

## **DEGRADACIÓN POR IRRADIACIÓN ULTRASÓNICA A BAJA ENERGÍA, DE BTEX-FENOL UTILIZANDO PERÓXIDO DE HIDRÓGENO**

S.P. Paredes<sup>1\*</sup>, M. Guerra<sup>1</sup>, M. A. Valenzuela<sup>1</sup>, M. L. Hernández-Pichardo<sup>1</sup>, S.O. Flores<sup>1</sup>.

<sup>1</sup> Instituto Politécnico Nacional, ESIQIE, Laboratorio de Catálisis y Materiales, Av. IPN S/N Zacatenco, 07738 México, México

\*Tel: (+) 52 55 57 29 60 00; Fax: (+) 52 55 55 86 27 28; mail: [sparedesc@ipn.mx](mailto:sparedesc@ipn.mx)

### **RESUMEN**

Se estudió la degradación de compuestos orgánicos (benceno, tolueno, etilbenceno, xilenos (BTEX) y fenol) en solución acuosa mediante irradiación ultrasónica en presencia de peróxido de hidrógeno ( $H_2O_2$ ). Se investigó el efecto de la concentración del contaminante en relación con el tiempo de irradiación de ultrasonido y la concentración de  $H_2O_2$ . Se encontró que existe una concentración óptima BTEX-Fenol/ $H_2O_2$  y que el tiempo de equilibrio es de tan solo 10 min a potencia de 4.8 kW y frecuencia de 45 kHz. El método es efectivo para concentraciones que oscilan de 50 ppb a 100 ppm y ecológico ya que los remanentes de la degradación para el  $H_2O_2$  se descompone en  $H_2O + O_2$ . El método desarrollado es una alternativa a los sistemas fotocatalíticos con  $TiO_2$  con la ventaja de no tener que separar el catalizador. Finalmente se pudo establecer que el proceso de degradación ultrasónica sin el empleo de coadyuvantes [ $H_2O_2$ ]], no es factible a las condiciones de potencia y frecuencia estudiadas, pudiendo ser factible a frecuencias más altas lo que implicaría mayor costo energético.

Palabra claves: irradiación ultrasónica; BTEX; degradación,  $H_2O_2$ .

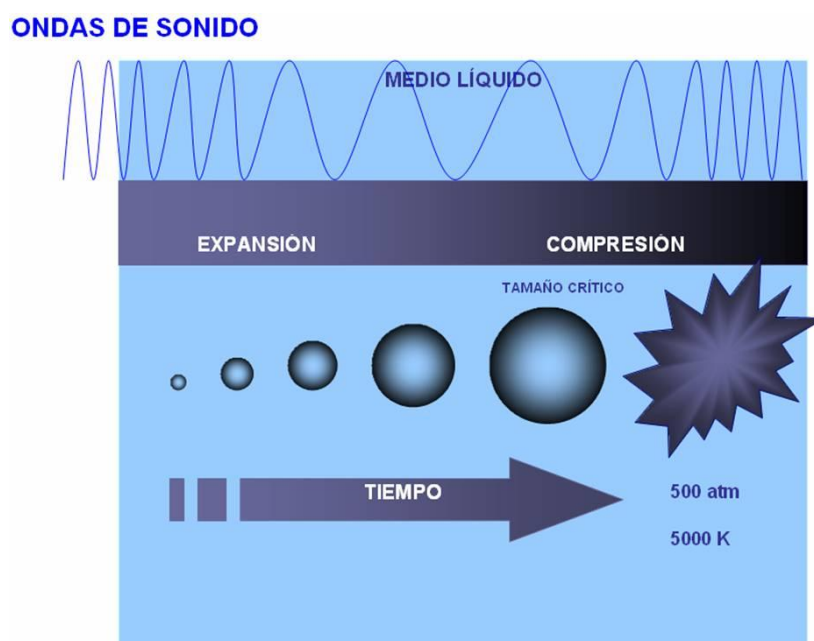
## 1.- Introducción

De acuerdo con las normas y estándares de la calidad del agua, la contaminación del agua en las grandes ciudades entre ellas la Ciudad de México, se caracteriza por contener dos grupos de contaminantes: contaminantes químicos (nitratos, metales, compuestos orgánicos volátiles y semivolátiles de entre los cuales se encuentran: disolventes, pesticidas, herbicidas y subproductos de los procesos de cloración como los trihalometanos, con efectos genotóxicos, cancerígenos y/o mutagénicos para la población; y contaminantes biológicos (bacterias, protozoarios y virus que generan problemas de salud desde infecciones gastrointestinales a desordenes nerviosos [1]. De manera particular, esta problemática se agudiza en la Ciudad de México (CM) por su elevada densidad poblacional. Esto obliga a proponer el estudio, desarrollo e implementación de alternativas tecnológicamente innovadoras a que contribuyan a su solución.

Los procesos de oxidación avanzada (POA) representan una alternativa medioambiental para degradar una amplia gama de compuestos recalcitrantes (orgánicos e inorgánicos). Entre los POA's, la oxidación/reducción fotocatalítica es una aplicación ampliamente estudiada, alcanzando altas eficiencias de degradación, operando a presión atmosférica y temperatura ambiente. El catalizador más empleado es el óxido de titanio ( $\text{TiO}_2$ ) formando una lechada con la corriente a tratar e irradiado con luz ultravioleta y/o luz solar. Este proceso tiene la desventaja de que el  $\text{TiO}_2$ , se debe separar mediante filtración y aunque se puede inmovilizar en vidrio (por ejemplo), baja significativamente su eficiencia [2]. Dentro de los POA's, existen otras alternativas muy poco estudiadas para la degradación de contaminantes, como el empleo de irradiación ultrasónica con peróxido de hidrógeno ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ), evitándose la etapa de filtración por no utilizar catalizadores sólidos como el  $\text{TiO}_2$ , además de disminuir significativamente el tiempo de tratamiento en comparación con la fotocatalisis.

El ultrasonido provee de una excelente forma de energía eficiente para el desarrollo de procesos sonoquímicos (aplicación de ondas sónicas y ultrasónicas para efectuar reacciones químicas) mediante el fenómeno de cavitación [3,4]. La cavitación ocurre cuando una energía ultrasónica de alta frecuencia se difunde en un líquido como una onda, con ciclos alternados de compresión y expansión. Si la onda de expansión es lo suficientemente

poterosa, pueden generarse presiones negativas que traen como resultado que las moléculas empiecen a separarse formando “microburbujas” o cavidades. Las cavidades así formadas absorben la energía proveniente de las ondas ultrasónicas y crecen rápidamente hasta llegar a un tamaño máximo dependiendo de la intensidad del sonido hasta colapsar o implosionar [5,6]. Este colapso establece un ambiente inusual para las reacciones químicas ya que se generan especies del tipo radicales libres [7]. En la Figura 1 se ejemplifica a detalle el proceso de cavitación.



*Figura 1. Proceso de cavitación.*

De esta manera las reacciones químicas son aceleradas sin la necesidad de catalizadores, en menos tiempo y dependiendo del tiempo de irradiación se pueden controlar algunas propiedades de los productos como son, para el caso de los sólidos el área superficial y la distribución radial de los poros, facilitando de esta manera la síntesis y/o degradación de diversos compuestos orgánicos e inorgánicos [8].

Con base a la problemática planteada en cuanto a contaminación se refiere y al uso de la sonoquímica para la degradación de compuestos químicos, se propone mejorar la calidad del agua, mediante un sistema ultrasónico a bajo costo que promueva la degradación de contaminantes orgánicos presentes; para lo cual se evaluó la irradiación de ultrasonido a

través del estudio de las variables del tiempo de exposición de las muestras a la irradiación ultrasónica y de la frecuencia del ultrasonido óptima para la degradación de los compuestos orgánicos, además de estudiar el efecto del uso de peróxido de hidrógeno como coadyuvante y la concentración idónea del mismo para promover el proceso de degradación; se sabe que entre los compuestos orgánicos aptos a degradarse se encuentran: el benceno, el tolueno, el etilbenceno, los xilenos y el fenol (BTEX–Fenol).

## **2.- Condiciones experimentales**

### *I Muestreo del agua potable*

En primera instancia se realizó un muestreo en el DF para determinar el tipo y cantidad de contaminantes presentes en el agua potable del DF, para ello se dividió la entidad en 70 cuadrantes. La caracterización de las muestras se realizó en base al método EPA 524.2 para la determinación de compuestos orgánicos (compuestos orgánicos volátiles) mientras el análisis para los cationes: arsénico, cobre, cromo, cadmio, mercurio, magnesio, plomo, sodio, bario, hierro, aluminio y zinc total de acuerdo a la norma NMX-AA-051-SCFI-2001. La Figura 2, presenta la forma en que fue dividido el D.F..



*Figura 2. Mapa del Distrito Federal dividido en 70 cuadrantes.*

Para el estudio del efecto de la degradación de la mezcla BTEX–Fenol en agua mediante la irradiación de ultrasonido con coadyuvante ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ) se prosiguió de la siguiente manera:

## *II efecto del tiempo de irradiación*

1. Se preparó una serie 5 estándares de mezcla BTEX–Fenol con un volumen de 10 mL. A una concentración de 50 ppb, los estándares fueron analizados en el fluorómetro para determinar los blancos.
2. Enseguida se adicionó a cada uno de los estándares 50  $\mu\text{L}$ . de  $\text{H}_2\text{O}_2$ , a continuación se inició la irradiación ultrasónica en modo de desgasificación con una potencia de 132 W y una frecuencia de 45 kHz.
3. Después de iniciada la irradiación ultrasónica, se fueron retirando paulatinamente cada uno de los estándares a 5, 10, 20, 40 y 60 minutos.
4. Los estándares irradiados fueron analizados por segunda vez en el fluorómetro para cuantificar la cantidad de material degradado mediante la comparación con el blanco.
5. El procedimiento se repitió para concentraciones de 100, 200 y 1000 ppb

## *III Efecto del volumen de coadyuvante*

Para el estudio del efecto del volumen de coadyuvante en relación a la degradación de BTEX–Fenol se trabajó de la siguiente manera:

1. Se prepararon 6 estándares de mezcla BTEX–Fenol con un volumen de 10 mL a una concentración de 50 ppb.
2. Los estándares fueron analizados en el fluorómetro para determinar el blanco de cada uno.
3. A cada uno de los estándares se adicionó una cantidad diferente de coadyuvante en el orden de 10, 20, 40, 80, 100. y 200  $\mu\text{L}$  de agua oxigenada.
4. Los estándares fueron sometidos a irradiación por 5 min a 132 W y una frecuencia de 45 kHz, pasado el tiempo de tratamiento ultrasónico se leyó la intensidad de fluorescencia y por comparación con el blanco se calculó, el porcentaje de material degradado en cada caso.
4. El procedimiento se repitió a diferentes concentraciones de contaminante hasta 200 ppm.

## **3.- Resultados y discusión**

### *Muestreo*

A continuación se presentan los resultados más relevantes del muestreo efectuado, en donde de manera general se destaca que en la mayoría de los casos los valores de los

parámetros estudiados se encuentran por debajo de los parámetros que se establecen en la Norma Mexicana; sin embargo, organismos internacionales de salud establecen valores menores a los parámetros estudiados. En la Tabla 1 se resumen los valores establecidos como límites máximos permisibles según la norma NMX-AA-051-SCFI-2001, los valores recomendables por organismos internacionales (U.S. EPA) y los valores diarios consumidos en base a la caracterización del agua potable muestreada considerando un consumo promedio de 2 L de agua al día y un peso promedio de las personas de 65 Kg., considerando las características étnicas de la población del área metropolitana.

*Tabla 1. Resultados del muestreo efectuado en el D.F.*

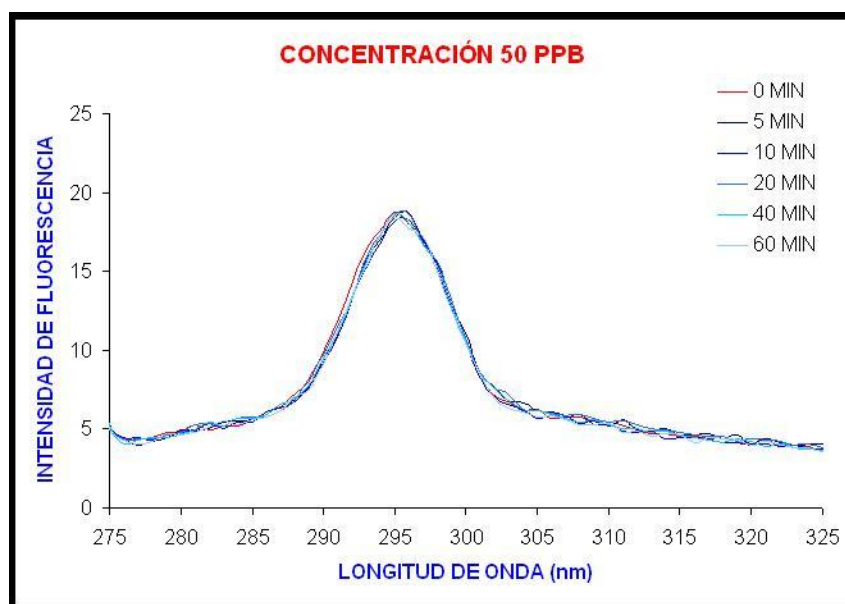
<b>CONTAMINANTE</b>	<b>LÍMITES MÁXIMOS</b>		
	<b>NMX-127-SSA1-2000 (mg/L)</b>	<b>VALOR RECOMENDADO</b>	<b>VALOR DIARIO CONSUMIDO</b>
<b>Arsénico</b>	<b>0.025</b>	<b>0.005 µg/Kg./día</b>	<b>0.025 µg/Kg./día</b>
<b>Aluminio</b>	<b>0.200</b>	<b>0.0015 mg/Kg./día</b>	<b>0.003 mg/Kg./día</b>
Bario	0.700	0.0615 µg/Kg./día	0.003 mg/Kg./día
Zinc	5	0.1540 mg/Kg./día	0.0043 mg/Kg./día
<b>Cobre</b>	<b>2</b>	<b>0.0310 mg/Kg./día</b>	<b>0.185 mg/Kg./día</b>
<b>Cromo</b>	<b>0.050</b>	<b>0.0050 mg/Kg./día</b>	<b>0.0043 mg/Kg./día</b>
Cadmio	0.005	0.0020 mg/Kg./día	0.0012 mg/Kg./día
Mercurio	0.001	0.00003 mg/Kg./día	0.000015 mg/Kg./día
<b>Manganeso</b>	<b>0.150</b>	<b>0.0015 mg/Kg./día</b>	<b>0.0043 mg/Kg./día</b>
<b>Plomo</b>	<b>0.010</b>	<b>0.0003 mg/Kg./día</b>	<b>0.00077 mg/Kg./día</b>
Trihalometanos	0.200	0.030 mg/Kg./día	0.0016 mg/Kg./día
Benceno	0.010	0.00015 mg/Kg./día	0.0015 mg/Kg./día
Tolueno	0.700	0.030 mg/Kg./día	0.0015 mg/Kg./día
Etilbenceno	0.300	0.021 mg/Kg./día	0.0015 mg/Kg./día
Xilenos	0.500	0.300 mg/Kg./día	0.0015 mg/Kg./día

De acuerdo a la tabla se observa que entre los contaminantes mostrados el cromo hexavalente tiene un valor de consumo diario demasiado cercano a su valor recomendado por la U.S. EPA; de igual forma se puede analizar que cationes como son; el arsénico, el aluminio, el cobre, el manganeso y el plomo se encuentran con concentraciones por arriba a sus valores recomendados (U.S. EPA). Por otro lado los compuestos orgánicos, como el benceno, se encuentra dentro de los límites establecidos por normas nacionales, no obstante de acuerdo a organismos internacionales sus valores de consumo diario se encuentran por arriba de los estándares establecidos mientras el tolueno, el etilbenceno y los trihalometanos (compuestos no aromáticos) presentan valores de consumo diario cercanos a los límites máximos señalados que debe contar un agua potable de alta calidad y tomando en cuenta el consumo diario del agua potable contaminada a largo plazo, se presenta un elevado riesgo de contraer enfermedades como el cáncer en la población de la zona enmarcada, de ahí la finalidad de lograr la degradación de este tipo de compuestos hasta la completa mineralización en el agua potable por medio de la aplicación de irradiación ultrasónica para desintegrarlos y así minimizar y/o eliminar el contenido de BTEX en el agua potable consumida por la localidad del D.F..

#### *Desarrollo del sistema de degradación mediante irradiación ultrasónica.*

##### *Efecto de la irradiación ultrasónica sin coadyuvante*

En la Figura 3 se muestran los espectrogramas de intensidad de fluorescencia de los estándares a 50 ppb sometidos los estándares sometidos a 5, 10, 20, 40 y 60 minutos de irradiación ultrasónica comparándolos con su blanco (0 minutos de irradiación ultrasónica) sin empleo de coadyuvante. Es evidente en los espectrogramas de fluorescencia de la mezcla BTEX–Fenol a 50 ppb no se observa un cambio significativo en las curvas de fluorescencia conforme al incremento de tiempo de irradiación. El estudio también se efectuó para concentraciones de 100, 200, 500 y 1000 ppb con los mismos resultados, por lo que el método de irradiación ultrasónica sin empleo de coadyuvante a 45 kHz y 132 W de frecuencia y potencia de irradiación respectivamente no es viable.



*Figura 3. Espectrogramas de Fluorescencia de los estándares BTEX–Fenol con concentración de 50 ppb, sin empleo de coadyuvante.*

#### *Efecto de la irradiación ultrasónica con coadyuvante ( $H_2O_2$ ).*

En la Figura 4 se muestran los espectrogramas de intensidad de fluorescencia de los estándares a: a) 50, b) 100, c) 200 y d) 1000 ppb de BTEX–Fenol en agua sometidos a 5, 10, 20, 40 y 60 minutos de irradiación ultrasónica (45 kHz y 132 W) empleando 0.5% (50  $\mu$ L) de  $H_2O_2$  como coadyuvante. Se puede observar de forma general en los espectros a las diferentes concentraciones ensayadas que los picos característicos de fluorescencia respecto a la mezcla sin irradiar (0 minutos) disminuyen con el aumento del tiempo de irradiación, a diferencia del estudio realizado a la mezcla sin uso de coadyuvante; por lo cual el agua oxigenada ayuda a la degradación de compuestos aromáticos (benceno, tolueno, etilbenceno, xilenos y fenol) gracias a su aporte de una mayor producción de radicales libres y por su característica de especie oxidante.

En todos los casos puede observarse que el cambio más significativo en la intensidad de fluorescencia con respecto al blanco, se da a 5 min de irradiación ultrasónica. Al aumentar el tiempo de irradiación a 10, 20, 40 y 60 min, la intensidad de la señal continúa disminuyendo aunque en menor proporción. Lo que indica un proceso de degradación continuo conforme al paso del tiempo de irradiación hasta alcanzar un máximo de 60 min.



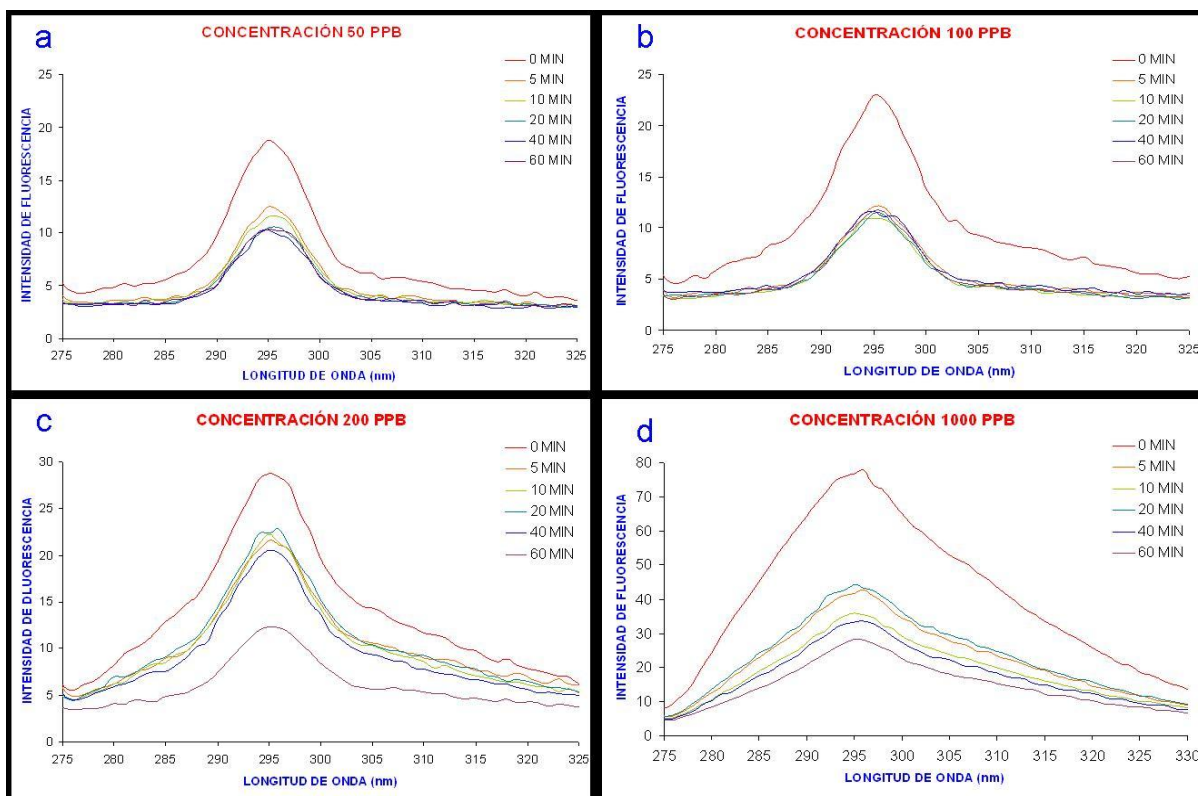


Figura 4. Espectrogramas de Fluorescencia de los estándares BTEX–Fenol con concentración de a) 50 ppb, b) 100 ppb, c) 200 ppb y d) 1000 ppb empleando  $H_2O_2$ .

#### *Efecto del tiempo de la irradiación ultrasónica*

En base a la Figura 4 en la cual se muestran los espectros de la mezcla BTEX–Fenol a diferentes concentraciones; es irrefutable que el tiempo logra tener una influencia sobre el proceso de degradación, puesto que al someter más tiempo las muestras a irradiación ultrasónica se identifica una relación directamente proporcional del porcentaje de degradación respecto al tiempo. En la Figura 5 puede apreciarse este efecto para concentraciones de 50, 100, 200 y 1000 ppb.

Es claro, que a pesar de que existe una relación entre el tiempo de irradiación y la concentración, al analizar esta figura puede inferirse que arriba de 5 min de tratamiento ultrasónico, los porcentajes de degradación encontrados aumentan en proporción menos de un 5 %, y para tiempos mayores el incremento es mínimo (menor al 2%), alcanzando el equilibrio a 60 minutos de irradiación ultrasónica. Por lo que al considerar el costo energético, en el caso concreto de irradiar de 5 a 10 min, significaría energéticamente hablando utilizar el doble de energía para solo incrementar como máximo un 5 % el

porcentaje de irradiación, en función a los resultados encontrados a 5 min de irradiación. De esta manera se establece como tiempo óptimo de irradiación 5 min a 45 kHz y 132 W de frecuencia y potencia de irradiación ultrasónica respectivamente.

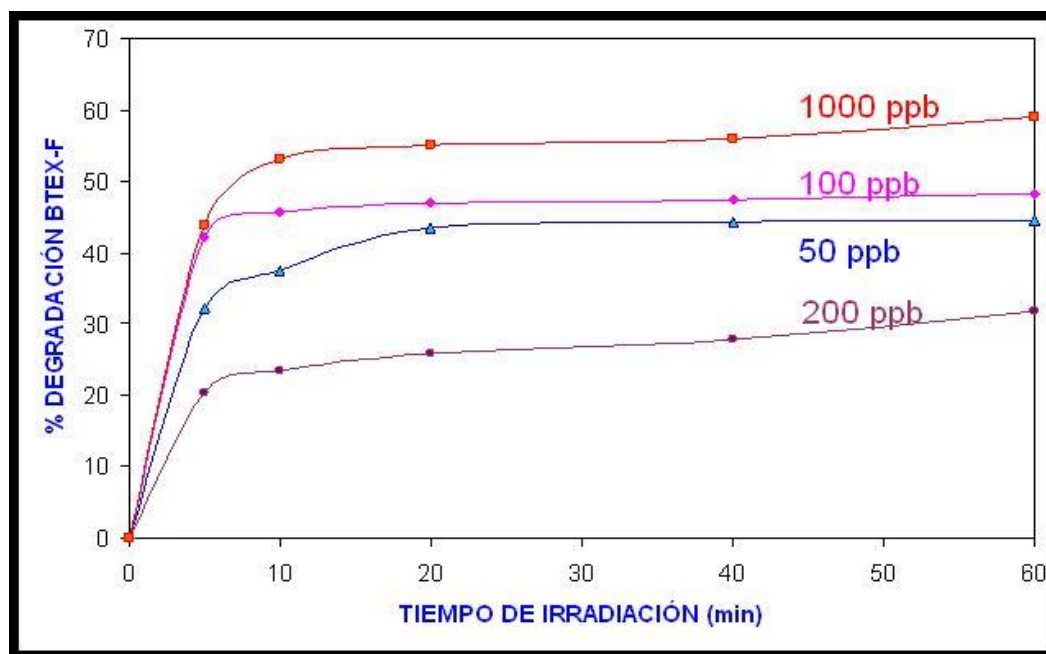


Figura 5. Efecto del tiempo de irradiación ultrasónica de la mezcla BTEX–Fenol de 50 a 1000 ppb.

#### Relación concentración de BTEX–Fenol/Coadyuvante( $H_2O_2$ )

Con la finalidad de encontrar una relación ideal de volumen de coadyuvante-concentración de contaminante y el establecer el límite de concentración de contaminante, en el cual el sistema propuesto de degradación funcione. Para tal efecto se propuso trabajar con concentraciones de 0.1 ppm a 0.5 ppm de mezcla BTEX–Fenol en agua irradiando los estándares por un lapso de 5 minutos en el baño de ultrasonido y adicionando a cada concentración 100, 200, 300, 400 y 500  $\mu$ L de  $H_2O_2$  encontrando los resultados mostrados en la Figura 6.

En el gráfico puede visualizarse de manera general, que a medida que se incrementa la cantidad de  $H_2O_2$  adicionada a los estándares, aumenta el porcentaje de degradación de manera significativa hasta un volumen adicionado de 300  $\mu$ L, para volúmenes mayores adicionados (400 y 500  $\mu$ L); la cantidad de contaminantes degradados permanece

invariable, por lo cual el volumen de peróxido de hidrógeno óptimo a las concentraciones estudiadas es del 3 % (300  $\mu$ L), obteniendo en todos los casos porcentajes de degradación superiores al 80 % siendo el porcentaje más alto del 85 % para la concentración de 0.5 ppm. De acuerdo a lo anterior se corrobora que existe una relación óptima de volumen de coadyuvante–concentración de contaminante.

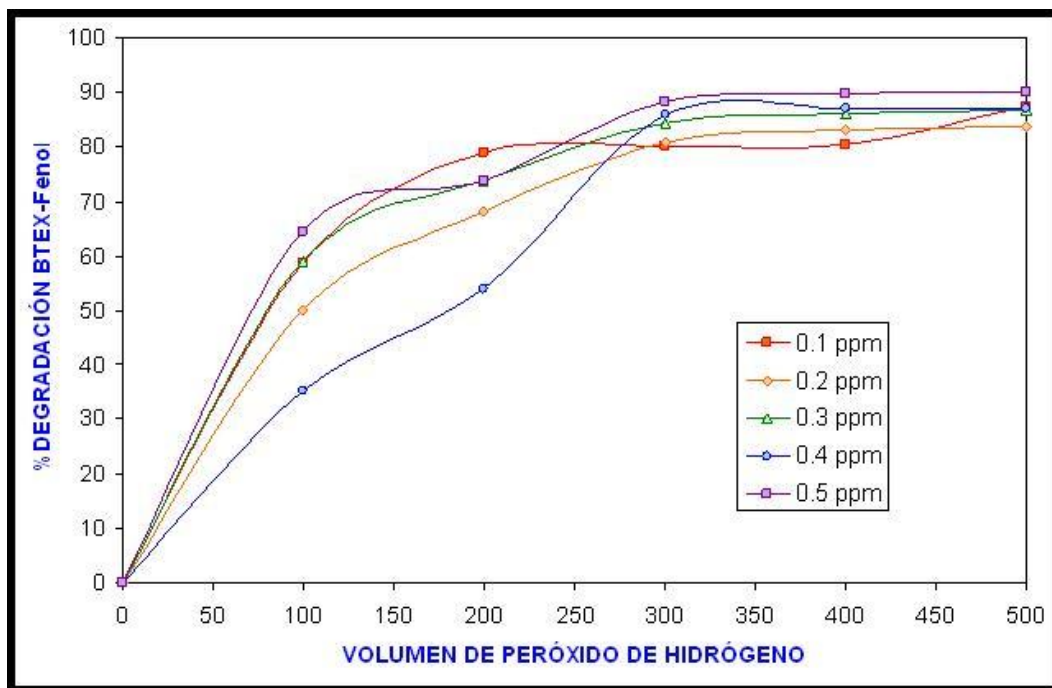


Figura 6. Análisis del porcentaje de degradación de BTEX–Fenol en relación del volumen de peróxido de hidrogeno en un intervalo de concentración de 0.1 ppm a 0.5 ppm.

Finalmente, se experimentó a concentraciones mayores de mezcla BTEX–Fenol en un rango de 10 ppm a 200 ppm adicionando en cada caso el volumen óptimo de coadyuvante (300  $\mu$ L) encontrado para las concentraciones hasta de 5 ppm. Encontrando en todos los casos que los porcentajes de degradación están arriba del 80 %.

#### 4.- Conclusiones

- La degradación de la mezcla BTEX–Fenol por medio de irradiación ultrasónica con una frecuencia de 45 kHz, una potencia de 132 W, un tiempo total de irradiación de 1 hora y sin ayuda de coadyuvante no es factible, por falta de especies oxidantes generadas por el ultrasonido (radicales libres) en un rango de concentración de 50 ppb a 1 ppm.

- El tiempo de irradiación ultrasónico para la degradación de la mezcla BTEX–Fenol con empleo de coadyuvante presenta una tendencia directamente proporcional a la desintegración de la mezcla BTEX–Fenol; siendo 5 minutos, el tiempo óptimo encontrado.
- La adición de peróxido de hidrógeno presenta una relación directamente proporcional respecto al porcentaje de degradación de la mezcla BTEX–Fenol, puesto que a mayor volumen de  $H_2O_2$  aumenta la desintegración de compuestos orgánicos aromáticos; siendo un volumen óptimo del 3 % de  $H_2O_2$  con respecto a la concentración de contaminantes en un rango de concentración de 50 ppb a 200 ppm a 45 kHz de frecuencia, 132 W de potencia del equipo ultrasónico, obteniendo un porcentaje de degradación mayor al 90% en cada una de las concentraciones estudiadas.

## **5.- Agradecimientos**

Los autores externan su gratitud al IPN y al ICyTDF por el apoyo financiero otorgado para el desarrollo de esta investigación a través de los proyectos: 20100995 y SIP/DF/2007/074.

## **6.- Referencias**

- [1] A.V. Vorontsov, E.N. Savinov, Catal. Today, 39, 207, (1997).
- [2] Joint Academies Committee on the Mexico City Water Supply, Mexico's City Water Supply, National Academy Press, Washington, 1, 46, (1995).
- [3] E. Soto, M. Mazari, L.A. Bojórquez, Boletín del instituto de Geografía-UNAM, 43, 60, (2000).
- [4] Norma NMX-AA-042-SCFI-2005.
- [5] H. Boumadiane, A. Leorgouri, A. Barroug, C. Forano, J.P. Besse, C. of Czechoslovak Chem Comn, 63, 732, (1998).
- [6] S.P. Paredes, G. Fetter, P. Bosch, S. Bulbulian, J. of Mat. Sci., 41, 3377, (2006).
- [7] H. de Lasa, B. Serrano, M. Salaices, Photocatal. Reac. Eng., 1, 35, (2005).
- [8]. D. Tichit, A. Rolland, F. Prinetto, G. Fetter, M. J. Martínez, M.A. Valenzuela, P. Bosch, J. Mater. Chem., 12, 3832, (2002).