

EVALUACIÓN DEL PROCESO FOTO-FENTON CON MAGNETITA COMO
CATALIZADOR EN LA DEGRADACIÓN DE CAFEÍNA EN UN REACTOR SOLAR
CPC A ESCALA PILOTO

NICOLAS ARBELAEZ VAZQUEZ
JESSICA ELIANA CASTILLO

UNIVERSIDAD DEL VALLE
FACULTAD DE INGENIERÍA
ESCUELA DE INGENIERÍA QUÍMICA
CALI
2015

EVALUACIÓN DEL PROCESO FOTO-FENTON CON MAGNETITA COMO
CATALIZADOR EN LA DEGRADACIÓN DE CAFEÍNA EN UN REACTOR SOLAR
CPC A ESCALA PILOTO

NICOLAS ARBELAEZ VAZQUEZ
JESSICA ELIANA CASTILLO

Trabajo de grado presentado como requisito para optar al
Título de Ingeniero Químico

Director

Fiderman Machuca Martínez, Ing. Qco. Ph.D.

Codirectora

Nathali Lorena Mena Guerrero. Ing. Qca. Msc.

UNIVERSIDAD DEL VALLE
FACULTAD DE INGENIERÍA
ESCUELA DE INGENIERÍA QUÍMICA
CALI
2015

CONTENIDO

	Pág.
INTRODUCCIÓN.....	1
1. OBJETIVOS.....	3
1.1 OBJETIVO GENERAL.....	3
1.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	3
2. MARCO TEÓRICO.....	4
2.1 ANTECEDENTES.....	4
2.2 PROCESOS DE OXIDACIÓN AVANZADA (PAOs).....	7
2.2.1 Catálisis con reactivo Fenton y foto-Fenton.....	8
2.2.2 Principales parámetros que influyen en el proceso Foto-Fenton.....	10
2.3 LA MAGNETITA.....	12
2.4 LA CAFEÍNA.....	15
2.5 CINÉTICA DE DEGRADACIÓN FOTOCATALÍTICA.....	18
3. METODOLOGÍA.....	19
3.1 MATERIALES Y EQUIPOS.....	19
3.1.1 Reactor Solar CPC.....	19
3.1.2 Materiales y reactivos utilizados en el procedimiento experimental.....	20
3.2 TÉCNICAS DE ANÁLISIS.....	20
3.2.1 Determinación de la concentración de cafeína.....	21
3.2.2 Determinación de carbono orgánico total (COT).....	22
3.3 PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL.....	22
3.3.1 Determinación de la adsorción de la cafeína en el catalizador.....	22
3.3.2 Prueba de fotólisis de cafeína en reactor solar CPC.....	22
3.3.3 Determinación de la concentración de magnetita a utilizar.....	23
3.3.4 Determinación de la relación H_2O_2/Fe^{+2} (pruebas preliminares).....	23
3.3.5 Degradación de cafeína mediante foto-Fenton (pruebas finales).....	24
3.3 DISEÑO EXPERIMENTAL.....	25
4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	26

4.1	ADSORCIÓN DE CAFEÍNA EN MAGNETITA.....	26
4.2	FOTOLISIS DE CAFEÍNA	27
4.3	DETERMINACIÓN DE LA CONCENTRACIÓN DE MAGNETITA.	28
4.4	DETERMINACIÓN DE LA RELACIÓN H_2O_2/Fe^{+2}	29
4.5	DEGRADACIÓN DE CAFEÍNA MEDIANTE FOTO-FENTON.....	32
4.5.1	Degradación de cafeína a diferentes pH e influencia de la magnetita	34
4.5.2	Efecto de la concentración de cafeína	39
4.6	MINERALIZACIÓN DE CAFEÍNA	42
4.7	CINÉTICA DE DEGRADACIÓN.....	44
5.	CONCLUSIONES	50
	BIBLIOGRAFÍA.....	52
	ANEXO A	57
	ANEXO B	58

LISTA DE TABLAS

Pág.

Tabla 1.	Antecedentes sobre el uso de fenton y foto-fenton en la degradación de cafeína	4
Tabla 2.	Propiedades físicas y químicas de la cafeína (calle, s, 2011).....	15
Tabla 3.	Reactivos utilizados en el procedimiento experimental y analítico.....	20
Tabla 4.	Variables del diseño experimental.....	25
Tabla 5.	Variables de respuesta.....	25
Tabla 6.	Resultados de adsorción de cafeína en magnetita.....	26
Tabla 7.	Degradación de cafeína para 3 relaciones de $\text{h}_2\text{O}_2/\text{fe}^{+2}$	30
Tabla 8.	Resultados de degradación y mineralización de cafeína para cada experimento.....	33
Tabla 9.	Pzc a diferentes temperaturas.....	37
Tabla 10.	Incremento promedio de ph para los experimentos.....	39
Tabla 11.	Constantes para el modelo cinético langmuir – hinshelwood.....	47

LISTA DE FIGURAS

	Pág.
Figura 1. Red atómica de la magnetita.	13
Figura 2. Generación de radicales hidroxilo en sistema fenton heterogéneo.....	14
Figura 3. Estructura molecular de la cafeína.....	15
Figura 4. Mecanismo de mineralización de cafeína mediante fotocatalisis con TiO ₂	16
Figura 5. Productos intermedios formados en la mineralización de cafeína por proceso Fenton.....	17
Figura 6. Reactor cpc expuesto a irradiación solar.	19
Figura 7. Curva de calibración para cafeína	21
Figura 8. Espectro de la solución de cafeína antes y después de la fotólisis.....	27
Figura 9. Concentración de cafeína vs. radiación acumulada a varias concentraciones de magnetita	28
Figura 10. Concentración de cafeína vs radiación acumulada para varias relaciones de H ₂ O ₂ /Fe ⁺² a pH = 3 ± 2	31
Figura 11. Diagrama de pareto estandarizado para la degradación de cafeína...34	
Figura 12. Degradación de solución de 60 ppm cafeína a diferentes pH.....	35
Figura 13. Degradación de solución de 40 ppm de cafeína a diferentes pH.....	35
Figura 14. Degradación de solución de 20 ppm de cafeína a diferentes pH.....	36
Figura 15. Comportamiento cinético para el conjunto de dalos de los 3 experimentos a pH = 5.....	37
Figura 16. Degradación de las diferentes soluciones de cafeína a pH=7.	40
Figura 17. Degradación de las diferentes soluciones de cafeína a pH=5.	40
Figura 18. Degradación de las diferentes soluciones de cafeína a pH=3.	41
Figura 19. Degradación y mineralización de 20 ppm de cafeína a pH = 3.....	43
Figura 20. Espectros inicial y final para el experimento con 20 ppm a pH = 3.	44
Figura 21. Modelo cinético de pseudo-primer orden para los experimentos a pH=7	45

Figura 22. Modelo cinético de pseudo-primer orden para los experimentos a ph=5.....	46
Figura 23. Modelo cinético de pseudo-primer orden para los experimentos a ph=3.....	46
Figura 24. Modelo cinético Langmuir – Hinshelwood (L - H).....	48

RESUMEN

En este estudio se evaluó la degradación de una solución sintética de cafeína a 3 niveles de concentración (20, 40 y 60 ppm) y 3 niveles de pH (3, 5 y 7) utilizando el proceso foto-Fenton con magnetita como fuente de hierro en un reactor solar CPC a escala piloto. Para determinar el efecto de cada una de las variables en la degradación y mineralización de la cafeína, se realizó análisis UV-vis para el seguimiento de las reacciones, y se midió el carbono orgánico total (COT) para determinar el porcentaje de mineralización.

Mediante pruebas preliminares se determinó la concentración de magnetita y la relación molar $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{+2}$ a utilizar en las pruebas finales las cuales fueron de 160 ppm y 4:1 respectivamente. Estas variables se mantuvieron fijas en toda la ejecución de las pruebas finales.

El máximo porcentaje de degradación de cafeína fue de 97,69% y de remoción de COT fue de 34,29% obtenidos en condiciones de 20 ppm de cafeína a pH = 3.

Palabras claves: foto-Fenton, magnetita, cafeína, reactor CPC.

INTRODUCCIÓN

La presencia de contaminantes emergentes detectados en aguas residuales, superficiales, subterráneas y aún en agua potable, ha conllevado a un aumento significativo en el número de estudios que proponen nuevas tecnologías para la reducción de la concentración de estas sustancias en las aguas. Se trata de sustancias de consumo habitual entre la población que "escapan" al control de los sistemas de tratamiento convencional y de los que se desconoce su impacto sobre la salud humana o sus límites tolerables.

La cafeína tiene una producción masiva de cientos de toneladas al año, tal que un estudio de 44 publicaciones relativas a la identificación de contaminantes emergentes en aguas residuales, la identificó con la concentración más elevada de entre las investigadas; una media de $56,63 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ (Deblonde et al. 2011)

En el contexto de la purificación de aguas residuales, los procesos avanzados de oxidación (PAOs) se basan en la generación de radicales hidroxilo (OH^\bullet), los cuales son capaces de producir cambios químicos en la estructura de los contaminantes conduciendo a su oxidación. Además la posibilidad de la utilización de la radiación solar como fuente primaria de energía, les otorga un importante y significativo valor medioambiental porque constituye un claro ejemplo de tecnologías sostenibles (Domenech et al., 2001).

Entre los PAOs se encuentra el proceso foto-Fenton, el cual se basa en la generación de radicales OH^\bullet por la adición de peróxido de hidrógeno (H_2O_2) a sales metálicas de hierro (Fe^{+2}). Este proceso se considera como una buena alternativa debido a su alta eficiencia en la oxidación de una gran variedad de compuestos orgánicos, y a que presenta ventajas tales como el fácil manejo del H_2O_2 , el uso de reactores sencillos, entre otros (Domenech et al., 2001).

Existen muchos estudios sobre la degradación de cafeína mediante el proceso Fenton y foto-Fenton tradicional, pero aún no se cuenta con suficientes investigaciones acerca de la degradación de cafeína mediante foto-Fenton utilizando fuentes de hierro alternativas a escala laboratorio y tampoco a nivel solar y piloto.

Por esta razón se estudió el proceso foto-Fenton utilizando magnetita como una fuente alternativa de hierro, en la degradación de diferentes concentraciones de cafeína a diferentes pH, basados en algunas publicaciones que ofrecen información acerca del uso de la magnetita como catalizador en la reacción Fenton para degradar algunos contaminantes emergentes.

El estudio se realizó en un reactor solar CPC a escala piloto, se caracterizó los efluentes mediante técnicas analíticas como UV-vis y COT y se hizo un análisis de la influencia del pH, la concentración del contaminante y el tipo de fuente de hierro para determinar si es viable utilizar el proceso foto-Fenton con magnetita para la degradación de cafeína.

1. OBJETIVOS

1.1 OBJETIVO GENERAL

Evaluar el proceso foto-Fenton con magnetita como catalizador en la degradación de cafeína en términos de remoción de materia orgánica en un reactor solar CPC a escala piloto.

1.2 OBJETIVOS ESPECIFICOS

- Analizar el efecto del catalizador magnetita en la degradación de cafeína a diferentes pH iniciales, manteniendo una relación de $\text{Fe}^{+2}/\text{H}_2\text{O}_2$ y concentración de cafeína fijas.
- Ajustar una expresión cinética adecuada para el análisis de la reacción.
- Realizar caracterización de efluentes mediante las técnicas analíticas COT y UV-vis, para realizar el seguimiento de la reacción.

2. MARCO TEÓRICO

2.1 ANTECEDENTES

Los PAOs son especialmente útiles como pretratamiento antes de un tratamiento biológico para contaminantes resistentes a la biodegradación o como proceso de postratamiento antes de la descarga a los cuerpos receptores (Domenech et al. 2004). En los últimos años los investigadores dirigen sus esfuerzos en evaluar PAOs para degradar sustancias farmacéuticas, ya que diversos estudios demuestran que ciertos productos tales como el clofibrato o la carbamazepina abandonan la planta de tratamiento sin haber sufrido alguna transformación, mientras que otros son eliminados sólo parcialmente (Mels et al. 2007). Un estudio realizado por Sodré y colaboradores en 2010, encontr  una concentración de cafeína de 0,22 µg/L en agua potable y concentraciones de 294 y 1,3 µg/L en el afluente y efluente respectivamente de una planta de tratamiento de aguas en Brasil. Es por esto que se han evaluado varios PAOs para la degradación de cafeína, encontrando resultados favorables en el proceso foto-Fenton incluso en mezclas de 15 contaminantes incluyendo la cafeína, como se muestra a continuación:

Tabla 1. Antecedentes sobre el uso de Fenton y foto-Fenton en la degradación de cafeína.

Autores y Año de publicación	Condiciones de estudio	Resultados
Gomis et al., 2014.	<ul style="list-style-type: none">• Foto-Fenton a escala piloto. . Reactor CPC.• pH = 5,2 y 2,8.• Contaminantes: cafeína, carbamazepina, acetaminofen, amoxicilina, acetemiprid, ácido clofíbrico. 5 ppm de cada una.• 75 ppm H₂O₂.• 5 ppm Fe⁺².• 150 min de irradiación.	100% de degradación de todas las sustancias en 25 min. excepto el acetamiprid.

Tabla 1. Antecedentes sobre el uso de Fenton y foto-Fenton en la degradación de cafeína (continuación).

Trovó et al., 2013	<ul style="list-style-type: none"> • Foto-Fenton a escala laboratorio. Reactor CPC. • pH = 2,8 ±0,2. • Mineralización de cafeína. • Óptimas condiciones: 52 ppm cafeína, 10 ppm Fe⁺², 42 ppm H₂O₂. • 180 min. de radiación. 	78% de mineralización con una relación de 5:1:4 de cafeína, peróxido y Fe ⁺² en mg/L respectivamente.
Yamal et al., 2012.	<ul style="list-style-type: none"> • Foto-Fenton a escala laboratorio. Reactor Batch. • pH = 2,9 ±0,2. • 17 ppm de cafeína. • 10 y 40 ppm Fe⁺² • 10 y 500 ppm de H₂O₂. • 120 min. de radiación. 	100% de degradación de cafeína y 70% de mineralización con relación 50:1 H ₂ O ₂ /Fe ⁺² .
Klamert et al., 2010.	<ul style="list-style-type: none"> • Foto-Fenton a escala piloto. . Reactor CPC. • pH ≈ 3. • Tratamiento de 15 contaminantes (entre ellos la cafeína). • 5 y 100 ppm de cada contaminante. • 5 y 20 ppm de Fe⁺². • 50 ppm H₂O₂. • 280 min. de radiación. 	Se determinó el consumo de peróxido en los 280 min. de reacción. 38 y 48 ppm de H ₂ O ₂ se consumieron en el experimento con 5 ppm y 20 ppm de Fe ⁺² respectivamente. 100% de degradación de cafeína en 150 min. con 5 ppm de Fe ⁺² y en 50 min con 20 ppm de Fe ⁺² .
Dalmázio et al., 2007.	<ul style="list-style-type: none"> • Estudio de la mineralización de 30 ppm de cafeína mediante Fenton y TiO₂/UV a escala laboratorio. • pH ≈ 3 (para Fenton). • 18 ppm de H₂O₂ • 10 ppm de Fe⁺². • 150 min. de radiación. 	80% de degradación de cafeína, 19% de reducción de COT.

- **Antecedentes del proceso foto-Fenton utilizando magnetita como fuente de hierro:**

Aunque se tiene la idea generalizada de que la magnetita es un material inestable, y por lo tanto poco útil, su inestabilidad solo es importante frente a ácidos o bases fuertes y a oxidantes o reductores fuertes, comportándose como cualquier otro óxido de amplio uso en química orgánica, como lo son la sílice, titania, ceria, etc. (Li et al., 2012).

Las aplicaciones de la magnetita han ido en aumento en los últimos años en un amplio rango de campos, como en el de fluidos magnéticos, almacenamiento de datos, biomedicina y para la eliminación de contaminantes presentes en las aguas. En este último ámbito, recientemente se ha utilizado la magnetita como catalizador y como soporte de catalizadores en el proceso Fenton aprovechando los iones Fe^{+2} y Fe^{+3} que contiene en su superficie para la generación de radicales OH^\bullet . (Cano 2012).

Varias publicaciones ofrecen detalles acerca de la actividad de la magnetita en la reacción Fenton. Liang y colaboradores en 2013, realizaron un estudio de degradación de soluciones de azul de metileno mediante un sistema foto-Fenton utilizando metales de transición (Titanio, Vanadio y Cromo) sustituidos en magnetita. En este estudio, la sustitución de los metales mejoró la degradación de los contaminantes orgánicos, ya que se aumentó la generación de radicales OH^\bullet libres y la superficie específica. Para los experimentos en los cuales se utilizó solamente magnetita como catalizador, se obtuvo hasta un 60% de degradación para una solución de 60 ppm de azul de metileno y $pH \approx 7$ en un tiempo de degradación de 3 horas.

Un estudio sobre la degradación de difenhidramina mediante proceso foto-Fenton catalizado con magnetita, realizado por Pastrana-Martinez y colaboradores en

2015, afirma que se obtiene un 100% de mineralización de este contaminante emergente (100 ppm en solución) con una carga de catalizador muy baja (20 ppm), a pH ácido (2,8) y 500 ppm de H₂O₂. Este estudio también concluyó que la magnetita muestra buenas propiedades de estabilidad y reutilización.

En otro estudio, donde se investigó la degradación de fenoles mediante foto-Fenton con magnetita como fuente de hierro, se observó porcentajes de degradación en condiciones neutras bastante cerca a las de pH ≈ 3, que normalmente se presenta como el pH óptimo para el proceso. El experimento se realizó con una carga de 200 ppm de magnetita, 9.4 ppm de fenol y 34 ppm de H₂O₂ a pH natural (pH ≈ 6) y ácido (pH ≈ 3). Se utilizaron 4 tipos de magnetita, con el objetivo de determinar la influencia del tamaño de partícula, el área superficial y la especie de hierro en la eficiencia de la degradación del compuesto modelo. Con los 4 tipos de magnetita se obtuvo una degradación del 100% del contaminante pero a distintas velocidades, por lo que se presenta una cinética diferente para cada experimento (Minella et al., 2014).

El estudio del proceso foto-Fenton con magnetita como fuente de hierro es un tema reciente, y aún no se cuenta con información suficiente sobre el tratamiento de fármacos y más específicamente sobre el tratamiento de la cafeína, por lo que es necesario realizar investigaciones acerca de las condiciones de operación y comportamientos cinéticos para este proceso.

2.2 PROCESOS DE OXIDACIÓN AVANZADA (PAOs)

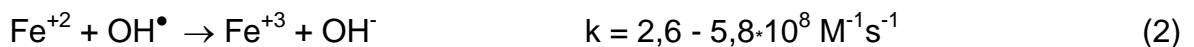
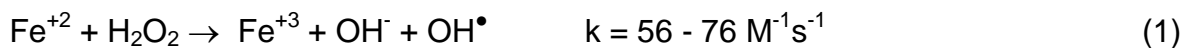
Los PAOs son procesos que involucran la generación y uso de especies transitorias poderosas, principalmente el radical hidroxilo (OH^{*}) el cual puede ser generado por medios fotoquímicos (incluida la luz solar) o por otras formas de energía. El potencial de oxidación de este radical es más grande que otros

oxidantes convencionales, haciendo que estos sean efectivos en la oxidación de una gran número de compuestos orgánicos (Domenech et al., 2001).

Los PAOs se clasifican en heterogéneos y homogéneos según el sistema generador de radicales OH•. Los procesos fotocatalíticos heterogéneos se basan en la activación del catalizador por la acción de luz UV para la generación de radicales OH• y se caracterizan por la fácil separación de los productos del medio de reacción, aunque poseen la limitación de la transferencia de materia, problema que no existe en el caso de los procesos homogéneos, los cuales se llevan a cabo mediante compuestos férricos. Una característica común a todos los procesos avanzados de oxidación es su capacidad para tratar efluentes con concentraciones menores que 5 g/L de demanda química de oxígeno (Nichela 2012).

2.2.1 Catálisis con Reactivo Fenton y foto-Fenton

2.2.1.1 Reactivo Fenton: Este es un proceso que implica la reacción entre peróxido de hidrogeno (H₂O₂) y sales ferrosas (Fe⁺²) en disolución para formar radicales hidroxilo (OH•) capaces de oxidar compuestos orgánicos (Pignatello et al., 2006). Los radicales hidroxilo reacción por dos vías: la oxidación de Fe⁺² (una reacción improductiva) y el ataque a la materia orgánica, (Domenech et al., 2004):



A pH < 3 el ion Fe⁺³ puede reducirse por reacción con H₂O₂ y producir nuevamente Fe⁺² y más radicales OH•, ya que se produce una descomposición de H₂O₂ en O₂ y H₂O mediante el mecanismo en cadena descrito en la reacciones 4 - 9 (Domenech et al., 2004).



Si en el proceso hay ausencia de otras especies oxidables, el peróxido de hidrogeno puede descomponerse en oxígeno molecular y agua según la reacción **10**; además si se presenta un exceso de iones Fe^{+2} , este puede atrapar los radicales OH^\bullet (**2**), al igual que el mismo peróxido (**9**) o los radicales perhidroxilo (**11**) (Domenech et al., 2004).



Si el hierro se encuentra en concentraciones bajas, no es posible llevar a cabo las reacciones **4** – **9** porque no se cuenta con suficiente hierro disponible, lo cual corresponde a una limitante del proceso (Pignatello et al., 2006).

El tratamiento oxidativo con el reactivo Fenton hace disminuir apreciablemente la carga orgánica original, aumentando su biodegradación. Se usa diferentes relaciones molares $\text{H}_2\text{O}_2/\text{compuesto}$ y $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$, con lo cual se concluye que la primera regula la prolongación de la destrucción del compuesto, mientras que la segunda controla la cinética de destrucción. La relación peróxido/Fe/compuesto puede ser mantenida por adición intermitente del oxidante o fijada al inicio de la reacción (Domenech et al, 2001).

2.2.1.2 Foto-Fenton: Los procesos Fenton no conducen generalmente a la mineralización y debe utilizarse la irradiación luminosa para promover una mayor degradación del contaminante (Domenech, et al, 2001).

En presencia de radiación UV o UV-visible se da una fotólisis de hidroxocomplejos de Fe^{+3} , lo cual conduce a una fuente adicional de radicales OH^\bullet , siendo este proceso efectivo a bajas longitudes de onda. Cabe también resaltar que la presencia de radiación aumenta la velocidad de regeneración de los iones ferrosos y la descomposición de H_2O_2 .



Las concentraciones de Fe^{+2} que es posible emplear en este proceso, son menores a las que se usa en el sistema Fenton tradicional, además si se usa una radiación $\lambda < 360$ nm se favorece la producción de radicales OH^\bullet por fotólisis del H_2O_2 (13) (Domenech, et al, 2001).



2.2.2 Principales parámetros que influyen en el proceso Foto-Fenton

Las condiciones de operación en las que el proceso se lleva a cabo, así como la composición del agua residual, afectan sustancialmente a la eficacia y velocidad del proceso de oxidación. Los principales parámetros que influyen en el proceso son:

2.2.2.1 El pH: Las condiciones de pH óptimas para el proceso Fenton se encuentra entre 2,5 y 2,8 donde el Fe^{+3} está presente en la solución en forma de $Fe(OH)^{+2}(H_2O)_5$. A pH altos, la velocidad disminuye debido a la precipitación de hierro en forma de $Fe(OH)_3$ (Blanco et al., 1996).

La máxima velocidad de reacción (**reacción 1**) se da entre dichos valores de pH, debido a que entre estos valores se forma el complejo $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{HO})_2$, que es 10 veces más reactivo que el $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6^{+2}$ aumentando así hasta 7 veces la velocidad de reacción.

Cabe destacar que las especies férricas determinan el pH óptimo del proceso, ya que los compuestos generados por estas especies se precipitan a valores de pH inferiores que los ferrosos. (Pignatello et al., 2006).

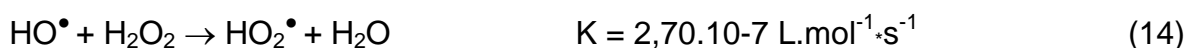
2.2.2.2 Especie y concentración de hierro

Concentración: La velocidad de reacción en el proceso Fenton se ve favorecida a altas concentraciones de hierro, aunque el aumento excesivo de dicha concentración puede entorpecer el buen desarrollo de las reacciones características del proceso como se explica en la sección **2.2.1**; además a esto, se pueden generar zonas no iluminadas en las que no sería posible la ejecución de la fotocatalisis debido a que no habría absorción de fotones (Blanco et al., 1996).

El proceso foto-Fenton se lleva a cabo generalmente en fotoreactores de pocos cm de diámetro, lo cual significa que es recomendable usar concentraciones de hasta 1 mM de hierro debido a que concentraciones mayores provocarían la absorción total de los fotones en solo unos mm de camino óptico (Zapata 2011).

Especie: El proceso es en general independiente del estado de oxidación del hierro, debido a que las especies ferrosas o férricas forman un ciclo catalítico de manera simultánea en el proceso foto-Fenton. Sin embargo, si se inicia el proceso con un ion ferroso, al adicionar el H_2O_2 se da una generación inmediata de radicales OH^\bullet , lo cual puede incidir en una mayor degradación del contaminante en la etapa inicial del proceso (Zapata 2011).

2.2.2.3 Relación Fe⁺²/H₂O₂: La cantidad de H₂O₂ que se adicione a la solución afecta principalmente en la degradación de los contaminantes, mientras que la concentración de hierro afecta la velocidad de la reacción de oxidación. Si se aumenta la concentración de estos dos reactivos, la degradación y la velocidad de reacción tienden a aumentar, sin embargo, un exceso puede disminuir la eficacia del método ya que se pueden formar Fe(OH)₃ por un exceso de hierro o es posible que los radicales OH[•] degraden el peróxido por un exceso del mismo (14) (Blanco et al., 1996).



2.2.2.4 Temperatura: Es posible que cuando la temperatura aumenta, la velocidad de la reacción mejora, ya que se induce un aumento del choque de las partículas del contaminante y el semiconductor, sin embargo, algunas publicaciones revelan que los radicales no se ven influenciados por la temperatura, debido a que estos tienen baja energía de activación (Blanco et al., 1996).

La oxidación Fenton debe llevarse a cabo a temperaturas entre 25 y 45 °C, ya que a una temperatura superior a 50 °C, el H₂O₂ se descompone en O₂ y H₂O lo cual disminuye la eficacia del método (Zapata 2011).

2.3 LA MAGNETITA

La magnetita (Fe₃O₄) es un mineral que contiene hierro ferrimagnético en dos estados de oxidación: Fe⁺² y Fe⁺³. Es una fuente importante de mineral de hierro, que es un óxido de hierro mezclado entre FeO y Fe₂O₃. (Oliveira et al., 2013). Presenta una dureza desde 5.5 a 6.5 en la escala de Mohs y su densidad es de 5.2 g/cm³. Posee una estructura cúbica de espinela inversa (**Figura 1**). Los átomos de oxígeno (esferas verdes) forman una celdilla unidad cúbica centrada en las

caras y los cationes de Fe ocupan los huecos intersticiales. Los huecos tetraédricos (esferas rojas) están ocupados por los iones de Fe^{+3} , mientras que los octaédricos (esferas amarillas) están ocupados por iones de Fe^{+2} y Fe^{+3} por igual. Los electrones pueden saltar entre los iones de Fe^{+2} y Fe^{+3} en los huecos octaédricos a temperatura ambiente, proporcionando a la magnetita propiedades de semimetal (Cano 2012).

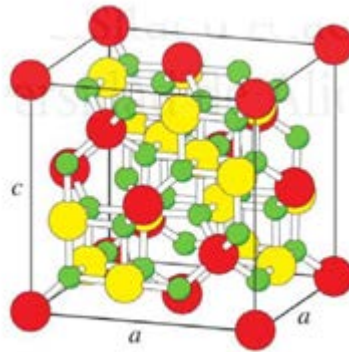


Figura 1. Red atómica de la magnetita.

- **Características del proceso Fenton con magnetita como fuente de hierro**

El sistema Fenton tradicional tiene algunas desventajas tales como el limitado rango de pH en el cual se puede trabajar, el ajuste del pH antes y después del tratamiento y la producción de residuos sólidos (lodos) que contienen hierro después de la etapa de neutralización, por eso, se ha investigado la forma de tratar efluentes con un proceso Fenton heterogéneo con la intención de superar dichas desventajas.

En el sistema foto-Fenton (heterogéneo) con magnetita (Fe_3O_4) como catalizador, el Fe^{+2} se sustituye por un óxido de hierro insoluble y por lo tanto las operaciones no requieren un estricto control de pH, no produce lodos, es posible utilizar reactores de lecho fijo y permite la recuperación del catalizador.

De acuerdo a las pocas investigaciones realizadas sobre Fenton heterogéneo, los radicales OH^\bullet se generan a partir de la reacción con las especies de hierro reducido presentes en la superficie sólida mediante un mecanismo tipo Fenton. Estas especies se generan en altas concentraciones de reacciones de oxidoreducción en la superficie sólida del catalizador. Es decir, la superficie del material o Fe^0 puede reducir especies $\text{Fe}^{+3}_{\text{superficial}}$ a Fe_3O_4 o Fe_2O_4 (presentes en la magnetita) produciendo $\text{Fe}^{+2}_{\text{superficial}}$:



Las especies Fe^{+2} formados en la superficie del material generan radicales hidroxilo HO^\bullet a partir de la reacción con H_2O_2 que a su vez participa en dos procesos competitivos: (i) la oxidación del compuesto orgánico, (ii) la descomposición del H_2O_2 a O_2 . La descomposición del peróxido de hidrógeno puede ocurrir a partir del radical hidroperóxido ($\cdot\text{OOH}$). Estos radicales pueden reaccionar con Fe^{+3} en la superficie y producir $\text{Fe}^{+2}_{\text{superficial}}$ y O_2 aumentando la generación de radicales, es decir la eficiencia del sistema (Dalmázio 2007).

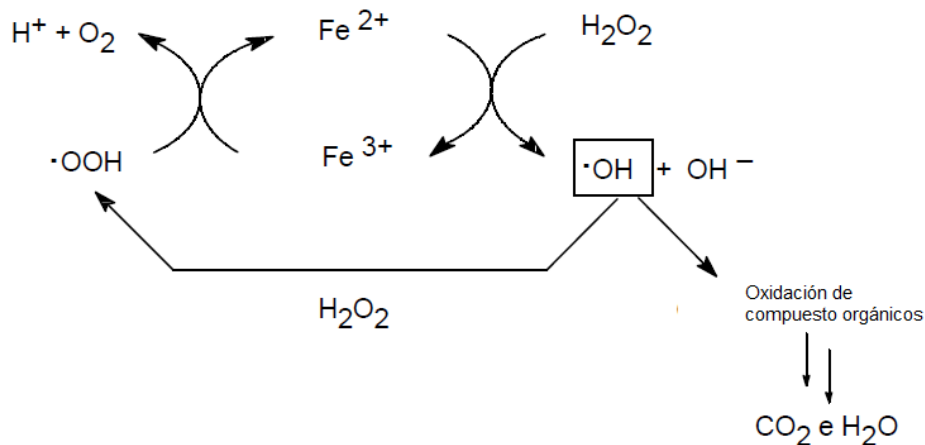
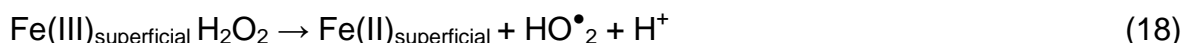
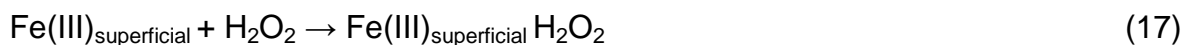


Figura 2. Generación de radicales hidroxilo en sistema Fenton heterogéneo (Dalmazio 2007).

De este modo, la reacción Fenton con Magnetita como catalizador se da de la siguiente forma (Rusevova et al., 2012):



2.4 LA CAFEÍNA

La cafeína es un alcaloide del grupo de las xantinas, conocida como 1, 3, 7 – Trimetilxantina (**Figura 3.**) es un estimulante del sistema nervioso central de los seres humanos y es el psicoactivo más utilizado a nivel mundial. Esta se produce en más de 60 especies de plantas, por ejemplo, en las semillas del café, cacao, el árbol de cola y en las hojas del árbol de té (Bruton et al., 2010).

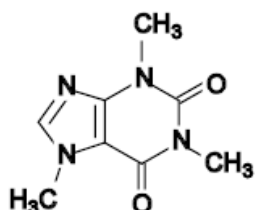


Figura 3. Estructura molecular de la cafeína (Bruton et al., 2010).

En la **Tabla 2** se reportan las propiedades químicas y físicas de la cafeína.

Tabla 2. Propiedades físicas y químicas de la cafeína (Calle 2011).

Estructura química	C ₈ H ₁₀ N ₄ O ₂
Peso molecular	194,19 g/mol.
Densidad relativa	1,23
Punto de fusión	237 °C
Punto de sublimación (1 atm)	176 °C
Solubilidad (25°C)	22000 mg/l

La cafeína es consumida principalmente por adultos y es un componente de una amplia variedad de alimentos y bebidas tales como el café regular (371.8 mg/l), expresso (1578.5 – 2122.6 mg/l), cola (101.4 mg/l), té (199.4 mg/l), bebidas energizantes (1352 - 2332.2 mg/l), entre otros (Mitchell et al., 2014). Mitchell y colaboradores en 2014, realizaron un estudio a una determinada población norteamericana para determinar el consumo promedio por día de esta sustancia, encontrando que los adultos entre 18 y 64 años consumen entre 130 y 223 mg/día de cafeína.

- Mecanismo de mineralización de la cafeína (mediante fotocatalisis con TiO₂)**

El mecanismo para la conversión de cafeína (1) a ácido 1,3-dimetilparabánico (2), implica inicialmente un rápido ataque del radical hidroxilo al doble enlace de cafeína C₄=C₈. La formación de 2 y 3 se da después de sucesivas hidroxilaciones y oxidaciones, mientras 3 (ácido 1,3-di(hidroximetil)parabánico) se mineraliza lentamente a CO₂, NH₃ y NH₂-Metil (Dalmázio 2007).

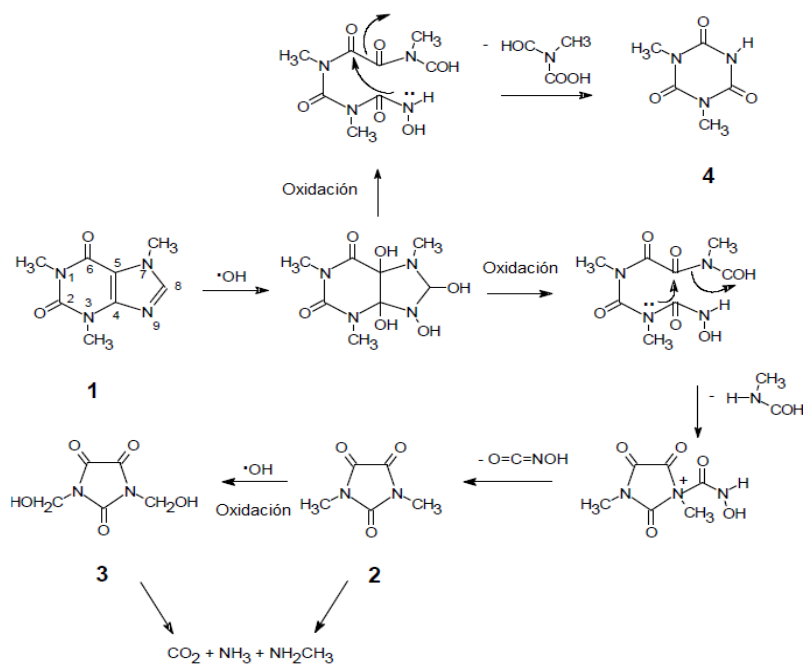


Figura 4. Mecanismo de mineralización de cafeína (Dalmazio 2007).

Siguiendo a la **Figura 4**, la conversión de cafeína a ácido 1,3-dimetilparabânico se trata de un ataque inicial de radicales hidroxilo con dobles enlaces en C₄-C₅ y C₈-N₉ de la cafeína. Después de este ataque, y desde hidroxilaciones sucesivas y oxidación de intermedios descritos en la figura, se forman los productos 2 y 3. En un último paso, Estos productos se oxidan lentamente a CO₂, NH₃ y CH₃NH₂. Un mecanismo similar se puede sugerir para la formación de 4, donde el radical del HO• ataca C₄-C₅ y C₈ N₉, seguido de un ataque de N₉ y C₆.

De acuerdo a la publicación realizada por Stadler, R. y colaboradores en 1996, en condiciones Fenton la reacción de cafeína con radicales hidroxilo libres produce principalmente 1,3,7 ácido trimetilúrico (4) y teofilina (5) como resultado de la hidroxilación específica de sitio en C₈, produciendo principalmente ácido 1,3 dimetilúrico (6) y 6-amino-5-(N-formilmetil-amino)-1,3-dimetil-uracilo (7) de apertura en el anillo imidazol.

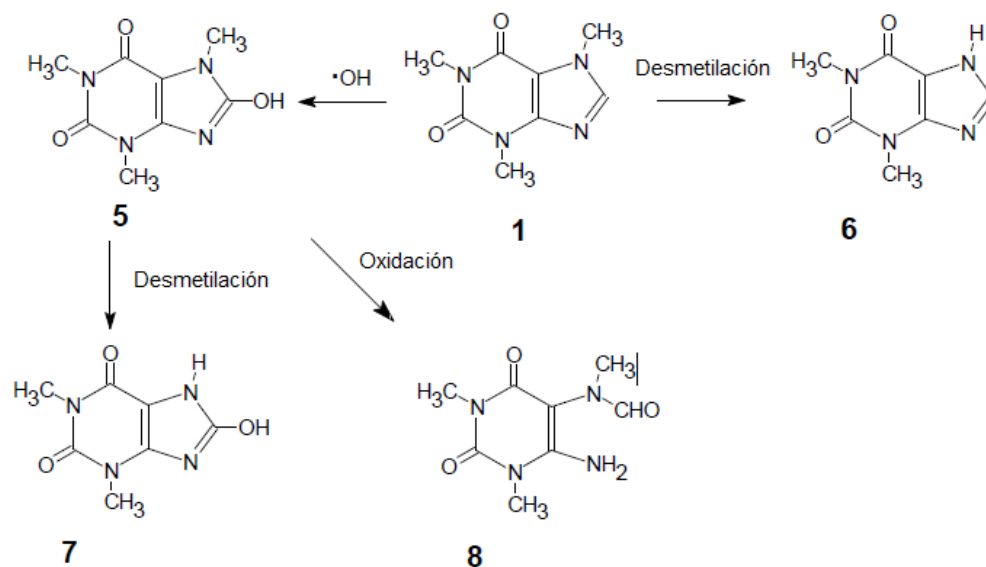


Figura 5. Productos intermedios formados en la mineralización de cafeína por proceso Fenton (Dalmazio 2007).

Según el estudio realizado por Stadler, R. y colaboradores, la oxidación de los productos 4 – 7 también se convierten a di-metilparabánico a través de un mecanismo similar al de 1 a 2. Entonces, basándose en esta suposición, es posible postular que la cafeína (1) se oxida inicialmente por los radicales hidroxilos no solo a ácido di-metilparabánico (2) sino también a 4 – 7 que posteriormente se convierten en 2 y luego a ácido 1,3-di(hidroximetil)parabánico (3) bajo fuertes condiciones de oxidación.

2.5 CINÉTICA DE DEGRADACIÓN FOTOCATALÍTICA

Una de las ecuaciones más sencillas y usadas para describir la cinética del proceso fotocatalítico es la de Langmuir-Hinshelwood (Blanco al., 1996):

$$\left(\frac{dC}{dt}\right)_{inicial} = -\frac{k_r K_{ad} C}{(1 + K_{ad} C)} \quad (19)$$

Donde k_r es la constante de velocidad y K_{ad} es la constante de equilibrio. Esta ecuación es una función implícita de la concentración y representa una transición gradual desde un comportamiento de primer orden a otro de orden cero al aumentar la concentración C . Si en el medio de reacción se presenta una adsorción del reactante relativamente baja, la cinética se simplifica a pseudo-primer orden con una constante de velocidad aparente K_{app} (min^{-1}) (20).

$$-\ln\left(\frac{C_t}{C_0}\right) = k_r K_{ad} * t = K_{app} * t \quad (20)$$

Los parámetros descritos en el numeral 2.2.2 influyen sobre los valores de k_r y K_{ad} de la ecuación 20.

3. METODOLOGÍA

3.1 MATERIALES Y EQUIPOS

3.1.1 Reactor Solar CPC: El módulo de colector parabólico compuesto (CPC) tiene una superficie irradiada de 1,25 m². El sistema contiene un tanque de recirculación con capacidad para almacenar 50 L y el volumen irradiado del reactor es de 10 L correspondientes a 10 tubos de vidrio. Los tubos SCHOTT Duran® tienen un diámetro exterior de 32 mm, un espesor de 1,2 mm y una longitud de 1,2 m. Adicionalmente se usó una bomba centrífuga (Discover, modelo: QB60, succión máxima: 9 m, 60 Hz) con un flujo máximo de 35 L·min⁻¹ para impulsar el fluido.



Figura 6. Reactor CPC expuesto a irradiación solar.

3.1.2 Materiales y reactivos utilizados en el procedimiento experimental

Tabla 3. Reactivos utilizados en el procedimiento experimental y analítico

Reactivos	Especificación	Observación
Cafeína	CAS N° 58-08-2	Contaminante
Magnetita	CAS N° 1309-38-2	Catalizador
Peróxido de Hidrogeno H₂O₂ (50%)	CAS N° 7722-84-1	Oxidante para el proceso foto-Fenton
Ácido Sulfúrico H₂SO₄ (98%)	CAS N° 7664-93-9	Ajuste de pH
Hidróxido de Sodio NaOH (99%)	CAS N° 1310-73-2	Ajuste de pH

Instrumentos y material usados:

- Multiparámetros Thermo Scientific Orion Star Plus Metter con sondas de pH y ORP.
- Radiómetro ACADUS 85-PLS (300-400 nm) con acumulador de radiación UV.
- Test indicador de peróxido de hidrógeno de MERK.
- Membrana para filtrar de 0,45 µm.
- Spectroquant PHARO 300.
- Analizador de carbón orgánico total SHIMADZU® modelo TOC-VCPH.
- Espectrofotómetro PHARO-300
- Vidriería del laboratorio.

3.2 TÉCNICAS DE ANÁLISIS

3.2.1 Determinación de la concentración de cafeína: El spectroquant PHARO 300 se emplea como una herramienta instrumental que permite observar y analizar el comportamiento de sustancias químicas puras o en solución que posean grupos cromóforos, los cuales son los responsables de generar

transiciones electrónicas, propias de cada compuesto en la región UV-visible (100-800 nm). Este instrumento se usó con el objeto de determinar la concentración de cafeína en las muestras tratadas por foto-Fenton.

La Ley de Beer-Lambert es una relación empírica que relaciona la absorción de luz con la concentración del material en solución. La absorbancia indica la cantidad de luz absorbida por el material, la cual se relaciona con la concentración del compuesto mediante una curva de calibración.

Para la construcción de la curva de calibración se prepararon 6 soluciones de cafeína en un intervalo de concentraciones de 5 ppm a 80 ppm, y se realizó un barrido de 190 a 400 nm debido a que teóricamente la cafeína presenta un pico característico a 273 (Calle 2011). Los espectros para estas soluciones de cafeína coinciden con la absorción teórica presentando un pico a una longitud de onda aproximadamente igual (272 nm) (**anexo A1**). En la **Figura 7** se muestra la curva de calibración obtenida con $r^2 = 0,9995$ la cual indica un comportamiento lineal tal como lo predice la Ley de Beer-Lambert a concentraciones menor a la unidad.

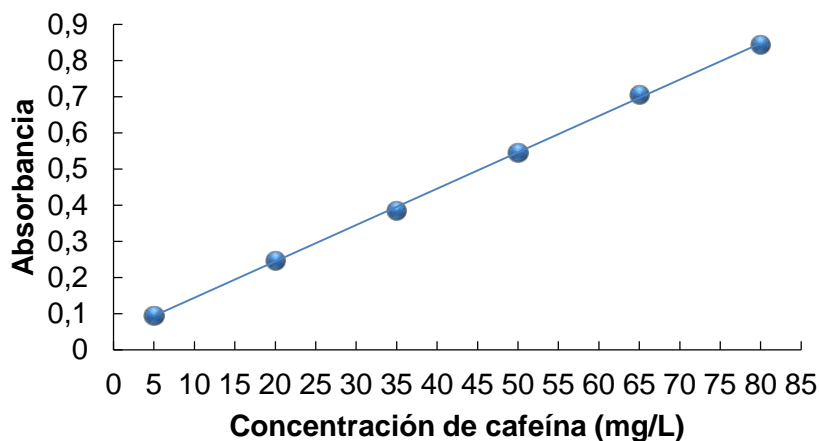


Figura 7. Curva de calibración para cafeína

3.2.2 Determinación de Carbono Orgánico Total (COT): El COT es un indicador de la materia orgánica presente en el agua. Su medida consiste en tratar inicialmente las muestras con ácido clorhídrico o sulfúrico para remover el bióxido de carbono, carbonatos y bicarbonatos que la muestra pueda contener, compuestos que tienen carbono de naturaleza inorgánica, mientras que el carbono total (CT) restante se mide y corresponde al COT (Castillo & Bastos 212). Para la determinación de COT se empleó un analizador SHIMADZU® modelo TOC-VCPH equipado con un automuestreador y un analizador de infrarrojo no dispersivo.

3.3 PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

Los experimentos se realizaron con agua de acueducto, todas las muestras se filtraron al vacío con un filtro de 0,45 µm para retirar las partículas suspendidas y se almacenaron en oscuridad a una temperatura menor a 4 °C para preservarlas antes de los análisis de COT y absorbancia.

3.3.1 Determinación de la adsorción de la cafeína en el catalizador

Esta prueba se realizó en el laboratorio de investigación. Se prepararon 5 soluciones de 2 L de 60 ppm de cafeína, a cada una se adicionó una cantidad de magnetita de tal forma que las concentraciones fueran de 100, 140, 160, 180 y 200 ppm. Las soluciones se agitaron manualmente durante 20 minutos (debido a que las características del catalizador no permitían el uso de magneto), se tomaron las muestras iniciales y se dejó reposar las soluciones en la oscuridad durante 24 horas, pasado el tiempo de reposo se tomó la muestra final, se filtró y se almacenó para su posterior análisis de absorbancia.

3.5.1 Prueba de fotólisis de cafeína en reactor CPC

Para determinar si la cafeína reacciona a la exposición de la luz solar y en qué proporción influye en la degradación, en el tanque del reactor solar CPC a escala

piloto, se preparó 30 L de solución de 50 ppm de cafeína, se ajustó el pH en 3 ± 0.2 , se dejó recircular la solución por 10 minutos con el reactor tapado y se expuso a una irradiación acumulada de 110 KJ/m^2 . Se tomó una muestra inicial y final y se almacenaron en la oscuridad para realizar los correspondientes análisis de absorbancia.

3.3.3 Determinación de la concentración de magnetita a utilizar

Un estudio de degradación de fenol mediante foto-Fenton con magnetita como fuente de hierro realizado por Minella y colaboradores en 2014, afirma que se obtienen resultados favorables en cuanto a degradación del contaminante utilizando hasta 200 ppm de concentración de magnetita y que un incremento de esta concentración no representa mayor eficacia en el proceso foto-Fenton. Basados en este estudio, se realizaron 5 experimentos en un reactor CPC a escala piloto, con una concentración fija de 50 ppm de cafeína, una relación 1:1 de $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{+2}$, $\text{pH} = 3 \pm 0,2$ y 100, 120, 140, 160, 180 ppm de magnetita. Se tomaron muestras cada 30 KJ/m^2 , se filtraron y se almacenaron para su posterior análisis de absorbancia.

3.3.4 Determinación de la relación de $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{+2}$ (Pruebas preliminares)

Con el objetivo de determinar la relación de $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{+2}$ con la cual se obtienen los mejores resultados en cuanto a degradación de cafeína, y fijar dicha relación para la ejecución de las pruebas finales, se realizaron 3 pruebas preliminares con una concentración fija de 50 ppm de cafeína, 160 ppm de magnetita a un valor de $\text{pH} = 3 \pm 0,2$ y variando la relación molar de $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{+2}$ en 1:1, 2:1 y 4:1. Las pruebas se realizaron en reactor solar CPC a escala piloto, bajo una irradiación acumulada de 110 KJ/m^2 . Se tomaron muestras en cada experimento cada 30 KJ/m^2 , se filtraron y se almacenaron para su posterior análisis de absorbancia. Las relaciones de $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{+2}$ se establecieron en base a estudios sobre degradación de cafeína mediante foto-Fenton tradicional realizados por Gomis et al., 2014 y Trovó et al., 2013.

3.3.5 Degradación de cafeína mediante el proceso foto-Fenton (pruebas finales)

Se evaluó la degradación de diferentes concentraciones de cafeína (20, 40 o 60 ppm) a diferentes condiciones de pH (3, 5 y 7) con la relación de $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{+2}$ y concentración de magnetita previamente determinadas en las pruebas descritas en el numeral **3.3.3** y **3.3.4**.

A continuación se describe detalladamente el procedimiento realizado en el reactor CPC:

- Se cargó el reactor con 29 L de agua de acueducto y se encendió la bomba para recircular el fluido en todo el sistema.
- Se preparó 1 L de solución de cafeína (con la concentración necesaria para 30 L) en agua destilada y se dejó recircular durante 10 minutos.
- Se tomó el blanco de cada prueba.
- Se agregó en el tanque la carga de magnetita necesaria, se dejó recircular con el reactor tapado durante 20 minutos y se tomó la segunda muestra (muestra de adsorción).
- Se ajustó el pH inicial dependiendo del experimento a realizar.
- Se adicionó la cantidad de peróxido necesario y de inmediato se tomaron los datos reportados por el multiparámetro thermo scientific orion star plus metter. Se retiró la lona que cubría el reactor y se encendió el radiómetro para dar inicio a la acumulación de radiación.
- Se tomó muestras cada 20 KJ/m^2 y se registraron los datos reportados por el multiparámetro.
- Al completar la energía acumulada, se finalizó cada experimento y se procedió a la limpieza del reactor y recuperación del catalizador (se dejó sedimentar el total de la solución durante 2 horas, se retiró el sobrenadante y el sedimento se secó durante 12 horas a $200 \text{ }^\circ\text{C}$).
- Se filtraron las muestras, se agitaron para frenar la actividad del H_2O_2 y posteriormente se refrigeraron.
- Se realizaron medidas de absorbancia y COT a cada muestra.

3.4 DISEÑO EXPERIMENTAL

Se realizó un diseño factorial 3^2 , generando así 9 pruebas experimentales, en las cuales se evaluó el comportamiento de la fotodegradación de la cafeína en función de la concentración de cafeína y el pH de la solución.

Las condiciones y niveles de operación de las variables, se muestran en la siguiente tabla. Estos niveles se establecieron de acuerdo a investigaciones realizadas sobre caracterización de aguas y tratamientos de aguas residuales mediante foto-fenton.

Tabla 4. Variables del diseño experimental

Variable	Fuente	Valor
[Cafeína]	(Gomis et al., 2014)	20 ppm
	(Bruton et al., 2013).	40 ppm
		60 ppm
pH	(Minella et al., 2014)	3
	(Trovó et al., 2013).	5
		7

Tabla 5. Variables de respuesta

Variables de respuesta	Determinación
Porcentaje de remoción de COT	$([COT]_i - [COT]_f) * 100 / [COT]_i$
Porcentaje de degradación	$([Cafeína]_i - [Cafeína]_f) * 100 / [Cafeína]_i$

4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

4.1 ADSORCIÓN DE CAFEÍNA EN MAGNETITA

Para la prueba de adsorción de cafeína en magnetita, se tomó una muestra inicial y final de cada solución. En la siguiente tabla se observa el porcentaje de adsorción obtenido después de 24 h en la oscuridad, todas las pruebas se realizaron a pH natural y con una concentración de cafeína de 60 ppm.

Tabla 6. Resultados de adsorción de cafeína en magnetita

[Magnetita] ppm	Muestra inicial ppm	Muestra Final ppm	Adsorción (%)
100	60	59,65	0,58
140	60	58,13	3,12
160	60	57,6	4,00
180	60	57,07	4,88
200	60	56,34	6,10

En la **Tabla 6** se observa que no se presentó un porcentaje de adsorción muy significativo en los experimentos realizados. Esto indica, que solo una pequeña cantidad de la cafeína es adsorbida por la magnetita, y que si es posible evaluar la degradación de la cafeína mediante foto-Fenton con magnetita. Este resultado concuerda con el de Minella y colaboradores en 2014 quienes realizaron pruebas de adsorción de fenol en magnetita, obteniendo resultados similares a los de este estudio y concluyendo que evidentemente, entre mayor sea la cantidad de magnetita en solución, mayor será la adsorción del sustrato.

4.2 FOTÓLISIS DE CAFEÍNA

En este experimento, después de someter 30 L de solución de 50 ppm de cafeína a una radiación acumulada de 110 KJ/m² (aproximadamente 140 min en un día despejado) a pH = 3 ± 0,2, las concentraciones inicial y final de la cafeína fueron aproximadamente de 49 ppm y 45,3 ppm (determinadas mediante análisis UV), respectivamente. A partir de estos resultados, el porcentaje de degradación calculado fue de 7,55 %, lo cual se debe a la ruptura de enlaces debido a la energía suministrada por la radiación UV solar. Este resultado es similar al estudio realizado por Gomiz y colaboradores en 2014, quienes realizaron pruebas de fotólisis de una solución de 15 contaminantes entre ellos la cafeína obteniendo 10% de degradación para una exposición solar de 120 minutos.

Aunque un 7,55% de degradación de cafeína no es despreciable, al comparar este resultado con la oxidación foto-Fenton en condiciones similares de concentración de cafeína y de operación, la degradación por fotólisis es claramente inferior.

En la siguiente figura se muestra la degradación de cafeína por fotólisis.

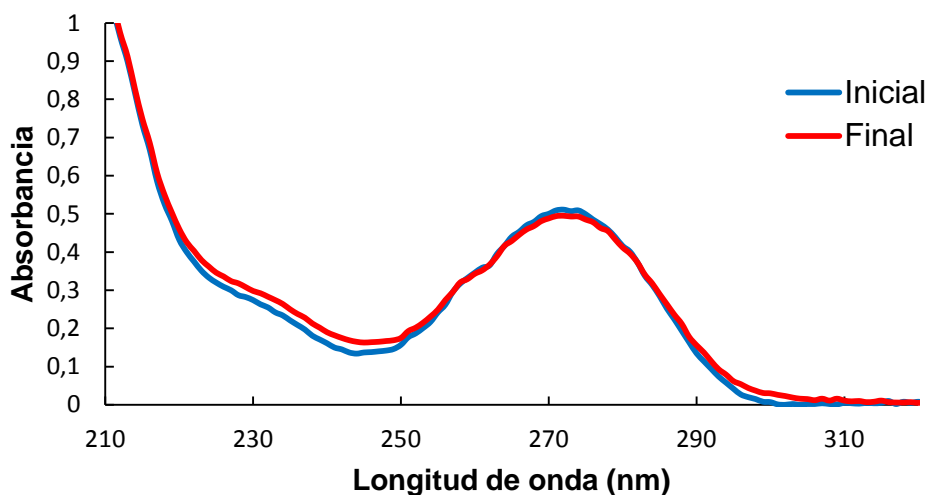


Figura 8. Espectro de la solución de cafeína antes y después de la fotólisis.

4.3 DETERMINACIÓN DE LA CONCENTRACIÓN DE MAGNETITA A UTILIZAR

Como se describió en la sección 3.3.3 se realizaron 5 experimentos de degradación de 50 ppm de cafeína a diferentes concentraciones de magnetita (100 –180 ppm), con el fin de analizar su influencia en la degradación.

La **Figura 9** muestra la degradación de cafeína en función de la radiación acumulada para cada experimento (los valores de concentración se obtuvieron mediante la curva de calibración). Es evidente que con una concentración de 160 ppm de magnetita se obtiene un mayor porcentaje de degradación de cafeína con respecto a las demás concentraciones.

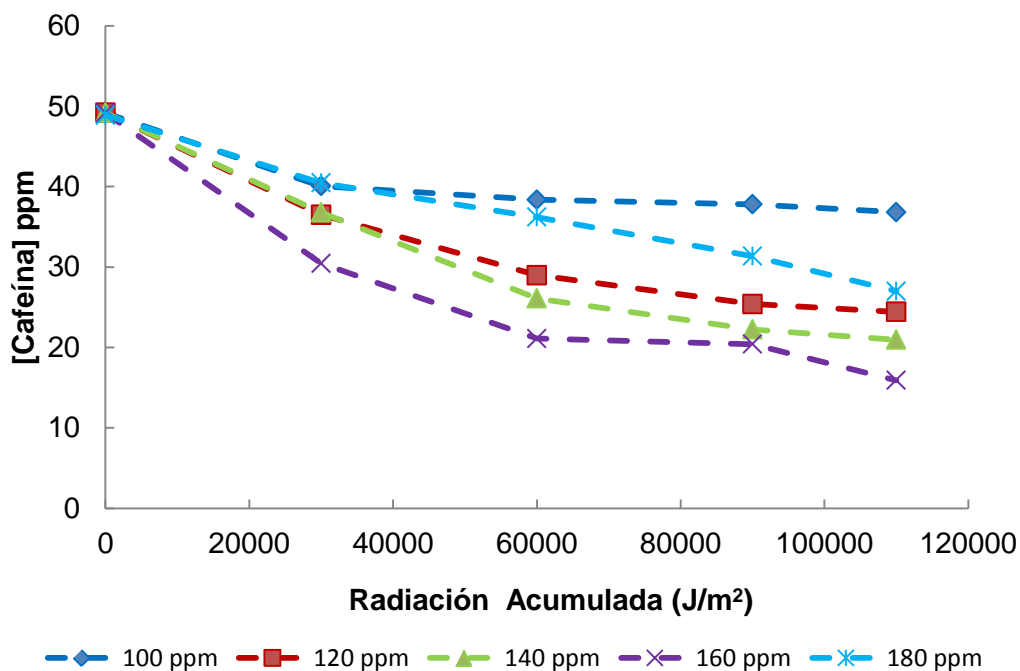


Figura 9. Concentración de cafeína vs radiación acumulada a varias concentraciones de magnetita

Para los experimentos de 100 a 160 ppm de concentración de magnetita, la degradación de cafeína aumentó proporcionalmente, sin embargo, para una concentración de 180 ppm la degradación disminuyó y es similar a la de 120 ppm. Este hecho puede explicarse debido a un efecto de apantallamiento, en donde la alta concentración de magnetita en la solución interrumpe el paso de los rayos UV, lo cual impide la fotólisis de hidroxocomplejos de Fe^{+3} y por lo tanto la oxidación del sustrato mediante foto-Fenton. No fue posible comparar este resultado con estudios previos, debido a que no se cuenta con información acerca de experimentos de degradación de contaminantes mediante foto-Fenton a diferentes concentraciones de magnetita; El estudio realizado por Minella y colaboradores en 2014 sugiere un rango de concentraciones de catalizador que es posible utilizar, pero no expone mayor detalle acerca del tema, debido a que dicho estudio tuvo otro enfoque.

Para las concentraciones más bajas de magnetita se obtuvo menor disminución de cafeína en la solución, lo cual puede explicarse a partir de una falta de regeneración de los iones férricos a ferrosos limitando así la eficacia del proceso.

Este experimento concluye que es factible fijar una concentración de 160 ppm de magnetita para la ejecución de las pruebas preliminares y finales, ya que a esta concentración se obtuvieron mejores resultados en cuanto a degradación de cafeína (64,6%).

4.4 DETERMINACIÓN DE LA RELACIÓN DE $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{+2}$ (PRUEBAS PRELIMINARES)

Se llevó a cabo 3 experimentos para determinar la influencia del peróxido de hidrógeno con relación a las moles de ion ferroso presentes en el proceso foto-Fenton. Estas pruebas se realizaron a escala piloto, con una concentración de 160

ppm de magnetita y 50 ppm de cafeína a pH $3 \pm 0,2$. Los experimentos y sus resultados en cuanto a degradación de cafeína se reportan en la siguiente tabla:

Tabla 7. Degradación de cafeína para 3 relaciones de H_2O_2/Fe^{+2}

Relación H_2O_2/Fe^{+2}	Muestra	Absorbancia 272 nm	Concentración de cafeína (ppm)	% Degradación
1:1	Inicial	0,532	48,48	66,15
	Final	0,209	16,41	
2:1	Inicial	0,530	48,19	94,73
	Final	0,069	2,54	
4:1	Inicial	0,538	48,98	98,96
	Final	0,021	0,51	

Como se puede observar en la **Tabla 7** el porcentaje de degradación de cafeína es mayor para una relación molar 4:1 de H_2O_2/Fe^{+2} . Es evidente que esta variable influye significativamente en la degradación, ya que el resultado de 1:1 es un 33,17% menor a los de 4:1 respecto al porcentaje de degradación de cada experimento. De acuerdo a la teoría, el H_2O_2 afecta principalmente la eficacia en la degradación, y el Fe^{+2} afecta la cinética; este reactivo produce cuantitativamente dos HO^\bullet por cada molécula de peróxido (**reacción 13**) además se forman radicales perhidroxilo (HO_2^\bullet) que aunque son menos efectivos, también oxidan la materia orgánica (Domenech et al, 2001).

En este contexto, se creería que si se aumenta la relación H_2O_2/Fe^{+2} , entonces el proceso sería proporcionalmente más eficaz, sin embargo, este supuesto es inválido de acuerdo a los resultados obtenidos para dos experimentos adicionales (8:1 y 16:1) realizados en este estudio.

En la **Figura 10** se observa el comportamiento de la reacción en función de la radiación para cada una de las relaciones estudiadas.

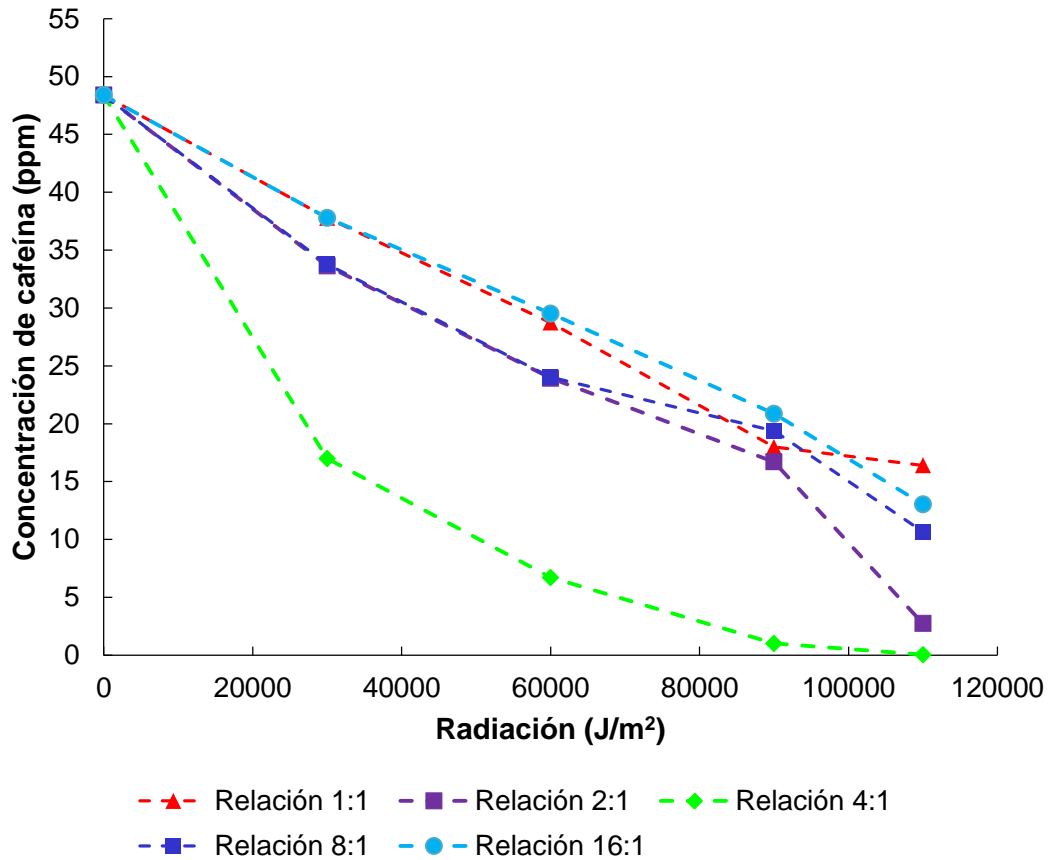


Figura 10. Concentración de cafeína vs radiación acumulada para varias relaciones de H_2O_2/Fe^{+2} a $pH = 3 \pm 0,2$

En la **Figura 10** se observa que la concentración de cafeína en las muestras finales (ppm) para la relación 8:1 y 16:1 es notablemente menor con respecto a 4:1, demostrando que el exceso de peróxido dio lugar a la degradación del mismo por los radicales hidroxilos la cual es una reacción no deseada (Ver sección **2.2.2.3, reacción 14**).

Cabe resaltar que el porcentaje de degradación de cafeína obtenido con la relación 2:1 (94,73%) es cercano al de 4:1 (98,96%), lo cual hace al proceso más atractivo al consumir menor cantidad de reactivo y obtener similares porcentajes de degradación; no obstante, al observar la **Figura 10** se evidencia una mayor velocidad de reacción para la relación 4:1, lo cual permite obtener mayores porcentajes de degradación de cafeína bajo un mismo tiempo de reacción en comparación a la relación 2:1.

De acuerdo a este resultado, la relación 4:1 de H_2O_2/Fe^{+2} se estableció como la mejor relación para la ejecución de las pruebas finales debido a que con dicha relación se obtuvo un mayor porcentaje de degradación de cafeína y una mayor velocidad de reacción, además si se excede esta cantidad, no se obtienen resultados positivos. Este resultado difiere del estudio sobre degradación de Fenoles mediante foto-Fenton con magnetita como catalizador, realizado por Minella y colaboradores en 2014, en el cual se utilizó una relación molar H_2O_2/Fe^{+2} de 1:1, obteniendo una degradación del 100% del sustrato, lo cual puede atribuirse a la naturaleza y concentración del contaminante, así como también a su ejecución a nivel laboratorio y al tipo de radiación.

4.5 DEGRADACIÓN DE CAFEÍNA MEDIANTE FOTO-FENTON

Las variables y los resultados se ingresaron al programa STATGRAPHICS CENTURION XVI.I para analizar su efecto en la degradación y la mineralización de cafeína por el proceso foto-Fenton.

La siguiente tabla muestra los resultados obtenidos en cuanto a degradación y mineralización de cafeína así como también las condiciones y el tiempo de reacción para cada experimento.

Tabla 8. Resultados de degradación y mineralización de cafeína para cada experimento a una radiación acumulada de 120 KJ/m².

Experimento	[Cafeína] ppm	pH inicial	% Degradación Cafeína	% Remoción COT	Tiempo de Rx (min)
1	20	3 ± 0,2	97,69	34,29	141
2	20	5 ± 0,2	45,74	2,85	147
3	20	7 ± 0,2	54,02	17,94	139
4	60	7 ± 0,2	26,67	2,97	145
5	40	5 ± 0,2	36,25	1,2	148
6	40	7 ± 0,2	40,62	5,66	138
7	40	3 ± 0,2	76,20	19,17	105
8	60	5 ± 0,2	23,22	2,68	109
9	60	3 ± 0,2	84,12	14,94	185

La máxima degradación de cafeína (97,69%) se obtuvo en el experimento 1 con 20 ppm de cafeína y pH inicial = 3±0,2; De acuerdo a la **Tabla 8**, los resultados en general se favorecen a pH = 3 ±0,2 (el cual se encuentra dentro del rango de pH óptimo para el proceso foto-Fenton (Trovó et al., 2013), (Dalmázio et al., 2007), presentando porcentajes de degradación mayores a 75%; por otra parte, los experimentos realizados a pH inicial = 7 ±0,2 presentan porcentajes de degradación menores al 55%, similares a los de pH = 5 ±0,2 que presentan remociones de cafeína por debajo del 45%.

Según el análisis de varianza, ver **Tabla A2** en el **ANEXO A**, las variables pH y concentración de cafeína tienen un efecto significativo en la degradación del contaminante al igual que la interacción doble del pH, ya que arrojan valores de P menores a 0,05. La interacción doble no se puede explicar desde un punto vista físico, ya que corresponde a efectos estandarizados que hacen parte del cálculo de los parámetros del modelo de regresión del experimento. Las interacciones

entre el pH y la concentración de cafeína no presentaron un efecto significativo en el porcentaje de degradación, ya que el análisis revela valores de P mayores a 0,05. Esto confirma que el pH es fundamental en el proceso foto-Fenton al igual que la concentración del contaminante.

En la **Figura 11** se observa que el pH tiene la mayor influencia en cuanto a la degradación de cafeína a menores valores, debido a que según la teoría, el proceso foto-Fenton no se ve favorecido en medio neutro y alcalino debido a la precipitación de los hidróxidos ferrosos. La figura también evidencia que las menores concentraciones de cafeína influyen para alcanzar mayores porcentajes de degradación.

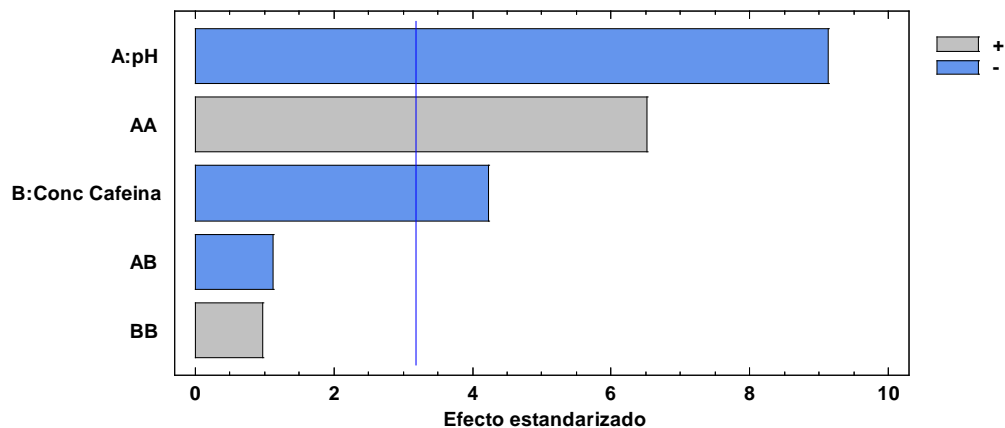


Figura 11. Diagrama de Pareto estandarizado para la degradación de Cafeína

4.5.1 Degradación de cafeína a diferentes pH e influencia de la magnetita

De acuerdo a la **Tabla 8** existen diferencias significativas en la remoción de cafeína entre los diferentes experimentos bajo una misma concentración de cafeína pero a diferentes pH. En las siguientes figuras se muestra el comportamiento de la disminución de la concentración de cafeína para los 3 pH evaluados en este estudio.

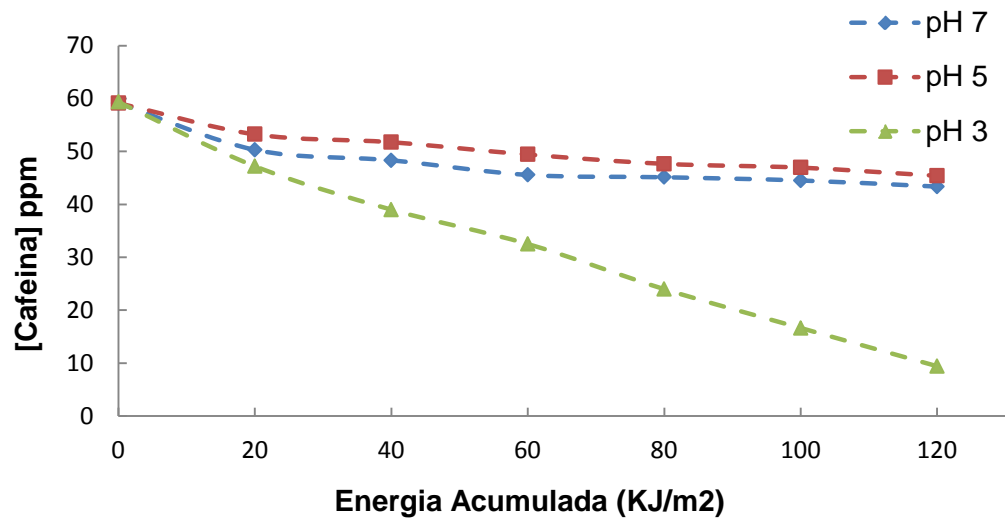


Figura 12. Degradación de solución de 60 ppm cafeína a diferentes pH.

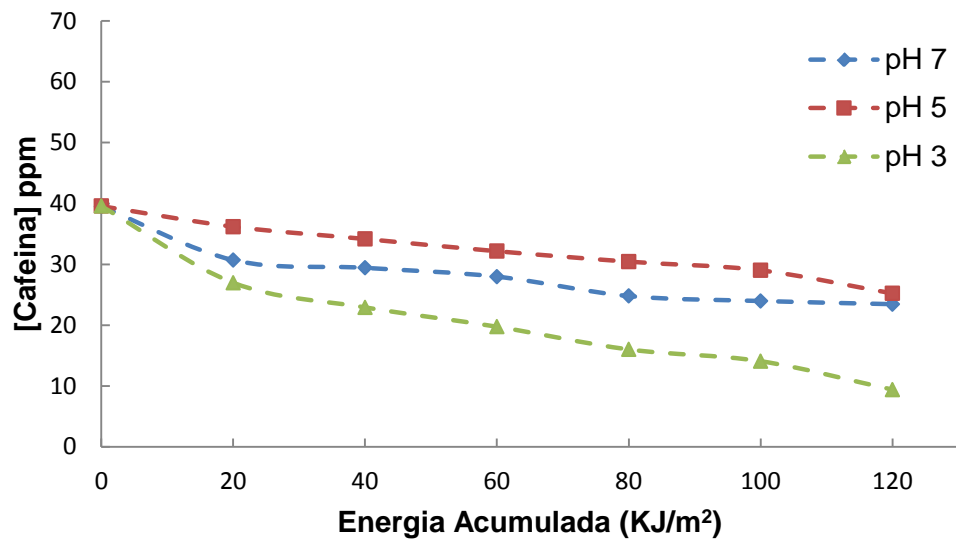


Figura 13. Degradación de solución de 40 ppm de cafeína a diferentes pH.

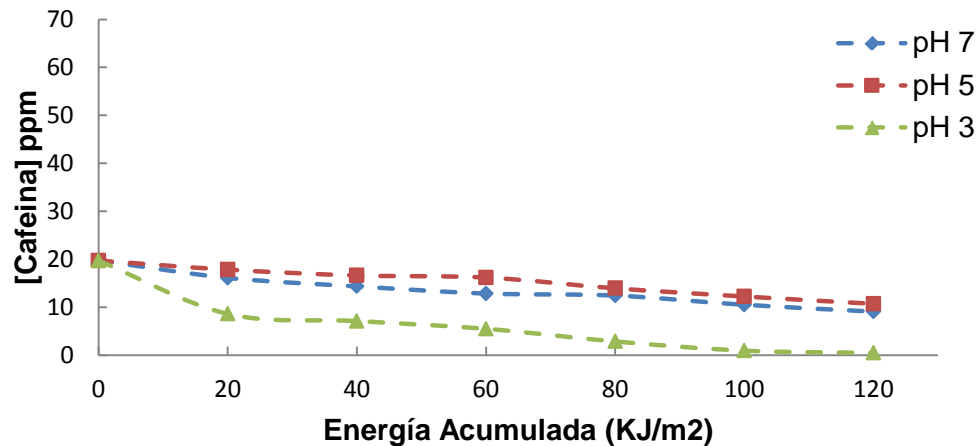


Figura 14. Degradación de solución de 20 ppm de cafeína a diferentes pH.

En las **Figuras 12, 13 y 14** se observa que se obtuvo más eficacia en la degradación de cafeína en el proceso foto-Fenton a $\text{pH} \approx 3$ con respecto a $\text{pH} \approx 5$ y 7 para todas las concentraciones de cafeína, confirmando que el proceso foto-Fenton con magnetita como catalizador se favorece a pH ácido (≈ 3) y que a pH semineutro con el proceso quasi-Fenton, es posible obtener porcentajes aceptables de degradación, como lo afirma el estudio realizado por Liang et al., 2013.

Un estudio realizado por Mansour y colaboradores en 2010, revela el punto de carga cero (PZC) a diferentes temperaturas de magnetita (**Tabla 9**). Este valor representa el pH del medio en el cual la carga total de la superficie del catalizador es nula, de manera que a un pH por debajo del PZC, la superficie estará cargada positivamente y a un pH superior, lo estará negativamente. El conocimiento del PZC es muy relevante, ya que en este punto se alcanzará el mayor estado de agregación del material en fase acuosa, además indica el sentido de la carga de la superficie del catalizador en función del pH del medio. Todos estos factores afectan en la interacción con los reactantes, a la absorción o dispersión de la luz, o a la sedimentación del material (Carbajo 2013).

Tabla 9. PZC a diferentes Temperaturas (Mansour et al., 2010).

T °C	25	50	125	200
pH ZPC	6,2	5,8	5,2	5,2

De acuerdo a la **Tabla 9**, a pH cercano a 5,8 se presenta el PZC, lo cual inhibe el proceso fotocatalítico debido a que en estas condiciones la superficie del catalizador tiene una carga neutra y dificulta la producción de las reacciones **1 – 9** correspondientes al mecanismo de la reacción Fenton (**Sección 2.2.1.1**).

Para los experimentos desarrollados a $\text{pH} \approx 5$, los cuales alcanzaron una temperatura entre 45 y 50 °C y un incremento promedio de pH de una unidad (es decir, durante su ejecución los experimentos alcanzaron un $\text{pH} \approx 6$), es posible que la degradación de cafeína para estos experimentos se haya dado principalmente por la radiación solar y el peróxido de hidrógeno (Trovó et al., 2013) y no por la influencia de la concentración de magnetita y cafeína, debido al PZC que se presenta a $\text{pH} = 5,8$, lo cual se evidencia en la **Figura 15**, en donde se observa la misma tendencia para todos los experimentos desarrollados bajo diferentes concentraciones de cafeína (20, 40 y 60 ppm) en dicho pH. (Esta figura se obtuvo al aplicar una cinética de primer orden a los 3 experimentos correspondientes a $\text{pH} = 5$).

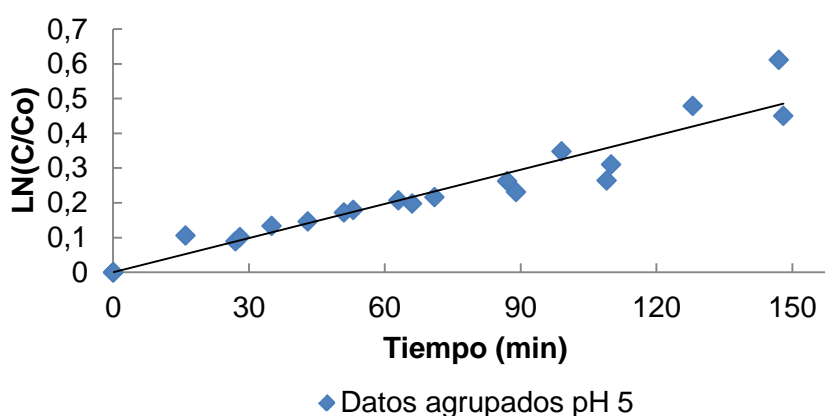


Figura 15. Comportamiento cinético para el conjunto de datos de los 3 experimentos a $\text{pH} = 5 \pm 0,2$.

Los porcentajes y el comportamiento de degradación de cafeína obtenidos a $\text{pH} = 7 \pm 0,2$ (**Figuras 12, 13 y 14**) son similares a los de $\text{pH} = 5 \pm 0,2$, ya que estos experimentos presentan valores de remoción entre 26 y 55%. No obstante, los porcentajes de mineralización de cafeína a $\text{pH} = 7 \pm 0,2$ son superiores a los obtenidos a $\text{pH} = 5 \pm 0,2$, (máxima remoción de COT: 17,94% y 2,85% respectivamente), demostrando que a este pH es posible que se haya formado una menor cantidad de radicales OH^\bullet debido a la influencia del PZC y el pH.

En general a $\text{pH} = 5$ y 7 se obtuvo aceptables porcentajes de degradación, considerando que la reacción Fenton no se favorece a pH semineutros, ya que se da una precipitación del hierro en forma de $\text{Fe}(\text{OH})_3$. Estos resultados coinciden con el estudio realizado por Liang et al., 2013, quienes estudiaron la degradación de azul de metileno mediante Fenton y foto-Fenton catalizado con magnetita a pH superior a 7, obteniendo una degradación máxima del 60%. Los autores, afirman que a pH neutro, la magnetita presenta buena regeneración de los iones Fe^{+2} y producción de radicales OH^\bullet , por lo que se obtienen resultados positivos.

Con respecto a los resultados de los experimentos a $\text{pH} = 3 \pm 0,2$ es posible afirmar que a este pH se produjo mayor cantidad y estabilidad de radicales OH^\bullet encargados de la degradación del contaminante, además, la magnetita influyó positivamente reduciendo especies Fe^{+3} para la producción de Fe^{+2} en su superficie, necesarios para la realización de la reacción Fenton y para aumentar la eficiencia de la cinética. La mayor eficiencia en cuanto a degradación a estas condiciones, también puede explicarse debido a la posibilidad de la formación de H_2O_2 , los cuales al reaccionar con Fe^{+3} en la superficie, generan cantidad adicional de Fe^{+2} superficial aumentando la eficiencia del sistema.

- **Incremento promedio de pH en los experimentos desarrollados**

En la **Tabla 10** se observan los valores promedios del cambio de pH durante cada experimento.

Tabla 10 Incremento promedio de pH para los experimentos.

pH	Incremento promedio
3	0.33
5	1.02
7	0.87

La **Tabla 10** presenta un incremento en el pH durante los experimentos, lo cual puede explicarse por la liberación de radicales OH^- en las reacciones características del proceso Fenton (sección **2.2.1.1**); al mismo tiempo, paralelo a este fenómeno también sucede la formación de compuestos intermediarios como teofilina, ácido dimetilurico, etc, los cuales tienen valores de la constante de acidez (K_a) altos, 10^{-8} y 10^{-5} respectivamente, comparada con la de la cafeína ($K_a=10^{-14}$).

El valor de pH de las soluciones sintéticas de cafeína (agua y cafeína) fue de 6,7 a 7,2, el cual dependía en mayor medida del pH inicial del agua de acueducto, pues no se presentó diferencia significativa entre el pH del agua y el de la solución sintética, por lo cual se presume que el incremento de pH se dio principalmente a estos dos fenómenos anteriormente mencionados.

4.3.5 Efecto de la concentración de cafeína sobre el porcentaje de degradación

En la **Tabla 8** se observa que los mejores porcentajes de degradación se obtuvieron para las soluciones de 20 ppm de cafeína en cada uno de los pH estudiados.

En las siguientes figuras, se observa el comportamiento de la degradación de las distintas soluciones de cafeína en función de la radiación acumulada para cada pH.

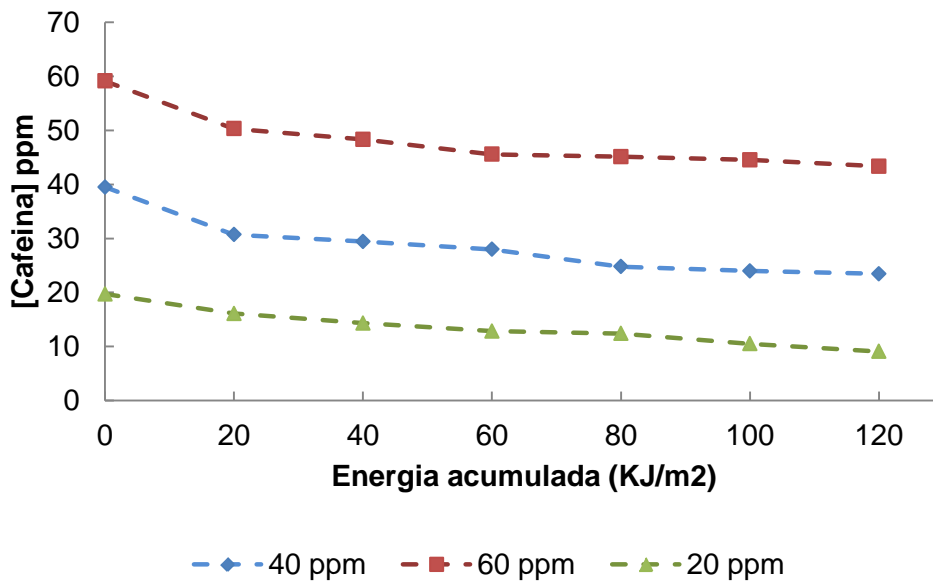


Figura 16. Degradación de las diferentes soluciones de cafeína a pH=7±0,2.

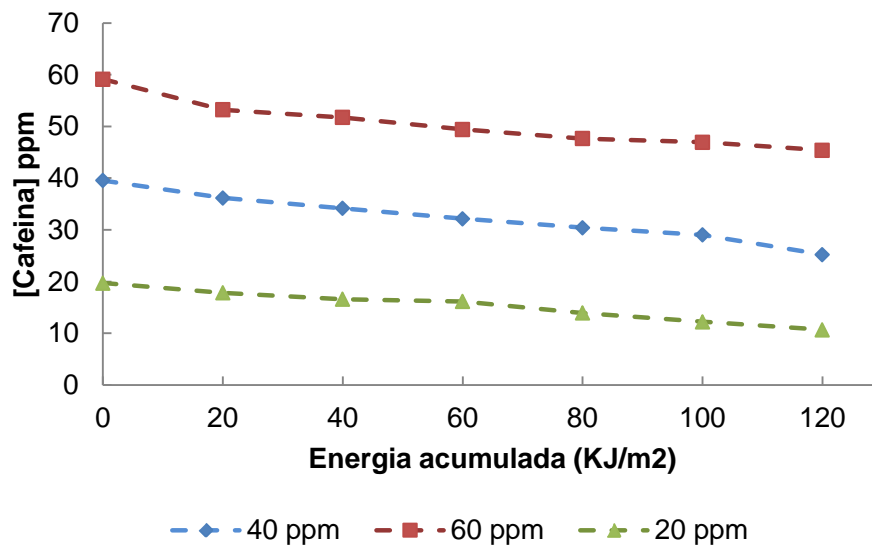


Figura 17. Degradación de las diferentes soluciones de cafeína a pH=5 ± 0,2.

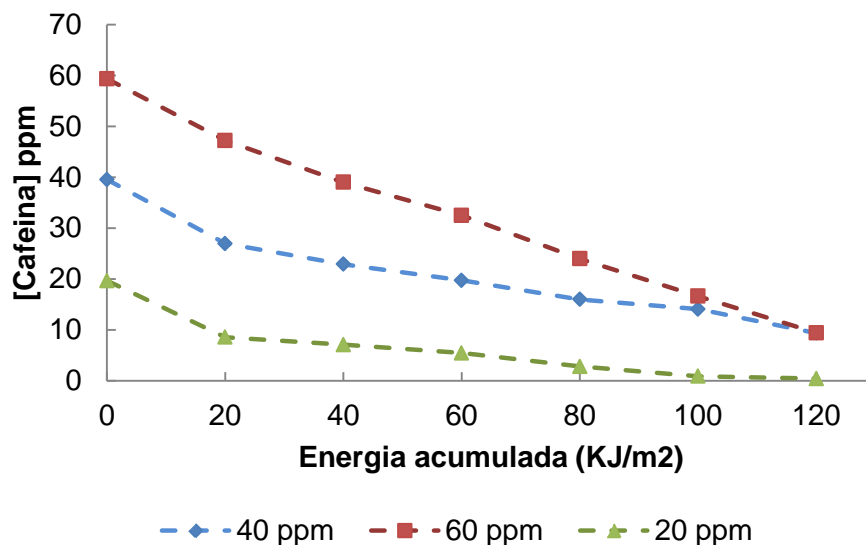


Figura 18. Degradación de las diferentes soluciones de cafeína a pH=3 ±0,2.

En general, la tendencia en las **Figuras 16, 17 y 18**, sugiere que a menores concentraciones de cafeína se obtiene mayores porcentajes de degradación, lo cual implicaría que utilizando 160 ppm de magnetita y relación molar 4:1 de H₂O₂/Fe⁺² el proceso es más efectivo para degradar bajas concentraciones de cafeína, sin embargo, se presenta un resultado contrario correspondiente al experimento de 60 ppm a pH = 3±0,2, el cual se evidencia en la **Figura 18**, en donde la degradación en dicho experimento fue mayor que a 40 ppm en el mismo pH.

Esto hecho puede explicarse debido a que en este experimento, el tiempo de reacción fue mayor (185 min) con respecto a los demás (promedio 140 min) (ver **Tabla 8**), ya que su ejecución se realizó en un día poco soleado, por lo tanto, se tomó más tiempo en alcanzar la cantidad de radiación acumulada.

A partir de este resultado, es posible inferir que el tiempo de reacción juega un papel más importante en la degradación del contaminante que la energía

acumulada, pues es evidente que si se somete las soluciones a un mayor tiempo de reacción la degradación aumenta.

4.6 MINERALIZACIÓN DE CAFEÍNA

En la **Tabla 8** se observa que se obtuvo una disminución en el contenido de cafeína en las muestras finales, sin embargo, no se obtuvo altos porcentajes de mineralización por lo cual es evidente la formación de compuestos intermedios a lo largo de la oxidación de la cafeína, compuestos que el proceso foto-Fenton realizado a las condiciones de operación estudiadas no fue capaz de mineralizar.

La cafeína no se oxida directamente a dióxido de carbono y agua. Se presume de acuerdo a estudios realizados por Dalmázio en 2007, que se presentan los siguientes compuestos intermedios de forma secuencial en la mineralización mediante el proceso Fenton: 1,3,7 ácido trimetilúrico, teofilina, ácido 1,3 dimetilúrico, 6-amino-5-(N-formilmetil-amino)-1,3-dimetil-uracilo, ácido dimetilparabánico, ácido di(N-hidroximetil) parabánico y por último CO₂, NH₃ y NH₂-Metil. (**Mecanismo de mineralización de cafeína, sección 2.4**). La ruta de mineralización de la cafeína cambia en función del tipo de oxidación, por lo que no es posible asegurar que los productos intermedios descritos aquí se hayan formado en la mineralización mediante foto-Fenton con magnetita, sin embargo varios de estos compuestos intermedios son comunes a los diferentes casos de mineralización (Rosal et al., 2009).

En la **Figura 19** se muestra el comportamiento de la mineralización y la degradación de cafeína para el experimento de 20 ppm a pH = 3±0,2; Para tales condiciones de operación se obtuvo un 97,69% de degradación y solo un 34,29% de mineralización de cafeína, pero al comparar este resultado con el estudio de Dalmázio en 2007, quien realizó una degradación de cafeína mediante proceso Fenton tradicional, obteniendo un 80% de disminución de cafeína y un 19% de

mineralización en 160 min de reacción, es posible concluir que la radiación tiene una influencia significativa al aumentar la generación de OH^\bullet , lo cual explicaría los mejores porcentajes de degradación y mineralización obtenidos en este estudio con respecto a los de Dalmázio en 2007, además de la influencia de la magnetita en el proceso.

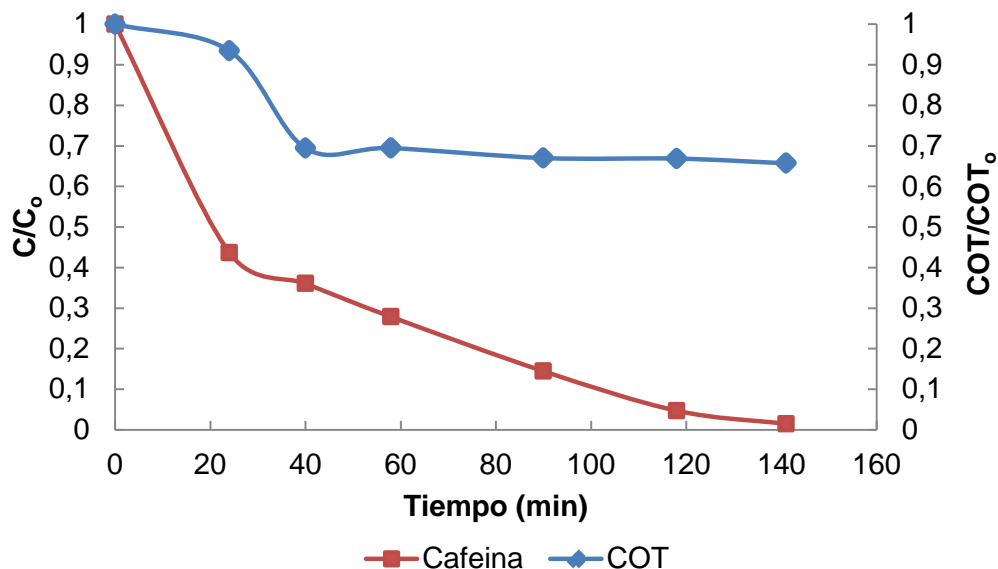


Figura 19. Degradación y mineralización de 20 ppm de Cafeína a $\text{pH} = 3 \pm 0,2$.

La **Figura 19** evidencia que en los primeros 40 minutos de reacción se obtuvo aproximadamente un 60% de degradación y un 30% de mineralización; a partir de los 40 minutos de reacción, el proceso foto-Fenton a estas condiciones de operación influye únicamente sobre la degradación de la cafeína mas no sobre la mineralización, ya que como observa en la figura se obtiene una disminución de materia orgánica prácticamente nula en el tiempo de reacción restante. Esto se debe a la cantidad de intermediarios presentes en la solución, los cuales, según el estudio realizado por Dalmázio en 2007 y Trovó et al., 2013 son difícilmente degradables con procesos fotocatalíticos.

En la **Figura 20** se presenta el barrido de absorbancia a diferentes longitudes de onda para el experimento con 20 ppm de magnetita pH= $3 \pm 0,2$, se observa un pico a 272 nm, el cual identifica la presencia de cafeína en la muestra inicial; El espectro de la muestra final evidencia la degradación, ya que a 272 nm no se presenta un pico de absorción referente a la existencia de cafeína, por el contrario, en el rango de longitud de onda entre 190 y 210 nm en los cuales inicialmente se encontraba un punto máximo característico, en la muestra final se observa un desplazamiento de dicho punto hacia la región ultravioleta de vacío (<200 nm), esto indica la presencia de sustancias intermediarias con menor grado de conjugación que la cafeína (Dalmázio 2007).

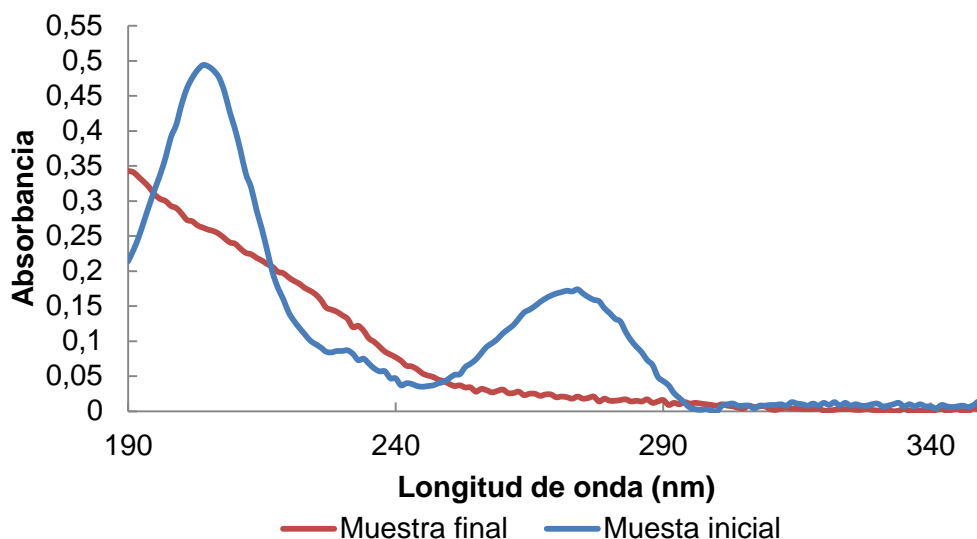


Figura 20. Espectros inicial y final para el experimento con 20 ppm a pH = 3.

4.7 CINÉTICA DE DEGRADACIÓN

Dada la oxidación fotocatalítica de la cafeína, puede asumirse que sigue un modelo cinético de pseudo-primer orden como lo describe la ecuación **28** (Marquez et al., 2013). Donde C_t es la concentración del contaminante en el tiempo t y K_{app} es la constante cinética aparente de primer orden.

$$-\frac{dC_t}{dt} = K_{app} * C_t \quad (21)$$

Integrando la ecuación **21** con la condición de frontera que al comienzo de la irradiación ($t=0$), la concentración es la inicial ($C_t=C_o$), se obtiene la siguiente ecuación.

$$-Ln\left(\frac{C_t}{C_o}\right) = K_{app} * t \quad (22)$$

La ecuación **22** representa una relación lineal entre el logaritmo natural del cociente de las concentraciones y el tiempo. **Las figuras 21, 22 y 23** muestran los comportamientos lineales, donde la pendiente de la recta representa los valores de las K_{app} para cada uno de los experimentos realizados.

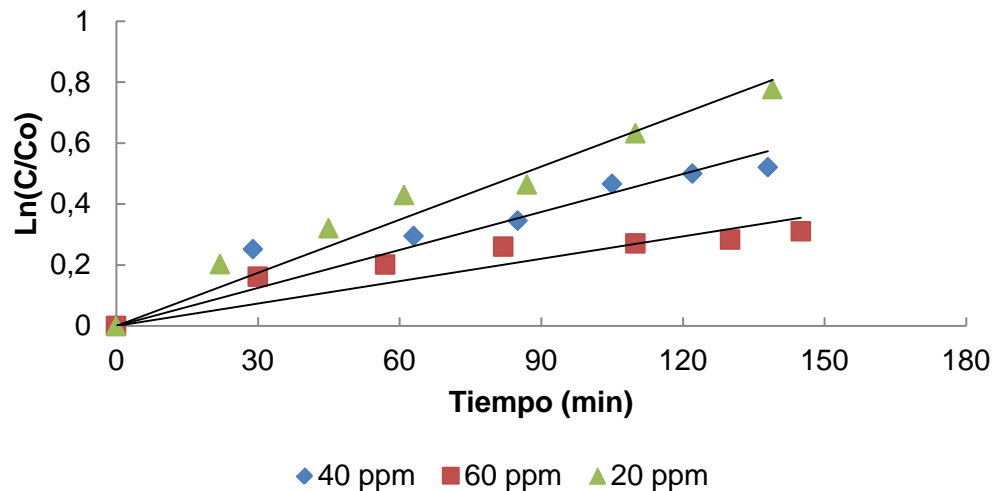


Figura 21. Modelo cinético de pseudo-primer orden para los experimentos a $pH \approx 7$

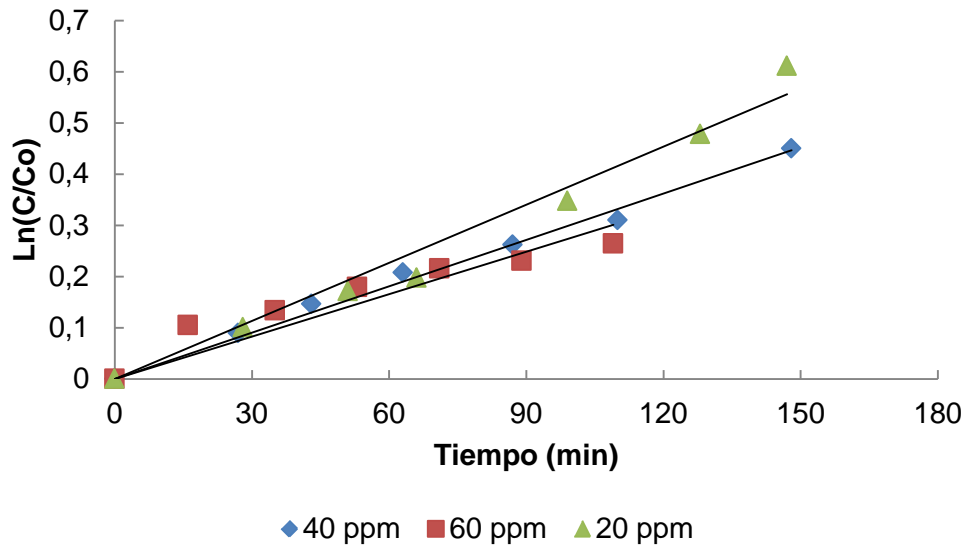


Figura 22. Modelo cinético de pseudo-primero orden para los experimentos a pH≈5

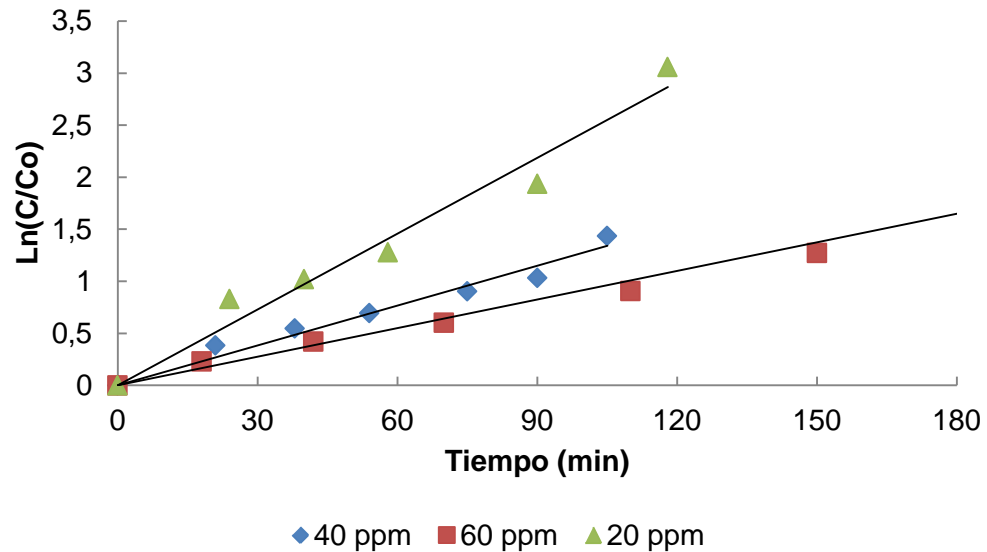


Figura 23. Modelo cinético de pseudo-primero orden para los experimentos a pH≈3

Al obtener los valores de k_{app} (**Tabla 11**) es posible ajustar el modelo cinético de Langmuir – Hinshelwood; esta se obtiene reorganizando la ecuación **23** obteniendo la ecuación **24** (Khezrianjoo 2012).

$$r = -\frac{d_c}{d_t} = \frac{k_r K_{ad} C}{1 + K_{ad} C} \quad (23)$$

$$\frac{1}{k_{app}} = \frac{1}{k_r K_{ad}} + \frac{C_o}{k_r} \quad (24)$$

Ajustando la ecuación **24** se obtiene los valores de las constantes de velocidad (k_r) y la constante de adsorción K_{ad} al relacionar el recíproco de la constante cinética aparente de primer orden versus la concentración inicial de cada uno de los experimentos realizados a los diferentes pH. De esta manera, se obtuvieron los valores de la pendiente ($1/k_r$) y el intercepto de dicha recta con el eje de la ordenada ($1/k_r K_{ad}$). En la **Tabla 11** se muestran los valores obtenidos para las diferentes constantes calculadas.

Tabla 11. Constantes para el modelo cinético Langmuir – Hinshelwood

pH	Concentración inicial	$K_{app}(\text{min}^{-1})$	$\frac{1}{K_{app}}(\text{min})$	$k_r(\text{mg} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{min}^{-1})$	$K_{ad}(\text{L} \cdot \text{mg}^{-1})$	R^2
7	20	0.0058	172.4138	0.1758	0.1336	0.9538
	40	0.0042	238.0952			
	60	0.0025	400			
5	20	0.0038	263.1579	0.4256	0.0105	0.925
	40	0.003	333.3333			
	60	0.0028	357.1429			
3	20	0.0243	41.1523	0.5922	0.1999	0.997
	40	0.0128	78.1250			
	60	0.0092	108.6956			

De acuerdo con la ecuación **23**, la reacción tendrá una cinética de primer orden cuando $K_{ad}C \ll 1$ y a elevadas concentraciones cuando $K_{ad}C \gg 1$, dado que la

velocidad de reacción se hará independiente de la concentración (López et al., 2011). Para el caso particular de los experimentos a $\text{pH} \approx 5$, el valor calculado para la constante de adsorción es especialmente bajo ($K_{\text{ad}} = 0,0105$), esto concuerda con el resultado planteado en la **sección 4.5.1** donde se supone una poca influencia de la concentración de magnetita, por consiguiente, a valores bajos de concentración, el producto $K_{\text{ad}}C < 1$, lo cual implicaría un comportamiento lineal de primer orden independiente de la concentración del sustrato.

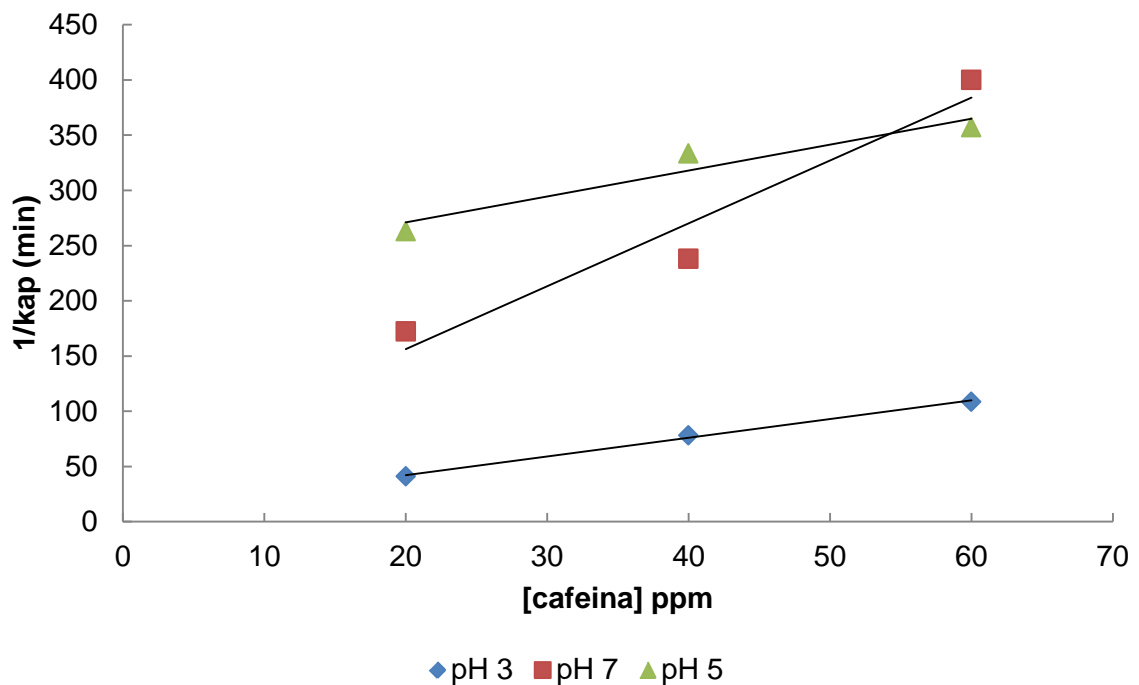


Figura 24. Modelo cinético Langmuir – Hinshelwood (L - H)

En la **Tabla 11** se reporta el producto de las constantes del modelo L-H ($k_r K_{\text{ad}}$); este parámetro representa la máxima velocidad de reacción aparente que los sistemas estudiados pudieran alcanzar. Según la ecuación de Langmuir-Hinshelwood (**ecuación 23**), la velocidad es máxima cuando el denominador se hace lo más pequeño posible; es decir, cuando éste adquiere el valor de 1; en esta

condición el producto $k_r K_{ad}$ se hace igual a la constante aparente de pseudo primer orden y adquiere su valor máximo (López et al., 2011). Bajo esta consideración, los experimentos desarrollados a $\text{pH} = 3 \pm 0,2$ se realizaron a una velocidad máxima 5 veces mayor que los experimentos a $\text{pH} = 7 \pm 0,2$ y 26 veces mayor que los de $\text{pH} = 5 \pm 0,2$. Esto verifica que a pH ácidos en el proceso foto-Fenton se favorece la velocidad de remoción del contaminante y por ende su degradación.

Se puede observar en la **Figura 24** que los resultados obtenidos a $\text{pH} = 5 \pm 0,2$ y 7 no son dependientes como los de $\text{pH} = 3 \pm 0,2$, esto se atribuye a la actividad del proceso foto-Fenton a pH ácidos, el cual mejora efectivamente la velocidad de degradación y logra tendencias de comportamiento similares en toda la duración del proceso fotocatalítico. Por otra parte el comportamiento lineal presentado en la degradación de cafeína para las diferentes condiciones estudiadas, las constantes cinéticas obtenidas y el coeficiente de determinación (R^2) los cuales se ajustaron adecuadamente al proceso foto-Fenton con magnetita, permite concluir que la degradación fotocatalítica de cafeína se puede asemejar a una cinética de Langmuir Hinshelwood.

5. CONCLUSIONES

Las mejores condiciones para degradar la solución sintética de cafeína mediante el proceso foto-Fenton con magnetita fueron 160 mg L^{-1} de magnetita, $\text{pH} \cong 3$, $0.2667 \text{ mL de H}_2\text{O}_2/\text{L de solución}$ (Relación molar 4:1) y 20 mg L^{-1} de cafeína.

Se verificó que el pH es la variable de mayor influencia en el proceso foto-Fenton con magnetita para obtener resultados favorables en el desarrollo fotocatalítico. A $\text{pH} \cong 3$ se obtuvo un alto porcentaje de degradación de cafeína (98%); Este estudio también concluye que a pH neutro es posible obtener resultados positivos, degradando un poco más de la mitad (54%) de la carga de cafeína presente en la solución.

El proceso foto-Fenton con magnetita como catalizador, no es conveniente realizarlo a $\text{pH} \cong 5$ si se alcanzan temperaturas superiores a $40 \text{ }^\circ\text{C}$ durante su ejecución, ya que a este pH se puede alcanzar el PZC en dicho catalizador, el cual podría influir negativamente en la formación del reactivo Fenton y por lo tanto la eliminación del contaminante.

El tiempo de reacción es un parámetro de suma importancia para obtener mayores porcentajes de degradación mediante el proceso fotocatalítico; esta variable representa una medida certera del avance de la reacción. En el desarrollo de este estudio se estableció la energía acumulada como parámetro para realizar el seguimiento, obteniendo en uno de los experimentos, una mayor degradación del contaminante en un tiempo mayor de reacción pero igual energía acumulada.

A menores concentraciones de contaminante se obtuvo mayores porcentajes de degradación, sin embargo, se demostró que es posible obtener buenos rendimientos de soluciones con concentraciones altas si se amplía el tiempo de reacción.

Los datos arrojados en el experimento permitieron asignar una cinética de Langmuir – Hinshelwood a la degradación de cafeína con magnetita como fuente de hierro en el proceso foto Fenton, dicha cinética se ajustó adecuadamente a los resultados obtenidos, pudiendo predecir una ecuación que caracterice el desarrollo del proceso.

BIBLIOGRAFÍA

BLANCO, J. y MALATO, S. "Tecnología de Fotocatálisis Solar, Utilización de la radiación solar para el tratamiento de contaminantes industriales", 31, CIEMAT. Escobar impresores, España (1996).

BOSSMANN, S.H., OLIVEROS, E., GOB, S., SIEGWART, S., DAHLEM, S.P., PAYAWAN, L. (1998). New evidence against hydroxyl radicals as reactive intermediates in the thermal and photochemically enhanced Fenton reactions. *Journal of Physical Chemistry A*. 102 (28), pp. 5542-5550.

BRUTON, T., ALBOLOUSHI, A., DE LA GARZA, B., KIM, B., HALDEN, R. (2010). Fate of caffeine in the environment and ecotoxicological considerations. *ACS Symposium series*. 1048(12), pp. 257-273.

BUERGE, I., POIGER, T., MULLER, M., BUSER, H. (2003). Caffeine, an anthropogenic marker for wastewater contamination of surface waters. *Environmental Science & technology*. 37(4), pp. 691–700.

CALLE AZNAR, S. "Determinación analítica de la cafeína en diferentes productos comerciales". Barcelona, 2011. Trabajo de grado (Ingeniera técnica industrial con especialidad en Química). Universidad Politécnica de Catalunya. Departamento de Química Industrial.

CARBAJO OLLEROS, J. "Aplicación de la fotocatalisis solar a la degradación de contaminantes orgánicos en fase acuosa con catalizadores nanoestructurados de TiO₂" Instituto de Catálisis y Petroleoquímica (CSIC), Madrid, (2008).

CANO MONSERRAT, R. "Óxidos de metales dúctiles impregnados sobre magnetita: nuevos catalizadores en Síntesis Orgánica" Universidad de Alicante, Instituto de síntesis orgánica, Alicante, (2013).

DALMÁZIO, I., & SANTOS, L. (2005). Advanced oxidation of caffeine in water: On-line and real-time monitoring by electrospray ionization mass spectrometry. *Science & technology*, 39(16), pp. 5982–5988.

DALMAZIO, I. "Aplicação da espectrometria de massas com ionização electrospray no monitoramento de procesos oxidativos avançados de interesse ambiental: degradação de fármacos, avaliação de sistemas oxidativos e oxidação do isopreno" Universidad Federal de Minas Gerais, Instituto de Ciencias exactas, Belo Horizonte, (2007).

DEBLONDE, T., COSSU-LEGUILLE, C., & HARTEMANN, P. (2011). Emerging pollutants in wastewater: a review of the literature. *International journal of hygiene and environmental health*, 214(6), pp. 442–8.

DOMENECH, X., JARDIM, W., LITTER, M. "Procesos avanzados de oxidación para la eliminación de contaminantes", Cap. 1. En CYTED "Eliminación de contaminantes por Fotocatálisis Heterogénea" Ed. Miguel A. Blusa, La Plata-Argentina, (2001).

DOMENECH, X.; JARDIM, W., y LITTER, M. "Procesos avanzados de oxidación para la eliminación de contaminantes", Cap. 1. En CYTED "Eliminación de contaminantes por Fotocatálisis Heterogénea" Ed. Miguel A. Blesa, MADRID, (2004).

GOMIS, J., MONTONERI, E., BIANCO, P., GONZALEZ, M., AMAT, A., ARQUES, A. (2014). Waste sourced bio-based substances for solar-driven wastewater

remediation: Photodegradation of emerging pollutants. *Chemical Engineering Journal*, 235, pp. 236–243.

KHEZRIANJOO, S., REVANASIDDAPPA, H. (2012). Langmuir-Hinshelwood Kinetic Expression for the Photocatalytic Degradation of Metanil Yellow Aqueous Solutions by ZnO Catalyst. *Chemical Sciences Journal*, 2012, pp. CsJ 85-91

KLAMERTH, N., RIZZO, L., MALATO, S., MALDONADO, M., AQUERA, A., FERNANDEZ-ALBA, A. (2010). Degradation of fifteen emerging contaminants at microg^{L(-1)} initial concentrations by mild solar photo-Fenton in MWTP effluents. *Water research*, 44(2), pp. 545–54.

LI, D., & KAPLAN, D. I. (2012). Sorption coefficients and molecular mechanisms of Pu, U, Np, Am and Tc to Fe (hydr)oxides: a review. *Journal of hazardous materials*, 243, pp. 1–18.

LIANG, X., HE, Z., ZHONG, Y., TAN, W., HE, H., YUAN, P., ZHANG, J. (2013). The effect of transition metal substitution on the catalytic activity of magnetite in heterogeneous Fenton reaction: In interfacial view. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 435, pp 28–35.

LÓPEZ, D., LOZADA, W., BLANCO, S., DURÁN, G., MADRIZ, L., VARGAS, R. (2011). Fotocatálisis de p-nitrofenol sobre películas de TiO₂ nanoestructurado. *Avances en Ciencias e Ingeniería*, 2(4), pp. 47-58.

MANSOUR, C., BERGER, G., FÉDOROFF, M., LEFÈVRE, G., PAGES, A., PAVAGEAU, E. M., ZANNA, S. (2010). Influence of temperature and reducing conditions on the sorption of sulfate on magnetite. *Journal of colloid and interface science*, 352(2), pp 476-482.

MINELLA, M., MARCHETTI, G., DE LAURENTIIS, E., MALANDRINO, M., MAURINO, V., MINERO, C., HANNA, K. (2014). Photo-Fenton oxidation of phenol with magnetite as iron source. *Applied Catalysis B: Environmental*, 154-155, pp 102–109.

MITCHELL, D., KNIGHT, C., HOCKENBERRY, J., TEPLANSKY, R., HARTMAN, T., (2014). Beverage caffeine intakes in the U.S. *Food and Chemical Toxicology*, 63, pp. 136-142.

NICHELA, D., “Estudio del Mecanismo y la cinética de degradación de contaminantes aromáticos empleando reacciones tipo Fenton, Electro-Fenton y Foto-Fenton” Universidad Nacional de la Plata, Facultad de Ciencias Exactas, Departamento de Química, La Plata (2012).

PASTRANA-MARTÍNEZ, L. M., PEREIRA, N., LIMA, R., FARIA, J. L., GOMES, H. T., SILVA, A. M. T. (2015). Degradation of diphenhydramine by photo-Fenton using magnetically recoverable iron oxide nanoparticles as catalyst. *Chemical Engineering Journal*, 261, pp. 45–52.

PIGNATELLO J. J., OLIVEROS E., MACKAY A. (2006). Advanced Oxidation Processes for organic contaminant destruction based on the Fenton reaction and related chemistry. *Environmental Science and Technology*, 35(1), pp. 1-84.

ROSAL, R., RODRÍGUEZ, A., PERDIGÓN-MELÓN, J. A., PETRE, A., GARCÍA-CALVO, E., GÓMEZ, M. J., FERNÁNDEZ-ALBA, A. R. (2009). Degradation of caffeine and identification of the transformation products generated by ozonation. *Chemosphere*, 74(6), pp. 825–31.

SODRÉ, F.F., LOCATELLI, M.A.F., JARDIM, W.F., (2010). Occurrence of emerging contaminants in Brazilian drinking waters: a sewage-to-tap issue. *Water, Air, & Soil Pollution*, 206, pp. 57–67.

STADLER, R. H.; RICHOZ, J.; TUREZKI, R. J.; WELTI, D. H.; FAY, L. B. (1996). Oxidation of caffeine and related methylxanthines in ascorbate and polyphenol-driven Fenton-type oxidations. *Free Radical Research*, 24, pp. 225-240.

SYCHEV, A.Y., ISAAK, V.G. (1995). Iron compounds and the mechanisms of the homogeneous catalysis of the activation of O₂ and H₂O₂ and of the oxidation of organic substrates. *Russian Chemical Reviews*, 64(12), pp. 1105-1129.

TROVÓ, A., SILVA, T., GOMES, O., MACHADO, A., BORGES, W., MULLER, P. (2013). Degradation of caffeine by photo-Fenton process: optimization of treatment conditions using experimental design. *Chemosphere*, 90(2), pp. 170–5.

YAMAL-TURBAY, E., GRAELLS, M., & PÉREZ-MOYA, M. (2012). Systematic Assessment of the Influence of Hydrogen Peroxide Dosage on Caffeine Degradation by the Photo-Fenton Process. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 51(13), pp. 4770–4778.

ZAPATA SIERRA, A., “Descontaminación de Aguas Biorrecalcitrantes mediante foto-Fenton solar y oxidación biológica a escala industrial. Efecto de las variables del proceso fotocatalítico sobre la eficiencia del tratamiento combinado”. Universidad de Almería, Departamento de Ingeniería Química, Almería (2011).

ANEXO A

A1. Espectro de absorción para una muestra de 50 ppm de cafeína.

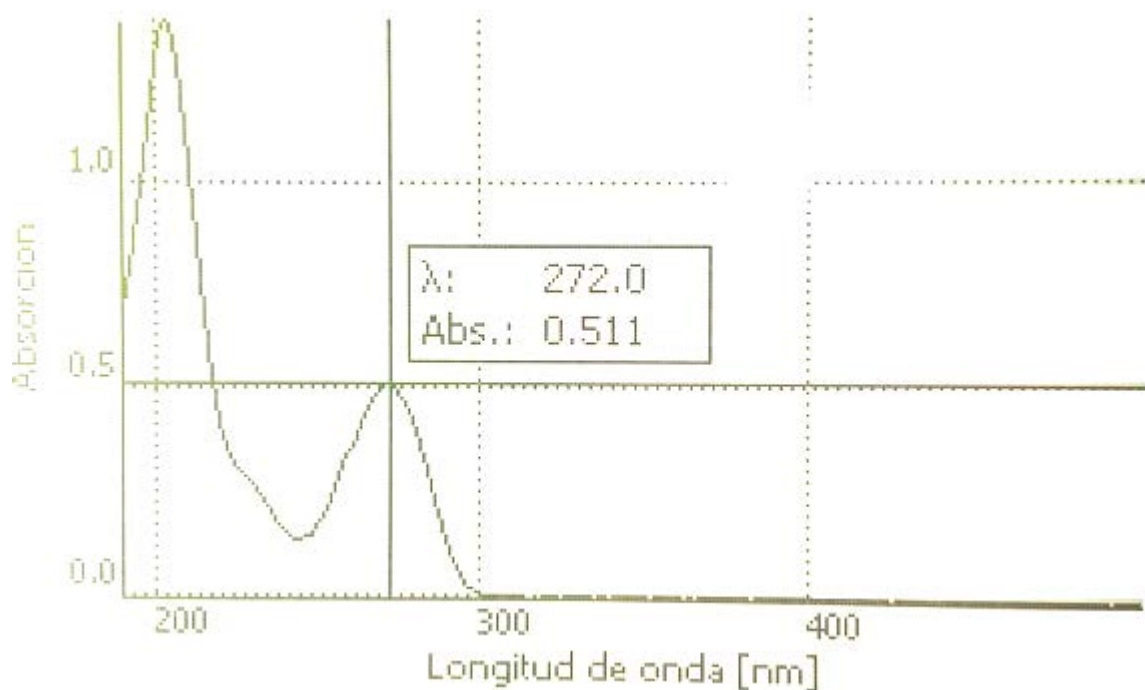


Tabla A2. Análisis de efecto de las variables sobre el porcentaje de degradación de cafeína.

Fuente	Suma de Cuadrados	Gl	Cuadrado Medio	Razón-F	Valor-P
A:pH	3114.67	1	3114.67	83.39	0.0028
B:Conc Cafeina	670.766	1	670.766	17.96	0.0241
AA	1585.27	1	1585.27	42.44	0.0073
AB	47.4619	1	47.4619	1.27	0.3417
BB	35.6825	1	35.6825	0.96	0.4004
Error total	112.052	3	37.3508		
Total (corr.)	5565.9	8			

ANEXO B

Tabla B1. Cantidad de reactivos usados en cada experimento.

Experimento	Relación $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{+2}$	Magnetita (g)	Peróxido de hidrogeno (mL)	[Cafeína] ppm	Cafeína (g)
1	4:1	4.8	7	20	0.6
2	4:1	4.8	7	20	0.6
3	4:1	4.8	7	20	0.6
4	4:1	4.8	7	60	1.8
5	4:1	4.8	7	40	1.2
6	4:1	4.8	7	40	1.2
7	4:1	4.8	7	40	1.2
8	4:1	4.8	7	60	1.8
9	4:1	4.8	7	60	1.8