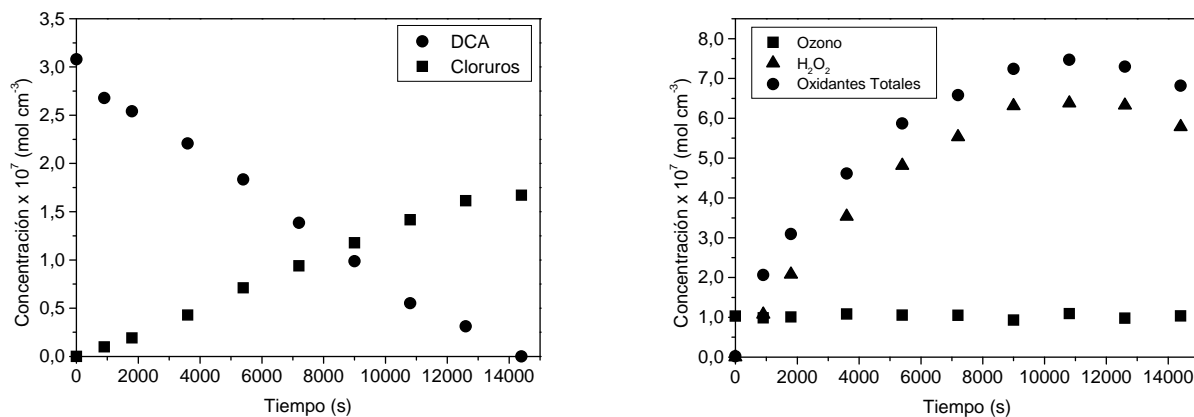


Figura F.14: Corrida 14

Fotólisis de Ozono

Las corridas que se exponen a continuación fueron realizadas en ausencia de DCA, para estudiar la fotólisis del Ozono. Debido a las bajas concentraciones de Oxidantes presentes, hay casos donde la concentración detectada de Oxidantes Totales es menor a la concentración de Ozono. Esto puede deberse a errores de medición, que en concentraciones pequeñas se hacen mas notorios. En estos casos, se asume que la concentración de Peróxido de Hidrógeno (Oxidantes Totales – Ozono) es cero.

• **Corrida 15**

Tiempo (s)	[Oxidante Total] (mol cm ⁻³)	[Ozono] (mol cm ⁻³)	[H ₂ O ₂]* (mol cm ⁻³)
0	1.691E-07	1.752E-07	0.000E+00 (★)
900	1.830E-07	1.932E-07	0.000E+00 (★)
1800	1.629E-07	1.927E-07	0.000E+00 (★)
3600	2.028E-07	1.973E-07	5.548E-09
5400	1.966E-07	1.904E-07	6.185E-09
7200	1.623E-07	1.701E-07	0.000E+00 (★)
9000	1.728E-07	1.506E-07	2.214E-08
10800	1.903E-07	1.654E-07	2.487E-08
12600	1.541E-07	1.516E-07	2.492E-09

(★) La concentración medida de Oxidante Total es menor a la concentración de Ozono.

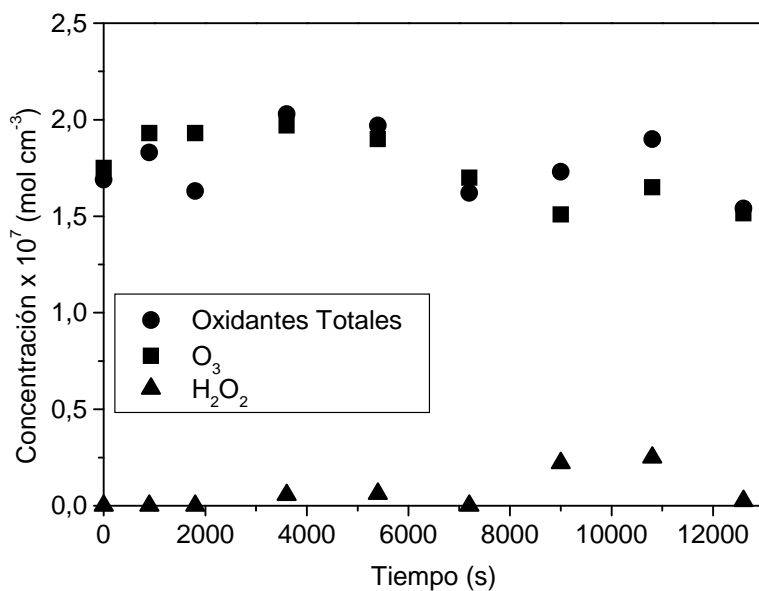


Figura F.15: Corrida 15

Corrida 16

Tiempo (s)	[Oxidante Total] (mol cm ⁻³)	[Ozono] (mol cm ⁻³)	[H ₂ O ₂]* (mol cm ⁻³)
0	1.985E-07	1.541E-07	4.441E-08
900	2.693E-07	1.444E-07	1.248E-07
1800	3.440E-07	9.620E-08	2.478E-07
3600	6.734E-08	7.846E-08	0.000E+00 (★)
5400	6.878E-08	6.127E-08	7.507E-09
7200	6.781E-08	5.767E-08	1.014E-08
9000	6.824E-08	6.662E-08	1.616E-09
10800	7.771E-08	6.422E-08	1.349E-08

(★) La concentración medida de Oxidante Total es menor a la concentración de Ozono.

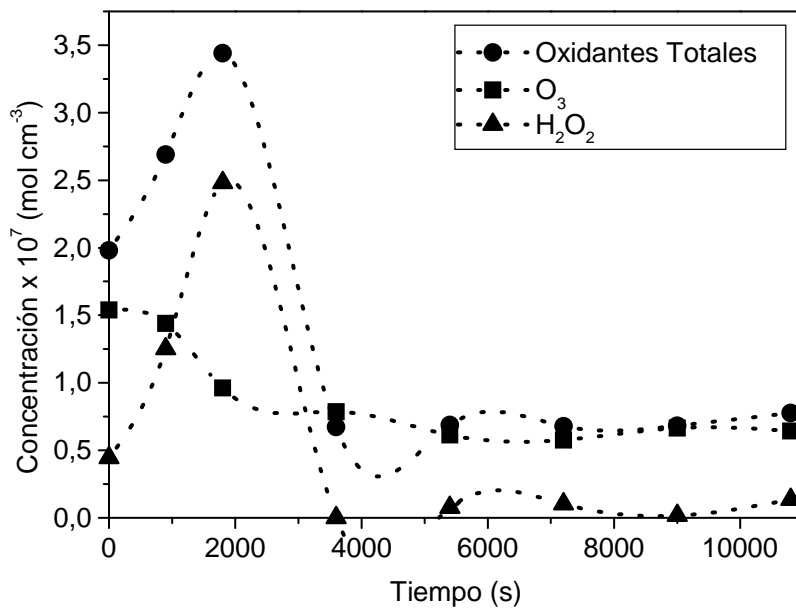


Figura F.16: Corrida 16

• **Corrida 17**

Tiempo (s)	[Oxidante Total] (mol cm ⁻³)	[Ozono] (mol cm ⁻³)	[H ₂ O ₂]* (mol cm ⁻³)
0	4.88E-08	8.20E-08	0.00E+00 (★)
900	5.94E-08	1.02E-07	0.00E+00 (★)
1800	5.91E-08	9.96E-08	0.00E+00 (★)
3600	7.50E-08	9.30E-08	0.00E+00 (★)
5400	7.65E-08	9.28E-08	0.00E+00 (★)
7200	8.68E-08	8.62E-08	6.85E-10
9000	8.57E-08	9.20E-08	0.00E+00 (★)
10800	1.04E-07	7.14E-08	3.22E-08

(★) La concentración medida de Oxidante Total es menor a la concentración de Ozono.

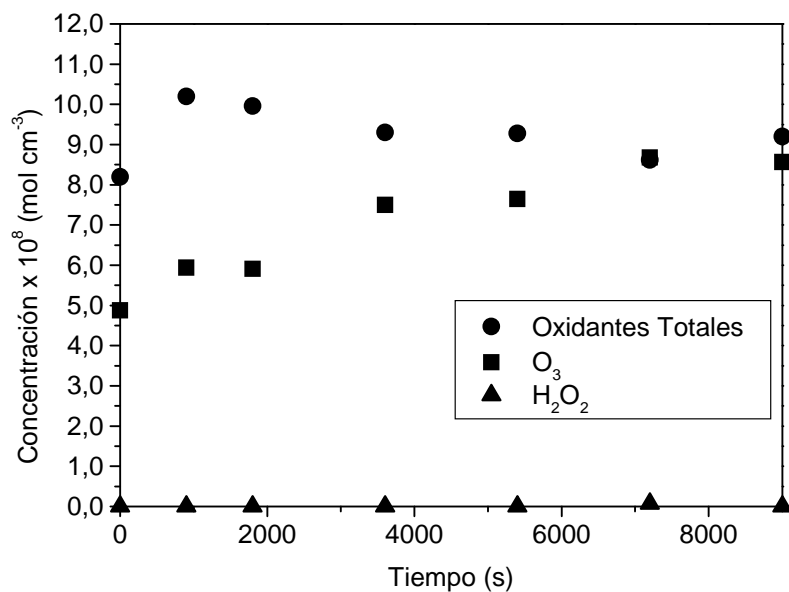


Figura F.17: Corrida 17

• **Corrida 18**

Tiempo (s)	[Oxidante Total] (mol cm ⁻³)	[Ozono] (mol cm ⁻³)	[H ₂ O ₂]* (mol cm ⁻³)
0	7.79E-08	8.26E-08	0.00E+00 (★)
900	2.24E-07	6.12E-08	1.63E-07
1800	1.46E-07	1.81E-08	1.28E-07
3600	3.88E-08	3.13E-08	7.52E-09
5400	5.96E-08	2.14E-08	3.82E-08
7200	6.10E-08	0.00E+00	6.10E-08
9000	7.20E-08	1.02E-08	6.18E-08
10800	8.39E-08	2.91E-08	5.48E-08

(★) La concentración medida de Oxidante Total es menor a la concentración de Ozono.

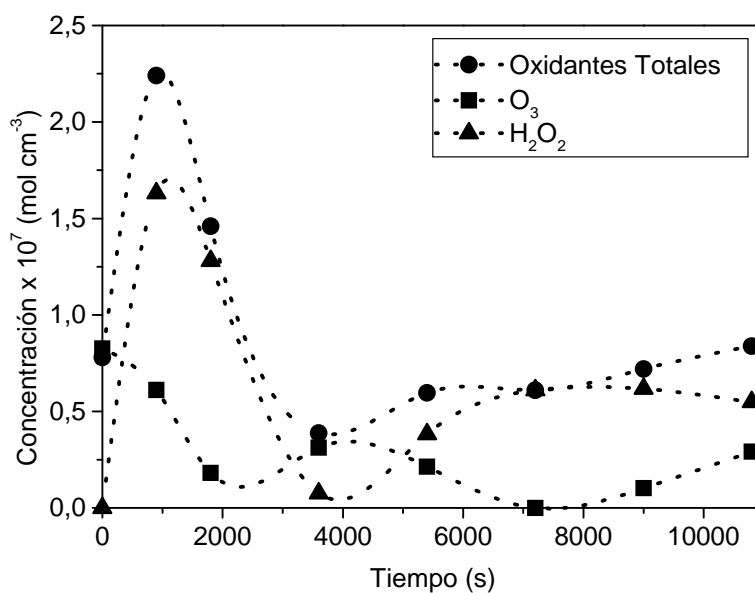


Figura F.18: Corrida 18

Apéndice G

Lámparas Utilizadas

Apéndice G: Lámparas Utilizadas

1) Lámparas Philips TUV (15 W)

Philips TUV Lamps

PHILIPS TUV, TUV-Long-Life

Definition

UV-C lamps of type TUV with main-emission at 253,7 nm.

Application

Inactivity of microorganisms (disinfection)
 Numerous photochemical und photobiological methods
 Irradiation specified photopolymers
 Analysis
 Stimulating fluorescence

Description

TUV-Hg-low pressure lamps are able to issue the 253,7 nm radiation with an efficiency of 30 % because of the use of special glasses.

They are electrically similar to their equivalent TL lamps (require the same ballasts and starters).

Ozone-forming radiation is not produced.

TUV Long-Life-Lamps

TUV-lamps are low pressure mercury lamps. These lamps have an envelope of special glass that filters out the ozone-forming radiation. The primary radiation generated by these lamps consists almost exclusively of a spectral line at 254 nm, which is close to the maximum for the germicidal effect.

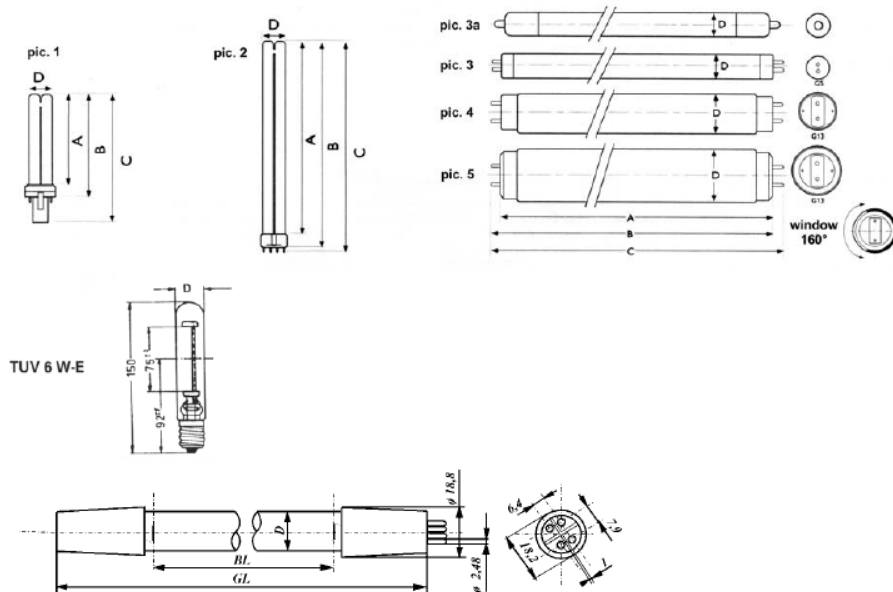
The special envelope inside means a very low radiation loss.

Attention!

The radiation (direct or indirect) is harmful to the health of all living creatures!

Instructions for lamps with UV radiation

Please take notice of application recommendations and health and safety standard. Do always protect skin and eyes against the ultraviolet rays.





Lámparas germicidas baja presión doble terminal
Lâmpadas germicidas baixa pressão duplo terminal



Características

- Emiten radiación UV de onda corta con un pico de 253.7 nm (UV-C) para acción germicida
- El vidrio de la lámpara filtra la línea de formación de ozono de 185 nm
- El revestimiento interno patentado por Philips limita la depreciación de la potencia útil de UV-C, mejorando el mantenimiento
- Evitar la exposición directa de la piel y ojos
- Versiones SECURA para retener el vidrio en caso de rotura
- Consultar el balasto recomendado para cada lámpara

Aplicaciones

- Matar o inactivan bacterias, virus y otros organismos primitivos
- Desinfección de aire, agua y superficies en hospitales, entornos de investigación bacteriológica y farmacéuticos, e industrias de procesamiento de alimentos como lácteos, fábricas de cerveza y panadería industrial
- Desinfección de agua potable, aguas residuales, piscinas, sistemas de aire acondicionado, cámaras frigoríficas, materiales de embalaje, etc.
- Utilizadas en varios procesos fotoquímicos

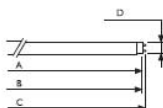
Características

- *Emitem radiação UV de onda curta com um pico de 253.7 nm (UV-C) para acção germicida*
- *O vidro da lâmpada filtra a linha de formação de ozono de 185 nm*
- *O revestimento interno patentado pela Philips limita a depreciação de potência útil de UV-C, melhorando a manutenção*
- *Evitar a exposição directa da pele e olhos*
- *Versões SECURA para retêr o vidro em caso de ruptura*
- *Consultar o balastro recomendado para cada lâmpada*

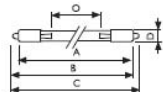
Aplicações

- *Matar bactérias, virus e outros organismos*
- *Desinfeção do air, água e superfícies em hospitais, centros de investigação bacteriológica e farmacêuticos, e indústrias alimentares (lácteos, fábricas de cerveja e padaria industrial)*
- *Desinfeção de água potável, águas residuais, piscinas, sistemas de ar condicionado, câmaras frigoríficas, materiais de embalagem, etc.*
- *Utilizadas em vários processos fotoquímicos*

Casquillo G5 y G13



Casquillo SP



Tipo	Base	Horas de vida Tiempo vida (h)	UVC (W)	Dimensiones Dimensiones A B C D (mm)	UE	EOC	Código	Precio Precio €
TUV 4W	G5	6000	0.9	135 141 149 16	25	63872427	ESA	11,22
TUV 6W	G5	9000	1.5	212 218 225 16	25	62364527	ESA	11,75
TUV 8W	G5	9000	2.1	288 294 301 16	25	62368327	ESA	12,25
TUV 10W	G13	9000	2.5	331,5 338,6 345,7 26	25	89563940	ESA	13,00
TUV 11W	G5	9000	2.6	212 218 225 16	25	55965427	ESA	14,30
TUV Longlife 15W	G13	9000	4.7	436 443 450 26	25	72617940	ESA	13,25
TUV 16W	G5	9000	3.9	288 294 301 16	25	63869427	ESA	15,30
TUV 18W TLD	G13	9000	4.5	589,9 594,5 596,6 28	25	26413840	ESA	20,00
TUV TL-D 25W	G13	9000	7	436 443 450 26	25	64161840	ESA	18,90
TUV 25W	G5	1000	7.2	516,9 524 531,1 16	25	88905827	ESA	20,00
TUV TL-D 30W	G13	9000	11.2	893 900 907 26	25	72620940	ESA	21,45
TUV TL-D 36W	G13	9000	15.3	1198 1205 1212 26	6	61854210	ESA	29,10
TUV TL-D 55W HO	G13	9000	18	893 900 907 26	6	61866510	ESA	24,50
TUV TL-D 75W HO	G13	9000	26	1198 1205 1212 26	6	61851110	ESA	38,75
TUV 64T5 75W	G5	9000	31	1524 1530 1537 16	40	63976955	ESA	36,75
TUV TLD 95W HO	G13	5000	22.5	1500 1504,7 1507,1 28	25	89392540	ESA	68,00
TUV TL 115W -RVHO	G13	5000	33.5	1198 1205 1212 39	6	62719310	ESA	102,00
TUV TL 115W VHO	G13	5000	38.8	1198 1205 1212 39	6	61759010	ESA	91,80
TUV 36T5 SP 40 W	SP	9000	15	842 851 860 19 762	32	64036999	ESA	32,65
TUV 64T5 SP 75 W	SP	9000	31	1553 1562 1571 19 1473	32	64079699	ESA	39,80
TUV 18W TL-D	G13	9000	4.5	589,9 594,5 596,6 28	25	26413840	ESA	20,00
TUV TL-D 95W HO	G13	5000	22.5	1500 1504,7 1507,1 28	25	89392540	ESA	68,00

2) Lámparas Heraeus NNI 40-20 (40 W)

Technische Daten / Technical Data

Heraeus

Hg-Niederdruck / Low pressure mercury

Strahler NNI 40/20

Artikelnummer / Part number: 45000061

Geometrische Daten / Dimensions:
Siehe Skizze (nicht maßstabgerecht) / Drawing not to scale

Elektrische Daten / Electrical Data:

Strahlerleistung	/ Lamp wattage:	35	W
Strahlerspannung	/ Lamp voltage:	30	V
Strahlerstrom	/ Lamp current:		A
Versorgungsspannung	/ Line voltage:	230	V

Vorschaltgerät	/ Ballast:	Electronic Ballast	#80007321 (single)
Zündgerät	/ Ignitor:		#80007522 (twin)

Betriebsweise / Operating Conditions:

Kühlung	/ Cooling:	Konvektion	/ Convection
Brennlage	/ Operating position:	optional	
Leuchtrohrtemperatur	/ Tube temperature:	<150	°C
Zündverzögerung	/ Ignition retardation:	<10	s
Schaltrhythmus	/ modulating cycle:	5.5 h on / 0.5 h off	

Bestrahlungsstärke 0h-Wert / Irradiance 0h-value:

0.06 mW/cm² (254 nm) Entfernung / Distance: 100 cm

Lebensdauer / Lifetime:

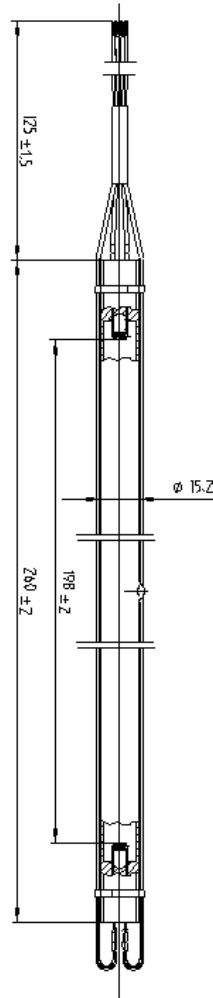
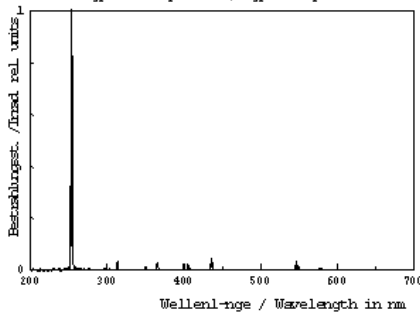
Abhängig von der Betriebsweise / function of operating conditions

Nutzlebensdauer	/ time to failure:	4000	Stunden / hours
Intensitätsrückgang	<50 % bei 254 nm n. 5000 Std. - Bezug: 0 Std.-Wert.		
Intensity decrease:	<50 % at 254 nm a. 5000 h - based on 0 h level.		

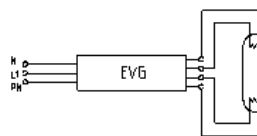
Diese Angaben sind typische Mittelwerte. Aus physikalisch technischen Gründen können Exemplantstreuungen auftreten.
These are average values.

Individual lamps may vary due to physical or technical differences.

Typisches Spektrum / typical spectrum



STROMLAUFPLAN / Circuit diagram



Erstellt: 01-11-95 GLL/32CB

geändert: 22-03-02 HGL

Heraeus Noblelight GmbH
Postfach 1146
Reinhard Heraeus Ring 7
D-63801 Kleinostheim

Tel.: 06027/507490
FAX.: 06027/507410

Diese Unterlage ist gemäß § 2 Ziffern 1, 1 Urheberrechtsgesetz geschützt. Sie darf Dritten weder ganz noch teilweise mitgeteilt werden. Wegen des Verbots der unerlaubten Vervielfältigung von Unterlagen wird auf § 91 ff. Urheberrechtsgesetz und auf §§ 1, 18 Gesetz gegen unlauteren Wettbewerb verwiesen.

Bibliografía

Bibliografía

Acero, Haderlein, Schmidt; Suter, von Gunten, MTBE oxidation by conventional ozonation and the combination ozone/hydrogen peroxide: efficiency of the processes and bromate formation, *Environ Sci Technol.*, 35, 4252 (2001).

Allen, Hochanadel, Ghormley, Davis, Decomposition of water and aqueous solutions under mixed fast neutron and gamma radiation. *J. Phys. Chem.* (1952), 56, 575–586.

Alvárez, García-Araya, Beltrán, Giráldez, Jaramillo, Gómez-Serrano, The influence of various factors on aqueous Ozone decomposition by granular activated carbons and the development of a mechanistic approach, *Carbon*, 44 (2006), 3102-3112.

Apostolova, Pendin, Kholodkevich, Yushina, Kinetic Model of Oxidation of Organic Compounds in Aqueous Medium under simultaneous action of Ozone and Ultraviolet Radiation, *Russian Journal of Applied Chemistry*, Vol. 68, N° 11, part 2, (1995).

Bader, Hoigné, Determination of Ozone in water by the indigo method. A submitted standard method., *Ozone: Sci. Eng.* 4 (1982), 169–176.

Bahnemann, Kholuiskaya, Dillert, Kulak, Kokorin, Photodestruction of Dichloroacetic Acid Catalyzed by Nano-Sized TiO₂ Particles, *Applied Catalysis B: Environmental* 36, 161-169 (2002).

Ballari, Brandi, Alfano, Cassano, Mass transfer limitations in photocatalytic reactors employing titanium dioxide suspensions: I. Concentration profiles in the bulk, *Chem. Eng. J.* 36, 50-65, (2008a).

Ballari, Brandi, Alfano, Cassano., Mass transfer limitations in photocatalytic reactors employing titanium dioxide suspensions: II. External and internal particle constrains for the reaction, *Chem. Eng. J.* 136, 242-255, (2008b).

Beltrán, Álvarez, Acedo, Rivas, Kinetic modelling of aqueous atraxine ozonation processes in a continuous flow bubble contactor, *Journal of Hazardous Materials B80* (2000) 198-206

Beltrán, Encinar, Alonso, Nitroaromatic Hydrocarbon Ozonation in Water. 1. Single Ozonation, *Ind. Eng. Chem. Res.* (1998), 37, 25-31.

Beltrán, Encinar, Alonso, Nitroaromatic Hydrocarbon Ozonation in Water. 2. Combined Ozonation with Hydrogen Peroxide or UV Radiation, *Ind. Eng. Chem. Res.* (1998), 37, 32-40.

Beltrán, García-Araya, Acedo, Advanced Oxidation of Atrazina in Water-II. Ozonation Combined with Ultraviolet Radiation, *Wat. Res.* Vol. 28 N° 10, pp. 2165-2174, (1994).

Beltrán, García-Araya, Acedo, Advanced Oxidation of Atrazine in Water – II. Ozonation combined with Ultraviolet Radiation, *Wat. Res.* Vol. 28, 10, pp. 2165-2174, (1994)

Beltrán, García-Araya, Álvarez, Rivas, Aqueous Degradation of Atrazine and Some of Its Main By-Products with Ozone/Hydrogen Peroxide, *J. Chem. Technol. Biotechnol.* 71, 345 – 355, (1998).

Beltrán, *Ozone Reaction Kinetics for Water and Wastewater Systems*, Lewis Publishers Inc., New York, (2003).

Beltrán, Rivas, Acedo, Atrazine removal by ozonation processes in surface waters. *Journal of Environ. Science and Health, Part B.*, 34, 449 (1999a).

Beltrán, Rivas, Álvarez, Alonso, Acedo, A Kinetic Model for Advanced Oxidation Processes of Aromatic Hydrocarbons in Water: Application to Phenanthrene and Nitrobenzene, *Ind. Eng. Chem. Res.* (1999), 38, 4189-4199.

Beltrán, Rivas, Álvarez, Montero-de-Espinosa, Kinetics of Heterogeneous Catalytic Ozone Decomposition in Water on an Activated Carbon. *Ozone: Sci. Eng.* 4, 227-237, (2002).

Beltrán, Rivas, Montero-de-Espinosa, Catalytic Ozonation of Oxalic Acid in an aqueous TiO₂ slurry reactor, *Applied Catalysis B: Environmental* 39, 221-231, (2002).

Beltrán, Rivas, Montero-de-Espinosa, Iron Type catalysts for the ozonation of oxalic acid in water. *Water Research*, 39, 3553-3564, (2005).

Beltrán, Rodríguez, Romero, Kinetics of the ozonation of muconic acid in water, *Journal of Hazardous Materials*, 138, 534-538, (2006).

Beltrán; García-Araya , Gimeno, Effects of Single and Combined Ozonation with Hydrogen Peroxide or UV Radiation on the Chemical Degradation and Biodegradability of Industrial Wastewaters, *Water Research*, 33, 723-732, (1999b).

Benítez, Acero, González, García, Application of Ozone and Advanced Oxidation Processes to the Treatment of Lye-Wastewaters from the Table Olives Industry, *Ozone: Sci. Eng.* 24, 105-116, (2002b).

Benítez, Acero, Real, Degradation of Carbofuran by using ozone, UV radiation and advanced oxidation processes, *J. Hazard Mater.*, 89, 51 (2002a).

Bielski, Allen, Mechanisms of disproportionation of superoxide radicals. *J. of Phys. Chem.*, 81, 11, 1048-1050, (1977).

Blanco, Malato, Estrada, Bandala, Gelover, Leal, Purificación de Aguas por Fotocatálisis Heterogénea: Estado del Arte, En: Eliminación de Contaminantes por Fotocatálisis Heterogénea, M. Blesa (Ed.), Red CYTED, VIII-G, Cap. 3, Argentina, 51 (2001).

Bouaifi, Hebrard, Bastoul, Roustan, A comparative study of gas hold-up, bubble size, interfacial area and mass transfer coefficients in stirred gas-liquid reactors and bubble columns, Chem. Eng. Process. 40, 97-111, (2001).

Bühler, Saehelin, Hoigné, Ozone decomposition in water studied by pulse radiolysis. 1. HO_2/O_2^- and HO_3/O_3^- as intermediates, J. Phys. Chem. 88 (1984) 2560-2564.

Buxton, Greenstock, Phyllip, Ross, Critical review of Rate Constants for Reactions of Hydrated Electrons, Hydrogen Atoms and Hydroxyl Radicals ($^*\text{OH}/^*\text{O}^-$) in Aqueous Solution. J. of Physical and Chem., Reference Data, 17 (1988), 513-886

Cassano, Alfano, Irazoqui, The local and observed photochemical reaction rates revisited, A.E., Photochem. Photobiol. Sci., 8, 1047-1058, (2009).

Cassano, Alfano, Photoreactor Analysis through Two Examples in Advance Oxidation Technologies. Anales Acad. Nac. de Cs. Ex, Fis. y Nat., 53, 84-120 (2001).

Cassano, Alfano, Reaction Engineering of Suspended Solid Heterogeneous Photocatalytic Reactors, Catalysis Today, 58, 167-197 (2000).

Cassano, Alfano, Scaling-Up of Photoreactors. Applications to Advanced Oxidation Processes Advances in Chemical Engineering Volume 36, Pages 229-287, (2009).

Cassano, Martín, Brandi, Alfano, Photoreactor Analysis and Design: Fundamentals and Applications. Ind. Eng. Chem. Res., 34, 2155-2201 (1995).

Chelkowska, Grasso, Fabián, Gordon, Numerical simulations of aqueous Ozone decomposition. Ozone: Science and Engineering, (1992), 33-39.

Christensen, Sehested, Corfitzen, Reactions of hydroxyl radicals with hydrogen peroxide at ambient and elevated temperatures. J. of Physical Chem. 86 (1982), 1588-1590.

Chu W., Ching M.H., Modeling the ozonation of 2,4-dichlorophoxyacetic acid through a kinetic approach, Wat. Res. 37, 39-46 (2003).

Domènech, X., Jardim, W.W.F., Litter, M.I., Procesos Avanzados de Oxidación para la eliminación de contaminantes. In: Blesa, M.A. (Ed.). Eliminación de Contaminantes por Fotocatálisis Heterogénea. Red CYTED VIII-G, Buenos Aires (2001).

Faria, Órfão, Pereira, Ozone Decomposition in Water Catalyzed by Activated Carbon: Influence of Chemical and Textural Properties, Ind. Eng. Chem. Res. 45 (2006), 2715-2721.

Gamal, Smith, Comparing Different Designs and Scales of Bubble Columns for Their Effectiveness in Treating Kraft Pulp Mill Effluents, Ozone: Sci. Eng., 24, 307-320 (2002).

Garoma, Gurol, Comprehensive Kinetic Model for the Degradation of Methyl tert-Butyl Ether by an Ozone/UV Process, *Ind. Eng. Chem. Res.* 47, 7654-7662, (2008).

Garoma, Gurol, Degradation of tert-Butyl Alcohol in Dilute Aqueous Solution by an O₃/UV Process. *Environ. Sci. Technol.*, 38, 5246-5252 (2004).

Garoma, Gurol, Modeling Aqueous Ozone/UV Process Using Oxalic Acid as a Probe Chemical, *Environ. Sci. Technol.* 39, 7964-7969 (2005).

Garoma, Matsumoto, Ozonation of aqueous solution containing bisphenol A: Effect of operational parameters, *J. Hazard. Mat.* 167 1185–1191, (2009).

Gilbert, Influence of Ozone on the Photocatalytic Oxidation of Organic Compounds, *Ozone: Sci. Eng.*, 24, 75-82, (2002).

Giri, Ozaki, Ishida, Takanami, Taniguchi, Synergy of ozonation and photocatalysis to mineralize low concentration 2,4-dichlorophenoxyacetic acid in aqueous solution, *Chemosphere* 66, 1610-1617, (2007).

Glaze, Kang, Advanced Oxidation Processes. Description of a Kinetic Model for the Oxidation of Hazardous Materials in Aqueous Media with Ozone and Hydrogen Peroxide in a Semibatch Reactor *Ind. Eng. Chem. Res.*, 28, 1573-1580 (1989)

Glaze, Kang, Advanced Oxidation Processes. Test of a Kinetic Model for the Oxidation of Organic Compounds with Ozone and Hydrogen Peroxide in a Semibatch Reactor *Ind. Eng. Chem. Res.*, 28, 1580-1587 (1989)

Gurol, Akata, Kinetics of Ozone Photolysis in Aqueous Solution, *AIChE Journal.* 42 (1996), 3283-3292.

Gurol, Singer, Kinetics of ozone decomposition: A dynamic approach, *Environ. Sci. Technol.* 16, 377-383, (1982).

Ikemizu, Morooka, Kato, Decomposition Rate of Ozone in Water with Ultraviolet Radiation, *Journal of Chemical Engineering of Japan* Vol.20 , No.1, pp.77-81, (1987).

Ku, Su, Shen, Decomposition kinetics of ozone in aqueous solution, *Ind. Eng. Chem. Res.* 35, 3369-3374 (1996).

Ku, Wang, Decomposition of 2-Chlorophenol in Aqueous Solutions by Ozone/UV Processes in the Presence of t-Butanol, *Ozone: Sci. Eng.*, 24, 133-144 (2002).

Latifoglu, Gurol, The effect of humic acids on nitrobenzene oxidation by ozonation and O₃/UV processes, *Water Res.* 37, 1879-1889, (2003).

Legrini, Oliveros, Braun, Photochemical Processes for Water Treatment, *Chem. Rev.* (1993), 93, 671-698

Levenberg, A method for the solution of certain problems in least squares. *Quarterly of Applied Mathematics*, 2 (1944), 164–168.

Liakous, Paulou, Lyberatos, Ozonation of Azo Dyes, *Wat. Sci. Tech.*, 35, 279-286 (1997).

Litter, M.I. Tecnologías avanzadas de oxidación: tecnologías solares. In: Blesa, M.A.B., G.J. (Ed.). *Tecnologías solares para la desinfección y descontaminación del agua*, Buenos Aires, Argentina, pp 67-83 (2005).

López-López, J.S. Pic, H. Debellefontaine, Ozonation of azo dye in a semi-batch reactor: A determination of the molecular and radical contributions, *Chemosphere* 66, 2120–2126, (2007).

Lovato, Martin, Cassano, A reaction kinetic model for ozone decomposition in aqueous media valid for neutral and acidic pH, *Chem. Eng.*

J. 146 (2009), 486-497

Lucas, Peres, Yan Lan, Li Puma, Ozonation kinetics of winery wastewater in a pilot-scale bubble column reactor, *Water Research* (2009), 43, 1523-1532.

Morooka, Kusakabe, Hayashi, Isomurat, Ikemizu, Decomposition and Utilization of Ozone in Water Treatment Reactor with Ultraviolet Radiation, *Ind. Eng. Chem. Res.* 27, 2372-2377, (1988).

Murov, Carmichael, Hayon, *Handbook of Photochemistry*, 2nd Edition, Marcel Dekker: New York, (1993).

Oppenländer, T., *Photochemical Purification of a Water and Air. Advanced Oxidation Processes (AOPs): Principles, Reaction Mechanisms, Reactor Concepts.* Wiley-VCH, Weinheim, (2002).

Ozisik, *Radiative Transfer and Interactions with Conduction and Convection.* Wiley: New York (1973).

Peyton, Glaze, Destruction of Pollutants in Water with Ozone in Combination with Ultraviolet Radiation. 3. Photolysis of Aqueous Ozone *Environ. Sci. Technol.*, 761-767, (1988).

Peyton, Glaze, Mechanism of Photolytic Ozonation *ACS Summarium Series*, 327, (1987).

Rao, Chu, A new approach to quantify the degradation kinetics of linuron with UV, ozonation and UV/O₃ processes. *Chemosphere* 74, 1444-1449 (2009).

Rivas, Beltrán, Gimeno, Carbajo, Fluorene Oxidation by Coupling of Ozone, Radiation and Semiconductors: A Mathematical Approach to the Kinetics, *Ind. Eng. Chem. Res* (2006), 45, 166-174.

Safarzadeh-Amiri, O₃/H₂O₂ Treatment of MTBE in Contaminated Waters: Effect of Background COD on the O₃ dose, *Ozone*, 24, 55-61 (2002).

Sehested, Corfitzen, Holcman, Fischer, Hart, On the Mechanism of the Decomposition of Acidic O₃ Solutions, Thermally or H₂O₂-Initiated., *J. Phys Chem.* 102, 2667-2672 (1998).

Sehested, Corfitzen, Holcman, Fischer, Hart, The Primary Reaction in the Decomposition of Ozone in Acidic Aqueous Solutions, *Environ. Sci. Technol.* 25, 1589-1596 (1991).

Sehested, Holcman, Bjergbakke, Hart E., A pulse Radiolytic Study of the Reaction OH+O₃ in Aqueous Medium., *J. Phys Chem.* 88, 4144-4147 (1984).

Sehested, Holcman, Hart, Rate constants and products of the reactions of e_{aq}⁻, O₂⁻, and H with Ozone in aqueous solutions, *J. of Physical Chem.* 87 (1983), 1951-1954.

Sotelo., Beltrán, Benítez, Beltrán-Heredia, Ozone Decomposition in Water: Kinetic Study, *Ind. Eng. Chem. Res* 26, 39-43 (1987).

Stacpoole, Henderson, Yan, James, Clinical Pharmacology and Toxicology of Dichloroacetate, *Environmental Health Perspectives Supplements* 106(4), 989-994 (1998)

Staelin, Bühler, Hoigné, Ozone decomposition in water studied by pulse radiolysis. 2. OH and HO₄ as chain intermediates, *J. Phys. Chem.* 88 (1984) 5999-6004.

Staelin, Hoigné, Decomposition of Ozone in Water in the Presence of Organic Solutes acting as Promoters and Inhibitors of Radical Chain Reactions, *Environ. Sci. Technol.* (1985), 19, 1206-1213

Tomiyasu, Fukutomi, Gordon, Kinetics and mechanism of Ozone decomposition y basic aqueous solution, *Inorg. Chem.* 24 (1985) 2962-2966.

Wang, Guo, Yang, Junji, Deng, Decomposition of two haloacetic acids in water using UV radiation, ozono and advanced oxidation processes, *J. Hazard. Mat.* 162 (2009), 1243-1248

Westerhoff, Song, Amy, Minear, Applications of Ozone decomposition models, *Ozone: Sci. and Eng.* 19 (1997), 55-73.

Wu, Yang, and Muruganandham, Kinetics and Modeling of IPA Oxidation Using Ozone-Based Advanced Oxidation Processes, *Ind. Eng. Chem. Res.* (2008), 47, 1820-1827.

Yan Lan, Nigmatullin, Li Puma, Ozonation Kinetics of cork-processing water in a bubble column reactor, *Water Research* 42, 2473-2482, (2008).

Zalazar , Labas, Martín, Brandi, Alfano, Cassano, A. E. The Extended Use of Actinometry in the Interpretation of Photochemical Reaction Engineering Data. *Chem. Eng. J.*, 109, 67-81 (2005c)

Zalazar , Romero, Martín, Cassano, Photocatalytic Intrinsic Reaction Kinetics I: Mineralization of Dichloroacetic Acid. *Chem. Eng. Science*, 60, 5240-5254 (2005a).

Zalazar, Labas, Brandi, Cassano, Dichloroacetic acid degradation employing hydrogen peroxide and UV radiation.. *Chemosphere* 66, 808–815 (2007a)

Zalazar, Labas, Lovato, Brandi, Cassano, Modelling the kinetics of UV/H₂O₂ oxidation of dichloroacetic acid. *Water Science & Technology* 55,12, 31–35 (2007c)

Zalazar, Lovato, Labas, Brandi, Cassano, Intrinsic Kinetics of the oxidative reaction of dichloroacetic acid employing hydrogen peroxide and ultraviolet radiation. Chem. Eng. Sci. 62, 5840-5853 (2007b).

Zalazar, Martín, Cassano, Photocatalytic Intrinsic Reaction Kinetics II: Effect of Oxygen Concentration on the Kinetics of the Photocatalytic Degradation of Dichloroacetic Acid. Chem. Eng. Science. 60, 4311-4322 (2005b).