



UNIVERSIDAD
POLITECNICA
DE VALENCIA

Instituto de Seguridad Industrial, Radiofísica y Medioambiental

**DISEÑO DE REACTORES DE BURBUJEO
PARA EL TRATAMIENTO DE AGUAS
RESIDUALES MEDIANTE OZONO**

**CARACTERIZACIÓN FÍSICA, ANÁLISIS
CINÉTICO Y OPTIMIZACIÓN CON
REDES NEURONALES ARTIFICIALES**

Julio de 2017

Autor:

Jesús Ferre Aracil

Directores:

Javier Navarro Laboulais

Salvador C. Cardona Navarrete

Programa de Doctorado de Ingeniería y Producción Industrial

TESIS DOCTORAL

Agradecimientos

La presente tesis supone la consolidación de una etapa fundamental en mi formación y en mi vida en general. Haber llegado a este punto ha requerido una combinación de factores, sin la cual no hubiera sido posible alcanzarlo. Por ello pretendo aprovechar estas líneas para agradecer a estas entidades y personas.

En primer lugar agradezco la ayuda económica de la beca de Formación de Personal Investigador concedida por el Programa de Ayudas a la Investigación y el Desarrollo de la Universitat Politècnica de València (UPV-PAID-FPI-2010-04).

También agradezco el apoyo y consejo del personal del Instituto de Seguridad Industrial, Radiofísica y Medioambiental (ISIRYM), vinculado al Departamento de Ingeniería Química y Nuclear de la UPV. En especial desearía agradecer la compañía de Fernanda y Antonia que ahuyentaba de vez en cuando mis largos ratos de soledad en el laboratorio.

En especial, deseo agradecer a mis directores, Javier y Salva, no sólo por su labor de asesores de la tesis, sino por el compañerismo recibido. Allá donde me conduzca mi carrera profesional siempre llevaré conmigo las reuniones repletas de buenas ideas y divertidos momentos. Deseo agradecer la oportunidad que se me brindó de poder tratar la ciencia de una forma tan entusiasta e interesante. Así como, haber aprendido la importancia de controlar todos los procesos al detalle para pasar de una visión empírica de los procesos químicos a una visión de modelos exactos que describa de forma certera lo que ocurre en la realidad.

Deseo dedicar unas palabras también a la posibilidad de participar en la docencia, tanto en el Grado de Ingeniería Química como en los Praktikum realizados a los mejores alumnos de 1º de BAT, donde he disfrutado de la experiencia indescriptible de poder enseñar ciencia de la mano de Salva, uno de los mejores oradores que he podido conocer dentro de un aula.

Para finalizar, deseo agradecer el apoyo recibido por mi mujer Laura y por el resto de mi familia en todos los momentos duros y largos ratos dedicados a esta tesis en lugar de a ellos.

Prólogo

La presente memoria de tesis doctoral se ha elaborado siguiendo un modelo de compendio de artículos científicos publicados como resultado de la investigación desarrollada durante estos años. Siguiendo las recomendaciones de la Escuela de Doctorado de la Universitat Politècnica de València se considerará cada artículo como un capítulo de la Tesis con una breve introducción que permita contextualizar el trabajo. Esta modalidad de Tesis implica que se incurra en repeticiones y reiteraciones, en ocasiones innecesarias, debido a su aparición en los diferentes artículos como por ejemplo, la descripción de los dispositivos experimentales. Sin embargo, otros detalles, que por simplicidad son omitidos en las publicaciones científicas, se ha considerado necesario describirlos aquí. Es por ello que aparecen conceptos, ecuaciones o resultados repetidos a lo largo de la tesis doctoral, pero aun siendo consciente de ello, se han mantenido por preservar los artículos originales y la continuidad del discurso.

La memoria se ha estructurado de la siguiente manera. El primer capítulo realiza una introducción a las técnicas de ozonización y el modelado de los reactores gas-líquido utilizados en estos procesos. El segundo capítulo recoge los objetivos de la tesis doctoral.

En los capítulos 3 y 4 se desarrollan en detalle los modelos matemáticos de un reactor de burbujeo y de descomposición del ozono, respectivamente. En el quinto capítulo se describen las metodologías de optimización utilizadas para ajustar los modelos matemáticos a los datos experimentales y de este modo determinar los parámetros característicos de cada modelo, así como el funcionamiento de las redes neuronales artificiales y el algoritmo desarrollado con ellas para la optimización. En el capítulo 6 se describe en detalle las metodologías experimentales utilizadas a lo largo de la tesis. Con estos cuatro capítulos se pretende que el lector comprenda adecuadamente el contenido de los artículos que se incluyen a continuación.

Los capítulos del 7 al 12 corresponden a publicaciones relacionadas con la tesis. En el capítulo 13 se realiza una discusión de los resultados más importantes recogidos en estas publicaciones. Por último en el capítulo 14 se recogen las conclusiones de toda la tesis.

Resumen

Los procesos de ozonización de aguas ofrecen una serie de ventajas muy interesantes para la eliminación de ciertos compuestos orgánicos que resultan recalcitrantes a los procesos de tratamiento de aguas convencionales. El correcto diseño y control de los reactores gas-líquido necesarios para su implementación industrial precisa de adecuados modelos matemáticos que describan el comportamiento de los mismos. Sin embargo, la definición de modelos adecuados resulta compleja, ya que el rendimiento de estos reactores viene definido por la interacción de los procesos hidrodinámicos de las fases gas y líquida, los procesos de transferencia entre las fases y las reacciones químicas.

Con el presente trabajo se pretende la definición de modelos matemáticos adecuados de los reactores de burbujeo y de los esquemas reactivos del ozono. Para validarlos se realizan diseños experimentales para: i) la determinación de parámetros físicos de los reactores, como la fracción de gas y el coeficiente volumétrico de transferencia de materia; ii) la estimación de velocidades de reacción de la descomposición del ozono y de la eliminación de algunos contaminantes; y iii) el cálculo de propiedades del ozono, como el coeficiente de extinción molar o la solubilidad.

Los estudios de solubilidad del ozono realizados en esta tesis han demostrado que el coeficiente de extinción molar del ozono disuelto obtenido difiere del valor utilizado tradicionalmente en la bibliografía. Este hecho se ha verificado con diferentes metodologías analíticas.

El cálculo de constantes cinéticas por medio del ajuste de los modelos matemáticos a los resultados experimentales suele realizarse mediante optimización por algoritmos clásicos de gradiente, lo que resulta en ocasiones bastante complejo. Para facilitar estos procedimientos, en esta tesis se desarrolla un algoritmo basado en redes neuronales artificiales para estimar los parámetros de inicio de las metodo-

logías clásicas. Se ha comprobado que el algoritmo desarrollado es sensible por sí mismo para estimar valores adecuados de las constantes cinéticas.

La metodología desarrollada ha permitido establecer un modelo de transferencia microscópico para reactores de burbujeo al que se le puede implementar cualquier tipo de mecanismo de reacción para el ozono. El análisis de sensibilidad de este modelo demuestra que conociendo la evolución de un sustrato se puede determinar la constante cinética, y si también se conoce la evolución de la concentración de ozono en fase gas se puede determinar al mismo tiempo el coeficiente de transferencia de materia volumétrico.

Por otra parte, se ha desarrollado un modelo reactivo del proceso de descomposición química del ozono. La aplicación de un análisis de sensibilidad sobre este modelo demuestra que conociendo la evolución de la concentración de ozono y la concentración inicial y final de peróxido de hidrógeno se pueden determinar un máximo de 3 constantes cinéticas del mecanismo utilizado.

Finalmente, como ejemplo de aplicación de esta tecnología, se estudia la eliminación de compuestos citostáticos en aguas hospitalarias mediante ozono. A partir de los resultados experimentales se han determinado las constantes cinéticas de la reacción de alguno de estos compuestos con el ozono. Haciendo uso de estas constantes se realiza un estudio económico preliminar de los costes de operación de una planta de ozono para tratar aguas de estas características.

Resum

Els processos d'ozonització d'aigües ofereixen alguns avantatges molt interessants per a l'eliminació de certs compostos orgànics que són recalcitrants als processos de tractament d'aigües convencionals. Per a dissenyar i controlar correctament els reactors gas-líquid, per a la seua implementació industrial, es necessari utilitzar models matemàtics que descriuen adequadament el seu comportament. Però, la definició de models adequats resulta complexa, ja que el rendiment d'aquests reactors ve definit per la interacció dels processos hidrodinàmics de les fases gas i líquida, els processos de transferència entre ambdues fases i les reaccions químiques.

La present tesi pretén la definició de models matemàtics adequats del reactors de bombolleig i dels esquemes reactius de l'ozó. Per a validar-los es realitzaran dissenys experimentals amb la finalitat de: i) determinar paràmetres físics dels reactors, com la fracció de gas i el coeficient volumètric de transferència de matèria; ii) l'estimació de velocitats de reacció de descomposició de l'ozó i de l'eliminació d'alguns contaminants; i iii) el càlcul de propietats de l'ozó, com el coeficient d'extinció molar o la solubilitat.

Els estudis de solubilitat de l'ozó realitzats en aquesta tesi han demostrat que el coeficient d'extinció molar de l'ozó dissolt determinat difereix del valor utilitzat tradicionalment a la bibliografia. Aquest fet s'ha verificat amb diferents metodologies analítiques.

El càlcul de constants cinètiques per mitjà de l'ajust dels models matemàtics als resultats experimentals sol realitzar-se mitjançant algorismes d'optimització clàssics basats en el gradient, el que resulta bastant complex en algunes ocasions. Per facilitar aquests procediments, en aquesta tesi es desenvolupa un algoritme basat en xarxes neuronals artificials per a estimar els paràmetres d'inici de les metodo-

logies clàssiques. S'ha comprovat que l'algoritme desenvolupat es sensible per sí mateix per a estimar valors adequats per a les constants cinètiques.

La metodologia desenvolupada ha permès establir un model de transferència microscòpic per a reactors de bombolleig al que es pot implementar qualsevol mecanisme de reacció per a l'ozó. L'anàlisi de sensibilitat d'aquest model demostra que coneixent l'evolució d'un substrat es pot determinar la constant cinètica. A més a més si es coneix l'evolució de la concentració d'ozó en fase gas es pot determinar al mateix temps el coeficient volumètric de transferència de matèria.

D'altra banda, s'ha desenvolupat un model reactiu del procés de descomposició química de l'ozó. L'aplicació d'un anàlisi de sensibilitat sobre aquest model demostra que coneixent l'evolució de la concentració d'ozó i la concentració inicial i final de peròxid d'hidrogen es pot determinar una màxim de tres constants cinètiques del mecanisme utilitzat.

Finalment, com a exemple d'aplicació d'aquesta tecnologia, s'estudia l'eliminació de compostos citostàtics en aigües hospitalàries mitjançant l'ozó. A partir dels resultats experimentals s'han determinat les constants cinètiques de la reacció d'algun d'aquests compostos amb l'ozó. Fent ús d'aquestes constants es realitza un estudi econòmic preliminar dels costos d'operació d'una planta d'ozó per a tractar aigües d'aquestes característiques.

Abstract

The water ozonation processes are really interesting to remove some organic compounds that are recalcitrant to the conventional water treatments. To adequately design and control the gas-liquid reactors it is necessary to use proper mathematical models that describe the behaviour of those reactors. However, the definition of suitable models is complex, since the performance of these reactors is defined by the interaction of the hydrodynamic processes of the gas and liquid phases, the transfer processes between the different phases and the chemical reactions.

The present work intends to do the definition of suitable mathematical models of the bubble column reactors and the reactive schemes of the ozone. To validate them, the experimental designs are proposed for: i) the determination of physical parameters of the reactors, such as the gas holdup and the volumetric mass transfer coefficient; ii) the estimation of reaction rates of ozone decomposition and the elimination of some pollutants; and iii) the calculation of ozone properties, such as the molar extinction coefficient or solubility.

The study of ozone solubility has demonstrated that the molar extinction coefficient of the dissolved ozone obtained in this work differs from the corresponding value traditionally used in the literature. This fact has been verified with different analytical methodologies.

The estimation of kinetic constants fitting the mathematical models to the experimental results is usually carried out by optimization using classical gradient algorithms, which is sometimes quite complex. To facilitate these procedures, in this thesis an algorithm has been developed based on artificial neural networks to estimate the initial values of the classical methodologies. The developed algorithm is sensitive enough to estimate suitable values of kinetic constants, as it was demonstrated.

A microscopic transfer model for bubble column reactors was formulated allowing the implementation of any type of reaction mechanism for the ozone. The sensitivity analysis of this model shows that the kinetic constant can be determined by knowing the evolution of a substrate, and if the evolution of the ozone gas phase concentration is also known, the volumetric mass transfer coefficient can be determined at the same time .

On the other hand, a reactive model of the ozone chemical decay process has been developed. The application of a sensitivity analysis on this model shows that knowing the evolution of the ozone concentration and the initial and final concentration of hydrogen peroxide we can determine three kinetic constants of the chemical mechanism.

Finally, as an example of application, we study the elimination of cytostatic compounds in hospital raw waters by ozone. The experimental results were used to estimate the kinetic rate constants of the reaction of some of these compounds with the ozone. Using these constants we carried out a preliminary economical study of the operating costs of an ozone plant to treat water of these characteristics.

Productividad científica de la tesis

Artículos en Revistas:

- Ferre-Aracil, J., S.C. Cardona, F. López, A. Abad, y J. Navarro-Laboulais (2013). «Unstationary Film Model for the Determination of Absolute Gas-Liquid Kinetic Rate Constants: Ozonation of Acid Red 27, Acid Orange 7, and Acid Blue 129». En: *Ozone: Science and Engineering* 35.6, págs. 423-437
- Ferre-Aracil, J., S.C. Cardona y J. Navarro-Laboulais (2014). «Ozonation Kinetics of Acid Red 27 Azo Dye: A Novel Methodology Based on Artificial Neural Networks for the Determination of Dynamic Kinetic Constants in Bubble Column Reactors». En: *Chemical Engineering Communications* 202.3, págs. 279-293
- Ferre-Aracil, J., S.C. Cardona y J. Navarro-Laboulais (2015). «Determination and validation of Henry's Constant for Ozone in Phosphate Buffers using different analytical methodologies». *Ozone: Science and Engineering*, 37, 106-118.
- Ferre-Aracil, J., S.C. Cardona y J. Navarro-Laboulais (2015). «Kinetic Study of Ozone Decay in Homogeneous Phosphate Buffered Medium». En: *Ozone: Science and Engineering* 37, págs. 330-342.
- Ferre-Aracil, J., Y. Valcárcel, N. Negreira, S.C. Cardona y J. Navarro-Laboulais (2016). «Ozonation of hospital raw wastewaters for cytostatic compounds removal. Kinetic modelling and economic assessment of the process». En: *Science of The Total Environment* 556, págs. 70-79.

Capítulos de Libros:

- Ferre-Aracil, J., S.C. Cardona y J. Navarro-Laboulais (2013). «Utilización de redes neuronales artificiales en reactores gas-líquido: Modelos no-parámétricos y optimización». En: *Avances en tecnologías de tratamientos de aguas*. Ed. por Ana M. Amat Payá, R. Vicente Candela, A. Arques Sanz y R. Balart Gimeno. Alcoi: Editorial Marfil, págs. 97-112

Participaciones en Congresos:

- Ponencia: Ferre-Aracil, J., S.C. Cardona y J. Navarro-Laboulais (2011). «Determinación de Parámetros Cinéticos en Reactores de Ozonización mediante Pre-Optimización con Redes Neuronales Artificiales». En: XXXIII Reunión Bienal de la Real Sociedad Española de Química. Valencia.
- Póster: Ferre-Aracil, J., S.C. Cardona y J. Navarro-Laboulais (2011). «Análisis del coeficiente de transferencia y fracción de gas de un reactor gas-líquido para un medio tamponado $\text{H}_3\text{PO}_4/\text{H}_2\text{PO}_4^-$ ». En: VII Congreso La Investigación ante la sociedad del conocimiento. Sostenibilidad y medioambiente. Alcoi.
- Ponencia: Ferre-Aracil, J., S.C. Cardona y J. Navarro-Laboulais (2011). «Utilización de redes neuronales artificiales para la determinación de parámetros cinéticos en reactores de ozonización». En: VII Congreso La Investigación ante la sociedad del conocimiento. Sostenibilidad y medioambiente. Alcoi.
- Póster: Ferre-Aracil, J., S.C. Cardona y J. Navarro-Laboulais (2012). «Study of mass transfer coefficient obtained by different models based on film theory in an ozonation bubble column». En: Congreso Internacional de Ingeniería Química de ANQUE (ANQUE-ICCE 2012). Sevilla.
- Póster: Ferre-Aracil, J., V. Flores-Payán, A. López-López, S.C. Cardona y J. Navarro-Laboulais (2012). «Ozonation kinetic rate constant determination using a neural networks methodology for dye removing at different pH». En: Congreso Internacional de Ingeniería Química de ANQUE (ANQUE-ICCE 2012). Sevilla.
- Póster: Ferre-Aracil, J., S.C. Cardona y J. Navarro-Laboulais (2012). «Mass transfer coefficient and gas holdup characterization in an ozonation bubble

- column for a buffered medium ($\text{H}_3\text{PO}_4/\text{H}_2\text{PO}_4^-$)» En: 20th International Congress of Chemical and Process Engineering (CHISA 2012) and the 15th Conference on Process Integration, Modelling and Optimisation for Energy Saving and Pollution Reduction PRES 2012. Prague (Czech Republic).
- Póster: Ferre-Aracil, J., S.C. Cardona y J. Navarro-Laboulais (2012). «Study of mass transfer coefficient obtained by different models based on film theory in an ozonation bubble column» En: 20th International Congress of Chemical and Process Engineering (CHISA 2012) and the 15th Conference on Process Integration, Modelling and Optimisation for Energy Saving and Pollution Reduction PRES 2012. Prague (Czech Republic).
 - Ponencia: Ferre-Aracil, J., S.C. Cardona y J. Navarro-Laboulais (2012). «Using artificial neural networks for the determination of kinetic rate constant from radical and direct gas-liquid ozonation unstationary models» En: 20th International Congress of Chemical and Process Engineering (CHISA 2012) and the 15th Conference on Process Integration, Modelling and Optimisation for Energy Saving and Pollution Reduction PRES 2012. Prague (Czech Republic).
 - Póster: Ferre-Aracil, J., S.C. Cardona y J. Navarro-Laboulais (2013). «Kinetic rate analysis of ozone decomposition in buffered media: Optimal conditions for radical production enhancement in peroxone process» En: Micropol and Ecohazards 2013. Zürich (Switzerland).
 - Póster: Ferre-Aracil, J., S.C. Cardona y J. Navarro-Laboulais (2013). «Kinetic Study of Ozone Decay in Homogeneous Phosphate Buffered Medium». En: Third European Conference on Environmental Applications of Advanced Oxidation Processes. Almería.
 - Ponencia: Ferre-Aracil, J., Y. Valcárcel, S.C. Cardona y J. Navarro-Laboulais (2013). «Eliminación de compuestos citostáticos en aguas residuales hospitalarias crudas mediante ozonización». En: I Congreso I+D+i Campus de Alcoi. Creando Sinergias. Alcoi.
 - Póster y presentación flash: Ferre-Aracil, J., S.C. Cardona y J. Navarro-Laboulais (2014). «Análisis y diseño de reactores de burbujeo para tratamiento de aguas por ozonización». En: I Encuentro de Estudiantes de Doctorado de la UPV. Valencia.
Póster seleccionado por el jurado entre los diez mejores en el I Encuentro de Estudiantes de Doctorado de la UPV celebrado en la Universitat Politècnica de València el 12 de junio de 2014.
 - Ponencia: Ferre-Aracil, J., Y. Valcárcel, S.C. Cardona y J. Navarro-Laboulais (2014). «Estudio cinético de la eliminación de citostáticos en aguas hospita-

larias mediante tratamientos de O_3 y O_3/H_2O_2 ». En: XI Reunión de la Mesa Española de Tratamiento de Aguas (META 2014). Alicante.

- Ponencia: Ferre-Aracil, J., S.C. Cardona y J. Navarro-Laboulais (2014). «Modelos dinámicos generalizados para reactores gas-líquido. Análisis de modelos microscópicos de película y macroscópicos de flujo». En: II Congreso I+D+i Campus de Alcoi. Creando Sinergias. Alcoi.
- Póster: Ferre-Aracil, J., S.C. Cardona y J. Navarro-Laboulais (2015). «G-L two-film differential model for kinetic rate constant estimation. Ozonation of AR27 at pH = 1-8». En: 7th European Meeting on Chemical Industry and Environment (EMChIE). Tarragona.
- Póster: Ferre-Aracil, J., V. Flores-Payán, A. López-López, S.C. Cardona y J. Navarro-Laboulais (2015). «Sensitivity analysis of aqueous ozone decay model and recalibration of kinetic rate constants». En: 7th European Meeting on Chemical Industry and Environment (EMChIE). Tarragona.
- Ponencia: Ferre-Aracil, J., V. Flores-Payán, A. López-López, S.C. Cardona y J. Navarro-Laboulais (2015). «pH-Sensitivity Effects of Generalized Ozone Decomposition Models». En: 22nd IOA World Congress and Exhibition. Barcelona.
- Ponencia: Ferre-Aracil, J., S.C. Cardona y J. Navarro-Laboulais (2015). «Determination of Ozone Henry's Constant using different analytical methodologies». En: 22nd IOA World Congress and Exhibition. Barcelona.
- Ponencia: Ferre-Aracil, J., S.C. Cardona y J. Navarro-Laboulais (2015). «Determinación de la constante de Henry para el ozono mediante diferentes metodologías analíticas». En: III Congreso I+D+i Campus de Alcoi. Creando sinergias. Alcoi.

Estancia en otros Centros:

- Centro: Laboratoire d'Ingénierie des Systèmes Biologiques et des Procédés. Institut National des Sciences Appliquées.
Lugar: Toulouse (Francia)
Fecha: 2011
Duración (semanas): 11
Tema: Verificación de estrategias para la determinación de parámetros de diseño en reactores de ozonización utilizando redes neuronales y modelos cinéticos de reacción complejos.

Índice general

Agradecimientos	III
Prólogo	V
Resumen	VII
Índice general	XVII
1 Introducción	1
1.1 Exposición del problema	3
1.1.1 Substancias no biodegradables y contaminantes de interés reciente.	4
1.2 El Ozono y los Tratamientos de Aguas	14
1.2.1 Introducción Histórica	14
1.2.2 Desinfección y Potabilización de Aguas	15
1.2.3 Tratamiento de aguas residuales	18
1.3 Otras aplicaciones del ozono	25
1.3.1 Utilización en fase gas	25
1.3.2 Utilización en fase líquida	26
1.3.3 Utilización en el sector agroalimentario	27
1.4 Propiedades del Ozono	29
1.4.1 Análisis de la concentración de ozono	31

1.4.2	Solubilidad del ozono	34
1.4.3	Reactividad del ozono	37
1.5	Introducción a los Reactores Gas-Líquido	41
1.5.1	Tipos de reactores gas-líquido	41
1.5.2	Hidrodinámica en los reactores de burbujeo	44
1.5.3	Modelos de transferencia gas-líquido	52
1.5.4	La reacción gas-líquido (Santamaría 1999).	57
2	Objetivos	63
3	Modelización de Reactores de Burbujeo	65
3.1	Modelo Macroscópico de Transferencia de Fase	67
3.1.1	Fase gas.	67
3.1.2	Fase líquida	68
3.1.3	Cálculo del factor de mejora	69
3.2	Modelo Microscópico de Película	71
3.2.1	Fase gas.	73
3.2.2	Película de líquido en la interfase	76
3.2.3	Seno de la fase líquida	77
3.2.4	Modelo de Reactor con Cámaras	78
3.2.5	Resumen modelo reactor real con el modelo microscópico	81
4	Mecanismo de Descomposición del Ozono	83
4.1	Introducción a la descomposición del ozono.	84
4.2	Modelos Cinéticos de Descomposición del Ozono	89
4.2.1	Modelo MLNvS (Ferre-Aracil, S. Cardona y Navarro-Laboulais 2015b)	89
4.2.2	Modelo SBH-TFM Generalizado.	94
5	Algoritmos de Optimización	97
5.1	Análisis de Sensibilidad	98
5.2	Metodología de Optimización	101
5.3	Introducción a las Redes Neuronales Artificiales.	104
5.3.1	Tipos de Redes Neuronales	104
5.3.2	Métodos de Entrenamiento	106
5.3.3	Utilización de las redes neuronales en ingeniería química.	106

5.4 Optimización con Redes Neuronales Artificiales	108
6 Experimentación y Técnicas Experimentales	115
6.1 Planta Piloto de Ozonización	116
6.2 Ensayos cinéticos en fase homogénea	121
6.3 Calibración de Instrumentos	123
6.3.1 Calibración del espectrofotómetro	123
6.3.2 Calibración del medidor de ozono en fase gas	124
6.4 Metodologías Analíticas	126
6.4.1 Análisis de ozono disuelto	126
6.4.2 Análisis de peróxido de hidrógeno	129
6.4.3 Preparación de tampones de fuerza iónica constante	131
6.5 Descripción de Experimentos Tipo	134
6.5.1 Determinación de la fracción de gas	134
6.5.2 Determinación del coeficiente de transferencia de materia	135
6.5.3 Determinación de la concentración de saturación de ozono	135
6.5.4 Descomposición de ozono	136
6.5.5 Ozonización	137
7 Determinación de la Solubilidad del Ozono	141
8 Caracterización Física del Reactor	179
9 Estudio Cinético de la Descomposición de Ozono	195
10 Redes Neuronales para la Determinación de Constantes Cinéticas	229
11 Determinación de Constantes Cinéticas	283
12 Eliminación de Citostáticos en Aguas Residuales Hospitalarias	315
13 Discusión General de los Resultados	351

14 Conclusiones	357
Nomenclatura	359
Bibliografía	365
A Autorización de Reproducción de Publicaciones	391
B Desarrollo del Modelo de Descomposición de Ozono MLNvS	401
C Estudio Comparativo de dos Modelos Matemáticos	405

Capítulo 1

Introducción

En este capítulo se pretende realizar un recorrido teórico por todos los aspectos abordados durante la tesis doctoral. En primer lugar se aborda la problemática de ciertas situaciones en las aguas que requieren de tratamientos diferentes a los tradicionalmente utilizados en las estaciones depuradoras de aguas residuales (EDAR). Se prestará más atención a dos tipos de contaminantes a los que se pretende dar solución en esta tesis, como son los colorantes (generalmente presentes en aguas de la industria textil) y los productos farmacéuticos utilizados para el tratamiento del cáncer que se encuentran en aguas residuales urbanas y, en mayor concentración, en las aguas residuales hospitalarias.

Frente a estas problemáticas los tratamientos basados en el ozono se presentan como una tecnología viable. Por ello se describen en detalle las propiedades de esta sustancia. Se presentan las posibles metodologías para su análisis, la determinación de su solubilidad en el medio acuoso y la descripción de los mecanismos reactivos en los que interviene en el medio acuoso para la degradación de posibles compuestos presentes en él.

A continuación se reserva una sección para describir las aplicaciones del ozono. Se realiza una breve introducción histórica de su uso y se detallan las posibles aplicaciones de este agente oxidante para tratar tanto aguas residuales como potables. Además, también se describen otros posibles usos del ozono en campos diferentes al tratamiento de aguas.

Puesto que el ozono es un gas que debe transferirse al agua para poder aprovechar su poder oxidante y eliminar los compuestos contaminantes o patógenos presentes, los equipos donde se apliquen estos tratamientos serán reactores gas-líquido.

Se realiza una descripción de los diferentes tipos de sistemas gas-líquido que se pueden utilizar, así como de las teorías que explican la transferencia de materia entre las dos fases de estos reactores. Junto a las diferentes teorías de transferencia de materia, se describe las posibilidades de modelización de las reacciones en estos medios heterogéneos. El conocimiento de estas herramientas matemáticas para la descripción de estos procesos es fundamental para poder diseñarlos, optimizarlos y controlarlos. Tal como recoge Dudukovic (2010) sobre los puntos de vista comunes en un congreso sobre ingeniería de las reacciones químicas, el reto de desarrollar nuevas tecnologías económicamente eficientes debe realizarse mediante diseño y escalado basado en modelos matemáticos que describan de forma rigurosa las reacciones químicas, la hidrodinámica de los fluidos y los procesos de transferencia de materia. Sólo de este modo se desarrollarán procesos viables desde el punto de vista energético y medioambiental, así como con mejores especificaciones de materiales. Por tanto, se conseguirán procesos viables y competitivos económicamente.

1.1 Exposición del problema

El agua es un recurso imprescindible que necesita el ser humano para vivir y desarrollar sus actividades diarias. La agricultura y la industria necesitan grandes cantidades de agua para realizar su actividad normal y seguir prosperando en el desarrollo tecnológico. Por otra parte, el curso natural del agua debe afectarse lo menos posible a fin de evitar la alteración de los procesos hidrológicos y de la naturaleza que los envuelve. En cambio, las actividades domésticas, industriales, agrícolas, ganaderas, sanitarias, etc. desde la revolución industrial a la actualidad han consumido grandes cantidades de agua, que han sido devueltas al medio con una pérdida notable de la calidad de este preciado recurso (Pal y col. 2010). Sumado a este problema se encuentra el efecto del cambio climático, que sin adentrarse en sus posibles causas, está afectando en gran medida a la distribución de los recursos hídricos. Este aspecto tiene efectos muy negativos especialmente en zonas como la cuenca mediterránea, que habitualmente se ha caracterizado ya por irregularidades en las precipitaciones, agravando los problemas de disponibilidad de agua (García-Ruiz y col. 2011). Por tanto, se hace más patente la necesidad de minimizar el consumo de este recurso y mantener, e incluso mejorar, su calidad.

La necesidad de tratar las aguas tanto para poder utilizarlas como después de su utilización es ampliamente conocida. Para poder utilizarlas se precisa que éstas cumplan una serie de características en función de su uso. Por ejemplo, en aguas de consumo es necesario que las aguas estén libres de compuestos tóxicos y de microorganismos dañinos, además de que el resto de parámetros estén dentro de unos valores determinados adecuados; al igual que el agua de un sistema de refrigeración industrial deberá descalcificarse para evitar depósitos dentro del sistema. Igualmente, tras utilizar las aguas cabe devolverlas al medio ambiente en unas condiciones adecuadas a fin de minimizar el impacto ambiental. Por ello, a lo largo del siglo XX se han desarrollado diferentes procesos para dar solución a estos problemas.

Para tratar las aguas, ya sea para su potabilización como para su depuración, se han desarrollado y optimizado diferentes tecnologías basadas en técnicas de filtración, flotación, coagulación-floculación, membranas, intercambio iónico, adsorción, fangos activos y técnicas de oxidación. La mayoría de instalaciones para el tratamiento de aguas residuales se basan en procesos de fangos activos debido a la eficacia conseguida de eliminación para un coste relativamente bajo en comparación con otras tecnologías. El principal problema que presenta el tratamiento biológico es que únicamente se eliminarán aquellos compuestos biodegradables. De esta forma los compuestos no biodegradables, que generalmente son los compuestos con efectos más nocivos, permanecen en el agua y se vierten al medio, acumulándose en él. Otras técnicas como la adsorción y las tecnologías de membranas sí son capaces de atrapar gran cantidad de tipos de compuestos. Sin embargo, estos procesos únicamente concentran estos contaminantes, ya que no los eliminan, ade-

más de ser tecnologías con costes de funcionamiento relativamente altos. Por ello, las sustancias no biodegradables han recibido tradicionalmente un trato especial dentro del tratamiento de aguas, como se desarrolla a continuación.

1.1.1 Substancias no biodegradables y contaminantes de interés reciente

En la actualidad multitud de sustancias no biodegradables acaban en las aguas por diferentes vías. La mayoría de estas sustancias, o al menos las que se vierten al agua en mayor cantidad, tienen un origen industrial por lo que su control es más sencillo al estar focalizado. Muchas de estas sustancias pueden llegar a las estaciones depuradoras de aguas residuales urbanas (EDARU), bien en bajas concentraciones, o en altas concentraciones en caso de que no se traten en la propia industria. Además, a las aguas también pueden llegar compuestos no biodegradables a partir de un origen doméstico, (surfactantes de detergentes, productos de limpieza, antibióticos, etc.) o agropecuario (biocidas, herbicidas, etc.). Muchas de estas sustancias son compuestos que al no degradarse fácilmente por los procesos naturales acaban acumulándose en el medio. Como resultado de esta acumulación, éstas pueden resultar nocivas y adentrarse en las cadenas tróficas (Becerril 2009; Ikehata y Gamal El-Din 2004; Richardson y Ternes 2005).

La degradación biológica de un compuesto químico se refiere a la eliminación del contaminante a causa de la actividad metabólica de los organismos vivos, generalmente microorganismos, y en particular bacterias y protozoos que se desarrollan en suelos y aguas naturales. Por ello, los tratamientos biológicos convencionales no ofrecen resultados satisfactorios frente a las sustancias no biodegradables (Oller, Malato y Sánchez-Pérez 2011). También cabe tener en cuenta que muchas de estas sustancias pueden ser nocivas para los propios fangos activos, de modo que además del bajo rendimiento de eliminación de estos compuestos, el rendimiento general del tratamiento biológico puede verse afectado (Dodd, Kohler y Gunten 2009). Sin embargo, la utilización de los fangos activos sigue siendo la metodología más común en EDARUs, principalmente debido a su bajo coste de funcionamiento y a los rendimientos relativamente buenos que se obtienen con el resto de contaminantes que suele contener un agua residual.

Muchos de los compuestos no biodegradables se encuentran dentro de los compuestos conocidos como **Contaminantes de Interés Reciente o Contaminantes Emergentes**. Con este concepto se conocen los contaminantes no regulados, los cuales podrían ser candidatos para futuras legislaciones dependiendo de las investigaciones sobre sus potenciales efectos sobre la salud y datos sobre el seguimiento de la sustancia en cuestión (Barceló 2003). Algunos de estos compuestos se resumen a continuación:

- *Pesticidas*: Los pesticidas solubles son una seria amenaza a las aguas superficiales y subterráneas, ya que su alta solubilidad hace que su propagación en el medio ambiente sea extremadamente fácil. Estos compuestos incluyen herbicidas (derivados de la anilina, compuestos clorofenoxi, piridina, etc.), insecticidas (carbamatos, glifosato, etc.), fungicidas (compuestos organoclorados, pirimidinas, etc.), raticidas, nematocidas y microbiocidas (triazinas) (Ikehata, Gamal El-Din y Snyder 2008). Entre los posibles efectos crónicos de estos compuestos cabe destacar la carcinogénesis, la neurotoxicidad y efectos sobre la reproducción y el desarrollo celular, particularmente en las primeras etapas de la vida (Buchanan y col. 2010; Oller, Malato y Sánchez-Pérez 2011).
- *Productos farmacéuticos y del cuidado personal*: Los productos farmacéuticos son un grupo de sustancias químicas que tienen propiedades medicinales. La mayoría de ellos son pequeños compuestos orgánicos moderadamente solubles en agua. Después de su administración, las moléculas son absorbidas, distribuidas, metabolizadas y finalmente excretadas del cuerpo. Aunque se supone que los medicamentos son fácilmente degradables en el medio ambiente, se encuentran de forma bastante persistente algunos de ellos y sus metabolitos en las EDARU y en el medio ambiente acuático. Además de las medicinas para uso humano, un número importante de drogas veterinarias, como hormonas y antibióticos, también han sido detectadas en el medio ambiente. Estas sustancias pueden causar una serie de efectos nocivos y biológicos imprevistos afectando desde los organismos acuáticos hasta a los humanos (Ikehata, Gamal El-Din y Snyder 2008; Ikehata, Jodeiri Naghashkar y Gamal El-Din 2006). Algunos de estos compuestos son:
 - Antibióticos: amoxicilina, penicilina, trimetoprima, eritromicina...
 - Analgésicos y antiinflamatorios: codeína, ibuprofeno, ácido acetilsalicílico, diclofenaco, paracetamol, naxopren...
 - Antidepresivos: diazepam, cabamazepina, primidone...
 - β -bloqueadores: metoprolol, timolol, propanolol...
 - Compuestos citostáticos: ciclofosfamida, ifosfamida, melfalan... Estos compuestos se desarrollan en detalle en el subapartado Compuestos Antineoplásicos en la página 10 debido a que más adelante se estudia su eliminación y se diseña una planta para su tratamiento.
 - Contrastes de rayos X: Iopromida, iopamidol, diatrizoato...
 - Reguladores de lípidos: Bezafibrato, ácido clofíbrico, ácido fenofíbrico...
 - Esteroides y hormonas: 17β -estradiol, estrona, estriol...

- Antisépticos: Triclosan, clorofeno...

Los ingredientes de productos del cuidado personal como cosméticos, champús, repelentes de insectos y protectores solares se han detectado de forma extendida en el medio ambiente. Estos compuestos incluyen bactericidas como el triclosan y triclocarban, repelentes de insectos como N,N'-diethyl-3-metilbezamida o N,N'-diethyltoluamida, bloqueantes UV como octocileno y metilbezilideno, alcanfor y fragancias como almizcles policíclicos y macrocíclicos (Barceló 2003; Ikehata, Gamal El-Din y Snyder 2008).

- *Surfactantes*: Los surfactantes están presentes en procesos industriales de limpieza, así como en productos de consumo como detergentes, pesticidas, champús, cosméticos, etc. Algunos compuestos surfactantes son recalcitrantes hacia los procesos de degradación biológica, como son alquilbenceno sulfonatos, alquilfenol etoxilatos, alquilfenoles, compuestos amónicos cuaternarios, perfluoroactano sulfonato, ácido perfluoroactónico, etc. La toxicidad de algunos de estos compuestos ha sido reportada en diferentes estudios (Ikehata, Gamal El-Din y Snyder 2008; Ikehata y Gamal El-Din 2004).
- *Retardantes de llama*: Los principales son éteres difenil polibrominados (PBDEs), hexabromociclododecanos (HBCDs), tetrabromobisfenol A (TBBP-A) y algunos compuestos orgánicos fosfatados como tris(2-cloroetil)fosfato. Estos compuestos son persistentes y se pueden acumular en el medio ambiente (Covaci y col. 2011; Law y col. 2006; Meyer y Bester 2004).
- *Aditivos y agentes industriales*: Dentro de este grupo se encuentran los agentes quelantes como el EDTA, sulfonas aromáticas, compuestos plastificantes como bisfenoles y ftalatos, aditivos de las gasolinas como el éter metil-*t*-butílico (MTBE), etc. (Umar y col. 2013; Barceló 2003).
- *Productos de desinfección*: Los productos que se pueden producir en la desinfección del agua también se consideran como contaminantes emergentes (Barceló 2003). Estos contaminantes se forman por la reacción de compuestos halogenados utilizados en la desinfección al reaccionar con determinados compuestos orgánicos, formándose entre otros trihalometanos (THM). Aunque también por la oxidación de compuestos orgánicos en presencia de bromo, dando lugar a bromoácidos, bromoacetnitrilos, bromoaldehídos, etc. (Richardson y Postigo 2012; Boorman 1999).

De entre todo el abanico de compuestos contaminantes, son especialmente preocupantes los compuestos que afectan al sistema endocrino tanto de los humanos como del resto de animales. Estos compuestos se conocen como Compuestos Disruptores Endocrinos (CDE). Según la Organización Mundial de la Salud se define un CDE como un substancia o mezcla exógena que altera alguna/s función/es del sistema endocrino y, en consecuencia, causa efectos adversos en la salud de un or-

ganismo intacto, o su progenitor, o (sub)poblaciones (Bergman y col. 2013). Estos compuestos tienen efectos biológicos como:

- mimetización o antagonización de los efectos de las hormonas
- alteración del patrón de síntesis y el metabolismo de las hormonas
- modificación de los niveles de receptor hormonal.

De la clasificación de contaminantes de interés reciente, gran parte de ellos son CDE como muchos pesticidas, los esteroides, algunos productos del cuidado personal y cosmético, algunos surfactantes, los retardantes de llama y algunos aditivos plastificantes como el bisfenol A (Burkhardt-Holm 2010; Kavlock y col. 1996).

Los contaminantes de interés reciente en general son diferentes en su forma y mecanismos de acción. Por ello la identificación y evaluación de estos compuestos en el medio ambiente es todo un reto. Estos compuestos están presentes en el agua a nivel de trazas ($\mu\text{g L}^{-1}$ o incluso ng L^{-1}). Además, al poseer un amplio rango de propiedades físico-químicas, no existe ningún método para monitorizar estos contaminantes de una forma efectiva (Bolong y col. 2009). Por todas estas razones los contaminantes de interés reciente son un campo de investigación de gran desarrollo actualmente, donde se buscan nuevos métodos de medida de las sustancias. Se detectan y analizan sus concentraciones en diferentes puntos de toma de muestras para aplicar los diferentes tipos de tratamientos que también se investigan.

Aparte de la problemática de los nuevos contaminantes de interés reciente en las aguas, hay otros compuestos no biodegradables, e incluso biodegradables pero que se producen en grandes cantidades, que llegan a las aguas, pero que por ser conocidos con anterioridad no se engloban dentro de la denominación de contaminantes de interés reciente. Algunos de estos compuestos son los producidos en industrias tradicionalmente conocidas como contaminantes de las aguas, como puede ser la industria papelera o la textil, así como los lixiviados de los vertederos. Estos contaminantes al proceder de fuentes muy localizadas y la mayoría estar regulados mediante legislación, suelen estar más controlados. Pero no por ello, los procesos utilizados para su tratamiento deben dejar de optimizarse o de replantearlos por otros nuevos. A continuación se listan algunos ejemplos de este tipo de aguas contaminadas:

- *Aguas de la industria textil*: El agua residual de estas industrias contiene una gran variedad de colorantes y químicos. La mayoría de los contaminantes provienen de los procesos de tintado y acabado, y su contenido suelen ser sólidos en suspensión, compuestos recalcitrantes con alta demanda química de oxígeno, pigmentos que confieren el color y otras sustancias solubles. La eliminación del color representa el objetivo principal en el tratamiento de

estas aguas (Oller, Malato y Sánchez-Pérez 2011). Los colorantes sintéticos presentan una diversidad estructural considerable. El tipo de colorantes más frecuentemente utilizados como tinte en aplicaciones industriales son compuestos tipo azo y derivados (Forgacs, Cserhati y Oros 2004). Estos compuestos suponen un 70 % del total de la producción de pigmentos (Anjaneyulu, Chary y Raj 2005). Por ello y porque se utilizarán en la fase experimental de esta tesis, en el subapartado Colorantes azo en la página 9 se detalla información de este tipo de compuestos.

- *Aguas de la industria papelera*: La industria de la pulpa y de la fabricación de papel es de las más intensivas en el consumo de agua. Utiliza entre 75 y 227 m³ por tonelada de producto generado, por lo que se producen grandes cantidades de agua residual. Los efluentes de esta industria causan crecimiento de limo, impacto térmico, formación de espumas, coloración y degradación del medio. También se incrementa la cantidad de sustancias tóxicas en el agua, matando zooplancton y peces, y afectando severamente al ecosistema terrestre. Estas aguas contienen hasta 11000 mg L⁻¹ de DQO, y por su contenido en lignina, la recuperación y valorización de cierta parte de los residuos puede resultar interesante económicamente además de medioambientalmente (Jönsson, Nordin y Wallberg 2008).
- *Lixiviados de vertedero*: En los vertederos los residuos que se acumulan suelen contener una pequeña fracción líquida que se filtra hacia el subsuelo. Además, la lluvia caída puede disolver y arrastrar sustancias que se filtran. Estos líquidos se conocen como lixiviados y la legislación los regula. Por ello, los vertederos se diseñan para atrapar estos líquidos y tratarlos.
- *Alpechín del procesado de aceite*: La extracción del aceite de la aceituna, proceso tradicional de la región mediterránea, genera grandes cantidades de residuos fitotóxicos que tienen un gran impacto en los medios acuático y terrestre. Diferentes estudios han probado los efectos negativos de estos residuos (Fiorentino y col. 2003).
- *Aguas de la industria vinícola y destilerías*: Estas industrias generan aguas residuales con altos contenidos orgánicos que además dependen en gran medida de las actividades de producción. Tanto en esta actividad como en la anterior se debe considerar como un problema añadido la temporalidad, lo que afecta en gran medida a la amortización de los equipos utilizados en el tratamiento.

Colorantes azo

Como se ha comentado previamente, los derivados azo son el tipo de compuestos más utilizados como pigmentos, principalmente en la industria textil (Forgacs, Cserhati y Oros 2004). Los colorantes azoicos son sustancias que contienen el grupo cromóforo azo ($-N=N-$). En función del número de grupos azo que contenga la molécula se distinguirán entre mono-azoicos, di-azoicos y poliazoicos. Algunos ejemplos de la estructura de estas sustancias se muestran en la figura 1.1. En la figura 1.1a se muestra el *p*-(fenilazo)fenol. Algunas de estas sustancias también se utilizan como indicadores en reacciones ácido-base como el naranja de metilo (figura 1.1b). Otra sustancia típica es el colorante amaranto, Acid Red 27 (AR27), cuya estructura molecular se muestra en la figura 1.1c; así como el colorante naranja II o Acid Orange 7 (AO7) (figura 1.1d).

Los colorantes azo han sido caracterizados como mutagénicos y carcinogénicos para los animales y humanos. Algunos estudios sugieren que el amaranto es carcinogénico en ratas y afecta a su reproducción. El amaranto se considera también teratogénico (capaz de provocar un defecto congénito durante la gestación del feto) en mamíferos pequeños como ratones y ratas y por ello fue prohibido por la United States Federal Drug Administration en 1976 para su uso en drogas, cosméticos o alimentos. La Agencia Internacional para la Investigación del Cáncer sugiere que no hay suficientes evidencias para concluir que el amaranto es carcinogénico en humanos. Sin embargo, debido a la similitud de los sistemas metabólicos entre humanos y ratas, las sustancias que son tóxicas en éstas suelen serlo también para los humanos y el medio ambiente (Gavril y Hodson 2007). Por otra parte el AO7 es carcinogénico y altamente tóxico. Su ingestión puede causar irritación en los ojos, la piel, mucosas y en los tractos respiratorios, fuertes dolores de cabeza, náuseas, pérdida de médula ósea y anemia (V. K. Gupta y col. 2006). Estas dos sustancias únicamente son dos ejemplos de los efectos que pueden tener estas sustancias azo. La principal causa de estos efectos se debe al carácter aceptor de electrones del grupo azo, lo que genera una deficiencia electrónica y se reduce a compuestos amino carcinogénicos (Knackmuss 1996).

Debido a su estabilidad y su naturaleza xenobiótica, los colorantes azo no se degradan completamente por los procesos convencionales de tratamiento de aguas. Por tanto, los colorantes se liberan al medio ambiente en forma de aguas residuales con color. Esto conduce a efectos agudos en los organismos expuestos debido a la toxicidad, coloración anormal y reducción de la fotosíntesis debido a la absorbanza de luz por parte del agua. Además la percepción pública de la calidad del agua está influenciada enormemente por el color. La presencia de colores no naturales es antiestético y se asocia con contaminación (Pearce, Lloyd y Guthrie 2003). Por tanto se precisa de alguna tecnología diferente para que, de forma separada o complementaria a la EDAR tradicional, se consiga eliminar el color de las aguas y los efectos tóxicos asociados (Strickland y Perkins 1995).

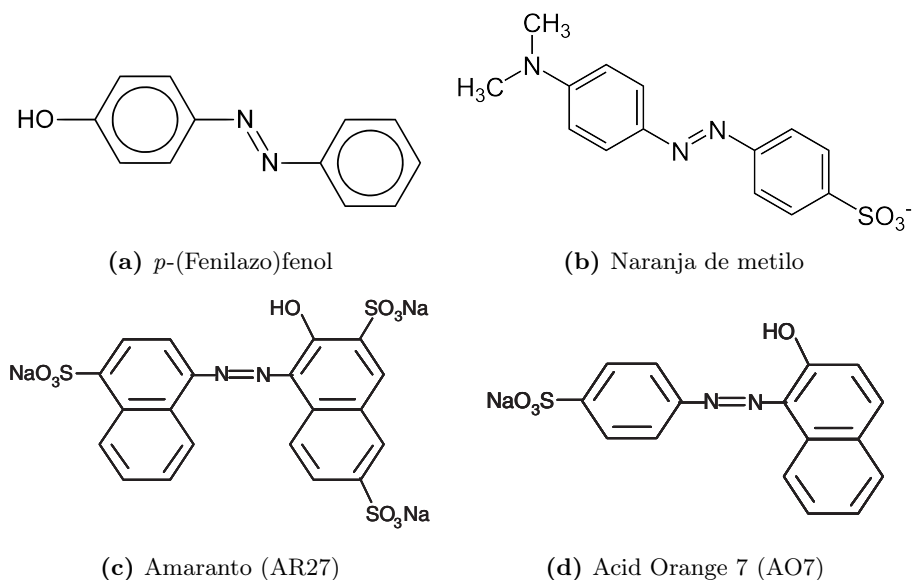


Figura 1.1: Algunos ejemplos de sustancias azo y su estructura

Compuestos Antineoplásicos

Dentro del amplio abanico de productos farmacéuticos que acaban en las aguas, los medicamentos utilizados para tratar los diferentes tipos de cáncer pueden resultar muy perjudiciales. Giuliani y col. (1996) detectaron que las aguas de hospitales donde se aplicaban tratamientos de quimioterapia resultaban genotóxicas ¹. La genotoxicidad de las aguas era discontinua en función de las aplicaciones de los tratamientos.

Para luchar contra el cáncer se utilizan agentes antineoplásicos y terapias endocrinas que utilizan hormonas. Los agentes antineoplásicos son los más utilizados, y éstos a su vez se dividen en (Besse, Latour y Garric 2012):

- Compuestos citotóxicos que interactúan directamente con el ADN, que tienen diferentes mecanismos de acción:
 - Agentes alquilantes: Ataca uno o más grupos nucleofílicos del ADN e inhibe o altera su transcripción.
 - Platinos: Inhiben la replicación del ADN.
 - Agentes intercalantes: Actúan rompiendo las cadenas de ADN.

¹La genotoxicidad es la capacidad para causar daño al material genético de las células.

- Compuestos citotóxicos que interactúan indirectamente con el ADN, que tienen diferentes mecanismos de acción:
 - Antimetabolitos: Bloquean la actividad enzimática interrumpiendo la síntesis de ADN.
 - Antibióticos citotóxicos: Se intercalan entre el ADN y dificultan la síntesis y la función de los ácidos nucleicos.
 - Inhibidores del huso mitótico: Detienen la segregación de cromosomas.
 - Inhibidores de topoisomerasa: Induce daño al ADN
- Citostáticos:
 - Inhibidores de la proteína kinasa: Interactúa con las kinasas, que están involucradas en la regulación de muchos procesos biológicos (crecimiento celular, migración...).
 - Anticuerpos monoclonales: Bloquean los receptores extracelulares de la células cancerosas.

A pesar de esta clasificación que diferencia entre los agentes citotóxicos y citostáticos, en la bibliografía se ha llamado al conjunto de los agentes antineoplásicos como citostáticos (Besse, Latour y Garric 2012). Por tanto, este conjunto de compuestos será citotóxico ² y genotóxico. Estas características son las que confieren a estos medicamentos la capacidad de inhibir el crecimiento de las células cancerosas. El problema reside en que estas sustancias lleguen a organismos sanos. Esto puede suceder ya que estos compuestos acaban en las aguas residuales que reciben las excretas de los pacientes tratados (Giuliani y col. 1996) o a través de las industrias farmacéuticas que las producen.

Algunos de estos compuestos antineoplásicos se muestran en la tabla 1.1 junto con el rango de concentraciones que se suelen encontrar en las aguas residuales a la salida de un hospital. Para cada sustancia se muestra el valor de la concentración máxima de la sustancia para que no se observen efectos ecotóxicos (PNEC - Predicted Non Effect Concentration). Estos valores fueron calculados recientemente en el estudio de Orias y Perrodin (2013). Como puede observarse en la tabla, hay sustancias que se encuentran en ocasiones por encima del límite PNEC como 5-fluorouracil, doxorubicin, epirubicin, ifosfamida (IF) y tamoxifen (TAM). Además, existe un problema añadido, ya que como estos compuestos suelen ser poco biodegradables, no se eliminan en la EDARUs, acumulándose en el medio ambiente (Mompelat, Le Bot y Thomas 2009). Tal como refleja Verlicchi, Al Aukidy

²La citotoxicidad es la cualidad de ser tóxico para las células.

Tabla 1.1: Listado de algunos compuestos antineoplásicos con las concentraciones que se han encontrado a la salida de hospitales y valor calculado por debajo del que teóricamente no hay peligro de ecotoxicidad (Orias y Perrodin 2013).

Compuesto	Nº CAS	HWW conc.* ($\mu\text{g L}^{-1}$)		PNEC** ($\mu\text{g L}^{-1}$)
		Min	Max	
5-fluorouracil	51-21-8	0.005	122	0.001
Anastrozole	120511-73-1	0.003	0.0037	-
Azatioprina	446-86-6	0.005	0.032	12
Ciclofosfamida	50-18-0	0.002	0.9	18
Doxorubicin	23214-92-8	0.1	0.5	0.01
Epirubicin	56420-45-2	0.1	0.4	0.355
Etoposide	33419-42-0	0.005	0.6	10
Gemcitabina	95058-81-4	0.0009	0.038	200
Ifosfamida	3778-73-2	0.002	10.647	8.2
Letrozole	112809-51-5	0.002	0.00238	0.05
Metotrexato	59-05-2	0.002	4.689	45
Tamoxifen	10540-29-1	0.0002	0.022	0.00038

* HWW conc.: Concentración en las aguas residuales de un hospital.

** PNEC: Concentración estimada sin efectos.

y Zambello (2012), que realizan una recopilación de datos de diferentes compuestos farmacéuticos en una EDARU, donde los compuestos IF, TAM y ciclofosfamida (CP) no son eliminados en el tratamiento secundario. Si estos compuestos no se eliminan de las aguas residuales, llegan al medio acuático provocando problemas en el medio ambiente. Además pueden acabar en acuíferos, ríos y lagos de donde las ciudades se abastecen de agua potable (Webb y col. 2003). Rowney, Johnson y R. J. Williams (2009) realizaron un estudio en el que calculan las concentraciones que algunos compuestos pueden alcanzar en aguas potables. Aunque los valores calculados estiman que los daños en adultos sanos son despreciables, cabe prestar atención a colectivos de riesgo como mujeres embarazadas, bebés, etc.

Estos medicamentos solían administrarse en hospitales, aunque actualmente se comercializan cada vez más en farmacias. Además, muchos de los pacientes tratados en el hospital no quedan ingresados. Por tanto, existe una gran parte de contaminación difusa de estos productos en el agua, mientras que una parte proviene directamente de los hospitales, tal como se observa en la figura 1.2 (Escher y col. 2011). Esta es la razón por la que las concentraciones de los antineoplásicos en las aguas son tan bajas y por tanto difíciles de cuantificar. Pero sin embargo, su toxicidad es alta y conviene desarrollar metodologías para su eliminación. Steger-Hartmann, Kümmerer y Schecker (1996) propusieron una metodología para el análisis de dos de estas sustancias más comunes, ciclofosmamida (CP) e ifosfamida (IF). En la figura 1.3 se muestran las estructuras moleculares de CP e

IF, respectivamente. El método se realiza mediante una extracción en fase sólida de dos etapas sobre C_{18} y $SiOH$ y análisis por cromatografía en fase gas acoplada a espectrometría de masas.

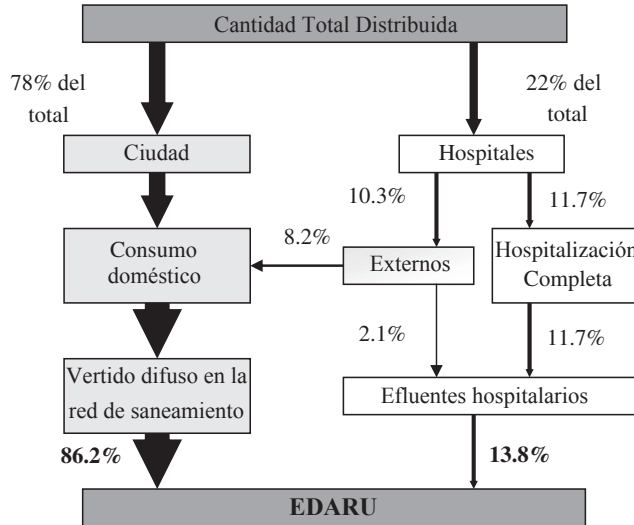


Figura 1.2: Distribución teórica de los diferentes caminos que siguen los medicamentos para el tratamiento del cáncer hasta el medio acuático (Besse, Latour y Garric 2012).

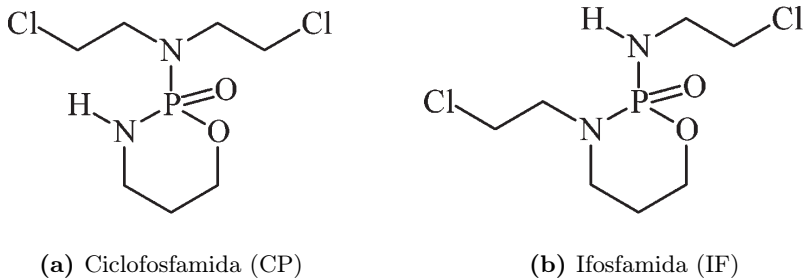


Figura 1.3: Estructura molecular de dos compuestos antineoplásicos

1.2 El Ozono y los Tratamientos de Aguas

1.2.1 Introducción Histórica

La capacidad desinfectante del ozono fue descubierta en 1886 por Meritens y la primera planta piloto se construyó en 1891 en Martinikenfelde (Alemania). Después se construyó la primera planta real en 1893 en Oudshoorn (Holanda), a la que siguieron otras muchas como París (Francia) en 1898, Wiesbaden (Alemania) en 1901, Paderborn (Alemania) en 1902, Nueva York (EEUU) en 1903, San Petersburgo (Rusia) en 1905, Niza (Francia) en 1906, Chartres (Francia) en 1908, París/St. Maur (Francia) en 1909 y Madrid (España) en 1910 (AWWRF 1991). La finalidad de estas instalaciones de ozono se limitaba a la desinfección, a la eliminación de sabores y olores y algunos casos de eliminación de hierro y manganeso. El desarrollo del ozono se frenó tras la 1ª Guerra Mundial con la investigación sobre gases nocivos, de donde se obtuvo el cloro, que puede actuar como desinfectante y resulta más económico. Hacia el año 1936, había cerca de 100 plantas de ozono construidas en Francia y entre 30 y 40 plantas en el resto del mundo. No fue hasta la mitad del siglo XX cuando se retomó el ritmo de creación de nuevas instalaciones de ozono (AWWRF 1991). En la década de los 60, en Europa se extendió el uso del ozono para eliminar hierro y manganeso (Böhme 1999; Le Pauloué y Langlais 1999) y en EEUU el uso para la eliminación de olores se convirtió en un mercado estable (Rice 1999). A partir de entonces también empieza a aplicarse el ozono como pretratamiento por sus efectos favorables en la coagulación.

A partir del descubrimiento de los trihalometanos como subproductos de los procesos de desinfección, como el cloro y sus derivados, y de las posteriores legislaciones para regular estos subproductos, se observa un nuevo crecimiento de las instalaciones que utilizan ozono como desinfectante. Como ejemplo de esta expansión de aplicaciones del ozono se muestra la figura 1.4 donde se cuantifican las plantas de potabilización de aguas que utilizaban ozono en EEUU entre los años 1980 y 2000 (Rice 1999).

Actualmente existe un interés renovado en las tecnologías del ozono debido a su capacidad para la reacción directa o a través de la generación de radicales hidroxilo (HO^{\bullet}) en la oxidación o inactivación de contaminantes emergentes (Nielsen y col. 2013). Este hecho se hace más evidente en lugares como Suiza donde la legislación plantea el control de algunos contaminantes emergentes y donde la mayoría de EDARUs consiguen dicho control mediante técnicas basadas en el ozono (Schärer 2013).

Por otra parte, una de las principales barreras de las tecnologías del ozono siempre ha sido los costes asociados a su producción, es decir el coste del oxígeno y de la energía eléctrica consumida. Además, para que las concentraciones conseguidas de ozono sean suficientemente altas, se requiere una alimentación rica en oxígeno.

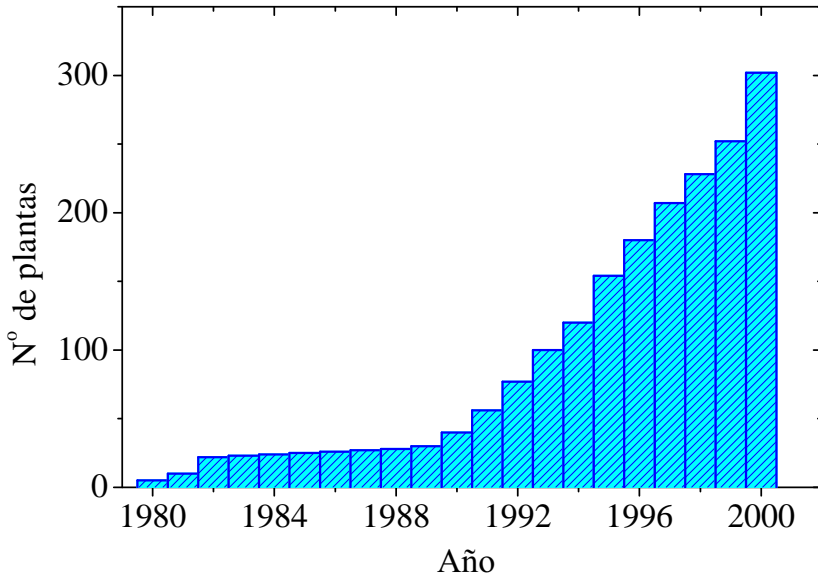


Figura 1.4: Número de plantas de potabilización de aguas que utilizaban ozono en EEUU entre los años 1980 y 2000 (Rice 1999).

Este aspecto ha encarecido siempre el proceso e incluso dificultado su utilización en zonas con difícil suministro de oxígeno (Skalný y col. 2002). Pero en los últimos años han aparecido en el mercado concentradores de oxígeno a partir del aire que resultan muy competitivos económicamente. Estos dispositivos pueden alcanzar concentraciones del 90 - 95 %, con lo que la alimentación de esta mezcla gaseosa al generador de ozono sí que resulta viable. Finalmente esto resulta en instalaciones de generación de ozono viables económicamente.

Actualmente los tratamientos de aguas con ozono pueden separarse en dos grandes grupos de aplicaciones como son la potabilización o desinfección y el tratamiento de aguas residuales. A continuación se describen estas aplicaciones en detalle.

1.2.2 Desinfección y Potabilización de Aguas

La desinfección consiste en eliminar o inactivar las bacterias, partículas virales y parásitos que pueden encontrarse en las aguas. La necesidad de desinfección del agua se hace patente en diferentes casos:

- Distribuciones de agua potable: Es necesario asegurar el servicio de agua libre de compuestos patógenos según el Real Decreto 140/2003, de 7 de febrero,

por el que se establecen los criterios sanitarios de la calidad del agua de consumo humano (Presidencia 2003).

- El agua de consumo envasada debe tratarse de forma adecuada según el Real Decreto 1799/2010, de 30 de diciembre, por el que se regula el proceso de elaboración y comercialización de aguas preparadas envasadas para el consumo humano (Presidencia 2010).
- Aguas de proceso: Las aguas de la industria alimentaria deben estar libres de organismos patógenos, al igual que las industrias de envases alimentarios, etc. Del mismo modo han de esterilizarse las aguas utilizadas en las industrias de productos sanitarios.
- Control de la legionelosis en instalaciones que contienen agua y son de riesgo para el desarrollo de las bacterias causantes de esta enfermedad, según el Real Decreto 865/2003, de 4 de julio, por el que se establecen los criterios higiénico-sanitarios para la prevención y control de la legionelosis (Sanidad y Consumo 2003).
- Como tratamiento terciario en estaciones depuradoras, en el caso de necesitar eliminar algún patógeno peligroso.

El cloro (Cl_2) y sus derivados (NaClO , ClO_2 , $\text{Ca}(\text{ClO})_2$) son los desinfectantes universalmente más utilizados debido, entre otras cosas, a que posee un poder oxidante remanente muy elevado. Sin embargo, el cloro deja un sabor y un olor que no son agradables en el agua potable. Además, existe un inconveniente mayor, ya que el cloro y derivados reaccionan con la materia orgánica y dan lugar a trihalometanos (THM), muchos de los cuales se ha demostrado que son tóxicos y carcinogénicos (Trapote 2013; Richardson y Postigo 2012; Boorman 1999; Li y col. 1996). Otra tecnología para la desinfección es la radiación UV, que es efectiva contra bacterias, protozoos y virus. Además, esta técnica no contribuye a la formación de subproductos tóxicos. Sin embargo, la presencia de partículas en suspensión disminuye la efectividad debido a que obstaculiza el paso de la radiación. En cuanto al ozono, hasta los últimos años, no era económicamente viable frente al cloro. Pero los últimos avances en materia de la generación de ozono y de la tecnología de disolución han convertido al ozono en una alternativa económicamente competitiva para la desinfección. El ozono se considera como el mejor desinfectante, con un coste más elevado que el cloro, pero de una eficacia muy superior. La destrucción de las bacterias se produce por desintegración de la pared celular (Trapote 2013). El principal inconveniente del ozono como desinfectante es que éste se descompone rápidamente, por lo que no tiene carácter residual para mantener su capacidad de desinfección a lo largo de una red de distribución.

Aunque la principal aplicación del ozono en el campo de la potabilización es para la desinfección de las aguas, también se utiliza con los siguientes fines dentro de las plantas potabilizadoras (Gottschalk, Libra y Saupe 2000; William H Glaze 1987):

- Control de productos de desinfección: Se puede utilizar ozono para eliminar sustancias orgánicas que puedan dar lugar a productos como los trihalometanos al añadir cloro, y este segundo desinfectante se añadiría para asegurar que el agua llega desinfectada al final de una red de distribución.
- Oxidación de compuestos inorgánicos: Comúnmente se ha utilizado para la eliminación de hierro y manganeso, aunque también se pueden oxidar otros compuestos indeseables como los nitritos.
- Oxidación de compuestos orgánicos: Eliminación de compuestos como fenoles. Además también se eliminan microcontaminantes donde se incluyen algunos contaminantes de interés reciente. El ozono o cualquier otra AOP son las técnicas adecuadas en casos de una presencia considerable de cierto contaminante.
- Eliminación de color
- Eliminación de sabores y olores
- Mejorar la coagulación: La aplicación de una etapa de pre-ozonización mejora la eficiencia de procesos de filtración o precipitación, ya que se ha comprobado que mejora la coagulación.

La utilización del ozono en la potabilización de aguas puede generar subproductos perjudiciales. La mayoría de subproductos que puede dejar el ozono en las aguas son aldehídos, cetonas y ácidos carboxílicos que generalmente son biodegradables, por lo que presentan un problema sin importancia. Los principales problemas se presentan en aguas que contengan halogenuros. La presencia de bromuros al reaccionar con ozono forma diferentes compuestos derivados del bromo que son carcinogénicos y tóxicos como bromoformo, ácido dibromoacético, bromuro de cianógeno y bromatos (Boorman 1999). El bromato, compuesto de mayor importancia, debe estar por debajo de $10 \mu\text{gL}^{-1}$ en las aguas de consumo, por lo que es necesario un control de esta sustancia. Generalmente la mejor estrategia para paliar este problema es disminuir el pH y/o añadir amoníaco. El yoduro también puede oxidarse a yodato, aunque su presencia es mucho menos frecuente y la cinética de esta reacción es más lenta, además no se considera como carcinogénico, ya que en el cuerpo se reduce rápidamente a yodo. La formación de clorato a partir del ozono sólo se produce cuando se aplica un pretratamiento con cloro o dióxido de cloro, y además la toxicidad de este compuesto no está del todo clara (Von Gunten 2003a; Von Gunten 2003b). Por tanto, la principal preocupación en el caso de utilizar ozono en aguas potables es la presencia de bromuros que puede conducir a la formación de bromatos.

1.2.3 Tratamiento de aguas residuales

El ozono en el tratamiento de aguas residuales se ha utilizado tradicionalmente como tratamiento terciario para eliminar color o desinfectar. Sin embargo, su utilización puede extenderse más allá de estas aplicaciones. A continuación, se describen algunas posibilidades de la utilización de ozono en una EDAR convencional, puesto que existen diferentes puntos posibles de aplicación, tal como se observa en la figura 1.5 (Ried, Mielcke y Wieland 2009).

- Preozonización a la coagulación: La mejora producida en la coagulación al adicionar ozono es conocida desde los años 30 del pasado siglo. También se oxidarán el hierro y el manganeso que precipitarán.
- Tratamiento terciario: Tanto para la desinfección en caso de reutilizar el agua, o para eliminar color.
- Adición al reactor biológico: El ozono reaccionará y se descompondrá con lo que la concentración de oxígeno disuelto en el reactor aumenta mejorando la oxidación biológica. Además el ozono reaccionará con los compuestos presentes mejorando la biodegradabilidad de la mezcla. Esto ayuda a la eliminación de compuestos recalcitrantes como los contaminantes emergentes que a continuación se dedica un apartado a su eliminación. La inyección del ozono puede realizarse directamente al reactor o en la recirculación de fangos.
- En la línea de fangos se puede añadir también ozono que convierte parte de los compuestos inertes en compuestos biodegradables, se evita la formación de espumas y además se aumenta la producción de metano (Paul y Hubert Debellefontaine 2007).

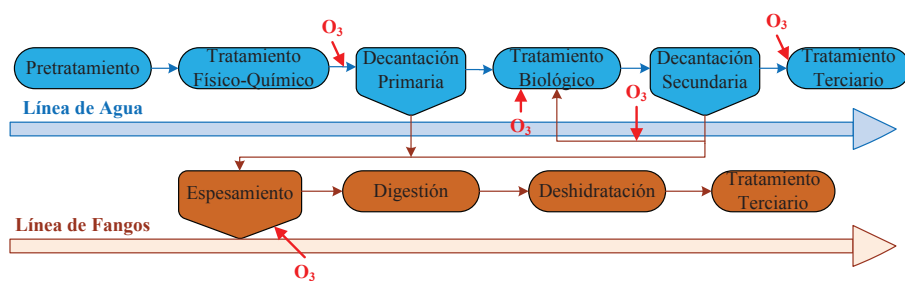


Figura 1.5: Esquema de una Estación Depuradora de Aguas Residuales convencional con los puntos de aplicación donde el ozono puede aportar aspectos beneficiosos.

Una de las principales ventajas de utilizar ozono en una EDAR es que al disponer del equipamiento de generación de ozono, se dispone de este agente para su aplicación en los diferentes puntos de la planta e incluso para el control de olores de toda la instalación.

Además de estos usos genéricos en las EDARs, muchas aplicaciones y estudios se han desarrollado con el fin de eliminar algunos compuestos no biodegradables presentes en la aguas, que no pueden eliminarse con tratamientos biológicos convencionales. En estos casos se buscarán tratamientos más agresivos que podrán combinarse con tratamientos biológicos en caso de que haya considerables concentraciones de compuestos biodegradables (Oller, Malato y Sánchez-Pérez 2011). En caso de aplicar tratamientos más agresivos, en función de la concentración de los contaminantes se elegirá un método u otro. En principio para las concentraciones típicas de contaminantes no biodegradables se utilizarán tecnologías de ozono o Procesos de Oxidación Avanzada (AOP), hasta concentraciones de 5000 mg L^{-1} de DQO. Para concentraciones mayores (entre 20 y 200 g L^{-1}) se utilizarán técnicas de oxidación húmeda, y para concentraciones mayores la incineración. En la figura 1.6 se muestra una escala de aplicación de estas técnicas de oxidación.

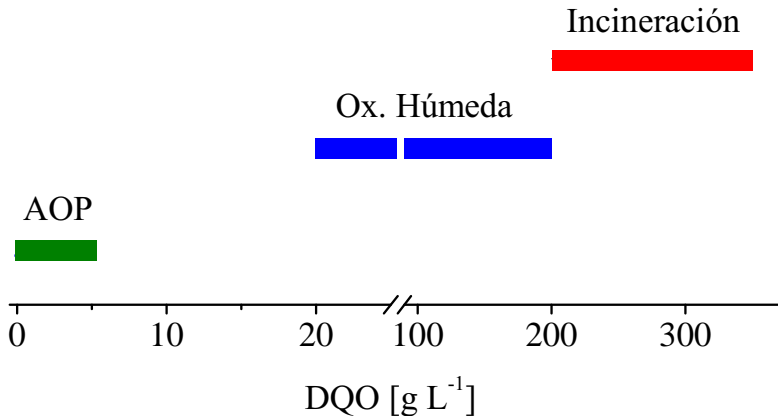


Figura 1.6: Técnica de tratamiento de aguas a utilizar en función del contenido en DQO del agua a tratar (Andreozzi y col. 1999).

La propiedades oxidantes del ozono le permiten eliminar gran cantidad de sustancias no biodegradables. Además, existe un interés renovado en esta sustancia debido a su capacidad de generar radicales hidroxilo (HO^\bullet). Estos radicales todavía son más oxidantes y menos selectivos que el ozono, por lo que son capaces de eliminar una gran variedad de compuestos. El ozono puede producir estos radicales con la presencia de ion hidróxido, de peróxido de hidrógeno, de radiación UV o de catalizadores, aunque existen otras técnicas que consiguen la producción de estos radicales. Todas estas tecnologías que se basan en la generación de radicales HO^\bullet se conocen como Procesos de Oxidación Avanzada (AOP). Dentro de estos procesos de oxidación avanzada se engloban las siguientes tecnologías (Andreozzi y col. 1999):

- Fenton ($\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$)
- Foto-Fenton ($\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$ (Fe^{3+})/UV)
- $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{3+}$ - Oxalato
- Mn^{2+} /Ácido Oxálico/ O_3
- Fotocatálisis ($\text{TiO}_2/h\nu/\text{O}_2$)
- Peroxono ($\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$)
- O_3/UV
- $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$

En la bibliografía aparecen trabajos donde se demuestra la eficacia en la eliminación de una gran variedad de contaminantes de interés reciente mediante ozonización y AOPs basados en el ozono. Entre los compuestos eliminados se encuentran pesticidas, productos farmacéuticos y surfactantes (Ikehata, Jodeiri Naghshkar y Gamal El-Din 2006; Ikehata y Gamal El-Din 2004; Jiang, Zhou y V. Sharma 2013; Ikehata y Gamal El-Din 2005b; Ikehata y Gamal El-Din 2005a). Se puede inyectar ozono previamente al tratamiento biológico o en él. Sin embargo, esto no resulta aplicable en el caso donde otros compuestos orgánicos o inorgánicos están mayoritariamente presentes, porque los requerimientos de oxidación serán excesivamente altos para eliminar estos contaminantes a niveles de trazas. En estos casos, el ozono o su combinación con H_2O_2 o UV se aplicará como tratamiento terciario (Ikehata, Gamal El-Din y Snyder 2008). Normalmente estos procesos pueden eliminar estos contaminantes completamente a través de la mineralización o convertirlos en productos que sean menos dañinos para la salud humana y el ambiente acuático. Pero en algunos casos la desaparición del contaminante original no indica que la toxicidad del agua se haya eliminado, porque puede que los compuestos resultantes también sean tóxicos. Por ello, es necesario evaluar las características del efluente tratado.

La selección de una u otra técnica dependerá de las sustancias presentes en el efluente a tratar, así como su concentración, y el conocimiento de las posibles técnicas a aplicar. Por ejemplo, si se pretende eliminar **compuestos azo** o colorantes textiles existe toda una gama de posibles técnicas físicas, químicas o biológicas que se recopila en la tabla 1.2. De entre todas estas opciones de tratamiento mostradas, el ozono se presenta como una muy buena solución para la eliminación de compuestos azo. Esto se debe a que el ozono reacciona de forma rápida con este enlace rompiendo las moléculas fácilmente y por tanto eliminando la toxicidad asociada a este enlace. Aunque ello no implica que los subproductos formados vayan a estar libres de toxicidad, puesto que las moléculas se romperán en sustancias

aromáticas que reaccionan de forma más lenta con el ozono, pero que también son más biodegradables.

Tabla 1.2: Ventajas y desventajas de algunos métodos para el tratamiento de aguas textiles (Anjaneyulu, Chary y Raj 2005; Robinson y col. 2001; Forgacs, Cserhati y Oros 2004; Pearce, Lloyd y Guthrie 2003; Slokar y Majcen Le Marechal 1998)

Tratamiento	Ventajas	Inconvenientes
MÉTODOS FÍSICOS		
1. Adsorción		
1.1 Carbón activo	Buena eficacia de eliminación para una amplia variedad de colorantes	Muy caro
1.2 Turba	Buen adsorbente debido a la estructura celular	Superficie específica de adsorción menor que el carbón activo
1.3 Virutas de madera	Buena capacidad de sorción para colorantes ácidos	Requiere grandes tiempos de retención
2. Irradiación		
	Eliminación efectiva a escalas pequeñas	Requiere grandes cantidades de O ₂ y no es efectivo para colorantes resistentes a la luz
3. Intercambio iónico		
	Regeneración con poca pérdida de adsorbente	No es efectivo para todos los colorantes
4. Filtración por membranas		
	Elimina todo tipo de colorantes	Producción de fangos concentrados
MÉTODOS QUÍMICOS		
5. Oxidación		
5.1 Reactivos Fenton	Eliminación del color efectiva	Generación de fangos
5.2 Ozonización	Aplicación en estado gaseoso (no altera el volumen). Efectivo para la eliminación de colorantes azo	Se autodescompone
5.3 Fotoquímico	No produce fangos	Formación de subproductos
5.4 NaOCl	Inicia y acelera la rotura del enlace azo	Producción de aminas aromáticas
5.5 Destrucción electroquímica	Los subproductos no son nocivos	Alto coste eléctrico
<i>Continúa en la siguiente página</i>		

Continuación de la tabla

Tratamiento	Ventajas	Inconvenientes
5.6 Procesos de oxidación avanzada	Mineralización completa. Pretratamiento efectivo en sistemas integrados y mejora la biodegradabilidad	Costes intensivos
6. Coagulación y precipitación	Buenas eficiencias con bajos coste de capital	Alto coste de químicos de ajuste de pH. Generación de fangos
MÉTODOS BIOLÓGICOS		
7. Proceso aeróbico	Eliminación del color con la eliminación de la DQO	Largos tiempos de residencia. Necesidad de sustratos específicos para la eliminación de los colorantes. Poca resistencia a compuestos recalcitrantes
8. Proceso anaeróbico	Resistente a una amplia variedad de colorantes. Producción de biogás	Largas fases de aclimatación
9. Células simples (hongos, bacterias y algas)	Buenas eficiencias de eliminación para pequeños volúmenes y concentraciones. Muy efectivos para colorantes específicos	Coste intensivo de mantenimiento. No puede tratar grandes cantidades de volumen
10. Tratamiento enzimático	Efectivo específicamente para compuestos seleccionados	El aislamiento y purificación de enzimas es difícil. Eficiencia irregular debido a la presencia de interferencias

Además, estas sustancias presentan unas buenas características para utilizarse en ensayos cinéticos para determinar el comportamiento de los reactores en cada tratamiento. Ello se debe a que son sustancias muy fáciles de monitorizar por espectrofotometría debido a su absorbancia en el espectro visible. Por tanto, resulta sencillo seguir la degradación del colorante mediante la tecnología correspondiente, siempre que el oxidante no absorba en las mismas longitudes de onda. En el caso del ozono, que absorbe en el espectro UV con un pico a 258 nm, es ideal puesto que el oxidante no enmascara al colorante. Por tanto, al poder seguir la descomposición de éste, se puede determinar la cinética de descomposición y caracterizar el reactor.

En cambio para algunos compuestos de interés reciente, como pueden ser los **compuestos antineoplásicos**, una de las principales dificultades en la eliminación de estos compuestos es la baja concentración en la que se encuentran presentes en las EDARU. Esto se debe al factor dilución que sufren las aguas de toda una red de alcantarillado. La mejor forma de evitar este problema es la aplicación de tratamientos efectivos en puntos donde se generen o se viertan con mayor frecuencia estos contaminantes. Un claro ejemplo es el caso de productos farmacéuticos en hospitales o residencias de la tercera edad, ya que las concentraciones en éstos serán del orden de 10 a 100 veces superiores que en las EDARUs, por lo que los tratamientos aplicados resultan mucho más efectivos en la eliminación de estos contaminantes emergentes (Nielsen y col. 2013; Mauer, Beier y Pinnekamp 2013; Cruz-Morató y col. 2014; Kovalova y col. 2013).

Steger-Hartmann, Kümmerer y Schecker (1996) estudiaron la degradación de la ciclofosfamida (CP) y la ifosfamida (IF) en una planta piloto que funcionaba mediante fangos activos obtenidos de la EDAR municipal. Los resultados del tratamiento en la planta piloto tras 40 días mostraron que la CP se había degradado un 14 % y la IF un 3 %. El mismo grupo estudió de nuevo la degradación de la CP en dos plantas piloto estandarizadas (Steger-Hartmann, Kümmerer y Hartmann 1997). Los resultados mostraron que la CP es muy poco degradable. Además analizaron la concentración de CP en las aguas a la salida de un hospital y en la EDARU a la que vierte el hospital. A la salida del hospital las concentraciones variaron entre 20 y 4500 ng L⁻¹, mientras que en la EDARU variaron entre 7 y 143 ng L⁻¹. Kiffmeyer y col. (1998) analizaron la biodegradabilidad de cinco compuestos antineoplásicos. Obtuvieron que la CP y cisplatino no son biodegradables, la citarabina es parcialmente biodegradable (eliminaron un 60 % de la sustancia) y el 5-fluorouracil y el metotrexato se eliminaban completamente. Un trabajo más reciente sobre la degradación de CP y IF mediante fangos activos no registraron degradación significativa en ninguno de los dos compuestos (Buerge y col. 2006). Sobre estos dos mismos compuestos, en un estudio reciente se aplicó un tratamiento con bioreactor de membrana (MBR) con adaptación del fango y se obtuvo unas tasas de eliminación del 35 y del 20 % para IF y CP respectivamente (Nielsen y col. 2013).

Por otra parte, Pérez Rey y col. (1999) trataron los compuestos citostáticos 5-fluorouracil, citarabina, azatrioprina y metotrexato con ozono consiguiendo eliminarlos al 100 %. En un trabajo más reciente, Garcia-Ac y col. (2010) analizan la cinética de degradación de ciclofosfamida y metotrexato (MET) con ozono. El ozono degrada ambos compuestos siendo las constantes cinéticas de 3 M⁻¹ s⁻¹ para la CP y 3.6 × 10³ M⁻¹ s⁻¹ para MET. Aunque en el caso de adicionar H₂O₂ la reacción con los radicales OH[•] es del orden de 10⁹ M⁻¹ s⁻¹. En otro estudio, Kovalova y col. (2013) observaron que los compuestos CP e IF se podían degradar mediante ozono o adsorberse en carbón activo en polvo, mientras que la radiación

UV no los degradaba. Este estudio se realizó como tratamiento terciario en un agua residual hospitalaria real.

Por tanto, aunque las concentraciones con las que se presentan los compuestos antineoplásicos en el agua son bajas, sus fuertes efectos citotóxicos, genotóxicos y carcinogénicos hacen que su evaluación sea necesaria. Adicionalmente, el desarrollo de procesos que sean capaces de eliminarlos es necesario para evitar que se acumulen en el medio acuático, de forma que se incrementarían los niveles en las aguas potables. El ozono y las técnicas de oxidación avanzada se presentan como alternativas reales para tratar aguas que contengan este tipo de compuestos.

1.3 Otras aplicaciones del ozono

En cuanto al resto de aplicaciones del ozono las dividiremos en función de cómo se aplica este agente oxidante (gas o líquido), e incluso dedicamos una breve sección para el sector agroalimentario, donde su utilización ha diversificado en diferentes aplicaciones.

1.3.1 Utilización en fase gas

En su fase gas el ozono se ha utilizado desde hace años principalmente para el control de olores y mejora de la calidad del aire. El ozono es capaz de eliminar sulfuro de hidrógeno, olores del tabaco, compuestos orgánicos volátiles (COV), olores de sudor, olores de animales, etc. Por ello se puede utilizar desde lugares de ocio como bares, restaurantes, pubs, gimnasios, etc. a lugares con animales, interiores de vehículos, e incluso plantas de tratamiento de aguas. En el caso de la utilización en lugares con presencia de personas, no debe usarse mientras éstas están presentes. Otra precaución a tener en cuenta es pasar las corrientes de aire de salida por un destructor de ozono para evitar la emisión de ozono troposférico. Para el diseño del programa o tiempos de descarga de ozono en estos casos, se debe tener en cuenta que las cinéticas de reacción del ozono en fase gaseosa son mucho más lentas que en fase acuosa, por lo que los tiempos deben ser suficientes para eliminar las sustancias causantes de los malos olores (Rice 2002). Una aplicación particular dentro del ámbito doméstico es la restauración de edificios tras incendios o inundaciones.

Desde un punto de vista industrial el ozono se utiliza, entre otros, en los siguientes casos:

- Envasado de productos farmacéuticos en ambiente esterilizado.
- Limpieza de circuitos semiconductores: El ozono puede eliminar de compuestos orgánicos las placas de los circuitos con relativa facilidad. También puede utilizarse combinado con radiación UV (Clark y col. 2000).
- Pretratamientos de películas de plásticos para la laminación de metales.
- Blanqueado de la pulpa del papel. La industria del papel ha sido tradicionalmente una de las más contaminantes. El proceso de blanqueado es una de las etapas más conflictivas, ya que si se utiliza cloro se forman compuestos organoclorados. Utilizando ozono para el blanqueo se evita la formación de estos compuestos. Además se mejora la eficiencia de las posteriores etapas de filtrado del papel y se disminuye la carga contaminante en las aguas residuales vertidas. Otra ventaja añadida es que una vez se dispone de la tecnología para la generación de ozono en la industria, también puede utili-

zarse en la planta de tratamiento de aguas, que este tipo de industrias debe tener instalada (Institute for Prospective Technological Studies 2013).

- Blanqueado del caolín, puesto que éste se obtiene de la mina con un color amarillento causado por impurezas orgánicas y de hierro. El blanqueado consigue el deseado aspecto blanco comercial que se utiliza en los polvos para bebés y en productos cosméticos.
- Blanqueado textil. Esta técnica se utiliza principalmente para conseguir los acabados de los tejidos vaqueros de tipo desgastado o descoloreado.
- Regeneración de catalizadores. Como por ejemplo la eliminación del coque depositado sobre catalizadores de polimerización (Kozhevnikov, Holmes y Siddiqui 2001) o sobre zeolitas (Copperthwaite y col. 1986).
- Oxidación de gases de chimenea. Un ejemplo es el proceso patentado LoTOXTM que inyecta ozono para oxidar los óxidos de nitrógeno (NO_x) a N_2O_5 que es soluble en agua y por lo tanto fácilmente absorbible para eliminarlo. Además este proceso también oxida CO a CO_2 y SO_2 a SO_3 (Confuorto y Sexton 2007). Otro ejemplo es la eliminación de dioxano en los gases de incineradoras.
- Desinfección de aceites industriales (taladrinas). Estos aceites se calientan al ser usados, después se filtran y se almacenan para volverse a utilizar, en algunas ocasiones. En estos casos se puede producir crecimiento bacteriano, por lo que es necesario desinfectar.
- Mejora de la calidad en las capas de óxido sobre el aluminio. Al utilizar ozono en lugar de oxígeno para la creación de las capas de protección de óxido, se observa una mejora de la protección a la corrosión además de conseguir una cinética más rápida en la creación de la capa (Kuznetsova y col. 2001).

1.3.2 Utilización en fase líquida

El ozono presenta ventajas para su utilización en la industria química (tanto orgánica como inorgánica) y farmacéutica. Existe una gran variedad de usos, aunque generalmente se utilizan para conseguir las siguientes reacciones (Rice 2002):

- Reacciones de oxidación: Desde oxidación de metales para su separación o eliminación del medio, así como reacciones de oxidación simple de compuestos orgánicos.
- Reacciones de ozonólisis: Reacción de síntesis orgánica en la que se hace reaccionar alquenos u olefinas (también alquinos) con ozono para dar lugar a cetonas, aldehídos y/o ácidos carboxílicos. Como productos intermedios de esta reacción se producen ozónidos y peróxidos que son compuestos ines-

tables y altamente explosivos. Uno de los principales usos de esta reacción es la transformación del ácido oleico en ácido azelaico y ácido nonanoico (o pelargónico), que son dos compuestos que juegan un rol en la industria del plástico como materiales básicos o como aditivos plastificantes, así como en la síntesis de lubricantes y otras áreas.

Una aplicación particular donde el ozono también se presenta como una excelente alternativa es en su uso en lavanderías. Obviamente, esto resulta interesante en lavanderías de hoteles, hospitales y residencias para el lavado de la ropa blanca. La instalación de un sistema de generación de ozono que inyecte una pequeña concentración al agua de lavado de las lavadoras, se traduce en (Rice 2002):

- Ahorro en agua caliente (80 - 90 %)
- Reducción en el consumo de productos químicos (21 % del coste)
- Mejora de la calidad del agua residual (30 - 50 %)
- Reducción del tiempo ciclo (10 - 45 %)
- Mejora de la calidad y la duración de la ropa blanca.

Todo ello se traduce en ahorro económico. Por ejemplo en tres instalaciones reales de Reino Unido se evaluó el ahorro económico frente a una instalación convencional. En el caso de una residencia de ancianos de 50 camas se producía un ahorro anual de 14200 €, mientras que en otra de 90 camas de 20000 €. Finalmente en un hotel de 800 camas se ahorraban 26700 € anuales (Rice, DeBrum y col. 2009; Rice y DeBrum 2011).

1.3.3 Utilización en el sector agroalimentario

El ozono, debido a su poder desinfectante, tiene un amplio abanico de posibilidades dentro del sector agroalimentario. En el año 2000 la Agencia estadounidense de Alimentos y Drogas publicó un documento a partir del cual se permitió la evaluación del uso del ozono en aplicaciones de alimentación y de agricultura (FDA 2000), lo que se tradujo en un aumento significativo en la utilización del ozono en este sector. Aquí en España, según el Real Decreto 168/1985, de 6 de febrero, por el que se aprobaba la Reglamentación Técnico-Sanitaria sobre Condiciones Generales de Almacenamiento Frigorífico de Alimentos y Productos Alimentarios, se permitía el uso de ozono como desinfectante en las instalaciones de refrigeración (Gobierno 1985). Algunas de las aplicaciones que se vienen utilizando en los últimos años son las siguientes (Rice 2002):

- Fumigación de suelos: Se ha comprobado que la fumigación de ozono gas directamente en los suelos puede eliminar hongos, nematodos, etc. que afectan al crecimientos de los cultivos.

- Tratamiento superficial de alimentos: El tratamiento con ozono gas de los alimentos inactiva el crecimiento de mohos y bacterias que estropean los productos. Por ejemplo: la dosificación intermitente de ozono gas en concentraciones de 0.3 a 1.0 ppm sobre cítricos inhibe el crecimiento normal de mohos azules y verdes sobre su piel.
- Desinfección de aguas de lavado e instalaciones de procesado. Se puede utilizar el ozono como desinfectante de las aguas de lavado en las industrias de procesado de alimentos, así como la limpieza e higiene de las propias instalaciones. Pero además, la utilización de agua con contenido de ozono disuelto puede mejorar la duración de los productos naturales como carnes, pescados, frutas y verduras.
- Tratamiento de barriles de vino y destilerías. En este tipo de industria se puede utilizar agua con ozono para el lavado de botellas y de equipos. Además, el uso de ozono en el lavado de barriles consigue arrancar las costras formadas sobre la madera sin necesidad de utilizar otros productos químicos de limpieza que pueden conferir tonos de olores y/o sabores en el vino o licor correspondiente. Con ello se aumenta el número de veces que puede llegar a reutilizarse cada barril.
- Producción de hielo: En esta industria el uso del ozono impide el crecimiento del limo que se produce tanto en las máquinas como junto al hielo. Además, las bajas temperaturas mejoran la solubilidad del ozono en el agua con lo que se mejora la eficiencia del proceso.

1.4 Propiedades del Ozono

El ozono es ampliamente conocido por su alto poder oxidante. En la tabla 1.3 se enumeran los potenciales de reducción de las especies más oxidantes, donde el ozono figura entre las de mayor potencial. Por esta razón se han desarrollado multitud de aplicaciones del ozono, principalmente para la eliminación de olores y para eliminar el color de las aguas residuales (Gottschalk, Libra y Saupe 2000). Además, el ozono puede dar lugar a radicales hidroxilo (OH^\bullet) por medio de su autodescomposición que puede iniciarse por diferentes agentes físicos o químicos como la presencia de OH^- , H_2O_2 , radiación UV o catalizadores. Los radicales OH^\bullet tienen todavía mayor poder oxidante (ver tabla 1.3) y son menos selectivos para atacar gran cantidad de sustancias, de ahí su interés.

Tabla 1.3: Potenciales de reducción de las especies más oxidantes

Especie	Potencial de reducción, E° (V)
Flúor	3.03
Radical hidroxilo (OH^\bullet)	2.80
Oxígeno atómico	2.42
Ozono (O_3)	2.07
Peróxido de hidrógeno (H_2O_2)	1.78
Radical perhidroxilo (HO_2^\bullet)	1.70
Permanganato	1.68
Dióxido de cloro	1.57
Ácido hipocloroso	1.49
Cloro gas	1.36
Ácido hipobromoso	1.33
Oxígeno	1.23
Hipoclorito	0.94

El ozono es una forma alotrópica del oxígeno. En 1785 van Marum observó la aparición de cierto olor en máquinas eléctricas tras descargas eléctricas sobre aire u oxígeno, y lo atribuyó al “olor de la electricidad”. Fue en 1840 cuando Christian Friedrich Schönbein asoció dicho olor a una nueva sustancia a la que llamó ozono y remarcó que el olor era muy similar al fósforo en su exposición al aire. Schönbein hasta su muerte en 1868 fue quien dominó el estudio de la química del ozono. En 1865 Soret determinó la composición molecular del ozono como oxígeno triatómico, que fue confirmada por él mismo en 1867 (Rubin 2001; Streng 1961). Este aspecto dio lugar a multitud de controversias, hasta que en 1907, bajo los trabajos de Briner, la comunidad científica se puso de acuerdo para atribuir la fórmula clásica del ozono O_3 (Gomella 1967). Se trata de una molécula polar que presenta un ángulo obtuso de $116^\circ 49'$ y dos enlaces oxígeno-oxígeno de longitud 1.278×10^{-10} m (Gill y Laidler 1959).

A temperaturas ordinarias, el ozono es un gas de color azulado cuya característica principal es su olor irritante. El olor permite identificarlo en concentraciones por encima de 0.1 ppm. Algunas de las principales propiedades físico-químicas de esta sustancia se enumeran en la tabla 1.4.

Tabla 1.4: Principales propiedades físico-químicas del ozono (Streng 1961)

Propiedad físico-química	Valor
Masa molecular	47.998 g mol ⁻¹
Temperatura de fusión	80.7 ± 0.4 K
Temperatura de ebullición	161.3 ± 0.3 K
Temperatura crítica	261.1 K
Presión crítica	5.46 × 10 ⁶ Pa
Densidad en NTP	2.1415 kg m ⁻³
Viscosidad del gas a 298 K	133 × 10 ⁻⁵ P
Viscosidad del gas a 273 K	127 × 10 ⁻⁵ P
Coefficiente de difusión en agua (Winkelmann 2007)	$D_{O_3} = 1.1 \times 10^{-6} \exp\left(\frac{-1896}{T}\right) [\text{m}^2 \text{s}^{-1}]$

El ozono, por ser un gas fuertemente oxidante, puede resultar explosivo en la reacción con otras sustancias o por su propia descomposición. Las mezclas de ozono-oxígeno pueden resultar explosivas a partir de concentración del 10 % en volumen a 1 atm (Koike y col. 2005; Cook y col. 1956). Estas propiedades del ozono hacen que su utilización deba realizarse en ambientes ventilados, bajo un estricto control de fugas en las instalaciones y con detectores de ozono. La ficha de seguridad del ozono fija un valor límite de exposición de 0.1 ppm (International Programme on Chemical Safety e Instituto Nacional de Seguridad e Higiene en el Trabajo 2009).

Existen diferentes sistemas de producción de ozono, como por ejemplo generación fotoquímica, electrolítica, radioquímica y el más ampliamente utilizado, método de corona, que se basa en la acción de un arco eléctrico en presencia de una alta concentración de oxígeno. En estas condiciones se forma O₃, el cual puede disolverse en líquidos o en gases (AWWRF 1991). Por tanto, en la ozonización de aguas, donde se hará burbujear el ozono gas en el agua, el rendimiento dependerá de la solubilidad del ozono en el agua y de las reacciones que tengan lugar en el seno del líquido, siendo en este caso de gran importancia la autodescomposición del ozono. Además, para poder conocer estos dos aspectos resulta de gran importancia la metodología analítica utilizada para cuantificar el ozono. Por ello a continuación se dedican cuatro apartados a estos aspectos fundamentales para la utilización y aplicación del ozono: metodologías de análisis del ozono, solubilidad, autodescomposición y reactividad.

1.4.1 Análisis de la concentración de ozono

Los métodos analíticos para medir la concentración de ozono en fase gas y fase líquida se han estudiado de forma extensiva desde el descubrimiento del ozono por Schöbein en 1839 y después de la identificación de su peso molecular (Rubin 2001). El mismo Schöbein fue quien utilizó por primera vez la liberación de yodo por la reacción entre el ozono y el yoduro potásico, así como el cambio de color en disoluciones de índigo tras reaccionar con el ozono (Rubin 2001; Rubin 2002). A finales del siglo XIX y principios del siglo XX, el método de la valoración por retroceso con yoduro potásico en medio neutro se definió y estableció como método estándar hasta los años 80. Entonces, gracias al trabajo de Bader y Hoigné 1981; 1982 utilizando el índigo para analizar la concentración de ozono disuelto, la Asociación Internacional del Ozono (IOA) recomendó este método y se consideró como método de referencia por la American Public Health Association, la American Water Works Association y la Water Pollution Control Federation (APHA, AWWA y WPCF 1989). Al mismo tiempo la American Society for Testing and Materials (ASTM) definió la medida de la absorbancia UV como método estándar para determinar el contenido de ozono en la atmósfera (Burns 1997). Desde que Hartley reportó el espectro de absorción del ozono entre 233 y 385 nm en 1881 (Burns 1997), los métodos de absorbancia se han utilizado para cuantificar las concentraciones de ozono. En la fase gas, los métodos UV se utilizan ampliamente porque la sección eficaz de absorción del O_3 se conoce con buena precisión. L. Molina y M. Molina (1986), Mauersberger y col. (1986) y Daumont y col. (1992) la determinaron como 115.7×10^{-19} , 113.6×10^{-19} y $113.05 \times 10^{-19} \text{ cm}^2$, respectivamente, a 253.65 nm y a temperatura ambiente. Más recientemente, Orphal (2003) estimó un valor de $114.1 \times 10^{-19} \text{ cm}^2$ con un error relativo de 0.9% a $298 \pm 5 \text{ K}$ y 253.65 nm, lo que corresponde a un coeficiente de extinción molar del ozono en fase gas de $2987 \pm 27 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$, según la Ecuación 1.1.

$$\sigma_{ef} = 1000 \ln(10) \frac{\epsilon}{N_A} = 3.82 \times 10^{-21} \epsilon \quad (1.1)$$

donde σ_{ef} es la sección eficaz, ϵ es el coeficiente de extinción molar y N_A es el número de Avogadro.

Sin embargo, en el medio acuoso existen discrepancias significativas en torno a la absorbancia molar del ozono en la bibliografía. Diferentes estudios aportan valores del coeficiente de extinción molar del ozono disuelto en el agua desde 2900 hasta $3600 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ (DeMore y Raper 1964; Boyd, Willis y Cyr 1970; Von Sonntag y Von Gunten 2012). Estas diferencias se deben principalmente a las discrepancias en los métodos de referencia utilizados para evaluar las concentraciones de ozono. Además, el ozono no es estable en función del pH y de la presencia de otras sustancias presentes en la disolución; lo que puede dar lugar a errores sistemáticos en la determinación del coeficiente de extinción molar. Por estas razones en

esta tesis se realiza un estudio de la determinación del coeficiente de extinción molar mediante las diferentes metodologías de análisis (Ferre-Aracil, S. Cardona y Navarro-Laboulais 2015a) y que se incluye en el Capítulo 7.

El método estándar para la determinación de ozono en disoluciones acuosas es el método del índigo que se basa en la reacción entre el ozono y el trisulfonato de índigo asumiendo una estequiometría 1:1 (APHA, AWWA y WPCF 1989; Bader y J. Hoigné 1982). La estequiometría de esta reacción se verificó recientemente por Felix y col. (2011) cuando el índigo se encuentra en exceso (tal como se utiliza en el método estándar). La concentración de ozono se determina como función de la diferencia de absorbancia a 600 nm del índigo antes y después de la reacción con el ozono, según la Ecuación 1.2.

$$C_{O_3} = \frac{\Delta A V_{sol}}{\epsilon_{indigo} l V_{muestra}} \quad (1.2)$$

donde C_{O_3} es la concentración de ozono en mol L^{-1} , $V_{muestra}$ es el volumen de la muestra en L, V_{sol} es el volumen de la disolución en L, l es el paso óptico en cm, ϵ_{indigo} es el coeficiente de extinción molar del índigo en $\text{M}^{-1} \text{cm}^{-1}$ y ΔA es la diferencia entre la absorbancia previa a la reacción con el ozono y después.

Para determinar la concentración en mg L^{-1} , Bader y Hoigné calcularon un factor f_{indigo} igual a 0.42, determinado a partir de la Ecuación 1.3 teniendo en cuenta la masa molecular del ozono, $M_r(O_3) = 47998 \text{ mg mol}^{-1}$, y $\epsilon_{indigo} = 20000 \text{ M}^{-1} \text{cm}^{-1}$.

$$f_{indigo} = \frac{\epsilon_{indigo}}{M_r(O_3)} = 0.42 \quad (1.3)$$

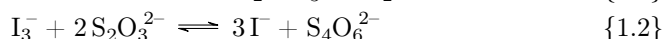
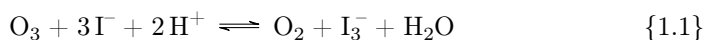
Por tanto, la ecuación que Bader y Hoigné presentaron para la determinación de la concentración de ozono es la Ecuación 1.4 (Bader y J. Hoigné 1982). Esta ecuación es la que sigue utilizándose hoy en día como método estándar para el análisis de las concentraciones de ozono.

$$C_{O_3}(\text{mgL}^{-1}) = \frac{\Delta A 100}{f_{indigo} l(\text{cm}) V_{muestra}(\text{mL})} \quad (1.4)$$

Uno de los principales problemas de este método es la ausencia de un valor preciso y verificado del coeficiente de extinción molar para el trisulfonato de índigo. Chiou, Marinas y J. Adams (1995) sugirieron un valor de $23150 \text{ M}^{-1} \text{cm}^{-1}$, mientras Bergshoeff y col. (1984) estudiaron la absorptividad molar del disulfonato de índigo, obteniendo un valor de $21960 \text{ M}^{-1} \text{cm}^{-1}$. Gilbert Gordon, Gauw y col. (2000) estudiaron la absorptividad molar de siete fuentes diferentes de índigo, variando

entre 15800 y 20335 $\text{M}^{-1} \text{cm}^{-1}$. El problema básico de esta técnica es la falta de conocimiento del grado de pureza del trisulfonato de índigo comercial. Por ello, una modificación del método estándar se propuso para compensar el grado de pureza del índigo (Gilbert Gordon y Bubnis 2002). Por otra parte, Bader y Hoigné propusieron su metodología utilizando medidas de absorbancia UV del ozono para comparar con los resultados de la disminución de índigo, asumiendo una absorptividad molar de 2900 $\text{M}^{-1} \text{cm}^{-1}$. Como se ha argumentado previamente, para el coeficiente de extinción del ozono en disolución acuosa se ha determinado un amplio rango de valores y el error absoluto en la determinación del ozono depende directamente de la precisión de este coeficiente.

Otra técnica para medir ozono es el análisis yodométrico, basado en la oxidación de yoduro con ozono y la posterior evaluación del yodo producido o su ion en disolución, I_3^- (Birdsall, Jenkins y Spadinger 1952; Saltzman y Gilbert 1959; Flamm 1977; Masschelein 1998). Este método utiliza reactivos redox primarios y el análisis del yodo se realiza por valoración con tiosulfato de sodio ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$) (Gottardi 1998), de acuerdo a las reacciones 1.1 y 1.2 (Harris 2007).

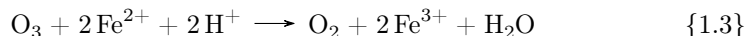


La relación estequiométrica ozono:yodo no está bien definida porque experimentalmente se ha determinado entre 0.65 y 1.5 (Boyd, Willis y Cyr 1970; Grunwell y col. 1983; Kopczynski y Bufalini 1971; Parry y Hern 1973). La oxidación del yoduro es sensible al pH y a la presencia de otros oxidantes como H_2O_2 o O_2 , conduciendo hacia la formación de yodato (Alder e Hill 1950), lo cual afecta a la estequiometría aparente de la reacción.

La oxidación directa de arsénico (III) también se ha utilizado para evaluar la concentración de ozono, por medio de la adición de arsénico (III) y evaluando el exceso mediante valoración por retroceso con yodo. El arsénico (III) es un reactivo estándar y el tiempo entre el muestreo y la valoración del exceso de arsénico no altera el analito (Grunwell y col. 1983; Sullivan y col. 1980). Sin embargo, no se encuentran referencias más recientes en la bibliografía, posiblemente debido a los riesgos de salud asociados a la manipulación de arsénico.

La oxidación de Fe (II) a Fe (III) también se ha utilizado, de acuerdo a la reacción 1.3 (E. Hart, K. Sehested y Holoman 1983). Los métodos basados en esta reacción de oxidación generalmente evalúan el exceso de Fe (II). Este análisis se puede realizar por ejemplo mediante valoración con KMnO_4 (E. Hart, K. Sehested y Holoman 1983) o mediante determinación colorimétrica utilizando bis(terpiridina) de

Fe (II) como reactivo (Tomiyasu y G. Gordon 1984; Straka, G. Gordon y Pacey 1985).



En la bibliografía el método recomendado para analizar el ozono en fase líquida es el del índigo, ya que es más fiable y tiene menos interferencias que otros métodos (Grunwell y col. 1983; G. Gordon y col. 1988). En la fase gas, el método sugerido es la medida de absorbancia UV porque el coeficiente de extinción molar del ozono está perfectamente definido y el método no tiene interferencias (G. Gordon y col. 1988; Rakness y col. 1996).

Adicionalmente, es importante tener en cuenta cómo se aplica cada metodología analítica. Por ejemplo, las medidas de absorbancia UV pueden utilizarse para medir la concentración de ozono gas directamente en la línea de gas o mediante toma de muestras y midiéndolas en un espectrofotómetro independiente. En fase líquida, la absorbancia UV del ozono puede medirse in situ utilizando una sonda óptica conectada a un espectrofotómetro o tomando muestras para medirlas aparte. Las medidas indirectas pueden conllevar errores inherentes causados por la desorción del ozono, su autodescomposición o reacciones no deseadas. El mejor método para muestrear es una medida automática mediante un dispositivo *on-line* (AWWRF 1991). Grunwell y col. (1983) estudiaron la estabilidad del analito a valorar en disoluciones del reactivo ozonizadas y reportaron que las concentraciones medidas cambiaban con el tiempo. Por tanto, este es un aspecto importante a tener en cuenta en el diseño experimental para minimizar los errores sistemáticos con la manipulación de las muestras.

1.4.2 Solubilidad del ozono

Un aspecto relevante en el diseño de los sistemas de ozonización de aguas es la solubilidad del ozono en la fase líquida. En esta tesis se estudia cómo varía la solubilidad del ozono en agua en función de la temperatura y del pH (Ferre-Aracil, S. Cardona y Navarro-Laboulais 2015a). Este trabajo se presenta en el Capítulo 7.

Una sustancia volátil presente en una fase gas y una fase líquida en contacto, alcanza su equilibrio cuando sus fugacidades son las mismas en ambas fases. Asumiendo un compuesto puro con el estado de referencia para el disolvente y dilución infinita para el soluto, bajo condiciones normales (presión y temperatura usual de trabajo), el equilibrio para el componente i entre las dos fases puede escribirse según la Ecuación 1.5 (Bin 2006):

$$y_i P = x_i \gamma_i \mathcal{H}_i \quad (1.5)$$

donde P es la presión del sistema, y_i y x_i son las fracciones molares en el gas y el líquido, respectivamente, γ_i es el coeficiente de actividad del soluto y $\mathcal{H}e$ es la constante de Henry. El producto $\gamma_i \mathcal{H}e$ se conoce normalmente como la constante termodinámica de Henry (a la que nos referimos en el resto del texto como constante de Henry), \mathcal{H} .

La presencia de sustancias disueltas en un líquido afecta a la solubilidad del gas en su seno. En el caso de electrolitos disueltos, esta desviación puede estimarse de acuerdo a la ecuación empírica de Rischbieter, Stein y Schumpe (2000), Ecuación 1.6, basada en la fórmula de Sechenov para solubilidad de gases. Esta ecuación relaciona la variación de la constante de Henry teniendo en cuenta la contribución de todos los iones en la disolución.

$$\log_{10} \left(\frac{\mathcal{H}}{\mathcal{H}_0} \right) = \sum_j [h_j + h_{G,0} + h_T (T - 298.15)] C_j \quad (1.6)$$

donde j es cada ion presente en la disolución, h_j es su parámetro específico en L mol^{-1} obtenido por Weisenberger y Schumpe (1996), C_j es la concentración del ion en mol L^{-1} , y $h_{G,0}$ y h_T son igual a 0.00396 y 0.00179 L mol^{-1} , los cuales son específicos para el sistema ozono/agua. La Ecuación 1.6 permite estimar la constante de Henry para un sistema electrolítico, \mathcal{H} , a partir de la constante para el agua pura, \mathcal{H}_0 . Ello resulta muy práctico porque es común trabajar con el ozono en medios tamponados. Además, esta ecuación permite relacionar las constantes de Henry estimadas a partir de datos obtenidos en medios electrolíticos con el resto de constantes experimentales.

Aunque una amplia lista de referencias bibliográficas estudia este fenómeno físico, hay todavía discrepancias notables en cuanto al valor de las constantes de solubilidad. La principal causa de estas diferencias radica en los métodos utilizados para medir las concentraciones del ozono en fase líquida y fase gas, que como se ha comentado anteriormente existen diferentes metodologías de análisis con discrepancias entre ellas.

Otro aspecto importante en las medidas de la solubilidad del ozono es la configuración del reactor o contactor. El coeficiente de transferencia de masa (ver el subapartado *Coefficiente volumétrico de transferencia de materia* en la página 56) es un parámetro de funcionamiento fundamental, debido a que la concentración observada en estado estacionario para el ozono disuelto será función de la cinética de autodescomposición y la transferencia de masa. Si la velocidad de transferencia de materia es alta, la descomposición podrá considerarse despreciable. Pero si el proceso de transferencia no es suficientemente rápido, la descomposición del ozono será significativa y la concentración de saturación del ozono observada será menor

que la correspondiente teórica. La concentración observada será la correspondiente al balance de materia en estado estacionario de ambos procesos físico-químicos.

En la figura 1.7 se muestran algunos valores experimentales de la solubilidad del ozono en agua pura. En este caso la constante de solubilidad se expresa como coeficiente de Bunsen, H_B , que es análogo a la constante de Henry pero expresado de forma adimensional $[(\text{mol L}^{-1})_G/(\text{mol L}^{-1})_L]$. En el gráfico se representa mediante una recta la Ecuación 1.7 que corresponde al estándar de solubilidad del ozono en agua pura propuesta por la IOA. El subíndice 0 en la constante de solubilidad indica que se refiere a la solubilidad en agua pura.

$$H_{B0} = a \exp(bT_C) \tag{1.7}$$

donde $a = 1.599 \pm 0.00164$, $b = 0.0473 \pm 0.0004$ y T_C es la temperatura en $^{\circ}\text{C}$; H_{B0} es adimensional y se determina con $R^2 = 0.99988$ y un error estándar de 0.0405 (Bin 2006).

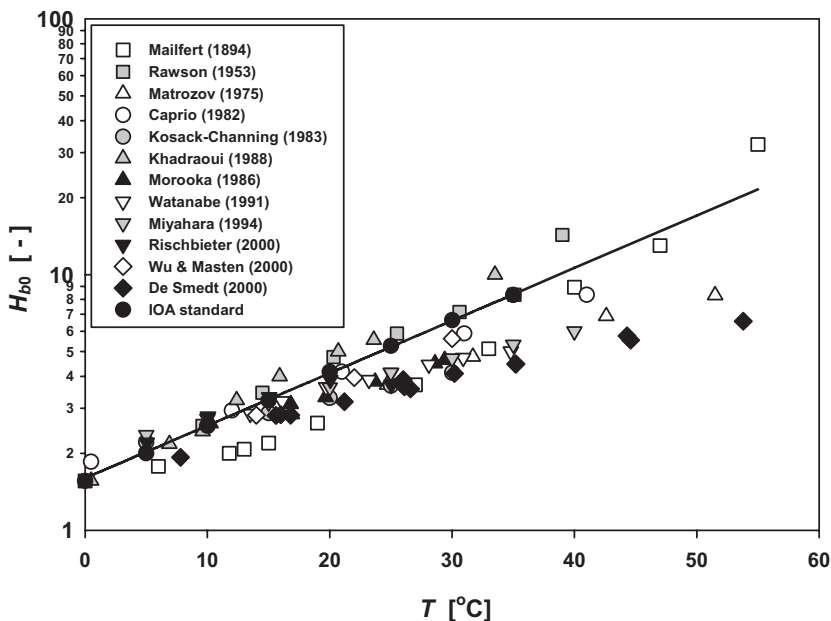


Figura 1.7: Recopilación de coeficientes de Bunsen, H_{B0} , en función de la temperatura para el sistema ozono-agua (Bin 2006).

1.4.3 Reactividad del ozono

El ozono puede reaccionar con la materia orgánica bien por reacción directa o bien mediante un mecanismo radicalario. La presencia de promotores o inhibidores de los radicales permite modificar el mecanismo y un mismo sistema químico puede ser estudiado en muy distintas circunstancias. A continuación se describen ambos procesos (Bailey 1972).

Reacción directa del ozono

También conocidas como reacciones moleculares, este tipo de reacciones suele dividirse en:

- Reacciones de oxidación-reducción
- Reacciones de cicloadición dipolar
- Reacciones de sustitución electrofílica
- Reacciones de adición nucleofílica

Suele asumirse que en las reacciones directas el ozono reacciona mediante una cinética de primer orden frente al sustrato correspondiente. Por tanto la ecuación cinética sería la siguiente:

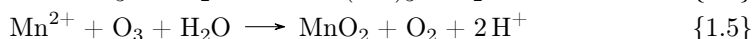
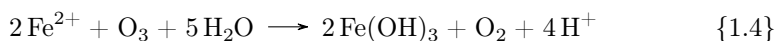
$$r_{O_3} = -kC_{O_3} C_M^m \quad (1.8)$$

Aunque generalmente se considera que el sustrato también reacciona con una cinética de primer orden. Por tanto, la ecuación cinética se define de segundo orden mixto (J Hoigné y Bader 1983):

$$r_{O_3} = -k_2C_{O_3} C_M \quad (1.9)$$

A continuación se definen los tipos de reacciones directas.

a) Reacciones de oxidación-reducción Las reacciones redox se caracterizan por la transferencia de electrones de una especie (reductor) a otra (oxidante). El carácter oxidante o reductor de una especie química se debe al potencial estándar de reducción. Tal como se muestra en la tabla 1.3 el ozono tiene uno de los potenciales más altos lo que lo convierte en un oxidante muy potente. Por ello se utiliza como agente oxidante para eliminar especies reducidas, como por ejemplo iones disueltos como el hierro y el manganeso, según las reacciones 1.4 y 1.5 (Do-Quang y Roustan 2003).



b) Reacciones de cicloadición dipolar Las reacciones de adición tienen lugar entre una molécula que tiene átomos compartiendo más de dos electrones (como los compuestos insaturados) y otra molécula que tiene carácter electrofílico. El ozono puede reaccionar con olefinas para formar un ozónido primario, como en la figura 1.8. En disolventes protónicos, el ozónido se descompone hacia la formación de un zwitterión que finalmente se descompone para dar aldehídos y/o cetonas y peróxido de hidrógeno, que favorece la reacción por vía radicalaria del ozono (Beltrán 2004; Alberto López-López 2004).

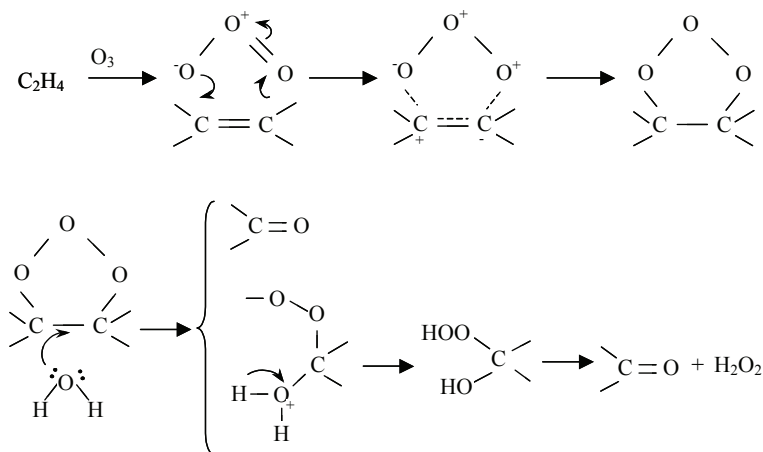


Figura 1.8: Cicloadición de ozono sobre compuestos insaturados.

c) Reacciones de sustitución electrofílica En estas reacciones, un agente electrofílico (como el ozono) ataca una posición nucleofílica de una molécula orgánica (como un compuesto aromático), resultando en la sustitución de una parte (átomo, grupo funcional, etc.) o de la molécula (Beltrán 2004). Tal como se muestra en la figura 1.9 sobre la sustitución de un carbono aromático para formar un grupo funcional hidroxil (Alberto López-López 2004).

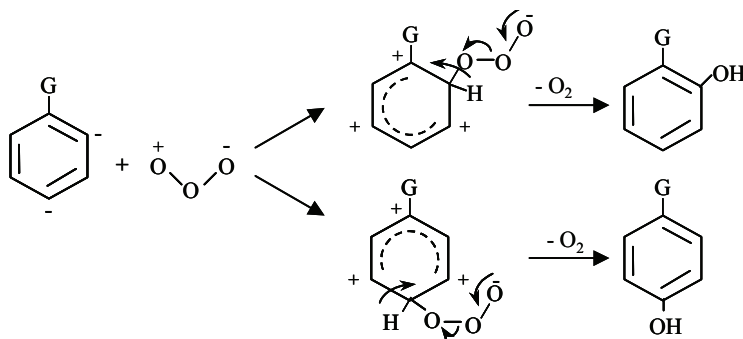


Figura 1.9: Sustitución electrofílica sobre un carbono aromático.

d) Reacciones de adición nucleofílica Esta reacción únicamente se ha confirmado en medio no acuoso (Beltrán 2004). El ataque nucleofílico por parte del ozono tiene lugar en los lugares con déficit electrónico, como se esquematiza en la figura 1.10. Esta reacción puede explicar la degradación de las iminas por el ozono, aunque otros mecanismos también han sido propuestos (Alberto López-López 2004).

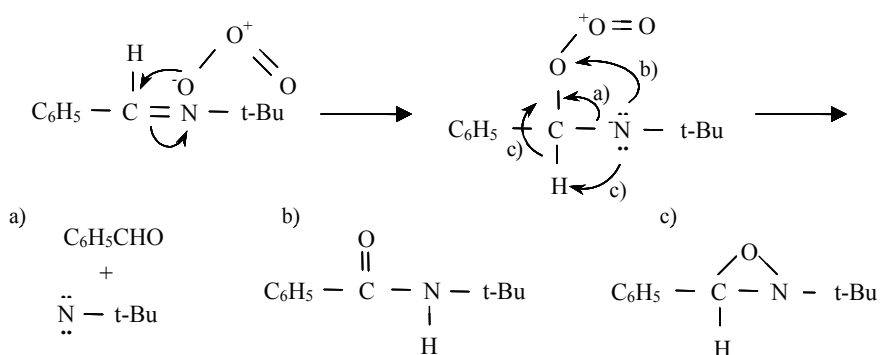


Figura 1.10: Esquema de la ozonización de bases de Schiff en un disolvente inerte.

Reacción por vía radicalaria

La reacción por vía radicalaria del ozono tiene lugar cuando se forman radicales hidroxilo HO^\bullet . El ozono puede dar lugar a estos radicales por medio de diferentes agentes físico o químicos, como son la presencia de ion OH^- , peróxido de hidrógeno, radiación UV o catalizadores. Estos radicales son mucho más reactivos y menos selectivos que el ozono u otros oxidantes. Como ejemplo en la tabla 1.5 se muestran las constantes cinéticas de la degradación de algunos compuestos orgánicos por medio de ozono o por medio del radical hidroxilo. Se observa claramente como la velocidad de reacción en los procesos de oxidación avanzada es mucho más rápida.

Tabla 1.5: Constantes cinéticas de segundo orden para el ozono y el radical hidroxilo para algunos compuestos orgánicos (Andreozzi y col. 1999)

Compuesto orgánico	Constante cinética ($\text{M}^{-1} \text{s}^{-1}$)	
	O_3	OH^\bullet
Benceno	2	7.8×10^9
Tolueno	14	7.8×10^9
Clorobenceno	0.75	4×10^9
Tricloroetileno	17	4×10^9
Tetracloroetileno	< 0.1	1.7×10^9
<i>n</i> -Butanol	0.6	4.6×10^9
<i>t</i> -Butanol	0.03	0.4×10^9

Cuando se pretende favorecer esta vía reactiva en un proceso de ozonización se puede elevar el pH, adicionar H_2O_2 , irradiar la solución con radiación UV o bien adicionar algún catalizador sólido en el medio. La forma en la que se aplica cada una de estas opciones influye en su viabilidad económica. Por ejemplo elevar el pH de un agua a tratar puede resultar muy difícil en función de la matriz acuosa, o la aplicación de radiación UV dependerá de la presencia de sólidos y de la meteorología si es por vía solar o resultará en un alto consumo energético si es por vía artificial. Teniendo este aspecto en cuenta, la adición de H_2O_2 , proceso que se conoce como peroxone, puede resultar económica y técnicamente interesante por la facilidad de adicionar peróxido de hidrógeno al medio.

1.5 Introducción a los Reactores Gas-Líquido

Generalmente, en los sistemas reactivos gas-líquido alguno de los componentes de la fase gaseosa se disuelve en la fase líquida reaccionando con alguno de los componentes de ésta. Esto hace que el análisis detallado de estos sistemas sea muy complejo como consecuencia de la ocurrencia simultánea de los fenómenos de difusión, de reacción química y la propia hidrodinámica de los fluidos. La velocidad global del proceso está, por tanto, determinada por la velocidad de la reacción química y por las velocidades de transferencia de materia en el gas y en el líquido.

1.5.1 Tipos de reactores gas-líquido

En función de la disposición de los diferentes elementos de un reactor gas-líquido, de su presencia o no en el mismo y de su forma de operación se distinguen diferentes tipos de reactores (Santamaría 1999; W. Deckwer 1992; Azzopardi y col. 2011). Algunos ejemplos de tipos de reactores son los siguientes (figura 1.11):

- **Tanque agitado** (figura 1.11a): En estos equipos la agitación es mecánica; son equipos versátiles para la dispersión de gases en líquidos. Pueden realizarse operaciones por etapas disponiendo sucesivos compartimentos en una columna vertical con los dispersores/agitadores.
- **Torre de lluvia** (figura 1.11b): En estos contactores el líquido es dispersado con boquillas desde la parte superior de la columna, y el gas circula en dirección opuesta. La cantidad de líquido retenida es pequeña y la fase gaseosa es continua. La torre está prácticamente vacía y suele emplearse en el caso de que la corriente de gas contenga partículas sólidas. Cerca de los dispersores se crea un área interfacial líquida, pero las gotas coalescen al descender y el área disminuye rápidamente. Esto hace que estas unidades se empleen sólo para casos de absorciones relativamente rápidas.
- **Torre de relleno y reactor fluidizado** (figuras 1.11c y d): Este tipo de columnas contienen sólidos dentro de las mismas. El sólido generalmente se utiliza como catalizador de la reacción o para guiar la circulación de los fluidos (a través de los huecos que deja el material de relleno). El líquido se distribuye sobre el relleno en forma de película y el gas forma una fase continua. La cantidad de líquido retenido es baja. Así mismo, son utilizadas para tratar corrientes corrosivas por la facilidad de construcción y de elección de materiales.
- **Columna de burbujeo** (figura 1.11e): Estas columnas están llenas de líquido y tienen un difusor en su base para la entrada y la dispersión de la corriente de gas. Las burbujas de gas ascienden a través del líquido que contienen, agitándolo y mezclándolo a su paso. Habitualmente, tienen una altura

al menos cinco veces superior al valor de su diámetro para las aplicaciones de ingeniería química, y de entre 2 y 5 para aplicaciones de bioquímica (Kantarci, Borak y Ulgen 2005). Una de las desventajas de las torres de burbujeo es la coalescencia de las burbujas, lo que provoca la formación de grandes cavidades de gas y el consiguiente descenso de la eficacia del contacto gas-líquido. Este problema puede evitarse, por ejemplo, rellenando la columna con anillos Raschig y operando la torre en modo “inundación” con un dispersor en el fondo para distribuir la fase gaseosa. En este modo de operación, la velocidad máxima superficial de la corriente gaseosa es mucho menor que en una columna no inundada. En general, son unidades utilizadas para reacciones relativamente lentas en las que el componente clave está habitualmente en la fase líquida. Son equipos más económicos que los tanques agitados. Otra opción para mejorar en algunos casos los rendimientos de la columna es incluir zonas de circulación del líquido, de manera que a causa de la diferencia de densidades se producirá una mayor circulación de los fluidos (figura 1.11f).

Los reactores de burbujeo se utilizan para reacciones lentas. Por tanto, como las reacciones de ozonización son lentas se realizan en este tipo de reactores. Otras ventajas de los reactores de columna de burbujeo son que su construcción es simple, ausencia de partes móviles, alto contenido en la fase líquida para que la reacción tenga lugar, bajos costes de operación y mantenimiento, excelentes propiedades de transferencia de calor, relaciones de transferencia de masa razonables para bajas demandas de entrada y poco requerimiento de suelo para la instalación (W. Deckwer y Schumpe 1993). La principal desventaja de estos reactores gas-líquido corresponde a las etapas de diseño y escalado, debido a la complejidad de considerar simultáneamente los procesos de transferencia de materia y reacción química, además de la hidrodinámica causada por el movimiento de las burbujas en el líquido.

Un aspecto clave en todo reactor gas-líquido es la forma de introducción del gas dentro del mismo. De ello dependerá la distribución del gas en el reactor, la hidrodinámica de las dos fases y el tamaño de las burbujas y su coalescencia (W. Deckwer 1992; Azzopardi y col. 2011). Es decir, el rendimiento del reactor dependerá en gran medida de la forma de introducir el gas. Para ello existen diferentes elementos que permiten realizar dicha función:

- Plato perforado: El gas accede al sistema a través de los orificios de un plato. El tamaño del plato, entre un 0.5 y un 5 % del diámetro del reactor, y de los orificios, entre 1 y 5 mm, determinará la distribución del gas en el reactor.
- Placa porosa o sinterizada: Suelen ser de vidrio o metálicas y se han utilizado generalmente a escala de laboratorio y en plantas piloto. Producen burbujas pequeñas y una distribución de gas uniforme, como se puede observar en la figura 1.12.

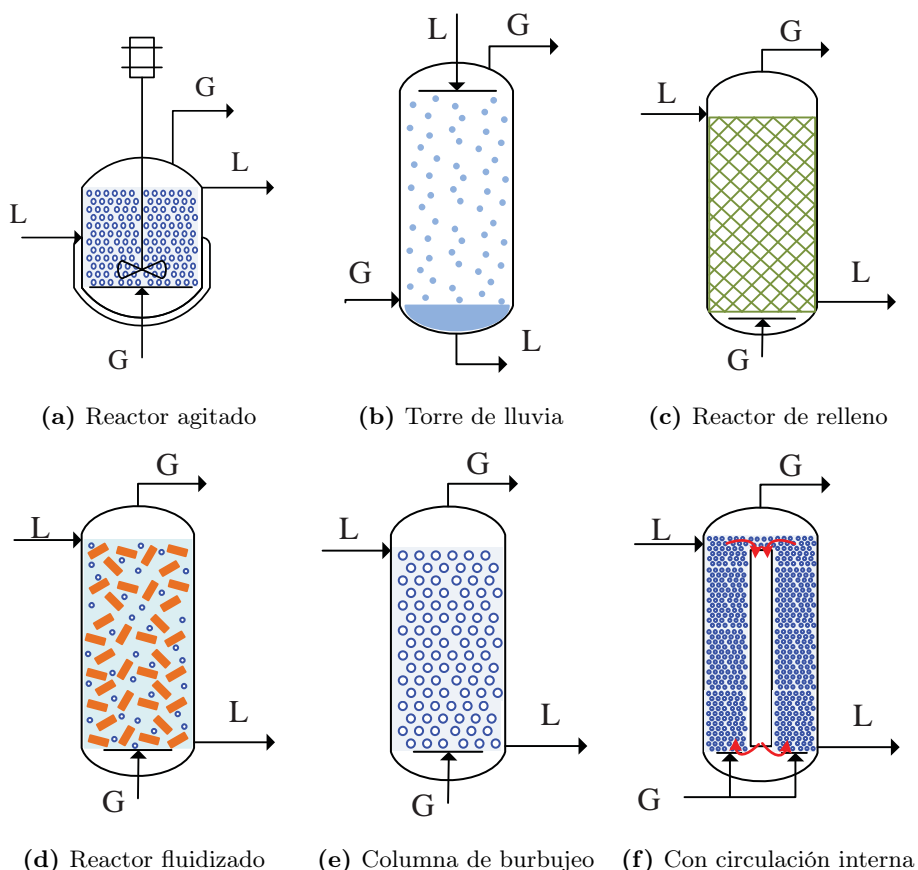


Figura 1.11: Algunos ejemplos de tipos de reactores gas-líquido

- **Tubo simple:** Se trata de una aplicación de bajo rendimiento, pero debido a su sencillez puede ser interesante en algún caso. Como en la figura 1.13, este tipo de entrada de gas puede ser interesante para reactores agitados.
- **Capilares:** Se trata de una aplicación interesante también para plantas piloto, debido a que el tamaño de burbuja es muy constante. Además si se dispone una distribución de capilares adecuada, la distribución del gas en la columna será homogénea (véase subsección 1.5.2). En la figura 1.14 se muestra una fotografía de detalle de unos capilares en funcionamiento donde se observa la forma de las burbujas.
- **Inyectores de tipo Venturi:** Se trata de un tipo de difusores que consiguen un mayor rendimiento de transferencia gas-líquido, por lo que resultan de interés



Figura 1.12: Difusor de placa porosa de vidrio en las instalaciones de la Universitat Politècnica de València

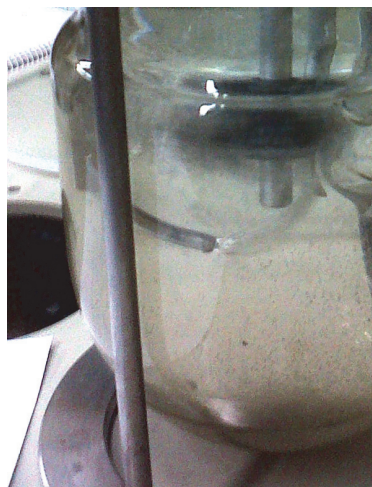


Figura 1.13: Reactor agitado con un difusor por tubo instalado en el INSA (Toulouse)

para aquellas reacciones de cinética rápida, donde la etapa limitante es la transferencia. Este difusor aprovecha la potencia del líquido en una tubería. Se produce una disminución de la presión a causa de un estrechamiento en la tubería y el gas es inyectado en la misma tubería, tal como se observa en la figura 1.15. En este tipo de inyector, la conducción que sigue al sistema Venturi actuará como reactor.

1.5.2 Hidrodinámica en los reactores de burbujeo

En un reactor de burbujeo se pueden producir diferentes regímenes hidrodinámicos dependiendo de la velocidad del gas, el tipo de difusor, el diámetro de la columna y la propiedades de los fluidos. Se pueden distinguir principalmente tres tipos de régimen de flujo que son: régimen homogéneo, régimen heterogéneo y régimen intermitente; aunque en ocasiones aparece el llamado régimen espumante. Los regímenes dependen de la velocidad superficial del gas que se define como el caudal de gas dividido por la sección transversal de la columna. En la figura 1.16 se ilustran los diferentes regímenes mencionados, que se detallan a continuación:

- El régimen homogéneo (homogeneous bubbly flow regime) aparece para velocidades superficiales del gas menores de 5 cm/s en reactores que operan en la fase líquida con flujo discontinuo. Este régimen se caracteriza por formar burbujas pequeñas y uniformes y velocidades de subida de la burbuja relativamente pequeñas.

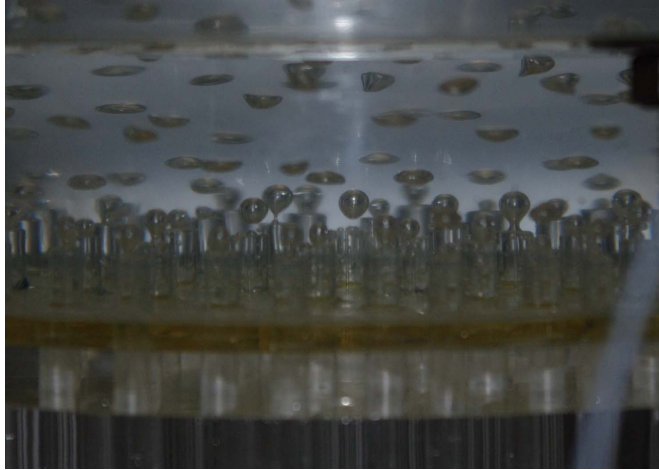


Figura 1.14: Fotografía de detalle de los capilares en una columna de burbujeo instalada en la Universitat Politècnica de València

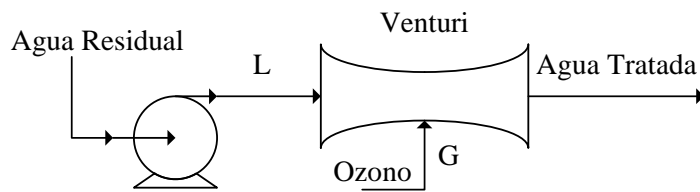


Figura 1.15: Esquema de una instalación de tratamiento de agua con un inyector de tipo venturi

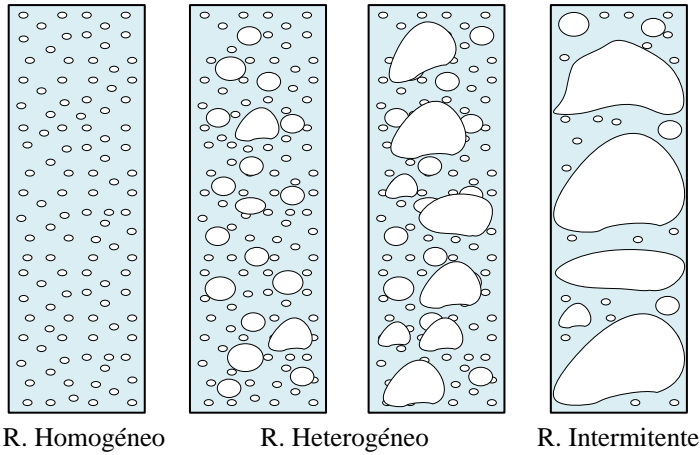


Figura 1.16: Diferentes regímenes hidrodinámicos en una columna de burbujeo

- El régimen heterogéneo (churn-turbulent regime) se forma con altas velocidades superficiales del gas (mayores de 5 cm/s). Este régimen se caracteriza por la formación de grandes burbujas con pequeños tiempos de residencia. El tamaño de las burbujas formadas corresponde a una amplia distribución de tamaños.
- El régimen intermitente (slug flow regime) solo se observa en columnas con pequeño diámetro (de laboratorio) y altos flujos de gas. Este régimen debe su nombre a la formación de burbujas grandes que ocupan la sección de la columna y por lo tanto suben adhiriéndose a las paredes.

El orden de caracterización de los regímenes de flujo no puede ser definido mediante rangos cuantificados de velocidades superficiales del gas. Numerosos estudios utilizan diversos tipos de condiciones experimentales por lo que se obtienen resultados diferentes en la determinación de los límites de cada régimen (Kantarci, Borak y Ulgen 2005). En la figura 1.17 se muestra como ejemplo un gráfico típico con los límites de los regímenes, acorde a los estudios de W.-D. Deckwer y col. (1980) y Shah y col. (1982).

Dos parámetros fundamentales para definir la hidrodinámica en una columna de burbujeo son la fracción de gas y el tamaño de las burbujas.

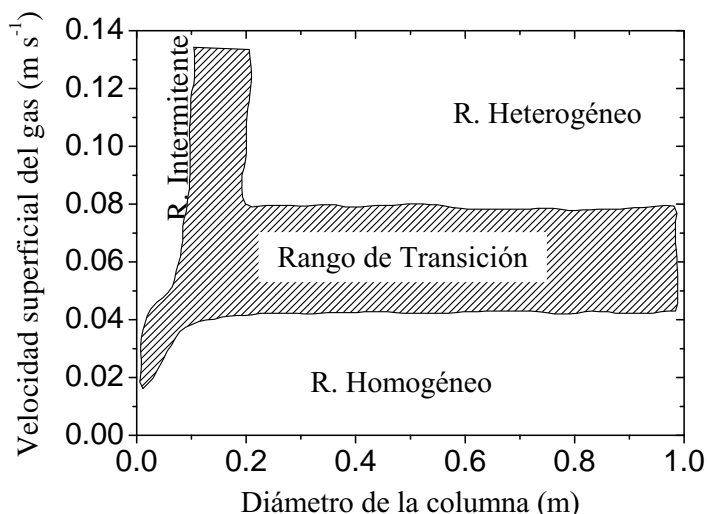


Figura 1.17: Ejemplo de un mapa típico de los regímenes de flujo en una columna de burbujeo

Fracción de gas

La fracción de gas (*gas holdup*), ε_G , es un parámetro adimensional que se define como la relación de volumen que ocupa el gas respecto del volumen que ocupa toda la mezcla gas-líquido. Por tanto se define según la Ecuación 1.10, donde V_G es el volumen de gas, V_L es el volumen de líquido y V_F es el volumen de la mezcla gas-líquido.

$$\varepsilon_G = \frac{V_G}{V_F} = \frac{V_G}{V_G + V_L} \quad (1.10)$$

Existen diferentes metodologías para determinar dicho parámetro. La más sencilla, y quizás más obvia, es medir la diferencia de nivel de la mezcla gas-líquido sin pasar gas, L_0 , y a determinado caudal de gas, L_G . De este modo la fracción de gas se calcula según la Ecuación 1.11. Esta metodología se utiliza en esta tesis para la determinación de este parámetro en diferentes condiciones de trabajo de un reactor, como se describe en el Capítulo 8.

$$\varepsilon_G = \frac{L_G - L_0}{L_G} \quad (1.11)$$

Otra metodología ampliamente utilizada es la medida de las presiones cuando no circula gas, P_0 , o cuando circula un caudal de gas, P_G . Si el experimento se realiza con un rebosadero que obligue a que la altura del líquido o de la mezcla gas-líquido sea la misma, la presión cuando sólo hay líquido estará definida por la Ecuación 1.12, mientras que cuando pase cierto caudal de gas lo estará por la Ecuación 1.13. En este caso L_G es la altura del rebosadero, por ello en la Ecuación 1.13 se ha utilizado la Ecuación 1.11 para introducir las alturas correspondientes al líquido y al gas. Además, si se tiene en cuenta que $\rho_L (1 - \varepsilon_G) \gg \rho_G \varepsilon_G$ y sustituyendo la Ecuación 1.12 en la Ecuación 1.13, se obtiene la Ecuación 1.14 para calcular la fracción de gas.

$$P_0 = \rho_L g L_G \quad (1.12)$$

$$P_G = \rho_L g L_G (1 - \varepsilon_G) + \rho_G g L_G \varepsilon_G = g L_G [\rho_L (1 - \varepsilon_G) + \rho_G \varepsilon_G] \quad (1.13)$$

$$\varepsilon_G = 1 - \frac{P_G}{P_0} \quad (1.14)$$

donde ρ_L es la densidad del líquido, ρ_G es la densidad del gas y g la gravedad.

El gas holdup determinado por las técnicas anteriores es global. Si fuera necesario determinarlo de forma local para establecer como varía de forma radial y a lo largo de la columna, se requerirían otras técnicas. Algunas de estas técnicas utilizan sensores de conductividad o electro-ópticos, tomografías, etc. (W. Deckwer 1992; Kumar, Moslemian y Dudukovic 1997).

Debido a que la fracción de gas es un parámetro que depende de gran cantidad de variables de operación, multitud de estudios han publicado diferentes expresiones matemáticas para su cálculo. Estas expresiones calculan dicho parámetro en función de las propiedades del gas y del líquido (densidades, viscosidades, tensión superficial, etc.) y de las dimensiones del reactor. La mayoría de estas expresiones han sido recopiladas por Kantarci, Borak y Ulgen (2005) y P. P. Gupta y col. (2009). A continuación se muestran dos ejemplos de estas ecuaciones. La primera de ellas (Ecuación 1.15) es la ecuación de J. Joshi y MM Sharma (1979) determinada para el sistema aire-agua. La segunda ecuación (Ecuación 1.16) fue obtenida por Hikita y col. (1980) con una columna de 10 cm de diámetro y 150 cm de altura, con una boquilla de 11 mm de diámetro interior para la entrada del gas, utilizando velocidades superficiales del gas entre 4.2 y 38 cm s⁻¹. Esta correlación se obtu-

vo utilizando como líquidos agua, metanol, *n*-butanol, disoluciones de sucrosa y anilina; y como fase gas aire, hidrógeno, metano, dióxido de carbono y propano.

$$\varepsilon_G = \frac{v_G}{0.3 + 2v_G} \quad (1.15)$$

$$\varepsilon_G = 0.672 \left(\frac{v_G \mu_L}{\sigma_L} \right)^{0.578} \left(\frac{\mu_L^4 g}{\rho_L \sigma_L^3} \right)^{-0.131} \left(\frac{\rho_G}{\rho_L} \right)^{0.062} \left(\frac{\mu_G}{\mu_L} \right)^{0.107} \quad (1.16)$$

donde v_G es la velocidad superficial del gas, μ es la viscosidad, σ_L es la tensión superficial del líquido y ρ es la densidad (todo en unidades del sistema internacional).

En estas ecuaciones se observa que la fracción de gas depende fuertemente de la velocidad superficial del gas, aunque si se pretende que la ecuación sea extensible a mayor variedad de gases y líquidos es necesario tener en cuenta propiedades como la tensión superficial, viscosidad y densidad de los fluidos participantes.

Tamaño de burbuja

El tamaño de las burbujas es crucial en el rendimiento de una columna de burbujeo, puesto que el área de contacto del gas con el líquido y la velocidad de ascensión de las propias burbujas depende de este parámetro. Para una misma cantidad de gas dentro del reactor, a menor tamaño de burbujas mayor será la superficie de contacto entre las dos fases y por tanto mayor transferencia. Así pues, la determinación de este parámetro es de gran interés.

La metodología comúnmente más utilizada es una técnica fotográfica. Consiste en realizar fotografías de alta resolución para medir los diámetros de las burbujas. A continuación mediante tecnologías de tratamiento de imagen se miden los diámetros de las burbujas. Puesto que las burbujas suelen deformarse con su ascenso se debe medir, al menos, los diámetros de la parte ancha, d_a , y de la estrecha, d_c , considerando la burbuja como un elipsoide, tal como se observa en la figura 1.18. De este modo se puede calcular el diámetro equivalente según la Ecuación 1.17. Conocido el diámetro equivalente de toda la población de burbujas, se puede determinar el diámetro medio de la población. Este diámetro se calcula según la Ecuación 1.18 y es conocido como el diámetro Sauter, debido al autor que lo propuso (Sauter

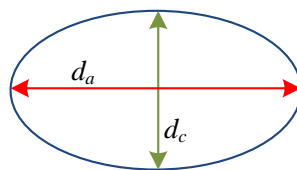


Figura 1.18: Representación deformada de una burbuja como un elipsoide con sus diámetros ancho y estrecho

1926). Este diámetro sería el correspondiente para burbujas esféricas de forma que el área de contacto gas-líquido sea la misma (Akita y Yoshida 1974; Smith y col. 1996).

$$d_{eq} = \sqrt[3]{d_c d_a^2} \quad (1.17)$$

$$d_{32} = \frac{\sum_i n_i d_{eq_i}^3}{\sum_i n_i d_{eq_i}^2} \quad (1.18)$$

Los inconvenientes de esta sencilla técnica es la tediosa labor del tratamiento de imágenes y la distorsión que sufren éstas a través de columnas circulares. Este segundo problema se soluciona trabajando con reactores de paredes planas o de base cuadrada o bien colocando un dispositivo cúbico alrededor de la columna circular que se llena con el mismo líquido. Además, el primer inconveniente cada vez resulta menor, debido a los avances en informática y técnicas de tratamiento de imágenes. Otro inconveniente de esta técnica es el problema de la profundidad de la columna, por lo que únicamente se deben medir las burbujas que pasen por el plano donde se tenga la referencia de escala. Para medir las burbujas en todas las secciones se utilizan otras técnicas basadas en la medida con sensores de conductividad u ópticos (W. Deckwer 1992).

Debido al interés de este parámetro, multitud de estudios se han centrado en determinar el tamaño de las burbujas en diferentes tipos de condiciones y para diferentes difusores. La mayoría de estos estudios se han recopilado en las publicaciones de Jamialahmadi y col. (2001) y de Kulkarni y J. B. Joshi (2005). Muchos de ellos determinan expresiones empíricas en función de las condiciones de operación y de la geometría del difusor. Por ejemplo, a partir del estudio experimental de Jamialahmadi y col. (2001) sobre el tamaño de las burbujas a la salida de un orificio rígido sumergido, y los trabajos teóricos de Gerlach y col. (2007) y de A. Das y P. Das (2009), se concluye la Ecuación 1.19 para el cálculo del tamaño de burbuja a la salida de un orificio o de un capilar.

$$\frac{d_{32}}{d_o} = \left[\frac{1.119}{\left(\frac{\rho_L g d_o^2}{4\sigma_L}\right)^{1.08}} + 1.406 \frac{\left(\frac{16 Q_o^2}{d_o^5 g}\right)^{0.36}}{\left(\frac{\rho_L^2 g d_o^3}{8\mu_L^2}\right)^{0.39}} + 0.469 \left(\frac{16 Q_o^2}{d_o^5 g}\right)^{0.51} \right]^{1/3} \quad (1.19)$$

donde d_o es el diámetro del orificio, Q_o es el caudal de gas a través del orificio, σ_L es la tensión superficial del líquido y μ_L es la viscosidad dinámica del líquido. Todas las unidades en el sistema internacional.

En el caso de las placas porosas de material sinterizado, Koide y col. (1968) observaron que el material del difusor no influía en el tamaño de las burbujas excepto para el teflón, después de ensayar diferentes metales y vidrio. Kazakis, Mouza y Paras (2008) después de estudiar la distribución de tamaños de burbuja en una columna equipada con un difusor de placa porosa de acero inoxidable, correlacionaron sus datos a la Ecuación 1.20:

$$\frac{d_{32}}{d_s} = 7.35 \left[\left(\frac{\rho_L v_G^2 d_s}{\sigma_L} \right)^{-1.7} \left(\frac{\rho_L v_G d_s}{\mu_L} \right)^{0.1} \left(\frac{v_G^2}{d_s g} \right)^{1.8} \left(\frac{d_p}{d_s} \right)^{1.7} \right]^{1/5} \quad (1.20)$$

donde d_s es el diámetro del difusor (toda la placa porosa), v_G la velocidad superficial del gas respecto del área del difusor y d_p es el diámetro de poro del difusor. El diámetro de poro puede conocerse sabiendo que la sobrepresión, ΔP , necesaria para producir la primera burbuja a través del difusor debe cumplir la Ecuación 1.21 (Koide y col. 1968; Loimer, Machu y Schafflinger 2004).

$$d_p = \frac{4\sigma_L}{\Delta P} \quad (1.21)$$

Área específica interfacial gas-líquido

Conocidas la fracción de gas y el diámetro Sauter medio de burbuja se puede determinar el área específica interfacial gas-líquido, a , según la Ecuación 1.22. Este parámetro, que define el área de contacto gas-líquido por unidad de volumen de fluido, es de gran interés para la determinación de la transferencia de masa.

$$a = \frac{6 \varepsilon_G}{d_{32}} \quad (1.22)$$

Este parámetro se suele calcular a partir de las medidas de la fracción de gas y del tamaño de burbuja, pero en algunos casos se determina directamente a partir de técnicas ópticas como medidas de refracción, difracción o reflexión sobre la superficie de las burbujas. También se puede estimar de forma indirecta mediante metodologías químicas, para lo que se utilizan modelos de transferencia y reacción química. Para ello se medirá la absorción por una fase del compuesto a seguir, o bien la reacción sobre un compuesto patrón (W. Deckwer 1992). Es decir, a partir de la distribución de tiempos de residencia o método Danckwerts (1953).

1.5.3 Modelos de transferencia gas-líquido

El proceso de transferencia de materia gas-líquido tiene lugar a través de la interfase mediante un proceso de difusión. Si se considera que la difusión tiene lugar en un plano perpendicular al eje z , entonces el flujo por unidad de área perpendicular al eje z , F , se definirá por la 1ª Ley de Fick:

$$F = -D \frac{\partial C}{\partial z} \quad (1.23)$$

donde D es el coeficiente de difusión del soluto y C su concentración.

Puesto que la concentración varía, generalmente, con el tiempo y con la posición, si consideramos un elemento de espesor dz , cuya superficie sea perpendicular al eje z y considerando D constante a lo largo de z , el balance de materia sobre el elemento se escribiría como (Crank 1979):

$$-D \frac{\partial C}{\partial z} + D \left(\frac{\partial C}{\partial z} + dz \frac{\partial^2 C}{\partial z^2} \right) = dz \frac{\partial C}{\partial t} \quad (1.24)$$

Por tanto, la ecuación general de la difusión o 2ª Ley de Fick queda como:

$$D \frac{\partial^2 C}{\partial z^2} = \frac{\partial C}{\partial t} \quad (1.25)$$

Para explicar cómo ocurre este proceso de difusión, existen dos tipos de teorías básicas sobre las que se apoyan el resto, como son la teoría de doble película y los modelos de superficie renovable (Danckwerts 1970; Froment y Bischoff 1990; Glasscock y G. Rochelle 1989). A continuación se detallan algunas teorías.

Teoría de doble película

Fue propuesta por Lewis y Whitman (1924). Supone que existe una capa en ambas fases a lo largo de la interfase que ofrecen una resistencia a la transferencia, como puede observarse en la figura 1.19. Además supone que la interfase cumple la ley de Henry, Ecuación 1.26 (obtenida a partir de la Ecuación 1.5).

$$p_{A_i} = \mathcal{H}C_{A_i} \quad (1.26)$$

donde p_{A_i} es la presión parcial de A en la interfase, \mathcal{H} es la constante de Henry del compuesto A y C_{A_i} es la concentración de A en la fase líquida en la interfase.

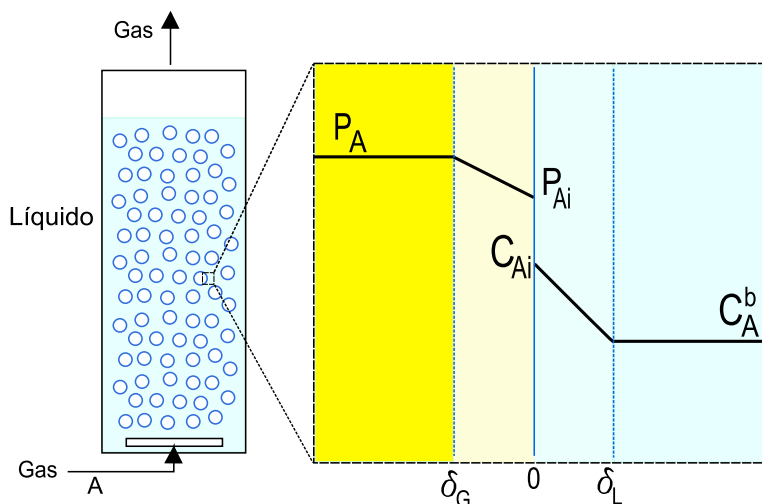


Figura 1.19: Representación de la teoría de la doble película

De tal manera que, sin reacción química, se cumple que el flujo molar en régimen estacionario entre las fases, \bar{F} , es igual a:

$$\bar{F}_{AG} = \frac{D_{AG}}{\delta_G} (p_A - p_{A_i}) = k_G (p_A - p_{A_i}) \quad (1.27)$$

$$\bar{F}_{AL} = \frac{D_A}{\delta_L} (C_{A_i} - C_A^b) = k_L (C_{A_i} - C_A^b) \quad (1.28)$$

$$k_L = \frac{D_A}{\delta_L} \quad k_G = \frac{D_{AG}}{\delta_G} \quad (1.29)$$

donde D_{AG} es el coeficiente de difusión en la fase gas, D_A es el coeficiente de difusión en la fase líquida, k_G y k_L son las constantes de transferencia de materia de la fase gas y líquida, respectivamente, δ_G y δ_L son los espesores de la película de gas y líquido, respectivamente, y C_A^b es la concentración de A en el seno del líquido.

A partir de la Ecuación 1.28 se obtiene que el coeficiente de transferencia de materia, k_L , es proporcional al coeficiente de difusión, D_A . Sin embargo, en los modelos de turbulencia que se explican a continuación se observa como el coeficiente de transferencia de materia depende del coeficiente de difusión elevado desde 0.5 hasta 1.

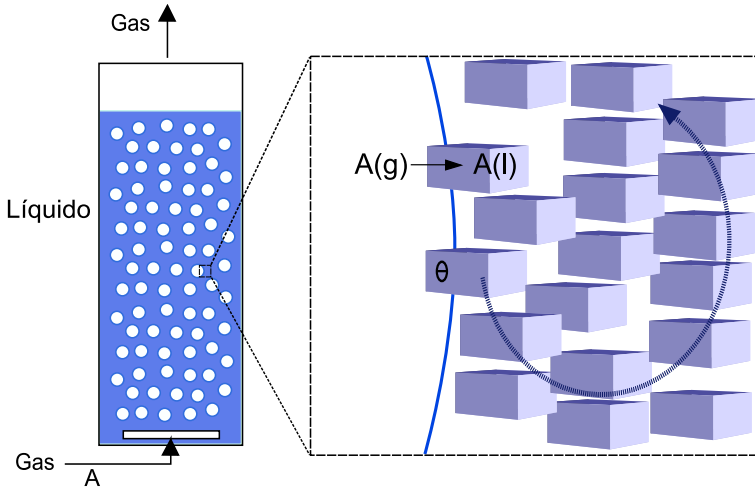


Figura 1.20: Representación de la teoría de la penetración de Higbie

Modelo de penetración

Propuesto por Higbie (1935), considera que hay unos elementos de fluido que se desplazan desde el seno del fluido a la interfase y permanecen un tiempo, θ , en contacto, tal como se observa en la figura 1.20. El flujo molar y la constante de transferencia en este caso vienen definidas por las ecuaciones 1.30 y 1.31.

$$\bar{F} = 2 (C_A^* - C_A^b) \sqrt{\frac{D_A}{\pi \theta}} \quad (1.30)$$

$$k_L = 2 \sqrt{\frac{D_A}{\pi \theta}} \quad (1.31)$$

donde C_A^* y C_A^b son las concentraciones del componente A en equilibrio con la fase gas, p_A , y en el seno del líquido, respectivamente.

Modelo de superficie renovable de Danckwerts

Fue propuesto por Danckwerts (1951) y es una modificación de la teoría de penetración, cuya principal diferencia corresponde a la introducción de una función de distribución para tiempos de exposición en los elementos de líquido. De este

modo la ecuación del flujo molar queda según la Ecuación 1.32 y el coeficiente de transferencia de materia según la Ecuación 1.33.

$$\bar{F} = \int_0^{\infty} F(t) \Psi(\theta) d\theta = \sqrt{D_A s} (C_A^* - C_A^b) \quad (1.32)$$

$$k_L = \sqrt{D_A s} \quad (1.33)$$

donde s es la velocidad de renovación de los elementos de volumen.

Teoría de difusión turbulenta de remolino

Esta teoría propuesta por King (1966) considera que el coeficiente de difusión de las teorías anteriores se modifica para considerar el transporte turbulento debido a la agitación de los fluidos. La teoría incorpora los conceptos de superficie renovable y un perfil de difusión de remolino (*eddy-diffusion*) en las inmediaciones de la superficie.

Teoría de película modificada

Consiste en una modificación de la teoría de Doble Película propuesta por Chang y G. T. Rochelle (1982), donde los valores de los coeficientes de difusión se corrigen de manera que la solución de la teoría de Película para la transferencia de masa se aproxime a los predichos por las teorías de Penetración y Renovación de Superficie.

Teoría de la doble capa de Wang y Langemann

Esta teoría resuelve la doble capa no estacionaria teniendo en cuenta la ecuación de transporte de la fase gas acoplada a la ecuación de transporte de la fase líquida (Wang y Langemann 1994a). Adicionalmente, en la fase líquida se añade una reacción química de primer orden (Wang y Langemann 1994b). En ambos casos se considera que las concentraciones en el seno de las fases se mantienen constantes.

La principal diferencia entre los modelos de película y de superficie renovable radica en que en los primeros la constante de transferencia es proporcional al coeficiente de difusión, mientras que en los otros es proporcional a la raíz cuadrada del mismo. A pesar de esta diferencia ambos modelos se adaptan de manera adecuada para modelar los procesos de transferencia, puesto que las soluciones numéricas son similares, como se ha podido demostrar en la bibliografía (Glasscock y G. Rochelle 1989; Meldon, Olawoyin y Bonanno 2007). Además, la teoría de la doble capa puede

integrarse en un modelo de reactor macroscópico para la descripción dinámica de las observaciones experimentales, puesto que los tiempos hacen referencia a los tiempos de avance de la reacción. En cambio, los tiempos en las teorías de superficie renovable hace referencia a los tiempos de contacto, y por lo tanto estos modelos no se puede aplicar de manera directa a los balances macroscópicos de materia del reactor.

Coefficiente volumétrico de transferencia de materia

El producto de la constante de transferencia, k_L , por el área específica interfacial, a , se conoce como el coeficiente volumétrico de transferencia de materia, $k_L a$. Este parámetro se determina fácilmente mediante ensayos de absorción en ausencia de reacción química. Se puede determinar realizando ensayos dinámicos o estacionarios. En los ensayos dinámicos se absorbe o desorbe la sustancia gaseosa de interés, A, y se ajusta a la Ecuación 1.34 o a su forma integrada. Para ello se hace circular una corriente de gas de forma continua, mientras que la fase líquida queda dentro del reactor (funcionamiento *semibatch*). Se mide la evolución de la concentración disuelta en la fase líquida de A, y conociendo la concentración en equilibrio con la fase gas, C_A^* , mediante la ley de Henry, se puede calcular el coeficiente $k_L a$. Este procedimiento se utiliza para la determinación de este parámetro en función de diferentes condiciones de trabajo del reactor y cuyos resultados se detallan en el Capítulo 8.

$$\frac{dC_A^b(t)}{dt} = k_L a (C_A^* - C_A^b(t)) \quad (1.34)$$

En el método estacionario hay entrada y salida tanto de líquido como de gas, de forma que cuando el estado estacionario se alcanza se puede determinar el coeficiente de transferencia de materia según la Ecuación 1.35. Para ello se medirán las concentraciones en la fase líquida a la entrada, C_{Ae}^b , y la salida del reactor, C_{As}^b ; y se deberá conocer la concentración en equilibrio con la fase gas a la entrada, C_A^* , así como la longitud del reactor, L , y la velocidad lineal del líquido, v_L . La Ecuación 1.35 tiene en cuenta mezcla completa dentro del reactor.

$$k_L a = \frac{v_L}{L} \frac{C_{As}^b - C_{Ae}^b}{C_A^* - C_{As}^b} \quad (1.35)$$

Este parámetro también ha sido ampliamente estudiado dando lugar a multitud de ecuaciones empíricas para determinarlo. En ellas se calcula el valor del coeficiente para diferentes disposiciones geométricas del reactor, diferentes condiciones de operación y las propiedades de los fluidos utilizados. Sin embargo, cabe asegurar

las condiciones en las que se obtuvo cada correlación para poder utilizarla. Gran parte de estas ecuaciones han sido recogidas por Kantarci, Borak y Ulgen (2005), P. P. Gupta y col. (2009) y Gandhi y col. (2009). Como ejemplo se muestra la Ecuación 1.36 propuesta por Y. Kang y col. (1999) para una columna de 0.152 m de diámetro y 2 m de altura, en la cual se introduce el aire con velocidades de 0.02 a 0.2 m s⁻¹ a través de doce orificios de 1 mm de diámetro. Se trabaja con presiones de 0.1 a 0.6 MPa. Como fase gas se utiliza aire, y como fase líquida disoluciones acuosas de carboximetil-celulosa de viscosidades entre 1.0 y 38.0 mPa s.

$$k_L a = 0.930 \times 10^{-3.08} \left(\frac{d_R v_G \rho_G}{\mu_L} \right)^{0.254} \quad (1.36)$$

donde d_R es el diámetro del reactor, v_G es la velocidad superficial del gas, ρ_G es la densidad del gas y μ_L es la tensión superficial del líquido, todo en unidades del sistema internacional.

1.5.4 La reacción gas-líquido (Santamaría 1999)

El tratamiento clásico de los sistemas reactivos gas-líquido para el cálculo de las constantes cinéticas pasa por asumir una serie de hipótesis. Haciendo uso del modelo de Lewis-Whitman (modelo de doble película), se consideran tres resistencias en serie: la de la capa gaseosa, la de la capa líquida y la del seno de la fase líquida. La reacción, en general, puede transcurrir en la capa líquida y en el seno de la fase líquida. Las reacciones rápidas ocurrirán en una zona estrecha dentro de la capa líquida, y las reacciones lentas tendrán lugar en el seno del líquido. La forma final de la ecuación de velocidad va a depender de los valores relativos de las constantes de velocidad k_{AG} , k_{AL} y k , de la reacción química de primer orden, $(-r_A)$, y de la constante de Henry, \mathcal{H} :

$$-r_A'' = \frac{p_A}{\frac{1}{k_G a} + \frac{\mathcal{H}}{k_L a E} + \frac{\mathcal{H}}{-r_A(1 - \varepsilon_G)}} \quad (1.37)$$

donde la velocidad global del proceso, $(-r_A'')$, está basada en el volumen de reactor y E es el factor de mejora. El primer sumando del denominador tiene en cuenta la resistencia a la transferencia en la capa gaseosa, la cual suele despreciarse. El segundo sumando se refiere a la resistencia en la fase líquida y el tercero a la reacción química. La absorción de A es mayor cuando hay reacción, por lo que

Utilizando el módulo de Hatta las teorías clásicas definen diferentes regímenes cinéticos en los que asumen una serie de simplificaciones, obteniendo como resultado la expresión de la cinética del proceso. Si se considera una reacción de primer orden o pseudo-primer orden para una reacción entre A (componente del gas que se transfiere) y B (compuesto presente en el líquido), $r_A = (k C_B) C_A$, se obtienen las diferentes expresiones para los diferentes regímenes cinéticos:

- $Ha < 1$: Se trata de una reacción lenta, controlante de la velocidad global, por lo que ésta se produce en el seno del líquido. Se pueden aproximar las curvas de E según la Ecuación 1.41 y la velocidad de reacción según la Ecuación 1.42:

$$E \approx 1 + \frac{Ha^2}{3} + \dots \quad (1.41)$$

$$-r_A'' = \frac{k(1-\varepsilon)}{\mathcal{H}} p_A C_B^b \quad (1.42)$$

- $Ha > 1$ y $Ha > 5 E_i$: Se trata de una reacción instantánea, que se produce en una plano de la película líquida. En este caso:

$$E \approx E_i - \frac{E_i^2(E_i - 1)}{Ha^2} + \dots \approx E_i \quad (1.43)$$

Partiendo de la Ecuación 1.37 se define la velocidad de esta situación como:

$$-r_A'' = \frac{p_A}{\frac{1}{k_G a} + \frac{p_A}{\mathcal{H} \left(1 + \frac{D_B C_B^b}{b D_A C_{A_i}} \right)}} = \frac{\frac{\mathcal{H} D_B C_B^b}{b D_A} + p_A}{\frac{1}{k_G a} + \frac{\mathcal{H}}{k_L a}} \quad (1.44)$$

Entre estos dos regímenes, lento e instantáneo, se pueden considerar otros regímenes obteniendo ecuaciones de velocidad diferentes (J. Joshi y LK Doraiswamy 2008; Beltrán 2004; Conesa y Font 2002; L.K. Doraiswamy y M.M. Sharma 1984). Estas simplificaciones tienen el inconveniente que únicamente sirven para cada régimen cinético y están planteadas en régimen de funcionamiento estacionario, circunstancia que no siempre se cumple, ni se puede asegurar. Esto es especialmente cierto en los reactores que funcionan en semicontinuo (*semibatch*) donde, por definición, el sistema está siempre bajo condiciones no estacionarias.

Asumiendo comportamiento de mezcla completa para la fase líquida y flujo-pistón para la fase gas en un reactor semicontinuo de ozonización, el balance de materia

de la fase gas, despreciando el término de acumulación, permite determinar el factor de mejora según (A. López y col. 2004; Rapp y Wiesmann 2007):

$$E k_L a(t) = \frac{Q_g}{V} \mathcal{H} \ln \left(\frac{C_{Ae}^g - \mathcal{H} C_A^b(t)}{C_{As}^g - \mathcal{H} C_A^b(t)} \right) \quad (1.45)$$

donde Q_g es el caudal de gas, V el volumen de líquido, C_{Ae}^g y C_{As}^g las concentraciones del gas a la entrada y la salida respectivamente y $C_A^b(t)$ la concentración en el líquido. Asumiendo que la reacción es rápida, la concentración en el líquido se mantiene baja a lo largo del experimento y, por tanto, de la Ecuación 1.45 se deduce que el factor de mejora es proporcional al logaritmo de la relación entre las concentraciones de entrada y salida del ozono. Aunque la Ecuación 1.45 se ha utilizado para determinar E , su uso en condiciones no estacionarias no es matemáticamente consistente porque una hipótesis de estado estacionario se aplica a una situación de estado no estacionario. Siguiendo la Ecuación 1.45, según progresa la reacción química, la concentración de ozono en la fase gas a la salida del reactor, C_{As}^g , se aproxima a la concentración de entrada, C_{Ae}^g , es decir $C_{As}^g(t \rightarrow \infty) = C_{Ae}^g$. Por tanto de la Ecuación 1.45 se deduce que el factor de mejora se anula bajo dichas circunstancias. Este aspecto discrepa con la rigurosa definición del factor de mejora, que implica que $E \geq 1$ (Danckwerts 1970).

El factor de mejora da información sobre la transferencia de masa a través de la interfase en sistemas reactivos gas-líquido. Además, se relaciona con la posición del plano de reacción en la película de líquido, la cual cambiará con el tiempo conforme la reacción progrese en condiciones no estacionarias. Para reacciones rápidas, el plano de reacción se sitúa cerca de la interfase gas-líquido y se mueve hacia el seno del líquido al disminuir la concentración del reactivo lo suficiente para disminuir el número de Hatta instantáneo.

Adicionalmente a la inconsistencia de que haya diferentes expresiones para determinar el factor de mejora en función del régimen cinético (J. Joshi y LK Doraiswamy 2008; L.K. Doraiswamy y M.M. Sharma 1984), el factor de mejora está relacionado con la constante cinética de una manera compleja. Las ecuaciones para estimar el factor de mejora son diferentes, siendo sólo algunas de ellas rigurosas soluciones analíticas de la formulación matemática del problema. Por ejemplo, los factores de mejora para una reacción irreversible de primer y segundo orden son, respectivamente, las ecuaciones 1.46 y 1.47 (Beltrán 2004; Danckwerts 1970). Cabe destacar que la única solución rigurosa para el factor de mejora es para primer orden, ya que la de segundo orden ya es una aproximación.

$$E = Ha_1 [\beta \text{Coth}Ha_1 - (\beta - 1) \text{Csch}Ha_1] \quad (1.46)$$

$$E = \frac{\sqrt{Ha_2^2 \frac{E_i - \bar{E}}{E_i - 1}}}{\tanh \sqrt{Ha_2^2 \frac{E_i - \bar{E}}{E_i - 1}}} \quad (1.47)$$

donde Ha_1 y Ha_2 son los números de Hatta para las reacciones de primer y segundo orden, respectivamente, y β está relacionado con las concentraciones de ozono de saturación y en el seno del líquido (Beltrán 2004). La Ecuación 1.46 es válida para reacciones de primer orden y sólo cuando la concentración de gas transferida en el líquido es nula ($C_A^b = 0$). Cabe señalar que cuando E se determina experimentalmente con un reactor de burbujeo no estacionario utilizando la Ecuación 1.45 es función del tiempo, mientras que las Ecuaciones 1.46 y 1.47 se definen en condiciones estacionarias. De hecho, si hubiese alguna variación de la concentración en el seno del líquido con el tiempo, las Ecuaciones 1.46 y 1.47 no pueden obtenerse porque las condiciones de contorno necesarias para obtener dichas ecuaciones requieren que las concentraciones sean constantes. Bajo condiciones no estacionarias como una columna de burbujeo semicontinua, estas condiciones de contorno no se pueden asegurar, y por tanto el significado físico de E en las Ecuaciones 1.46 y 1.47 no es el mismo que en la Ecuación 1.45.

Para hacer frente a estos problemas, en la presente tesis se hará uso de un modelo que describe una película de líquido no estacionaria en un reactor de columna de burbujeo operando en semicontinuo, de forma que se permita estimar las constantes cinéticas sin realizar el cálculo intermedio del factor de mejora (S. Cardona y col. 2010; Navarro-Laboulais y col. 2008).

Capítulo 2

Objetivos

La presente tesis doctoral pretende ahondar en el conocimiento de los procesos que tienen lugar en los reactores de burbujeo, principalmente para su utilización en las técnicas de ozonización de aguas. Este conocimiento se plasmará en forma de modelos matemáticos que permitan describir adecuadamente los procesos hidrodinámicos, reactivos y de transferencia de materia que interactúan en este tipo de reactores gas-líquido. Estos modelos permitirán diseñar y escalar de forma óptima estos reactores, así como un correcto control para conseguir una adecuada y económica operación del mismo. Con este fin se caracterizarán las propiedades del sistema ozono-agua en el reactor de trabajo, determinando así parámetros de diseño de estos reactores. Análogamente se analizará la cinética de auto-descomposición del ozono en diferentes condiciones. Una vez caracterizado el sistema ozono-agua convenientemente se incorporará al sistema diferentes sustancias tipo a degradar, con el fin de obtener las cinéticas de ozonización, estudiando como interfieren en el sistema promotores de radicales como el pH o el H_2O_2 .

Los modelos desarrollados se ajustarán a los datos experimentales para el cálculo de las constantes cinéticas y otros parámetros. Para ello se establecerá una metodología que, utilizando redes neuronales, predecirá el valor de inicio para utilizar en algoritmos tradicionales de optimización por gradiente.

En particular, los objetivos concretos a alcanzar a lo largo de la Tesis son:

1. Formular y analizar un modelo matemático no estacionario para procesos de ozonización (reacciones gas-líquido) que incluya tanto una descripción microscópica de los fenómenos a nivel de la interfase (transferencia de materia

y reacciones radicalarias, consecutivas y reversibles) como una descripción macroscópica del reactor (hidrodinámica).

2. Diseñar y realizar experimentos de absorción de ozono y de descomposición del mismo en diferentes condiciones de pH, temperatura, etc. con el fin de caracterizar adecuadamente el sistema sin la presencia de sustancias a degradar.
3. Diseñar y realizar experimentos de ozonización que permitan poner a prueba los modelos matemáticos desarrollados anteriormente y proponer los procedimientos experimentales y numéricos para la determinación de los parámetros que los caracterizan.
4. Elaboración de herramientas numéricas mediante redes neuronales artificiales como método de optimización y análisis de la sensibilidad del modelo matemático para la determinación de parámetros cinéticos de reactores.

Capítulo 3

Modelización de Reactores de Burbujeo

En el proceso de comprensión de los procesos físico-químicos resulta fundamental la descripción matemática de los mismos. La comprensión científica completa de estos procesos precisa de un modelo matemático que sea capaz de describir y predecir el comportamiento del proceso estudiado. En algunas ocasiones, un conocimiento cualitativo de un proceso es suficiente para ciertos aspectos. Sin embargo, si requiere una descripción exhaustiva con el fin de diseñar u optimizar el proceso, se precisará de una serie de ecuaciones que describan adecuadamente los fenómenos físico-químicos que tienen lugar. El caso de los reactores gas-líquido no es una excepción y es por ello que la descripción adecuada de las reacciones químicas, procesos de transferencia y la hidrodinámica en estos reactores pasa por la modelización matemática de estos procesos.

En este capítulo se va a proceder a la descripción matemática del funcionamiento de un reactor gas-líquido en el que únicamente entra y sale una corriente gaseosa, de forma que la fase líquida funciona en régimen *batch*, tal como se observa en la figura 3.1. Por tanto, el funcionamiento general del reactor es semicontinuo o *semi-batch*.

Se procede a desarrollar dos modelos matemáticos. El primer modelo está basado en la teoría clásica de los reactores gas-líquido, donde el proceso de transferencia de materia entre ambas fases se aborda desde un punto de vista macroscópico. El segundo modelo se ha desarrollado en el grupo de investigación donde se ha llevado a cabo la tesis doctoral. Este modelo aborda el proceso de transferencia desde un

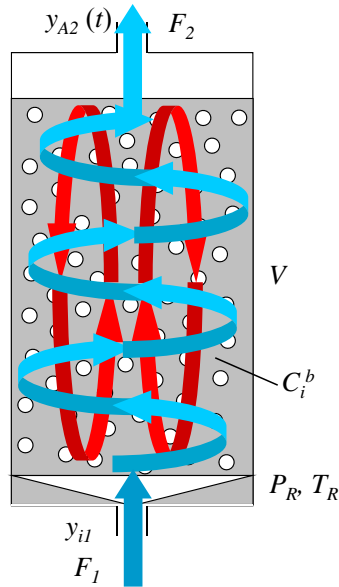
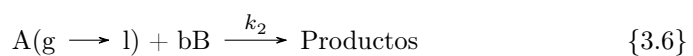


Figura 3.1: Modelo genérico de un reactor de burbujeo

punto de vista microscópico y teniendo en cuenta un aspecto más fundamental de la transferencia de materia (Navarro-Laboulais y col. 2008; Navarro-Laboulais y col. 2006; S. Cardona y col. 2010). En ambos modelos se consideran las siguientes hipótesis para el desarrollo de las ecuaciones matemáticas:

- El régimen es de mezcla completa en la fase líquida y fase gas.
- El gas se comporta de forma ideal.
- La resistencia de la fase gas a la transferencia de materia se considera despreciable.
- El componente A se transfiere de la fase gas a la fase líquida y reacciona mediante una cinética de segundo orden con un compuesto B, según la reacción 3.6.
- El compuesto B no es volátil.



3.1 Modelo Macroscópico de Transferencia de Fase

Este modelo se basa en la definición del factor de mejora, E , como la relación entre el flujo de transferencia a través de la interfase cuando hay reacción química frente a cuando no la hay, para una misma fuerza impulsora (ver subsección 1.5.4). Por tanto, el término de transferencia de materia con reacción química se definirá por el producto del coeficiente de transferencia de materia, k_L , y E . Además, para definir la transferencia de materia entre las dos fases en ausencia de reacción se tiene en cuenta la teoría de doble película. A continuación, se desarrolla cada uno de los balances de materia para un reactor como el de la figura 3.1.

3.1.1 Fase gas

En la fase gas únicamente estará presente el compuesto A junto a un compuesto inerte, I , que no se transfiere a la fase líquida. Teniendo en cuenta los flujos molares de entrada y salida, F_1 y F_2 respectivamente, y el término de la transferencia (donde S es la superficie de intercambio gas-líquido y D_A el coeficiente de difusión del compuesto A) se definen las siguientes ecuaciones para los balances molares de los compuestos A e I :

$$\frac{dn_{A2}}{dt} = F_1 y_{A1} - F_2 y_{A2} + K_y a (y_A(t) - \mathcal{H}_A C_A^b(t)) \quad (3.1)$$

$$\frac{dn_{I2}}{dt} = F_1 y_{I1} - F_2 y_{I2} = 0 \quad (3.2)$$

La Ecuación 3.2 indica que los inertes no se acumulan en el reactor. Por tanto de esta ecuación se deduce que:

$$F_2 = F_1 \frac{y_{I1}}{y_{I2}} = F_1 \frac{1 - y_{A1}}{1 - y_{A2}} \quad (3.3)$$

Por tanto, substituyendo en la Ecuación 3.1 y operando queda:

$$\frac{dn_{A2}}{dt} = F_1 (1 - y_{A1}) \left(\frac{y_{A1}}{1 - y_{A1}} - \frac{y_{A2}}{1 - y_{A2}} \right) + K_y a (y_A(t) - \mathcal{H}_A C_A^b(t)) \quad (3.4)$$

Si además se tiene en cuenta que la fracción molar se puede definir como:

$$n_{A2} = \frac{P_R y_{A2} V_g}{R T_R} \quad (3.5)$$

donde V_g es el volumen de gas que se puede definir en función del volumen de líquido V según:

$$V_g = \frac{\varepsilon_G}{1 - \varepsilon_G} V \quad (3.6)$$

La Ecuación 3.4 se transforma en:

$$\begin{aligned} \frac{dy_{A2}}{dt} = & \frac{RT_R}{P_R V} F_1 \frac{1 - \varepsilon_G}{\varepsilon_G} (1 - y_{A1}) \left(\frac{y_{A1}}{1 - y_{A1}} - \frac{y_{A2}}{1 - y_{A2}} \right) + \\ & + \frac{RT_R}{P_R V} K_{yA} (y_A(t) - \mathcal{H}_A C_A^b(t)) \end{aligned} \quad (3.7)$$

En estas ecuaciones Q_g es el caudal de gas, ε_G es la fracción de gas, y_A es la fracción molar del compuesto A en fase gas, t es el tiempo, P_R es la presión dentro del reactor, V es el volumen de líquido, T_R es la temperatura dentro del reactor, \mathcal{H}_A es la constante de Henry para el compuesto A (gaseoso) y K_{yA} viene definido por:

$$\frac{1}{K_{yA}} = \frac{1}{k_G a} + \frac{\mathcal{H}_A}{E k_L a} \quad (3.8)$$

donde el término de la resistencia de gas, $1/k_G a$, es despreciable ya que la transferencia en la fase gas es mucho más rápido que en la fase líquida. Por tanto, la ecuación general de la fase gas queda como:

$$\begin{aligned} \frac{dy_A}{dt} = & \frac{Q_g (1 - y_{A0}(t))}{V} \frac{1 - \varepsilon_G}{\varepsilon_G} \left(\frac{y_{A0}(t)}{1 - y_{A0}(t)} - \frac{y_A(t)}{1 - y_A(t)} \right) + \\ & + \frac{RT_R}{P_R \varepsilon_G} E \frac{k_L a}{\mathcal{H}_A} (y_A(t) - \mathcal{H}_A C_A^b(t)) \end{aligned} \quad (3.9)$$

Siendo la condición inicial $y_A(0) = 0$ (fracción de A inicial en la fase gas), aunque dependerá del tipo de experimento.

3.1.2 Fase líquida

El balance de materia del compuesto A en la fase líquida vendrá definido por el término de transferencia y el término de reacción correspondiente a una cinética de segundo orden. El término de transferencia viene definido por el área de contacto

y la velocidad de transferencia, corregido por el factor de mejora. Teniendo en cuenta que las concentraciones en el seno del líquido se definen como C^b , tenemos:

$$V \frac{dC_A^b(t)}{dt} = E S k_L (C_{Ai} - C_A^b(t)) - V k_2 C_A^b(t) C_B^b(t) \quad (3.10)$$

Puesto que:

$$\frac{S}{V} = \frac{a}{1 - \varepsilon_G} \quad (3.11)$$

La Ecuación 3.10 queda como:

$$\frac{dC_A^b(t)}{dt} = E \frac{k_L a}{1 - \varepsilon_G} (C_{Ai} - C_A^b(t)) - k_2 C_A^b(t) C_B^b(t) \quad (3.12)$$

Siendo la condición inicial $C_A^b(0) = 0$ (concentración de A inicial en el seno del líquido).

Del mismo modo se define el balance de materia para el compuesto B , que tendrá en cuenta el término de acumulación y de reacción únicamente:

$$\frac{dC_B^b(t)}{dt} = -k_2 C_A^b(t) C_B^b(t) \quad (3.13)$$

La condición inicial de esta ecuación siempre vendrá fijada por la concentración inicial del compuesto B , $C_B^b(0) = C_{B0}$.

3.1.3 Cálculo del factor de mejora

Para el cálculo del factor de mejora se utilizará la ecuación de Yeramian, Gottifredi y Ronco (1970). Esta ecuación se define función del módulo de Hatta, Ha , y del factor de mejora a velocidad infinita, E_i , que precisa de la concentración en la interfase, C_{Ai} , cuyo cálculo implica hacer uso de E . Por tanto, E se calcula mediante un proceso iterativo como el de la figura 3.2 que se inicia con el valor de Ha (Santamaría 1999). La ecuación de Ha es la correspondiente a una cinética de 2º orden y las ecuaciones de C_{Ai} y E_i son las correspondientes a su definición.

Siendo las condiciones iniciales $y_A(0) = 0$ y $C_A^b(0) = 0$ (respectivamente fracción de A inicial en la fase gas y concentración de A inicial en el seno del líquido), aunque dependerán del tipo de experimento.

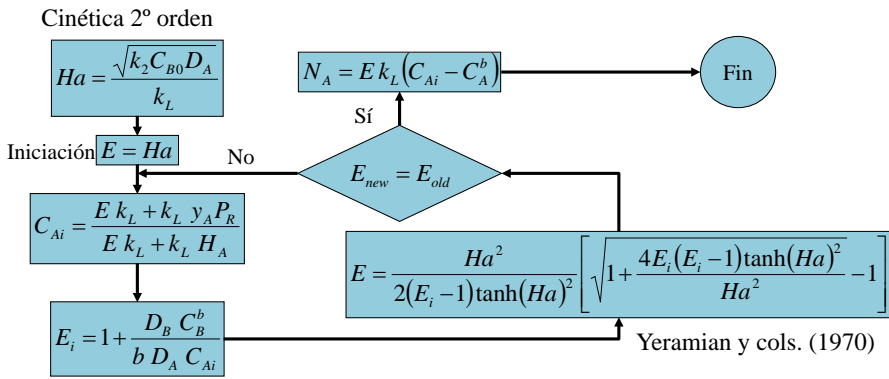


Figura 3.2: Esquema para el cálculo del factor de mejora, E .

3.2 Modelo Microscópico de Película

En este modelo la transferencia de materia se describe desde un punto de vista más fundamental. Por tanto el modelo genérico para un reactor de burbujeo debe incluir las ecuaciones de balance de materia para la fase gas (Ecuación 3.14), para la película de líquido (Ecuación 3.15) y para el seno de la fase líquida (Ecuación 3.16). El modelo describe un reactor como el de la figura 3.3, que corresponde a un reactor con cámaras de gas inferior y superior. Aunque la descripción fenomenológica se centra, en primer lugar, en el cuerpo del reactor gas-líquido. Este modelo se utiliza para el cálculo de constantes cinéticas de reacciones de ozonización, resultados que se presentan en el Capítulo 11 (Ferre-Aracil, S. Cardona, F. López y col. 2013).

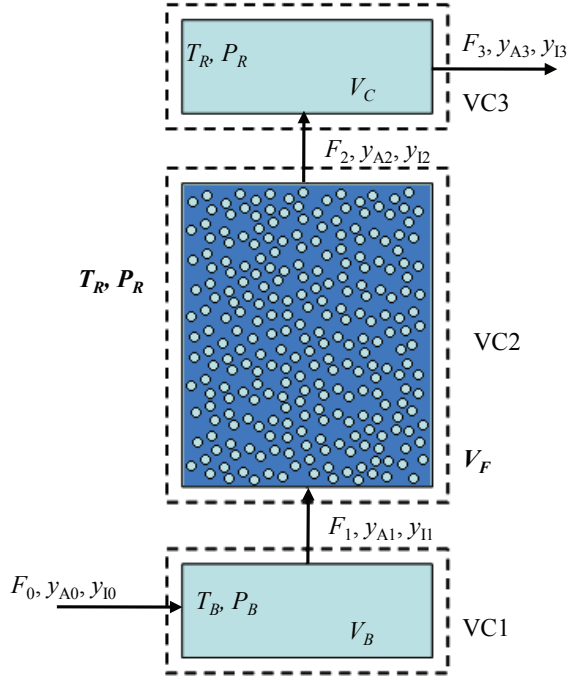


Figura 3.3: Esquema del reactor macroscópico. VC1 corresponde a la cámara de mezcla inferior, VC2 el cuerpo del reactor y VC3 la cámara superior

$$\begin{aligned} \frac{dy_{A2}}{dt} = & \frac{Q_g (1 - y_{A1}(t))}{V} \frac{1 - \varepsilon_G}{\varepsilon_G} \left(\frac{y_{A1}(t)}{1 - y_{A1}(t)} - \frac{y_{A2}(t)}{1 - y_{A2}(t)} \right) + \\ & + \frac{RT_R}{P_R \varepsilon_G} D_{Aa} \left(\frac{\partial C_A(z, t)}{\partial z} \right)_{z=0} \end{aligned} \quad (3.14)$$

$$\frac{\partial C_i(z, t)}{\partial t} = D_i \frac{\partial^2 C_i(z, t)}{\partial z^2} + r_i(z, t) \quad \forall z \in [0, \delta] \quad (3.15)$$

$$\frac{\partial C_i^b(t)}{\partial t} = -D_i \frac{a}{1 - \varepsilon_G} \left(\frac{\partial C_i(z, t)}{\partial z} \right)_{z=\delta} + r_i(z, t) \quad (3.16)$$

donde Q_g es el caudal de gas, ε_G es la fracción de gas, y_i es la fracción molar del compuesto i , V es el volumen de líquido, t es el tiempo, z es la variable espacial en la dirección perpendicular a la interfase, D_i es el coeficiente de difusión de i , C es la concentración en la película líquida, C^b es la concentración en el seno del líquido, r_i es el término correspondiente a la reacción química, δ es el espesor de la película de líquido, P_R es la presión dentro del reactor, T_R es la temperatura dentro del reactor, F es el flujo molar, 1 se refiere a la entrada y 2 a la salida del reactor.

La Ecuación 3.14 corresponde a un balance de materia del componente i en la fase gas. El balance se realiza en función de la fracción molar, y . La ecuación relaciona el término convectivo, correspondiente a las entradas y salidas del gas (primer sumando), y un término de transferencia del componente i hacia la película de líquido.

La Ecuación 3.15 corresponde al balance de materia para el componente i en la película de líquido junto a la interfase de espesor δ . Es una ecuación de reacción-difusión que relaciona la variación de la concentración en la película con el tiempo y la posición en función de un término difusivo, correspondiente a la 2ª ley de Fick (primer sumando) y el término reactivo.

La Ecuación 3.16 es el balance de materia para un componente genérico, i , en el seno del líquido. Relaciona la evolución de la concentración en la fase líquida con la transferencia de materia desde la película de difusión y el término reactivo correspondiente en cada caso.

A continuación se van a desarrollar en detalle las ecuaciones de este modelo:

3.2.1 Fase gas

En la fase gas estarán presentes el compuesto A junto a un compuesto inerte, I , que no se transfiere a la fase líquida. Se definen los balances molares para estos compuestos teniendo en cuenta los flujos de entrada y salida, F_1 y F_2 respectivamente, y el término de la transferencia (donde S es la superficie de intercambio gas-líquido y D_A el coeficiente de difusión del compuesto A):

$$\frac{dn_{A2}}{dt} = F_1 y_{A1} - F_2 y_{A2} + S D_A \left(\frac{\partial C_A(z, t)}{\partial z} \right)_{z=0} \quad (3.17)$$

$$\frac{dn_{I2}}{dt} = F_1 y_{I1} - F_2 y_{I2} = 0 \quad (3.18)$$

La Ecuación 3.18 indica que los inertes no se acumulan en el reactor. Por tanto de esta ecuación se deduce que:

$$F_2 = F_1 \frac{y_{I1}}{y_{I2}} = F_1 \frac{1 - y_{A1}}{1 - y_{A2}} \quad (3.19)$$

Por tanto, substituyendo en la Ecuación 3.17 y operando queda:

$$\frac{dn_{A2}}{dt} = F_1 (1 - y_{A1}) \left(\frac{y_{A1}}{1 - y_{A1}} - \frac{y_{A2}}{1 - y_{A2}} \right) + S D_A \left(\frac{\partial C_A(z, t)}{\partial z} \right)_{z=0} \quad (3.20)$$

Si además se tiene en cuenta que la fracción molar se puede definir como:

$$n_{A2} = \frac{P_R y_{A2} V_g}{R T_R} \quad (3.21)$$

donde V_g es el volumen de gas que se puede definir en función del volumen de líquido V según:

$$V_g = \frac{\varepsilon_G}{1 - \varepsilon_G} V \quad (3.22)$$

La Ecuación 3.20 se transforma en:

$$\begin{aligned} \frac{dy_{A2}}{dt} &= \frac{R T_R}{P_R V} F_1 \frac{1 - \varepsilon_G}{\varepsilon_G} (1 - y_{A1}) \left(\frac{y_{A1}}{1 - y_{A1}} - \frac{y_{A2}}{1 - y_{A2}} \right) + \\ &+ \frac{R T_R}{P_R V} S D_A \left(\frac{\partial C_A(z, t)}{\partial z} \right)_{z=0} \end{aligned} \quad (3.23)$$

Para el cálculo del gradiente de concentración en la interfase, se procede a una discretización de la película líquida. No se considera en el modelo que pueda existir una resistencia en la película gaseosa, es decir, sólo existe en la interfase una lámina líquida en la que el transporte es difusivo.

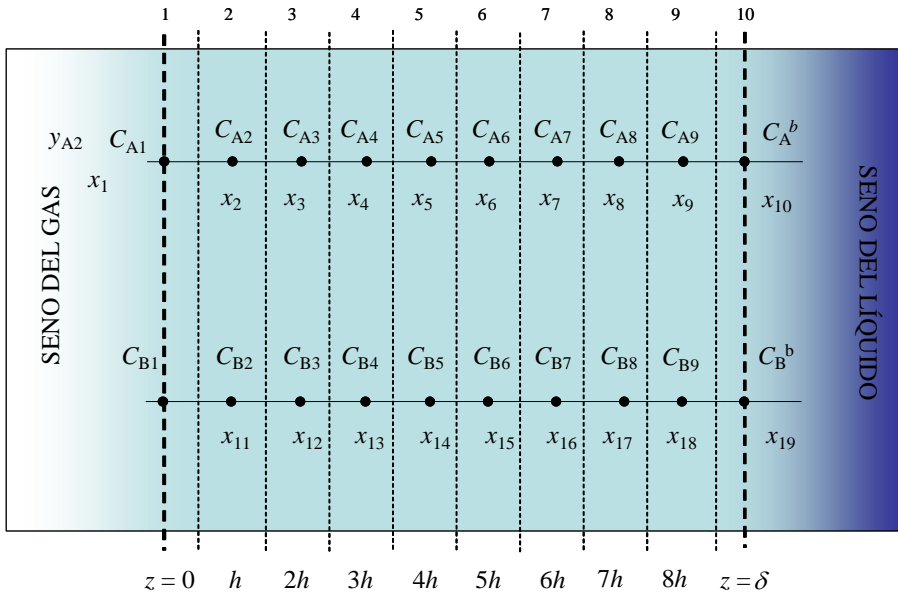


Figura 3.4: Representación y nomenclatura de la interfase para el caso particular de $N = 9$

Considerando la notación indicada en la figura 3.4, el término del gradiente de concentración correspondiente a la transferencia de la Ecuación 3.23 puede aproximarse mediante una fórmula de diferencias finitas progresivas de segundo orden con un error proporcional a h^2 , el espaciado del film líquido:

$$\left(\frac{\partial C_A(z,t)}{\partial z} \right)_{z=0} \cong \frac{-1}{2h} (3C_{A1} - 4C_{A2} + C_{A3}) = \frac{-C^*}{2h} \left(3 \frac{C_{A1}}{C_A^*} - 4 \frac{C_{A2}}{C_A^*} + \frac{C_{A3}}{C_A^*} \right) \quad (3.24)$$

Las condiciones de contorno del problema imponen que la concentración en $z = 0$ se encuentra en equilibrio con la fase gas y que en $z = \delta$ debe ser igual a la concentración en el seno de la disolución. x_j son las concentraciones adimensionales de A y B calculadas utilizando para ello la concentración de saturación de A determinada respecto a la concentración de gas de entrada supuesta constante

$y_{A1} = y_{A0}$, C_A^* , y la concentración inicial de B , C_{B0} , respectivamente. Por tanto se cumplirá que:

$$C_{A1} = \frac{P_R}{\mathcal{H}_A} y_{A2} \quad (3.25)$$

Siendo \mathcal{H}_A la constante de Henry de A . Haciendo uso de 3.25 y considerando la concentración de A en la entrada, y_{A0} , se define la concentración de saturación, C_A^* , como:

$$C_A^* = \frac{P_R}{\mathcal{H}_A} y_{A0} \quad (3.26)$$

Haciendo uso de las ecuaciones 3.24, 3.25 y 3.26 se obtiene:

$$-S D_A \left(\frac{\partial C_A(z, t)}{\partial z} \right)_{z=0} \cong \frac{S D_A C_A^*}{2\delta} N (3x_1 - 4x_2 + x_3) \quad (3.27)$$

Se ha considerado en esta última expresión que el film líquido se discretiza en N rebanadas iguales.

Adimensionalizando la fracción molar del gas utilizando la de la entrada del reactor (suponiéndola constante), $x_1 = \frac{y_{A2}}{y_{A0}}$, y substituyendo esta última ecuación en 3.23 y operando, se llega al siguiente resultado:

$$\begin{aligned} \frac{dx_1}{dt} = & \frac{RT_R}{P_R V} F_1 \frac{1 - \varepsilon_G}{\varepsilon_G} \left(\frac{1}{y_{A0}} - \frac{y_{A1}}{y_{A0}} \right) \left(\frac{\frac{y_{A1}}{y_{A0}}}{\frac{1}{y_{A0}} - \frac{y_{A1}}{y_{A0}}} - \frac{x_1}{\frac{1}{y_{A0}} - x_1} \right) + \\ & + \frac{RT_R}{2\mathcal{H}_A} \frac{k_L a}{\varepsilon_G} N (3x_1 - 4x_2 + x_3) \end{aligned} \quad (3.28)$$

Nótese que se ha diferenciado entre y_{A0} e y_{A1} porque más adelante resulta interesante dicha distinción.

3.2.2 Película de líquido en la interfase

En el film líquido el perfil de concentraciones viene dado por las ecuaciones de difusión-reacción, Ecuación 3.15, para A y B . Las condiciones iniciales para estas ecuaciones serán:

$$\left. \begin{array}{l} C_A(0, z) = 0 \\ C_B(0, z) = C_{B0} \end{array} \right\} z \in [0, \delta] \quad (3.29)$$

Y las condiciones de contorno:

$$\left. \begin{array}{l} C_A(t, 0) = \frac{P_R}{\mathcal{H}} y_{A2} \\ C_A(t, \delta) = C_A^b(t) \end{array} \right\} \forall t \geq 0, \quad (3.30)$$

$$\left. \begin{array}{l} \left(\frac{\partial C_B}{\partial z} \right)_{z=0} = 0 \\ C_B(t, \delta) = C_B^b(t) \end{array} \right\} \forall t \geq 0, \quad (3.31)$$

Se utilizará un esquema de diferencias finitas centrales de segundo orden:

$$\left(\frac{\partial^2 C}{\partial z^2} \right)_j \cong \frac{-1}{h^2} (C_{j-1} - 2C_j + C_{j+1}) \quad (3.32)$$

Considerando el esquema 3.32, la notación de la figura 3.4 y sabiendo que las variables adimensionales x_i para $i = 2, \dots, N$ se definen según la Ecuación 3.33 y para $i = N + 2, \dots, 2N$ se definen según la Ecuación 3.34

$$x_i = \frac{C_{Ai}}{C_A^*} \quad i = 2, \dots, N \quad (3.33)$$

$$x_i = 1 - \frac{C_{B(i-N)}}{C_{B0}} \quad i = N + 2, \dots, 2N \quad (3.34)$$

Teniendo en cuenta todos estos aspectos para el componente A se obtiene:

$$\frac{\partial}{\partial t} \left(\frac{C_{Ai}}{C_A^*} \right) = D_A \frac{N^2}{\delta^2} (x_{i-1} - 2x_i + x_{i+1}) - k_2 \frac{C_{Ai}}{C_A^*} C_{Bi} \quad i = 2, \dots, N \quad (3.35)$$

$$\frac{\partial x_i}{\partial t} = D_A \frac{N^2}{\delta^2} (x_{i-1} - 2x_i + x_{i+1}) - k_2 C_{CB0} x_i (1 - x_{i+1}) \quad i = 2, \dots, N \quad (3.36)$$

Siguiendo el mismo procedimiento que en el caso anterior y excluyendo el caso particular de C_B en $z = 0$, se obtiene para el compuesto B:

$$\frac{\partial x_{N+i}}{\partial t} = D_B \frac{N^2}{\delta^2} (x_{N+i-1} - 2x_{N+i} + x_{N+i+1}) + k_2 C_A^* x_i (1 - x_{N+i}) \quad i = 3, \dots, N \quad (3.37)$$

Para poder escribir la ecuación diferencial correspondiente a $i = 2$ para el componente B (ver C_{B2} en figura 3.4) hay que tener en cuenta que debe satisfacer la condición de contorno de la Ecuación 3.31 en $z = 0$. Puesto que dicha condición de contorno hace referencia al flujo de materia hacia la fase gas, utilizando un esquema de diferencias finitas progresivas de segundo orden para el cálculo del gradiente, tenemos que:

$$\left(\frac{\partial C_B}{\partial z} \right)_{z=0} \cong \frac{-1}{2h} (3C_{B1} - 4C_{B2} + C_{B3}) = 0 \quad (3.38)$$

donde C_{B1} es la concentración que satisface la condición de frontera de flujo nulo. Teniendo en cuenta 3.38, la versión discreta de la Ecuación 3.15 para C_{B2} es:

$$\frac{\partial}{\partial t} \left(\frac{C_{B2}}{C_{B0}} \right) = \frac{D_B}{C_{B0}} \frac{N^2}{\delta^2} (C_{B1} - 2C_{B2} + C_{B3}) - k_2 C_A^* x_2 \frac{C_{B2}}{C_{B0}} \quad (3.39)$$

Que substituyendo y operando queda:

$$\frac{\partial x_{N+2}}{\partial t} = \frac{-2}{3} D_B \frac{N^2}{\delta^2} (x_{N+2} - x_{N+3}) + k_2 C_A^* x_2 (1 - x_{N+2}) \quad (3.40)$$

3.2.3 Seno de la fase líquida

En este caso deben plantearse los balances de materia para cada componente estimando los gradientes en $z = \delta$ y teniendo en cuenta las condiciones de contorno 3.30 y 3.31. El balance de materia del componente A queda como:

$$V \frac{dC_A^b}{dt} = -S D_A \left(\frac{\partial C_A}{\partial z} \right)_{z=\delta} - V k_2 C_A^b C_B^b \quad (3.41)$$

donde el signo negativo del primer término del miembro derecho hace referencia al sentido en el que la materia se difunde hacia el film. En este caso el gradiente se calcula con una ecuación en diferencias finitas regresivas de segundo orden similar a la Ecuación 3.24:

$$\left(\frac{\partial C_A(z, t)}{\partial z} \right)_{z=\delta} \cong \frac{1}{2h} (3C_A^b - 4C_{AN} + C_{AN-1}) \quad (3.42)$$

Puesto que:

$$\frac{S}{V} = \frac{a}{1 - \varepsilon_G} \quad (3.43)$$

La Ecuación 3.41 queda como:

$$\frac{dx_{N+1}}{dt} = -\frac{1}{2} \frac{k_L a}{1 - \varepsilon_G} N (x_{N-1} - 4x_N + 3x_{N+1}) - k_2 C_{B0} x_{N+1} (1 - x_{2N+1}) \quad (3.44)$$

De forma completamente equivalente, para el componente B se llega a la ecuación:

$$\frac{dx_{2N+1}}{dt} = -\frac{1}{2\delta} \frac{D_B a}{1 - \varepsilon_G} N (x_{2N-1} - 4x_{2N} + 3x_{2N+1}) - k_2 C_A^* x_{N+1} (1 - x_{2N+1}) \quad (3.45)$$

Para el desarrollo de estas ecuaciones se ha utilizado el espesor de la película de líquido, δ . Sin embargo, esta magnitud no se puede determinar empíricamente por lo que se utilizará la siguiente relación desarrollada a partir de la Ecuación 1.22:

$$\delta = \frac{3 \varepsilon_G D_A}{k_L a r_{32}} \quad (3.46)$$

3.2.4 Modelo de Reactor con Cámaras

Para poder describir adecuadamente la hidrodinámica de un reactor real, será necesario tener en cuenta que el gas previo al reactor pasa por una cámara, lo que retrasará la dinámica de la respuesta. Igualmente, el reactor nunca estará completamente lleno con la mezcla gas-líquido, sino que habrá una cámara superior de gas. Por tanto, cabe tener en cuenta una modelización del reactor como la descrita en la figura 3.3.

Cámara de Mezcla Inferior (VC1)

Consideramos que por la parte inferior del reactor introducimos una mezcla del compuesto A y un compuesto inerte, I . Para realizar los balances de materia consideramos que no hay acumulación de materia en VC1. Dado que en VC1 no tienen lugar reacciones ni transferencia, los balances de materia quedan como:

$$\frac{dn_{A1}}{dt} = F_0 y_{A0} - F_1 y_{A1} \quad (3.47)$$

$$\frac{dn_{I2}}{dt} = F_0 y_{I0} - F_1 y_{I1} \quad (3.48)$$

$$\frac{dn}{dt} = F_0 - F_1 = 0 \quad (3.49)$$

Considerando que no hay acumulación de materia en este volumen de control se cumple que $F_0 = F_1$. Teniendo en cuenta que se cumple la ecuación de gases ideales en todos los puntos del reactor, la Ecuación 3.47 queda como:

$$\frac{dn_{A1}}{dt} = \frac{P_B V_B}{RT_B} \frac{dy_{A1}}{dt} = F_0 (y_{A0} - y_{A1}) = \frac{Q_g P_B}{RT_B} (y_{A0} - y_{A1}) \quad (3.50)$$

Por conveniencia, las presiones y temperaturas en los diferentes VCs se consideran diferentes en cada uno de ellos. Experimentalmente se constata una diferencia de presiones entre VC1 y VC2, así como en otros puntos de la instalación que deben ser consideradas para el cálculo de las fracciones molares en el gas. También se ha introducido por conveniencia Q_g que es el caudal volumétrico del gas a la entrada del sistema y medido en las condiciones P_B y T_B . Integrando la Ecuación 3.50 se tiene que:

$$y_{A1} = y_{A0} \left(1 - \exp \left(-\frac{Q_g t}{V_B} \right) \right) \quad (3.51)$$

Por concordancia con el resto de ecuaciones se realiza la normalización de variable siguiente para que sea adimensional y esté acotada entre $0 < x_0 < 1$:

$$x_0 = \frac{y_{A1}}{y_{A0}} = 1 - \exp \left(-\frac{Q_g t}{V_B} \right) \quad (3.52)$$

Cámara Superior (VC3)

Puesto que el volumen geométrico del reactor es superior al volumen del fluido (burbujas+líquido), en la parte superior del reactor siempre existirá una cámara de gas que consideraremos que se encuentra siempre en un régimen de mezcla completa. Haciendo uso de la notación especificada en la figura 3.3, el balance de materia en dicho volumen de control es:

$$\frac{dn_{A3}}{dt} = F_2 y_{A2} - F_3 y_{A3} \quad (3.53)$$

$$\frac{dn_{I3}}{dt} = F_2 y_{I2} - F_3 y_{I3} = 0 \quad (3.54)$$

Teniendo en cuenta que los inertes no se acumulan en VC3, haciendo uso de la Ecuación 3.19 se llega a la conclusión de que:

$$F_3 = F_2 \frac{1 - y_{A2}}{1 - y_{A3}} = F_1 \frac{1 - y_{A1}}{1 - y_{A2}} \frac{1 - y_{A2}}{1 - y_{A3}} = F_0 \frac{1 - y_{A1}}{1 - y_{A3}} \quad (3.55)$$

Considerando la ecuación de gases ideales y la anterior, la Ecuación 3.53 puede reescribirse como:

$$\frac{P_R V_C}{R T_R} \frac{dy_{A3}}{dt} = F_0 (1 - y_{A1}) \left(\frac{y_{A2}}{1 - y_{A2}} - \frac{y_{A3}}{1 - y_{A3}} \right) \quad (3.56)$$

Operando y adimensionalizando las variables utilizando $x_{2N+2} = \frac{y_{A3}}{y_{A0}}$, igual que en la cámara inferior, obtenemos la ecuación diferencial de la cámara superior 3.57. Nótese que se utiliza la nomenclatura acorde con el modelo microscópico para tener definido un vector de variables de estado de tamaño $2N + 2$.

$$\frac{dx_{2N+2}}{dt} = F_0 \frac{R T_R}{P_R V} \frac{1 - \varepsilon_G}{(1 - \varepsilon_G) \frac{V_R}{V} - 1} \left(\frac{1}{y_{A0}} - x_0 \right) \left(\frac{x_1}{\frac{1}{y_{A0}} - x_1} - \frac{x_{2N+2}}{\frac{1}{y_{A0}} - x_{2N+2}} \right) \quad (3.57)$$

3.2.5 Resumen modelo reactor real con el modelo microscópico

A continuación se recogen las ecuaciones del modelo microscópico para un reactor con cámara superior e inferior de mezcla. En las ecuaciones se recogen los parámetros del modelo, \mathbf{p} , y las constantes, \mathbf{K} , que dependerán de las variables de operación. Los parámetros corresponden a parámetros de diseño de los reactores gas-líquido o característicos de la reacción química, hidrodinámica y/o proceso de transferencia.

$$x_0 = \frac{y_{A1}}{y_{A0}} = 1 - \exp\left(-\frac{1}{K_1} t\right) \quad (3.58)$$

$$\begin{aligned} \frac{dx_1}{dt} = & K_2 \frac{1-p_1}{p_1} (K_3 - x_0) \left(\frac{x_0}{K_3 - x_0} - \frac{x_1}{K_3 - x_1} \right) + \\ & + N K_4 \frac{p_2}{p_1} (3x_1 - 4x_2 + x_3) \end{aligned} \quad (3.59)$$

$$\frac{dx_i}{dt} = N^2 K_6 \frac{p_2^2}{p_1^2} (x_{i-1} - 2x_i + x_{i+1}) - p_4 x_i (1 - x_{i+1}) \quad i = 2, \dots, N \quad (3.60)$$

$$\frac{dx_{N+1}}{dt} = -\frac{N}{2} \frac{p_2}{1-p_1} (x_{N-1} - 4x_N + 3x_{N+1}) - p_4 x_{N+1} (1 - x_{2N+1}) \quad (3.61)$$

$$\frac{dx_{N+2}}{dt} = -\frac{2}{3} N^2 K_6 \frac{p_2^2}{p_1^2} p_3 (x_{N+2} - x_{N+3}) + p_5 x_2 (1 - x_{N+2}) \quad (3.62)$$

$$\frac{dx_{N+i}}{dt} = N^2 K_6 \frac{p_2^2}{p_1^2} p_3 (x_{N+i-1} - 2x_{N+i} + x_{N+i+1}) + p_5 x_i (1 - x_{N+i}) \quad i = 3, \dots, N \quad (3.63)$$

$$\frac{dx_{2N+1}}{dt} = -\frac{N}{2} \frac{p_2}{1-p_1} p_3 (x_{2N-1} - 4x_{2N} + 3x_{2N+1}) - p_5 x_{N+1} (1 - x_{2N+1}) \quad (3.64)$$

$$\frac{dx_{2N+2}}{dt} = K_2 \frac{1-p_1}{(1-p_1)K_5 - 1} (K_3 - x_0) \left(\frac{x_1}{K_3 - x_1} - \frac{x_{2N+2}}{K_3 - x_{2N+2}} \right) \quad (3.65)$$

donde,

$$K_1 = \frac{V_B}{Q_g} \quad K_2 = \frac{Q_g}{V} \quad K_3 = \frac{1}{y_{A0}} \quad K_4 = \frac{RT}{2\mathcal{H}} \quad K_5 = \frac{V_R}{V} \quad K_6 = \frac{r_{32}^2}{9D_A} \quad (3.66)$$

$$p_1 = \varepsilon_G \quad p_2 = k_L a \quad p_3 = \frac{D_B}{D_A} \quad p_4 = k_2 C_{B0} \quad p_5 = k_2 C_A^* \quad (3.67)$$

Este modelo tendrá un número de ecuaciones dependientes $(2N + 2)$ de las N particiones que se apliquen al método de líneas para dividir la película de líquido de la interfase. Este modelo depende de 5 parámetros y de 6 constantes que agrupan variables de operación.

Capítulo 4

Mecanismo de Descomposición del Ozono

El ozono es un compuesto de alta reactividad que hace que su estabilidad sea comprometida. Sin embargo, en los procesos de oxidación avanzada la generación de radicales fruto de la descomposición del ozono puede resultar muy interesante. Por tanto, resulta fundamental tener un conocimiento exhaustivo del proceso de autodescomposición del ozono a fin de conocer su concentración y la concentración de los subproductos generados en esta reacción.

4.1 Introducción a la descomposición del ozono

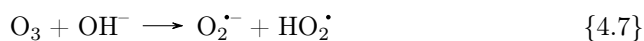
La estabilidad del ozono disuelto está afectada por el pH, la radiación UV, la concentración de ozono y la concentración de inhibidores radicalarios. La velocidad de descomposición puede expresarse de un modo sencillo como una cinética de orden n , según la Ecuación 4.1. Donde el orden de reacción observado por multitud de investigaciones varía entre 1 y 2 (M. L. Kilpatrick, Herrick y M. Kilpatrick 1956; Tomiyasu, Fukutomi y G. Gordon 1985; Elovitz, Gunten y Kaiser 2000; Sotelo y col. 1989; Hsu y col. 2002; Kong, Kwon y Kim 2003; Gardoni, Vailati y Canziani 2012).

$$r_{\text{O}_3} = -k_n C_{\text{O}_3}^n \quad (4.1)$$

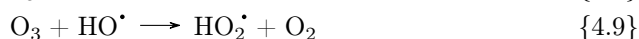
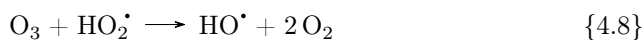
También se puede tener en cuenta la aportación de los iones hidróxido en la descomposición del ozono, según la Ecuación 4.2, donde los estudios al respecto muestran órdenes para el ozono entre 1 y 2, y de 0 a 1 para el ion hidróxido (Alder e Hill 1950; Sotelo y col. 1987; Gurol y Singer 1982; Forni, Bahnemann y E. J. Hart 1982; A. López-López, Pic y H. Debellefontaine 2007; Gardoni, Vailati y Canziani 2012).

$$r_{\text{O}_3} = -k_n C_{\text{O}_3}^n C_{\text{OH}^-}^{m'} \quad (4.2)$$

Sin embargo, para conocer en detalle el proceso de descomposición del ozono es necesaria la descripción del mecanismo de reacción que tiene lugar. A pesar de que las primeras investigaciones sobre la descomposición del ozono en medio acuoso se llevaron a cabo hace casi cien años. El primer mecanismo de reacción lo propuso Weiss (1935a; 1935b) para explicar las observaciones experimentales. Los mecanismos propuestos durante unos noventa años se basan en ligeras modificaciones del mecanismo de Weiss, cuya hipótesis se basa en que el mecanismo de descomposición del ozono en medio acuoso tiene lugar a través de una reacción en cadena radicalaria iniciada por la formación de radicales hidropéroxido/superóxido:

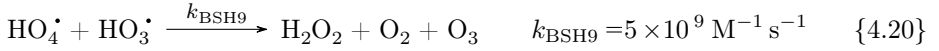
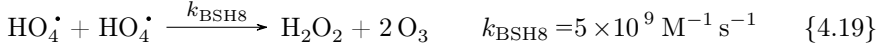
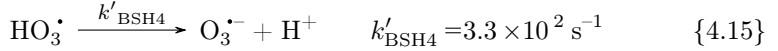
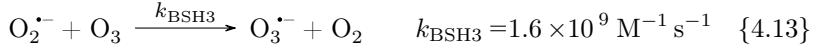
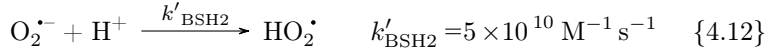


y, a continuación, los pasos de propagación seguidos por la formación del radical hidroxilo:



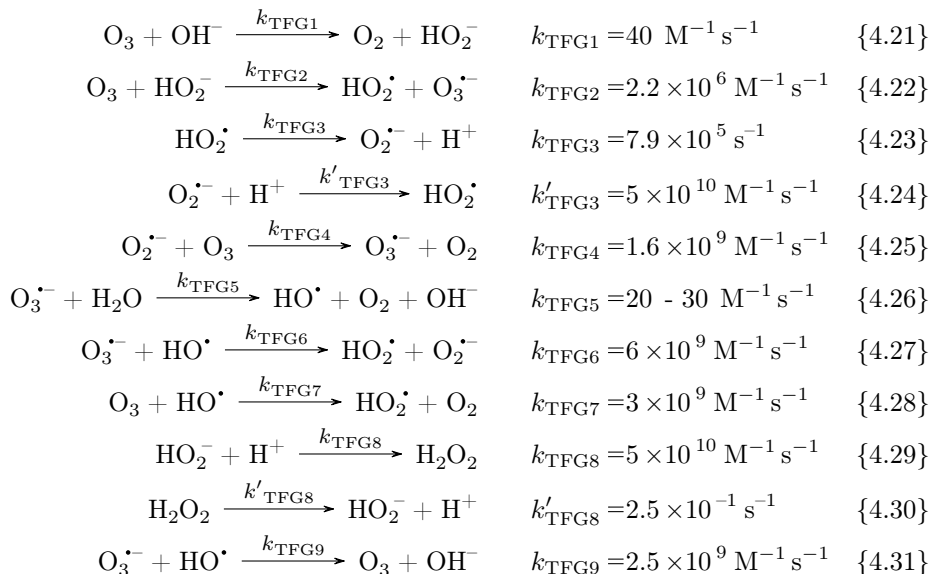
A principios de los años ochenta se propusieron algunos modelos macroscópicos de descomposición del ozono comprobados con medidas de espectrofotometría en flujo detenido (Forni, Bahnemann y E. J. Hart 1982; Staehelin y J. Hoigné 1982), pero no es hasta el uso de técnicas de radiólisis de pulso cuando se propone una descripción detallada de la química de los radicales involucrados en la descomposición del ozono por Bühler, Staehelin y Hoigne (es decir, el modelo de BSH) en medio ácido y neutro (Bühler, Staehelin y J Hoigné 1984; Staehelin, Bühler y J. Hoigné 1984) y Tomiyasu, Fukutomi y Gordon (modelo TFG) en medios alcalinos (Tomiyasu, Fukutomi y G. Gordon 1985). El modelo BSH se caracteriza por la reacción de iniciación 4.10, las reacciones de propagación 4.11-4.18 y las reacciones de terminación 4.19 y 4.20.

Modelo BSH



En cambio el modelo TFG se caracteriza por las reacciones de iniciación 4.21 y 4.22, las de propagación 4.23-4.29 y la de terminación 4.31 (Beltrán 2004).

Modelo TFG

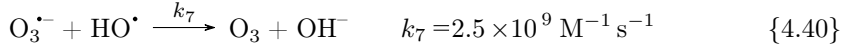
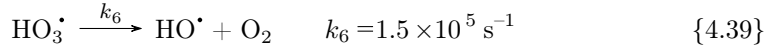
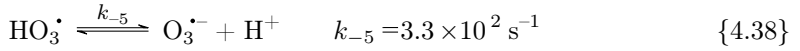
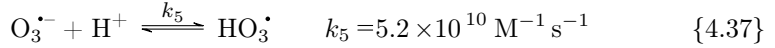
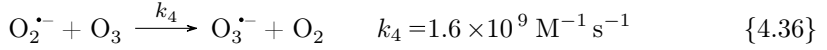
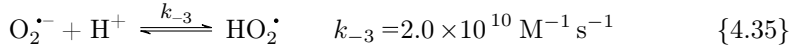
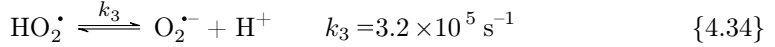
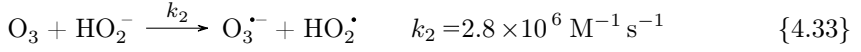
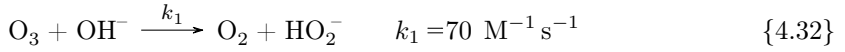


Bielski y col. (1985) y Buxton y col. (1988) ampliaron el mecanismo químico y corrigieron las constantes cinéticas, en relación con la reactividad de los radicales $\text{HO}_2\cdot$ y $\text{HO}\cdot$. La distinción entre el mecanismo en medio ácido-neutro del modelo BSH o el mecanismo en medio alcalino del modelo TFG no justifica la existencia de dos mecanismos distintos. Debería considerarse un único mecanismo de reacción modulada por los equilibrios ácido/base de todas las especies químicas implicadas en la reacción, para que sea válido en toda la gama de pH.

Con el fin de explicar las observaciones experimentales, se han propuesto variantes de los modelos BSH y TFG modificando el número de etapas elementales, los valores de las constantes de velocidad cinética y el número de especies químicas que intervienen (Chelkowska y col. 1992; Westerhoff y col. 1997). Por ejemplo, se han propuesto mecanismos de reacción similares en base a la modificación de las etapas de iniciación radicalaria (Knud Sehested y col. 1998; Kuo y col. 1999) o las etapas de terminación (Lesko, Colussi y Hoffmann 2004). Aunque básicamente en estas alternativas se aumentan el número de etapas de propagación/terminación, incluyendo nuevas etapas de reacción radicalaria de especies químicas adicionales o simplemente recalibrando algunas de las constantes de velocidad cinética del modelo (Nemes, István Fábíán y Gilbert Gordon 2000; Bezbarua y Reckhow 2004; Beltrán 2004; Lesko, Colussi y Hoffmann 2004; I. Fábíán 2006; Yasunaga y col. 2006; Mizuno, Tsuno y Yamada 2007; Ignatiev, Pryakhin y Lunin 2008; Lovato, Martín y Cassano 2009). Estos modelos han sido revisados recientemente por Gar-

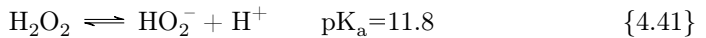
doni, Vailati y Canziani (2012) dando el último conjunto de medidas cinéticas y constantes para la descomposición del ozono en el contexto de los modelos de BSH-TFG.

Partiendo de toda la información de los diferentes modelos planteados para explicar la autodescomposición del ozono, Gardoni, Vailati y Canziani (2012) plantean un modelo único que sirva para toda la gama de pH utilizando los equilibrios ácido-base de todas las especies que intervienen. De este modo el modelo estaría definido por las reacciones de iniciación 4.32 y 4.33 y las reacciones de propagación 4.34-4.40.



En la bibliografía se observan valores para la k_1 en el rango entre 40 y 220 $\text{M}^{-1} \text{s}^{-1}$, pero si se considera la reacción 4.40 de regeneración de ozono, toma valores de 170-180 $\text{M}^{-1} \text{s}^{-1}$ (I. Fábíán 2006; Bezbarua y Reckhow 2004).

Los compuestos que reaccionan con la molécula de ozono para empezar el mecanismo de reacción descrito se llaman iniciadores. En agua pura, el anión hidróxido se considera el único iniciador de la reacción en cadena, pero otros iniciadores pueden añadirse, como la base conjugada del peróxido de hidrógeno (HO_2^-), radiación UV, sustancias húmicas y catalizadores sólidos (metales, etc.). Los Procesos de Oxidación Avanzada, definidos por William H. Glaze, J.-W. Kang y Chapin (1987), utilizan combinaciones de ozono y diferentes iniciadores para producir el radical hidroxilo $\text{HO}\cdot$. En el caso del peróxido de hidrógeno H_2O_2 , éste se disocia en el agua según:



El anión HO_2^- actúa como iniciador en la reacción 4.33. Una comparación entre las constantes cinéticas de las reacciones 4.32 y 4.33 muestra que si el mecanismo de reacción se inicia por el ion hidroperóxido es mucho más rápido que si se inicia por el ion hidróxido.

Por otro lado, Merényi y col. (2010a) y Merényi y col. (2010b) han propuesto un nuevo mecanismo de reacción para la descomposición de ozono, basado en la existencia de diferentes polióxidos de hidrógeno intermedios que eventualmente pueden descomponerse para dar especies de radicales oxigenados, de manera similar a las secuencias de reacciones de los modelos BSH y TFG, o especies químicas inertes. La existencia de estos polióxidos y su participación en la generación catalítica de H_2O_2 por los anticuerpos fue sugerida por Wentworth y col. (2001), identificado experimentalmente por los investigadores Engdahl y Nelander (2002) y Nyffeler y col. (2004), y su química se ha descrito teóricamente con cierto detalle (Xu y Goddard 2002; Plesnicar 2005; Hollman y Schaefer III 2012; Anglada y col. 2012). Sin embargo, hasta nuestro conocimiento, ningún intento se ha hecho para obtener las constantes cinéticas basadas en este modelo.

4.2 Modelos Cinéticos de Descomposición del Ozono

En esta tesis se pretende tratar la descomposición mediante dos modelos de descomposición diferentes. En primer lugar se tendrán en cuenta las recientes aportaciones de Merényi y col. (2010a) y Merényi y col. (2010b). Por otra parte se considerará un modelo general que tenga en cuenta todo el rango de pH, por lo que será una conjunción de los modelos SBH y TFG.

El primer modelo se utiliza para describir el experimento diseñado en la presente tesis para estudiar la descomposición del ozono. Puesto que los principales obstáculos en el estudio de la descomposición son los problemas asociados a trabajar con una mezcla heterogénea gas-líquido, los problemas de transferencia y la medida del ozono en fase líquida, en este proyecto se desarrolla un sistema para trabajar en régimen homogéneo y con la medida del ozono disuelto *in situ*. El dispositivo consistirá en un reactor homogéneo conectado a una columna de burbujeo. La columna se utilizará como contactor gas-líquido y la disolución con ozono disuelto (sin fase gas) se recircula al reactor homogéneo. Este reactor contendrá una sonda óptica para medir la absorbancia del ozono. Cuando el ozono alcance la concentración de saturación, se para la recirculación y se cierra el reactor para seguir la evolución de la descomposición del ozono. La descripción completa del experimento y del equipo utilizado se detalla en la sección 6.2. Además, este modelo y su análisis se encuentran publicados (Ferre-Aracil, S. Cardona y Navarro-Laboulais 2015b) y se incluyen en el Capítulo 9.

El segundo modelo únicamente se presenta como punto de partida para estudios futuros, ya que está formulado como un modelo que integre los mecanismos planteados hasta el momento pero abarcando todo el rango del pH. Por ello en este modelo se describe el mecanismo de reacción, pero no se desarrollan los balances de materia correspondientes al reactor discontinuo.

4.2.1 Modelo MLNvS (Ferre-Aracil, S. Cardona y Navarro-Laboulais 2015b)

El modelo matemático propuesto deriva de las contribuciones recientes de Merényi, Lind, Naumov y von Sonntag (MLNvS). Estos trabajos sugieren que la descomposición del ozono en medio acuoso procede de la formación de dos aductos químicos, HO_4^- y HO_5^- , que se descomponen en productos mediante procesos competitivos. Por tanto, el modelo de reacción está constituido por dos subsistemas. Uno que corresponde a la descomposición del O_3 en medio alcalino para producir H_2O_2 , figura 4.1, y otro correspondiente a la reacción entre el O_3 y H_2O_2 que da lugar a todas las reacciones radicalarias, figura 4.2.

Las concentraciones de HO_4^- y HO_5^- , así como las de los radicales, serán suficientemente pequeñas para aplicar la hipótesis de estado estacionario a estas especies.

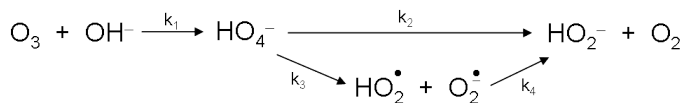


Figura 4.1: Subsistema de Reacción I. Generación de H₂O₂ en medio alcalino

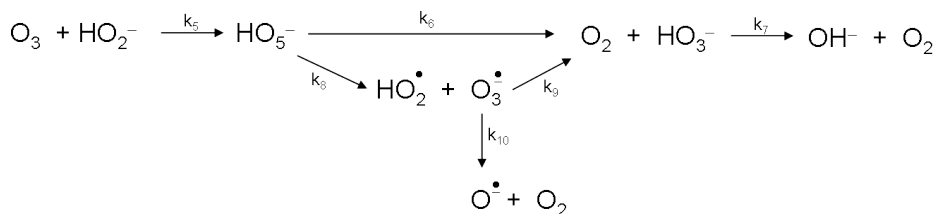
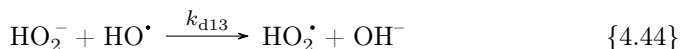
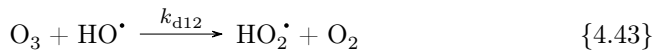
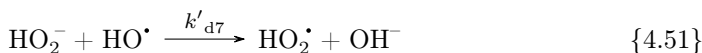
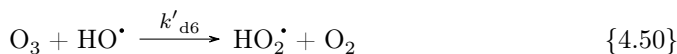
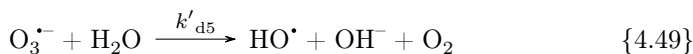
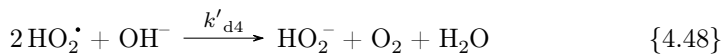
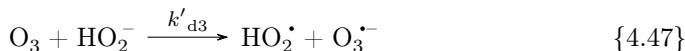
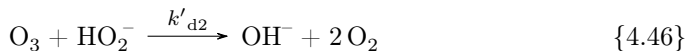
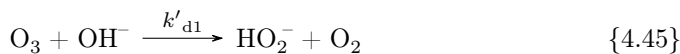


Figura 4.2: Subsistema de Reacción II. Descomposición de O₃ por reacción con H₂O₂ en medio alcalino

Junto a las reacciones de las Figuras 4.1 y 4.2, las siguientes reacciones también deben considerarse:



También hay que tener en cuenta que están presentes los equilibrios ácido/base de todas las especies que participan: H₂O, HO[•], H₂O₂, H₂O₃, HO₂[•], HO₃[•]. Todos estos equilibrios se considerarán muy rápidos por lo que no será necesario detallar las constantes cinéticas directa e inversa de cada reacción, pero habrá que tener la precaución de tener en cuenta que las concentraciones iniciales vienen dadas por los equilibrios. Todas estas ecuaciones pueden combinarse y simplificarse para reducir el número de constantes cinéticas a determinar. Un sistema equivalente es el siguiente:



La velocidad global de reacción para cada sustancia se deriva de la matriz estequiométrica, Ecuación 4.3, del mecanismo de reacción precedente (Rawlings y Ekerdt 2002). Considerando que se trabajará en medios tamponados, la concentración de OH^- es constante, y la velocidad de reacción de las reacciones 4.45, 4.48 y 4.49 se considera de pseudo-primer orden con respecto al otro reactivo.

$$\mathbf{M} = \begin{matrix} & \text{O}_3 & \text{HO}_2^- & \text{O}_2 & \text{HO}_2\cdot & \text{O}_3^{\cdot-} & \text{HO}\cdot \\ \begin{matrix} r_{d1} \\ r_{d2} \\ r_{d3} \\ r_{d4} \\ r_{d5} \\ r_{d6} \\ r_{d7} \end{matrix} & \begin{pmatrix} -1 & 1 & 1 & 0 & 0 & 0 \\ -1 & -1 & 2 & 0 & 0 & 0 \\ -1 & -1 & 0 & 1 & 1 & 0 \\ 0 & 1 & 1 & -2 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 & -1 & 1 \\ -1 & 0 & 1 & 1 & 0 & -1 \\ 0 & -1 & 0 & 1 & 0 & -1 \end{pmatrix} \end{matrix} \quad (4.3)$$

La matriz estequiométrica está relacionada con la ecuación global de velocidad de cada sustancia (R) según:

$$\mathbf{R} = \mathbf{M}^T \mathbf{r} \quad (4.4)$$

donde \mathbf{r} es el vector de las etapas individuales de reacción. El rango de esta matriz (Ecuación 4.3) es 5 y refleja el número mínimo de ecuaciones diferenciales ordinarias (EDO) que se necesitan para representar la dinámica química del sistema. Del núcleo de la matriz es posible derivar una ecuación algebraica que relaciona las concentraciones de todas las especies químicas y que reduce el número de ecuaciones diferenciales. Pero, debido a que el oxígeno es una sustancia que sólo aparece como producto de las reacciones (cabe destacar que todos los elementos de la tercera columna de la matriz estequiométrica son positivos), es posible la eliminación de esta columna al escribir el sistema de EDOs. De este modo el rango y el número

de ecuaciones diferenciales sigue siendo 5. La concentración de oxígeno se evalúa como combinación lineal del resto de sustancias químicas.

A partir de la matriz 4.3 y considerando la hipótesis de estado estacionario para las tres especies radicales HO_2^\bullet , $\text{O}_3^{\bullet-}$ y HO^\bullet , se obtiene el sistema de ecuaciones diferenciales 4.5 para un reactor discontinuo de tanque agitado. En los anexos se incluye el Capítulo B que desarrolla este modelo en mayor detalle.

$$\begin{aligned} \frac{dx_{d1}}{dt} &= -k'_{d1} [\text{OH}^-] x_{d1} - (k'_{d2} + k'_{d3}) [\text{O}_3]_0 (1 - x_{d2}) x_{d1} - \frac{k'_{d3} k'_{d6} [\text{O}_3]_0 x_{d1}^2 (1 - x_{d2})}{k'_{d6} x_{d1} + k'_{d7} (1 - x_{d2})} \\ \frac{dx_{d2}}{dt} &= -k'_{d1} [\text{OH}^-] x_{d1} + k'_{d2} [\text{O}_3]_0 (1 - x_{d2}) x_{d1} + \frac{k'_{d3} k'_{d7} [\text{O}_3]_0 x_{d1} (1 - x_{d2})^2}{k'_{d6} x_{d1} + k'_{d7} (1 - x_{d2})} \\ \frac{dx_{d3}}{dt} &= k'_{d1} [\text{OH}^-] x_{d1} + 2(k'_{d2} + k'_{d3}) [\text{O}_3]_0 (1 - x_{d2}) x_{d1} + \frac{k'_{d3} k'_{d6} [\text{O}_3]_0 x_{d1}^2 (1 - x_{d2})}{k'_{d6} x_{d1} + k'_{d7} (1 - x_{d2})} \end{aligned} \quad (4.5)$$

Las variables de estado adimensionales x_{d1} , x_{d2} y x_{d3} están relacionadas con la concentración de ozono, de peróxido de hidrógeno y de oxígeno, respectivamente:

$$x_{d1} = \frac{[\text{O}_3]}{[\text{O}_3]_0} \quad x_{d2} = \frac{[\text{HO}_2^-]}{[\text{O}_3]_0} \quad x_{d3} = \frac{[\text{O}_2]}{[\text{O}_3]_0} \quad (4.6)$$

donde $[\text{O}_3]_0$ es la concentración inicial de ozono. Las condiciones iniciales de las variables de estado se deben conocer para poder integrar el sistema de EDOs. La única condición inicial que se conocerá a priori es $x_{d1}(0) = 1$. Sin embargo, $x_{d3}(0)$ se puede calcular porque la disolución estará saturada con oxígeno al inicio del experimento, cuya concentración será función de la temperatura. A partir de la constante de Henry para el oxígeno y la concentración inicial en fase gas se determina $x_{d3}(0)$. La única condición inicial desconocida será la concentración inicial de peróxido de hidrógeno, $x_{d2}(0)$. Esta magnitud no puede estimarse fácilmente porque dependerá del tiempo de residencia de la columna de burbujeo, de la recirculación al reactor y de las velocidades de reacción de descomposición, que a su vez dependen del pH y de la temperatura. Su valor es importante, porque la solución del sistema de ecuaciones 4.5 depende de las condiciones iniciales. Por ello es necesario medir la concentración de H_2O_2 al inicio del experimento. En la sección 6.4 se explica la metodología desarrollada para realizar dicho análisis.

Cabe destacar que las constantes cinéticas k'_{d4} y k'_{d5} (correspondientes a las reacciones 4.48 y 4.49) no aparecen en el modelo de las ecuaciones 4.5, lo que significa que estas constantes cinéticas no podrán determinarse midiendo las variables observables macroscópicas x_{d1} , x_{d2} y x_{d3} . Estas constantes únicamente pueden determinarse midiendo la evolución de la concentración de los radicales. En otras

palabras, significa que las variables de estado observables no son sensibles a k'_{d4} y k'_{d5} (Cantó, S. Cardona y col. 2012; Cantó, Coll y col. 2014) y por tanto, no hay efecto de estas constantes sobre el funcionamiento macroscópico en la descomposición del ozono. Esta aproximación evidencia que incrementando el número de etapas químicas en el mecanismo de reacción de la descomposición del ozono no se mejora la predicción de la evolución de la concentración de ozono. Además, en el sistema de EDOs 4.5, la ecuación correspondiente al oxígeno puede omitirse porque la variable de estado x_{d3} no aparece en las otras dos ecuaciones.

Del análisis del sistema de EDOs 4.5 en el instante inicial se desprende la Ecuación 4.7. Se obtiene de restar la ecuación de x_{d2} a la ecuación de x_{d1} para $t = 0$:

$$\left. \frac{dx_{d1}}{dt} \right|_0 - \left. \frac{dx_{d2}}{dt} \right|_0 = -2(k'_{d2} + k'_{d3})[O_3]_0(1 - x_{d2}(0))x_{d1}(0) \quad (4.7)$$

Experimentalmente se comprueba que la variación de la concentración de peróxido de hidrógeno en las etapas iniciales de los experimentos es mucho más pequeña que la variación de la concentración de ozono. Por tanto, la derivada de x_{d2} en el instante inicial de la reacción es despreciable frente a la derivada de x_{d1} . Considerando la Ecuación 4.7, se reescribe el modelo de forma que resulte más práctico, utilizando la definición de parámetros de la Ecuación 4.8. El modelo resultante se muestra en la Ecuación 4.9, donde el parámetro p_{d2} se determina experimentalmente midiendo la velocidad de reacción inicial y utilizando la Ecuación 4.7. Ésta se reescribe en la Ecuación 4.10, donde se tiene en cuenta la simplificación de que el gradiente inicial de x_{d2} es despreciable.

$$p_{d1} = k'_{d1}[\text{OH}^-]; \quad p_{d2} = (k'_{d2} + k'_{d3})[O_3]_0; \quad p_{d3} = k'_{d3}[O_3]_0; \quad p_{d4} = \frac{k'_{d7}}{k'_{d6}}; \quad (4.8)$$

$$\begin{cases} \frac{dx_{d1}}{dt} &= -x_{d1} \left(p_{d1} + p_{d2}(1 - x_{d2}) + \frac{p_{d3}x_{d1}(1 - x_{d2})}{x_{d1} + p_{d4}(1 - x_{d2})} \right) \\ \frac{dx_{d2}}{dt} &= -x_{d1} \left(-p_{d1} + (p_{d2} - p_{d3})(1 - x_{d2}) + \frac{p_{d3}p_{d4}(1 - x_{d2})^2}{x_{d1} + p_{d4}(1 - x_{d2})} \right) \end{cases} \quad (4.9)$$

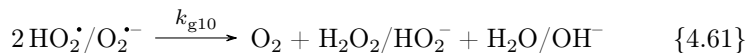
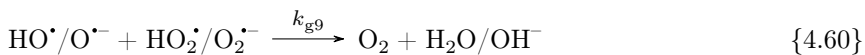
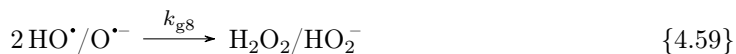
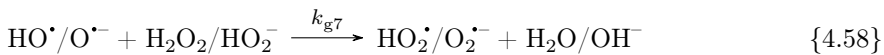
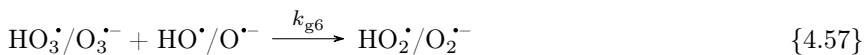
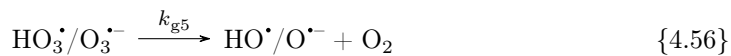
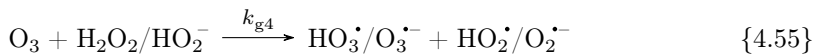
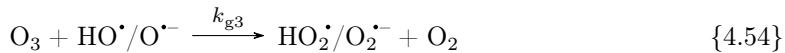
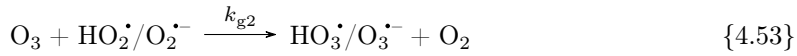
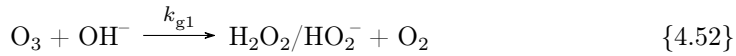
$$\left. \frac{dx_{d1}}{dt} \right|_0 = -2p_{d2}(1 - x_{d2}(0))x_{d1}(0) \quad (4.10)$$

Por tanto las ecuaciones 4.8-4.10 definen el modelo MLNvS para la descomposición en el reactor homogéneo. Los valores encontrados en bibliografía para k'_{d1} varían entre 40 y $170 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$, para k'_{d3} varían entre 9.6×10^6 y $7.5 \times 10^7 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$, para k'_{d6} varían entre 2.7×10^7 y $10^9 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ y k'_{d7} es igual a $7.5 \times 10^9 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ (I. Fábíán

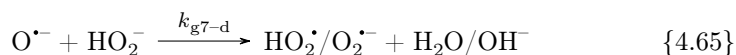
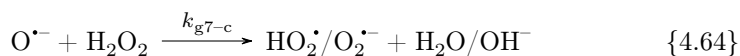
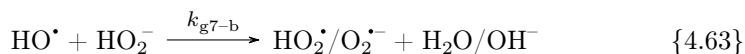
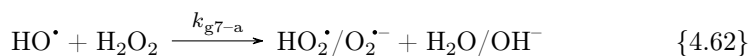
2006; Gardoni, Vailati y Canziani 2012; Mizuno, Tsuno y Yamada 2007; Knud Sehested y col. 1992; Sein y col. 2007; Staehelin y J. Hoigné 1982). El coeficiente cinético k'_{d2} no se encuentra referenciado en la bibliografía porque corresponde a una constante cinética aparente de la descomposición del ozono del Subsistema II sin la rama radical (figura 4.2).

4.2.2 Modelo SBH-TFM Generalizado

En este punto se pretende recoger la información de los modelos SBH y TFM en uno sólo, así como integrar en el mismo la influencia del pH. Aunque no se utilizará para modelizar los experimentos de esta tesis, se presenta como un aspecto de estudio futuro (Ferre-Aracil, Flores-Payán y col. 2015). Este modelo se basa en la química en agua de los radicales $\text{HO}\cdot$, $\text{HO}_2\cdot$ y $\text{HO}_3\cdot$ junto a las reacciones con O_3 , O_2 y H_2O_2 derivadas de los experimentos de radiólisis de pulso. En el trabajo original que describe las bases del modelo Staehelin, Bühler y J. Hoigné (1984) hipotizaron sobre la existencia de otro radical intermedio, $\text{HO}_4\cdot$, participante en las etapas de propagación. Debido a la necesidad de este intermedio para interpretar los datos cinéticos o incluso que su existencia no ha sido experimentalmente confirmada, el radical $\text{HO}_4\cdot$ no se considera en el presente Modelo Generalizado. Las reacciones químicas del modelo se representan en las reacciones 4.52 a 4.61:



Las bases conjugadas de cada sustancia se indican para considerar las reacciones a diferentes pHs. Por ejemplo, si se considera la reacción 4.58, se deberían definir cuatro reacciones químicas donde la relevancia de cada reacción depende del pH del medio y del pK_a de las sustancias:



Resulta conveniente escribir las reacciones de la forma compacta porque cuando se determine experimentalmente la concentración de alguna especie química se determinará de forma global e independientemente de su estado de ionización. Por ejemplo, el análisis de H_2O_2 determina la concentración total de peróxido de hidrógeno como $[\text{H}_2\text{O}_2]_T = [\text{H}_2\text{O}_2] + [\text{HO}_2^-]$ y del mismo modo puede escribirse para el radical $[\text{HO}^\bullet]_T = [\text{HO}^\bullet] + [\text{O}^{\bullet-}]$. Por tanto, teniendo en cuenta esta aproximación la constante cinética de cada etapa del mecanismo dependerá del pH y del pK_a de cada sustancia (A y B) y de las cuatro constantes cinéticas individuales según:

$$k_{gi} = \frac{[\text{H}^+]^2 k_{gi-a} + [\text{H}^+] (k_{gi-b} K_a(B) + k_{gi-c} K_a(A)) + k_{gi-d} K_a(A) K_a(B)}{([\text{H}^+] + K_a(A)) ([\text{H}^+] + K_a(B))} \quad (4.11)$$

donde i se refiere a cada reacción del modelo y $K_a(A)$ y $K_a(B)$ a las constantes de acidez del primer y del segundo reactivo, respectivamente. Los valores de la bibliografía de las constantes cinéticas individuales y las constantes de disociación de cada reactivo para cada etapa se recopilan en la tabla 4.1. Conocidos todos los valores de las constantes, cada constante global se definirá en función del pH.

Tabla 4.1: Valores de las constantes cinéticas individuales (k_{gi} [$M^{-1} s^{-1}$]) para cada etapa de reacción i y las constantes de disociación ácida de los reactivos (K_a [M])

i	k_{gia}	k_{gib}	k_{gic}	k_{gid}	$K_a(A)$	$K_a(B)$
1	40 ^a	0	0	0	$+\infty$	14
2	0	1.52×10^9 ^b	0	0	$+\infty$	4.8
3	1.10×10^8 ^c	0	0	0	$+\infty$	11.54
4	0.065 ^d	9.60×10^6 ^e	0	0	$+\infty$	11.65
5	1.10×10^5 ^f	1.94×10^3 ^g	0	0	$+\infty$	-2.0
6	0	0	8.50×10^9 ^h	7.00×10^8 ⁱ	-2.0	11.54
7	2.70×10^7 ^c	7.50×10^9 ^c	5.00×10^8 ^c	4.00×10^8 ^c	11.54	11.65
8	5.50×10^9 ^c	1.00×10^{10} ^c	1.00×10^{10} ^c	5.80×10^9 ^j	11.54	11.54
9	6.50×10^9 ^k	9.30×10^9 ^k	0 ^c	6.00×10^9 ^c	11.54	4.8
10	8.30×10^9 ^b	4.85×10^9 ^b	0	0	4.8	4.8

^a Staehelin y J. Hoigné (1982).

^b Bielski y col. (1985).

^c Buxton y col. (1988).

^d Knud Sehested y col. (1992).

^e Sein y col. (2007).

^f Bühler, Staehelin y J Hoigné (1984).

^g Gardoni, Vailati y Canziani (2012).

^h Knud Sehested y col. (1984).

ⁱ Knud Sehested y col. (1982).

^j G. Adams, Boag y Michael (1966).

^k Knud Sehested, Rasmussen y Fricke (1968).

Capítulo 5

Algoritmos de Optimización

Para la determinación de parámetros cinéticos u otros parámetros de los modelos matemáticos que describen los procesos físico-químicos se precisa de algoritmos de optimización que ajusten el valor de estos parámetros de manera que el modelo pueda reproducir las observaciones experimentales. Cada parámetro afectará de diferente modo a las diferentes variables de estado del modelo. Esta información resulta necesaria para conocer qué parámetros del modelo se podrán determinar en función de la información de las variables de estado.

En este capítulo se describe, en primer lugar, el análisis de sensibilidad para estudiar la influencia de cada parámetro sobre cada variable de estado. Seguidamente se describe la metodología tradicional de optimización por mínimos cuadrados. Para lanzar estos algoritmos se precisa de valores de inicio próximos al valor óptimo, lo que en algunas ocasiones puede resultar complicado. Para solucionar esta problemática se ha planteado un algoritmo que utiliza redes neuronales artificiales. Por esta razón, se realiza una introducción a las redes neuronales y después se describe la metodología desarrollada.

5.1 Análisis de Sensibilidad

En química y en ingeniería química se crean modelos de los sistemas para intentar comprender los mecanismos reactivos, determinar propiedades cinéticas, estimar el rendimiento de los procesos bajo diferentes condiciones operativas, o el impacto de los productos químicos en los humanos y/o medio ambiente. Estos modelos, a diferencia de las leyes físicas, consideran gran cantidad de hipótesis y simplificaciones que pueden llevar a que el modelo realice o no una correcta descripción de la realidad. Además estos modelos dependen en gran medida de constantes cinéticas y termodinámicas cuyas influencias en el modelo son desconocidas. El objetivo del análisis de sensibilidad es determinar la fuerza de las relaciones entre las variables de estado y los parámetros de un modelo matemático (Saltelli y col. 2005).

Suponemos un sistema físico-químico que se puede definir mediante un sistema de ecuaciones diferenciales ordinarias:

$$\frac{d\mathbf{x}}{dt} = \mathbf{f}(\mathbf{x}, \mathbf{p}), \quad \mathbf{x}(0) = x_0 \quad (5.1)$$

Donde \mathbf{x} es el vector de las n variables de estado (que incluye las condiciones iniciales x_0), \mathbf{p} es el vector de los m parámetros del sistema, y t (tiempo) es la variable de integración.

El coeficiente de sensibilidad es una métrica que indica el efecto que tiene un parámetro sobre una variable de estado. Los coeficientes de sensibilidad se pueden calcular de manera local (métodos locales) o de manera global (métodos globales). Los métodos locales calculan las derivadas parciales $\partial\mathbf{x}(t)/\partial\mathbf{p}$, $\partial^2\mathbf{x}(t)/\partial\mathbf{p}^2$, etc., sobre los parámetros nominales de la Ecuación 5.1. Estas sensibilidades pueden entenderse como gradientes alrededor de la solución nominal en un espacio paramétrico multidimensional. Los métodos globales tienen en cuenta, a priori, el rango y/o las propiedades estadísticas de la incertidumbre de los parámetros, y calculan sensibilidades promediadas, por ejemplo $[\partial\mathbf{x}(t)/\partial\mathbf{p}]$, sobre la región de incertidumbre de los parámetros. Estos coeficientes cuantifican el efecto simultáneo de la variación en un amplio rango de \mathbf{p} , por lo que son cualitativamente diferentes que las sensibilidades locales (Rabitz, Kramer y Dacol 1983).

En este trabajo se va a utilizar la sensibilidad local, por lo que la descripción del análisis de sensibilidad se centra en estas técnicas. El efecto de la modificación de los parámetros sobre la solución puede expresarse mediante el polinomio de Taylor según:

$$\mathbf{x}_i(t, \mathbf{p} + \Delta\mathbf{p}) \simeq \mathbf{x}_i(t, \mathbf{p}) + \sum_{j=1}^m \frac{\partial\mathbf{x}_i}{\partial\mathbf{p}_j} \Delta\mathbf{p}_j + \frac{1}{2} \sum_{l=1}^m \sum_{j=1}^m \frac{\partial^2\mathbf{x}_i}{\partial\mathbf{p}_l \partial\mathbf{p}_j} \Delta\mathbf{p}_l \Delta\mathbf{p}_j \quad (5.2)$$

En esta ecuación, las derivadas parciales $\partial \mathbf{x}_i / \partial \mathbf{p}_j$ se conocen como coeficientes de sensibilidad de concentración local de primer orden, mientras que $\partial^2 \mathbf{x}_i / \partial \mathbf{p}_l \partial \mathbf{p}_j$ son los coeficientes de sensibilidad de concentración local de segundo orden, etc. Normalmente, sólo los coeficientes de primer orden son considerados, computados y estudiados. Con ellos se construye la matriz de sensibilidad \mathbf{S} , la cual representa una aproximación lineal de la dependencia de la solución a las modificaciones de los parámetros.

La determinación de la matriz de sensibilidad \mathbf{S} cuando se dispone de un modelo analítico resulta trivial, pero cuando el modelo viene descrito por un sistema de ecuaciones diferenciales como en la Ecuación 5.1, no resulta obvio. Primero se deriva la Ecuación 5.1 respecto el vector de parámetros:

$$\frac{\partial}{\partial \mathbf{p}} \left(\frac{d\mathbf{x}}{dt} \right) = \frac{\partial}{\partial \mathbf{p}} \mathbf{f}(\mathbf{x}, \mathbf{p}) \quad (5.3)$$

Intercambiando el orden de la diferenciación en el término de la izquierda y realizando la diferenciación del término de la derecha se obtiene:

$$\frac{d}{dt} \left[\left(\frac{\partial \mathbf{x}^T}{\partial \mathbf{p}} \right)^T \right] = \left(\frac{\partial \mathbf{f}^T}{\partial \mathbf{x}} \right)^T \left(\frac{\partial \mathbf{x}^T}{\partial \mathbf{p}} \right)^T + \left(\frac{\partial \mathbf{f}^T}{\partial \mathbf{p}} \right)^T \quad (5.4)$$

Sea $\mathbf{S}(t)$ la matriz de sensibilidad de primer orden del sistema:

$$\mathbf{S}(t) = \left(\frac{\partial \mathbf{x}^T}{\partial \mathbf{p}} \right)^T \quad (5.5)$$

Por tanto, a partir de la Ecuación 5.1 es posible definir una nueva ecuación diferencial, Ecuación 5.6, cuya solución proporciona la matriz de sensibilidad, Ecuación 5.5.

$$\frac{d\mathbf{S}(t)}{dt} = \left(\frac{\partial \mathbf{f}^T}{\partial \mathbf{x}} \right)^T \mathbf{S}(t) + \left(\frac{\partial \mathbf{f}^T}{\partial \mathbf{p}} \right)^T \quad (5.6)$$

Puesto que se trata de una EDO de primer orden, el valor inicial $\mathbf{S}(0)$ se determina a partir de las condiciones iniciales de la Ecuación 5.1. Como en nuestro caso dichas condiciones son constantes se cumple que:

$$\mathbf{S}(0) = 0 \quad (5.7)$$

En definitiva, el cálculo de $\mathbf{S}(t)$ se realiza resolviendo el sistema de ODEs simultáneamente al proporcionado por el sistema de la Ecuación 5.1:

$$\begin{cases} \frac{d\mathbf{x}(t)}{dt} = \mathbf{f}(\mathbf{x}, \mathbf{p}) & \mathbf{x}(0) = x_0 \\ \frac{d\mathbf{S}(t)}{dt} = \left(\frac{\partial \mathbf{f}^T}{\partial \mathbf{x}} \right)^T \mathbf{S}(t) + \left(\frac{\partial \mathbf{f}^T}{\partial \mathbf{p}} \right)^T & \mathbf{S}(0) = 0 \end{cases} \quad (5.8)$$

De la solución del sistema anterior se obtiene $\mathbf{S}(t)$ de la forma:

$$\mathbf{S}_k = \mathbf{S}(\mathbf{x}(t_k), \mathbf{p}_0) = \left(\frac{\partial \mathbf{x}^T}{\partial \mathbf{p}} \right)_{\mathbf{p}_0}^T = \begin{pmatrix} \frac{\partial x_1}{\partial p_1} & \frac{\partial x_1}{\partial p_2} & \frac{\partial x_1}{\partial p_3} & \dots & \frac{\partial x_1}{\partial p_m} \\ \frac{\partial x_2}{\partial p_1} & \frac{\partial x_2}{\partial p_2} & \frac{\partial x_2}{\partial p_3} & \dots & \frac{\partial x_2}{\partial p_m} \\ \frac{\partial x_3}{\partial p_1} & \frac{\partial x_3}{\partial p_2} & \frac{\partial x_3}{\partial p_3} & \dots & \frac{\partial x_3}{\partial p_m} \\ \frac{\partial x_n}{\partial p_1} & \frac{\partial x_n}{\partial p_2} & \frac{\partial x_n}{\partial p_3} & \dots & \frac{\partial x_n}{\partial p_m} \end{pmatrix} \quad (5.9)$$

La matriz de sensibilidad definida según la Ecuación 5.5 es una magnitud dinámica que puede adquirir tanto valores positivos como negativos. Por tanto, resulta difícil extraer conclusiones acerca de la mayor o menor sensibilidad de una variable de estado respecto a cada uno de los parámetros por simple comparación directa de los elementos de $\mathbf{S}(t)$, porque para un determinado intervalo de tiempo puede ser mayor la sensibilidad respecto un parámetro, pero a otro intervalo de tiempo la máxima sensibilidad puede corresponder a otro de ellos. Teniendo en cuenta que el conjunto de ecuaciones diferenciales que definen el proceso de transferencia gas-líquido en un reactor semi-continuo proporcionan una solución estacionaria para $t \rightarrow \infty$, se cumplirá que $\mathbf{S}(t \rightarrow \infty) = 0$. Haciendo uso de esta propiedad, se ha definido el siguiente índice de sensibilidad que promedia el valor de las sensibilidades instantáneas dadas por la Ecuación 5.9 según:

$$\sigma_{n,m} = \left(\int_0^\infty \left(p_m \frac{\partial x_n}{\partial p_m} \right)^2 dt \right)^{\frac{1}{2}} \quad (5.10)$$

Este índice siempre es positivo y proporciona una medida del área bajo las curvas de sensibilidades dadas por la Ecuación 5.9.

5.2 Metodología de Optimización

Para calcular los parámetros de los modelos anteriores a partir de datos experimentales, es necesario un proceso de optimización que busque los valores óptimos de los parámetros, de forma que el modelo pueda reproducir los datos experimentales. Para realizar este proceso sobre modelos constituidos por EDOs, los métodos de optimización cuadráticos son los más interesantes (Englezos y Kalogerakis 2001). Estos métodos tratan de minimizar la función objetivo definida como:

$$\Phi(\mathbf{p}) = \sum_{k=1}^{n_{\text{datos}}} (\hat{\mathbf{x}}_k - \mathbf{x}(t_k, \mathbf{p}))^T (\hat{\mathbf{x}}_k - \mathbf{x}(t_k, \mathbf{p})) \quad (5.11)$$

donde los símbolos en negrita indican vectores o matrices. n_{datos} es el número de valores experimentales de cada variable observable, \mathbf{p} es el vector de parámetros a ajustar del modelo, $\hat{\mathbf{x}}$ es el vector de variables observables experimentales de tamaño $(\nu \times 1)$, $\mathbf{x}(t, \mathbf{p})$ es el vector de variables observables teóricas de tamaño $(\nu \times 1)$ evaluado al tiempo t_k , y ν es el número de variables observables. La condición necesaria para minimizar la Ecuación 5.11 frente a \mathbf{p} viene dada por:

$$\frac{\partial \Phi(\mathbf{p})}{\partial \mathbf{p}} = 0 \quad (5.12)$$

Las variables teóricas $\mathbf{x}(t, \mathbf{p})$ se linealizan utilizando la serie de Taylor alrededor del valor inicial de los parámetros \mathbf{p}_0 :

$$\mathbf{x}(t, \mathbf{p}) = \mathbf{x}(t, \mathbf{p}_0 + \Delta \mathbf{p}) \approx \mathbf{x}(t, \mathbf{p}_0) + \left. \frac{\partial \mathbf{x}}{\partial \mathbf{p}} \right|_{\mathbf{p}_0} \Delta \mathbf{p} = \mathbf{x}_0 + \mathbf{J} \Delta \mathbf{p} \quad (5.13)$$

donde la serie de Taylor se ha truncado después del segundo término. \mathbf{J} es la matriz Jacobiana de derivadas parciales de \mathbf{x} respecto de \mathbf{p} evaluadas en todos los puntos donde las observaciones experimentales están disponibles.

$$\mathbf{J} = \begin{pmatrix} \frac{\partial x_1}{\partial p_1} & \frac{\partial x_1}{\partial p_2} & \frac{\partial x_1}{\partial p_3} & \cdots & \frac{\partial x_1}{\partial p_m} \\ \frac{\partial x_2}{\partial p_1} & \frac{\partial x_2}{\partial p_2} & \frac{\partial x_2}{\partial p_3} & \cdots & \frac{\partial x_2}{\partial p_m} \\ \frac{\partial x_3}{\partial p_1} & \frac{\partial x_3}{\partial p_2} & \frac{\partial x_3}{\partial p_3} & \cdots & \frac{\partial x_3}{\partial p_m} \\ \vdots & \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \frac{\partial x_n}{\partial p_1} & \frac{\partial x_n}{\partial p_2} & \frac{\partial x_n}{\partial p_3} & \cdots & \frac{\partial x_n}{\partial p_m} \end{pmatrix} \quad (5.14)$$

Substituyendo la Ecuación 5.13 en la Ecuación 5.11 y resolviendo para $\Delta \mathbf{p}$, se obtiene el siguiente término a añadir a las condiciones iniciales para recalculer los parámetros en cada iteración:

$$\Delta \mathbf{p} = (\mathbf{J}^T \mathbf{J} - \lambda_{LM} I)^{-1} \mathbf{J}^T (\hat{\mathbf{x}}_k - \mathbf{x}(t_k, \mathbf{p})) \quad (5.15)$$

La matriz diagonal $\lambda_{LM} I$ se añade en el algoritmo Levenberg-Marquardt, como diferencia frente al algoritmo Gauss-Newton. El valor de λ_{LM} (factor de amortiguamiento) se define en cada iteración para conseguir que los parámetros recalculados minimicen la función objetivo en la siguiente iteración (Constantinides y Mostoufi 1999).

Puesto que a lo largo de la tesis se utiliza Matlab, se realizó un programa de optimización para utilizar los algoritmos Gauss-Newton (GN) y Levenberg-Marquardt (LM) de acuerdo con el código propuesto por Constantinides y Mostoufi (1999). Además, el paquete de optimización de Matlab (*Optimization Toolbox*) contiene una función llamada *lsqnonlin* que realiza la optimización de mínimos cuadrados utilizando el algoritmo LM o el algoritmo reflexivo de región de confianza (*trust-region-reflective optimization*).

Para evaluar la importancia de la elección de los valores iniciales de los parámetros para iniciar el proceso iterativo de optimización se va a considerar un experimento numérico. Se utiliza el modelo microscópico de película dinámica del reactor de burbujeo semiestacionario, Ecuaciones 3.58-3.65 con las constantes y parámetros de las Ecuaciones 3.66 y 3.67. Se realiza una simulación de las variables de estado del sistema: la concentración del ozono en el gas, $y_A(t)$, y las concentraciones en el líquido de ozono y substrato, $C_A^b(t)$ y $C_B^b(t)$, respectivamente. Se añade una señal de ruido normal aleatorio de 5% de amplitud a los datos simulados para fijar los datos de prueba para el programa de optimización basado en el algoritmo LM. Para simplificar el proceso de optimización se consideran conocidas las constantes del modelo, K_{bi} , dadas por la Ecuación 3.66 y únicamente los parámetros definidos por la Ecuación 3.67 que se consideran desconocidos son p_{b2} y p_{b4} . Estas condiciones son típicas en una situación experimental donde el coeficiente de transferencia de materia (p_{b2}) debe determinarse simultáneamente con la constante cinética (p_{b4} o p_{b5}).

Los datos simulados a los que se les añade la señal de ruido se generan fijando los parámetros p_{b2} y p_{b4} a los valores p_{b2_sim} y p_{b4_sim} . Sobre estos datos el algoritmo de optimización se ejecuta con diferentes valores de inicio para los parámetros (p_{b2_0} y p_{b4_0}) y se estudia la convergencia y la habilidad del programa de optimización para devolver los valores p_{b2_sim} y p_{b4_sim} . Los resultados se muestran en la figura 5.1. Como criterio de convergencia se fija que el resultado obtenido con el algoritmo no difiera más de un 10% en la figura 5.1a y de un 5% en la figura 5.1b de los valores p_{b2_sim} y p_{b4_sim} . Las zonas donde el algoritmo no converge

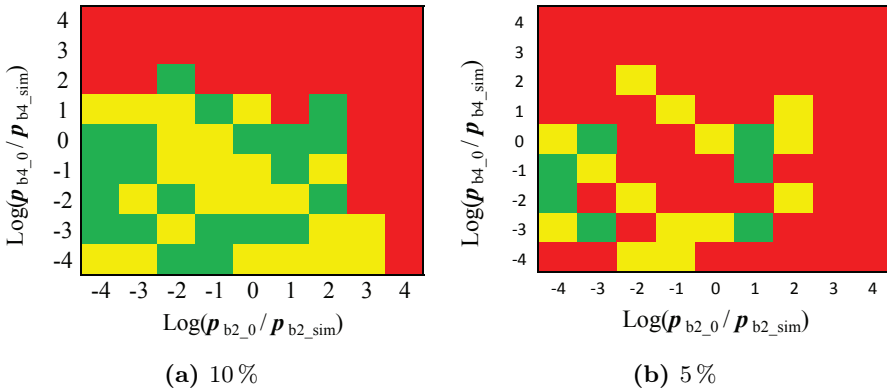


Figura 5.1: Mapas de colores con las regiones donde el algoritmo Levenberg-Marquardt converge o no, teniendo en cuenta que los parámetros de ajuste p_{b2} y p_{b4} difieran menos o más, respectivamente, del 10% en a) o del 5% en b) con respecto a los valores de los parámetros utilizados en la simulación p_{b2_sim} y p_{b4_sim} . En las regiones en rojo (■) no se obtiene ningún parámetro, en las regiones en verde (■) se obtienen ambos parámetros, mientras que en las regiones en amarillo (■) sólo se obtiene el parámetro p_{b2} en función de los valores iniciales p_{b2_0} y p_{b4_0} utilizados en el algoritmo de optimización.

adecuadamente se muestran en rojo y en verde se muestran las zonas donde los valores iniciales permiten la convergencia para p_{b2} y p_{b4} simultáneamente; el color amarillo se utiliza para las zonas donde únicamente se consigue la convergencia de p_{b2} . Estos gráficos muestran que la función objetivo (Ecuación 5.11) del algoritmo no es simétrica para la determinación de los parámetros en este sistema. Por ejemplo, si el vector de valores iniciales es de un orden de magnitud menor que los valores óptimos, p_{b2_sim} y p_{b4_sim} , el algoritmo únicamente converge adecuadamente para p_{b2} si se considera el criterio de convergencia del 10%, mientras que no converge para ninguno de los dos parámetros si se considera el criterio del 5%. Estos resultados sugieren que los valores iniciales para ajustar parámetros en este tipo de modelos matemáticos son muy importantes y sensibles sobre los valores calculados por los algoritmos de optimización.

Para conocer unos valores de inicio en el proceso iterativo de un algoritmo de optimización no queda otra que la experiencia sobre el sistema modelado y la metodología de prueba-error. Es por ello que encontrar unos valores de inicio próximos al óptimo para que el proceso iterativo sea efectivo es un tarea en ocasiones difícil y que conlleva un considerable consumo de tiempo. Frente a este problema se propone una metodología que hace uso de redes neuronales artificiales para calcular estos valores de inicio.

5.3 Introducción a las Redes Neuronales Artificiales

Una red neuronal artificial (RNA o ANN por sus siglas en inglés) puede definirse como un interpolador de funciones no lineales, puesto que son técnicas capaces de reconstruir espacios complejos no lineales mediante la combinación de múltiples funciones simples interrelacionadas.

Una red neuronal se compone de unidades llamadas neuronas que consisten en una función matemática, tal como se representa en la figura 5.2. Cada neurona recibe una serie de entradas a través de interconexiones y emite una salida. A cada una de las interconexiones de la entrada se les asigna un peso sináptico, w_i , que se ajustará posteriormente en una etapa llamada entrenamiento. La neurona realiza el sumatorio de cada entrada, x_i , multiplicada por su peso sináptico. A esta señal se le aplica una función de transferencia, f , que suele ser de tipo lineal, sigmoideal, escalón, etc. (Bishop 1995).

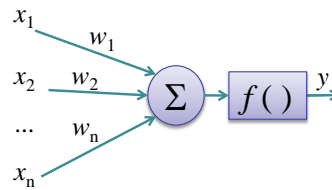


Figura 5.2: Estructura de una neurona

5.3.1 Tipos de Redes Neuronales

Las estructuras neuronales fruto de las conexiones de las neuronas pueden clasificarse de diferentes formas:

- a) Según el número de capas
 - Redes neuronales monocapas: Se corresponde con la RNA más sencilla, ya que se tiene una capa de neuronas que proyectan las entradas a una capa de neuronas de salida donde se realizan diferentes cálculos. La capa de entrada, por no realizar ningún cálculo, no se cuenta de ahí el nombre de redes neuronales con una sola capa.
 - Redes neuronales multicapa: Es una generalización de la anterior existiendo un conjunto de capas intermedias entre la entrada y la salida (capas ocultas), tal como se observa en la figura 5.3. Este tipo de red puede estar total o parcialmente conectada. En este trabajo se utilizará este tipo de red propuesta por Rumelhart, Hintont y R. Williams (1986), y que Hornik y White (1989) demostraron que son excelentes aproximadores de funciones no lineales (Ripley 1996). Algunas de las aplicaciones de este tipo de redes son el reconocimiento de patrones o el procesamiento de señales e información.

b) Según el tipo de conexiones

- Redes neuronales no recurrentes: En esta red la propagación de las señales se produce en un sentido solamente, no existiendo la posibilidad de realimentaciones, por lo que no tienen memoria. La red de la figura 5.3 es no recurrente, como las utilizadas en el presente trabajo.
- Redes neuronales recurrentes: Esta red viene caracterizada por la existencia de lazos de realimentación. La retroalimentación contiene un retraso que permite retener los valores del primer paso para usarlo en el posterior paso de procesamiento. De este modo la red puede grabar información como referencia futura e identificar patrones tanto temporales como espaciales.

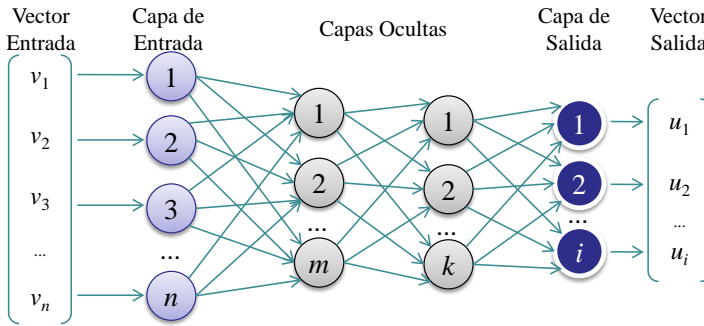


Figura 5.3: Estructura de una red neuronal multicapa, no recurrente y totalmente conectada

c) Según el grado de conexión

- Redes neuronales totalmente conectadas: En este caso todas las neuronas de una capa se encuentran conectadas con las de la capa siguiente (redes no recurrentes) o con las de la capa anterior (redes recurrentes). La red de la figura 5.3, correspondiente a las redes que se utilizan a lo largo del presente trabajo, es una red neuronal totalmente conectada.
- Redes parcialmente conectadas: En este caso no se da la conexión total entre neuronas de diferentes capas.

5.3.2 Métodos de Entrenamiento

En una RNA es necesario definir un procedimiento por el cual las conexiones del dispositivo varíen para proporcionar la salida deseada (algoritmo de aprendizaje). La primera gran división en los métodos de aprendizaje es entre algoritmos no supervisados y supervisados. En los algoritmos no supervisados no se conoce la señal que debe dar la RNA (señal deseada). La red en este caso se organiza ella misma agrupando, según sus características, las diferentes señales de entrada. Estos sistemas proporcionan un método de clasificación de las diferentes entradas mediante técnicas de agrupamiento.

El aprendizaje supervisado (el más habitualmente utilizado) suministra a la red las salidas que debe proporcionar ante las señales que se le presentan. Se observa la salida de la red y se determina la diferencia entre ésta y la señal deseada. Posteriormente, los pesos de la red son modificados de acuerdo con el error cometido. Este aprendizaje admite dos variantes: aprendizaje por refuerzo o aprendizaje por corrección. En el aprendizaje por refuerzo sólo conocemos si la salida de la red se corresponde o no con la señal deseada, es decir, la información es de tipo booleana. En el aprendizaje por corrección se conoce la magnitud del error y ésta determina la magnitud en el cambio de pesos. Para realizar este último tipo de aprendizaje o entrenamiento se hace uso de algoritmos de optimización para minimizar el error entre las variables de salida suministradas y las calculadas, como función objetivo. Los algoritmos más frecuentemente utilizados son de tipo gradiente como Gauss-Newton o Levenberg-Marquardt.

A lo largo del presente trabajo, cuando se hable de entrenamiento se refiere al entrenamiento supervisado por corrección ya que se va a trabajar con parejas de datos entrada/salida.

5.3.3 Utilización de las redes neuronales en ingeniería química

Desde mediados del siglo XX se han desarrollado una serie de algoritmos matemáticos que, junto con los avances del cálculo computacional, constituyen toda una serie de potentes herramientas. Estos métodos conocidos como *Soft Computing* pueden resolver problemas matemáticos donde los métodos tradicionales pueden presentar problemas. Algunos de estos métodos son los Algoritmos Evolutivos, Lógica Difusa, Redes Neuronales, Computación Cognitiva, etc. (Dote y Ovaska 2001). Estos métodos son muy útiles cuando la información del sistema no es completa, el efecto de las variables de operación sobre las observables no está definido o el sistema es fuertemente no lineal. Los procesos químicos reactivos gas-líquido forman parte de este tipo de sistemas, donde la evolución temporal de las especies en un reactor gas-líquido en condiciones no estacionarias está gobernado por ecuaciones no lineales.

Las RNAs utilizadas como modelos tienen las siguientes ventajas (Himmelblau 2008):

- Pueden representar procesos fuertemente no lineales en ocasiones mejor que otros modelos empíricos.
- Son modelos muy flexibles.
- Son bastante robustos con respecto a datos de entrada con ruido.
- Una vez desarrollados y determinados los coeficientes de la red, estos modelos pueden proveer respuestas rápidas para nuevos datos de entrada.

Puesto que las Redes Neuronales Artificiales (RNA) son excelentes aproximadores de funciones no lineales (Hornik y White 1989), se han desarrollado multitud de aplicaciones de estos algoritmos en el campo de la ingeniería química. Estas aplicaciones se han centrado principalmente en análisis de datos de sensores, detección de fallos, identificación de procesos, control y optimización de procesos, donde las RNA se han utilizado mayoritariamente a modo de caja negra. Por ello en la bibliografía de ingeniería química se describen multitud de aplicaciones (Pirdashti y col. 2013). En el trabajo (Ferre-Aracil, S. C. Cardona y Navarro-Laboulais 2014) que se incluye en el Capítulo 10 se realiza una revisión de la utilización de estos algoritmos en el campo de la ingeniería química, centrando el estudio en las aplicaciones de cinética química, de reactores gas-líquido y de ozonización. Además, en el Capítulo 8 se describe la utilización de las redes neuronales para correlacionar dos parámetros de diseño de los reactores de burbujeo con las variables de operación y se presentan los resultados (Ferre-Aracil, S. Cardona y Navarro-Laboulais 2013).

5.4 Optimización con Redes Neuronales Artificiales

Con el objetivo de poder calcular los parámetros de un modelo matemático dinámico sin necesidad de utilizar la metodología de la prueba-error para determinar los parámetros iniciales de optimización, se ha desarrollado una metodología para intentar estimar estos parámetros cercanos al óptimo. Puesto que serán cercanos al óptimo se podrán utilizar como valores de inicio en la optimización por gradiente, e incluso en algunos casos se podrán utilizar como valores óptimos válidos. La metodología utilizada hace uso de redes neuronales artificiales (RNA).

El objetivo de esta aplicación con redes neuronales es el cálculo de parámetros de los modelos matemáticos en función de los datos experimentales, entrenando las redes neuronales en este caso a partir de datos simulados. Con este fin se han utilizado diferentes arquitecturas de redes neuronales artificiales (RNA) multicapa entrenadas mediante un algoritmo de propagación regresiva. La arquitectura utilizada, RNA multicapa, se debe a que este tipo es el más común, más eficiente y su mayor capacidad es obtener soluciones de problemas no lineales (Hornik y White 1989; Rumelhart, Hintont y R. Williams 1986; Sumathi y Surekha 2010).

La metodología propuesta se resume en el esquema de la figura 5.4 y se describe en los siguientes pasos:

Paso 1 - Simulaciones: En primer lugar se realiza una serie de simulaciones donde el modelo matemático correspondiente se resuelve con diferentes valores para los parámetros de cada simulación. Puesto que puede que no se pretenda determinar todos los parámetros se fijan aquellos que no se van a determinar, junto con el resto de constantes y/o variables de operación del sistema. Por tanto un conjunto de parámetros se seleccionan como objetivos para el entrenamiento de las RNAs. Se asigna un intervalo de valores a cada parámetro seleccionado, y con ello se realizan las simulaciones (resolución del modelo matemático) con todas las posibles combinaciones de parámetros. De cada simulación se selecciona la evolución temporal teórica de las variables observables del sistema. Cabe destacar que las variables de estado del sistema deben estar normalizadas para un funcionamiento óptimo de la metodología.

Paso 2 - Caracterización geométrica: Con esta definición se entiende la extracción de las características geométricas de las curvas concentración-tiempo. Este procedimiento se puede aplicar a datos experimentales o simulados. El procedimiento selecciona el tiempo al cual una variable observable alcanza cierto valor dado, por ejemplo un grado de conversión para una concentración. Se pueden seleccionar los tiempos de referencia (T_{10} , T_{25} , T_{50} , T_{75} y T_{90}) para las concentraciones relativas de 10, 25, 50, 75 y 90% para cada variable observable, según se muestra en la figura 5.5. De este modo después de cada simulación, i , se dispone de un vector de parámetros, \mathbf{p}_i ,

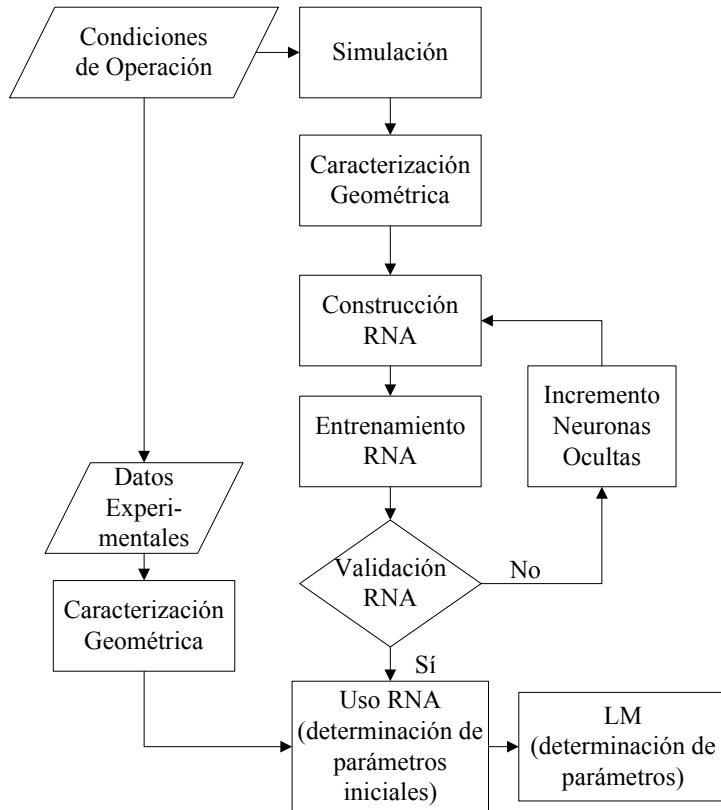


Figura 5.4: Esquema que muestra el proceso de preparación de datos, entrenamiento de la red neuronal artificial (RNA) y su utilización.

que se relaciona con la matriz de tiempos de referencia para cada conjunto de variables observables, \mathbf{T}_i .

Los tiempos de referencia en la matriz \mathbf{T}_i corresponden a las variables de interés que en cada caso se concatenan en cada fila dentro de una nueva matriz, \mathbf{T} , cuyo número de filas es igual al número de simulaciones realizadas y el número de columnas es el número de elementos en la matriz \mathbf{T}_i . De modo similar, los parámetros variados en la simulación se recogen en una matriz, \mathbf{p} , cuyo número de columnas es igual al número de parámetros modificados y el número de filas igual al número de simulaciones.

Paso 3 - Construcción, Entrenamiento y Validación de la RNA: La matriz \mathbf{T} se utiliza como entrada (inputs) de la RNA y su número de columnas

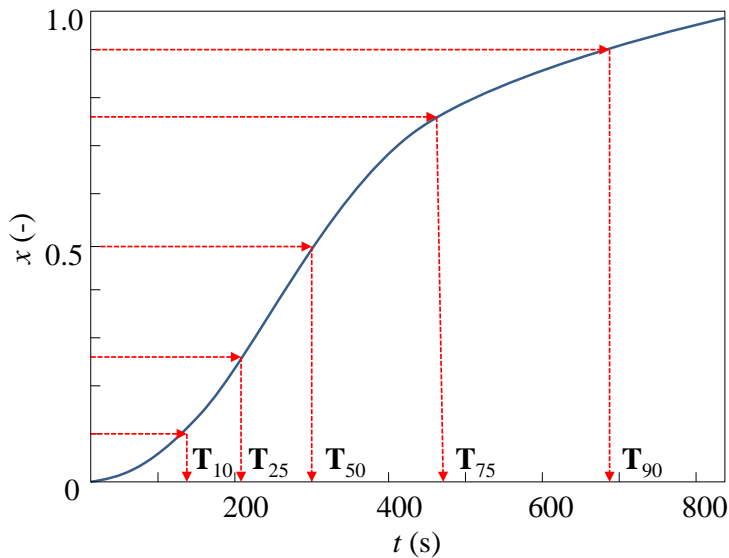


Figura 5.5: Caracterización geométrica de una variable observable, obteniendo los tiempos de referencia para las concentraciones relativas del 10, 25, 50, 75 y 90%.

fija el número de neuronas de la capa de entrada de la RNA, m . La matriz \mathbf{p} se utiliza como salida o respuesta objetivo de la RNA, por tanto su número de neuronas en la capa de salida será igual al número de parámetros a estimar, n .

La estructura óptima de la RNA en cada caso se determina teniendo en cuenta que se debe minimizar el número de neuronas ocultas para mejorar el rendimiento de la red. Se aumenta el número de neuronas progresivamente hasta conseguir la RNA más adecuada. Para ello, el proceso comienza suponiendo una única capa oculta con pocas neuronas, cuyo número se va aumentando cada entrenamiento hasta que el ajuste de la RNA a los datos no mejora. Entonces, si el ajuste con una capa no ha sido óptimo se prueba con dos capas de neuronas ocultas, aumentando el número de neuronas progresivamente hasta que ya no mejora el entrenamiento de la RNA. No se prueban más de dos capas ocultas puesto que se ha comprobado que no mejora los ajustes. Una vez realizados todos los entrenamientos para unas condiciones, se puede elegir la estructura óptima en caso de que los ajustes sean adecuados. En la figura 5.6 se muestra la arquitectura genérica de una RNA. Para verificar el rendimiento del entrenamiento de la red se utilizan dos parámetros estadísticos a calcular conjuntamente:

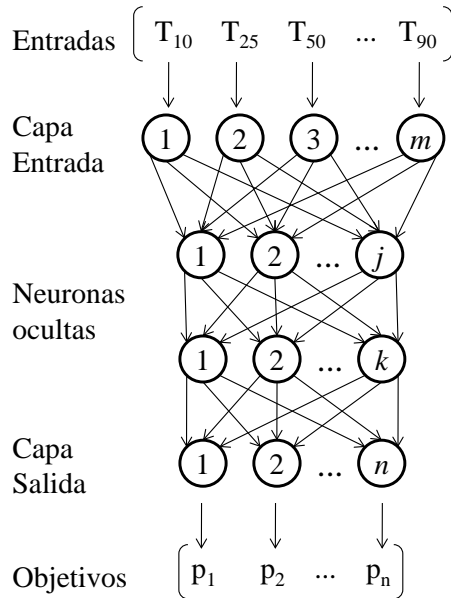


Figura 5.6: Arquitectura de la red neuronal donde las entradas son los tiempos de referencia y los objetivos los parámetros.

- a) El coeficiente de regresión lineal entre los parámetros calculados por la red y los parámetros objetivos (utilizados en las simulaciones). Se utiliza para verificar la correlación entre ambos. Cuando se ajusta más de un parámetro se utiliza el estadístico R_T definido en la Ecuación 5.16, donde R_i es el coeficiente de regresión para cada parámetro individual y n es el número de parámetros ajustados.

$$R_T = \frac{1}{n} \sqrt{\sum_i^n R_i^2} \quad (5.16)$$

- b) El rendimiento de la red neuronal, definido por el error cuadrático medio entre los parámetros calculados por la RNA y los utilizados para el entrenamiento (MSE por sus siglas en inglés - *mean square error*). Se utiliza para verificar la dispersión entre estos datos. Cuando se ajusta más de un parámetro se utiliza la media del rendimiento para cada

parámetro, MSE_i normalizado por el valor medio del parámetro, \bar{p}_i , como se define en la Ecuación 5.17.

$$MSE_T = \frac{1}{n} \sum_i^n \frac{MSE_i}{\bar{p}_i} \quad (5.17)$$

Utilizando estos dos parámetros, R_T y MSE_T de manera conjunta se controla la correlación entre los datos calculados y objetivo, así como la dispersión de los mismos. De acuerdo con estos dos estadísticos, la mejor estructura para la RNA se seleccionará para el máximo R_T y el mínimo MSE_T . El criterio mínimo aplicado para considerar una RNA adecuadamente entrenada es $R_T > 0.95$ y $MSE_T < 0.05$. Son valores estimados mediante la experiencia y que pueden modificarse en función de las condiciones.

Paso 4 - Utilización de la RNA: Una vez la RNA está entrenada y validada, está lista para ser utilizada para la estimación de los parámetros del modelo matemático a partir de datos experimentales. Con este objetivo, los datos experimentales se normalizan y se adaptan para ser análogos a las variables observables del modelo matemático. Sobre estos datos se aplica la caracterización geométrica del mismo modo que en las simulaciones. De este modo se conseguirá un vector de datos \mathbf{T}_{exp} que se introducirá a la RNA y ésta devolverá la correspondiente respuesta en forma de vector \mathbf{p}_{exp} .

A lo largo de la tesis doctoral, para construir y entrenar las RNA se ha utilizado la herramienta para redes neuronales de Matlab. Concretamente, se usa la Neural Network Toolbox v7.0 y v.8.1 de las versiones R2010b y R2013b respectivamente. Todos los datos de las simulaciones se dividen estocásticamente en un 70 % para el entrenamiento, un 15 % para la validación y otro 15 % para la evaluación dentro del propio algoritmo de Matlab. Los datos para el entrenamiento se introducen en la red durante el mismo y la red se ajusta acorde a su error. Los datos de validación se utilizan para medir la adaptación de la red a los datos, de manera que cuando ésta ya no mejora, el entrenamiento se detiene. Los datos de evaluación no tienen efecto sobre el entrenamiento, únicamente ofrecen una medida independiente del funcionamiento durante y después del entrenamiento. Además, se han utilizado funciones de transferencia sigmoidales (tangente hiperbólica) en las neuronas de las capas ocultas, así como funciones de transferencia lineales en las neuronas de la capa de salida. En el algoritmo de propagación regresiva se ha utilizado el método Levenberg-Marquardt para minimizar el error cuadrático medio, como función objetivo.

En el Capítulo 10 se presentan los resultados de la utilización de esta metodología para la determinación de la constante cinética de un modelo matemático de un reactor de burbujeo. En estos resultados se comprueba que esta metodología puede

ofrecer valores tan próximos al óptimo que en algunos casos podrían considerarse como válidos (Ferre-Aracil, S. C. Cardona y Navarro-Laboulais 2014).

La ventaja de este método radica en la posibilidad de estudiar todo un rango de valores para cada parámetro, en lugar de un único valor. Este aspecto resulta sumamente interesante, ya que esta metodología se utiliza previa al cálculo del valor de los parámetros y si no se estudia en valores cercanos al real, puede que los resultados a obtener no tengan ningún sentido.

Capítulo 6

Experimentación y Técnicas Experimentales

Los resultados experimentales sirven para contrastar los modelos matemáticos de los sistemas correspondientes. De este modo se consigue verificar si las hipótesis consideradas en el planteamiento matemático son válidas.

En este capítulo se describen las instalaciones donde se llevan a cabo los experimentos de la presente tesis doctoral. Así mismo, se describen las diferentes metodologías que se siguen en las distintas tipologías de experimentos.

6.1 Planta Piloto de Ozonización

La planta piloto utilizada en este proyecto de tesis está ubicada en el laboratorio del Departamento de Ingeniería Química y Nuclear de la Escuela Politécnica Superior de Alcoy, perteneciente a la Universitat Politècnica de València. Esta planta consiste en un sistema de ozonización a escala de planta piloto que está equipado para seguir las concentraciones de ozono en continuo y que por ello permite el análisis de cinéticas en reacciones de ozonización. Así mismo, este sistema permite estudiar la ozonización de aguas de diferente procedencia con el fin de estudiar las demandas de ozono y la capacidad de depuración que permite el ozono. En la figura 6.1 se muestra una fotografía de la planta piloto, mientras que en la figura 6.2 se muestra el esquema de la misma.

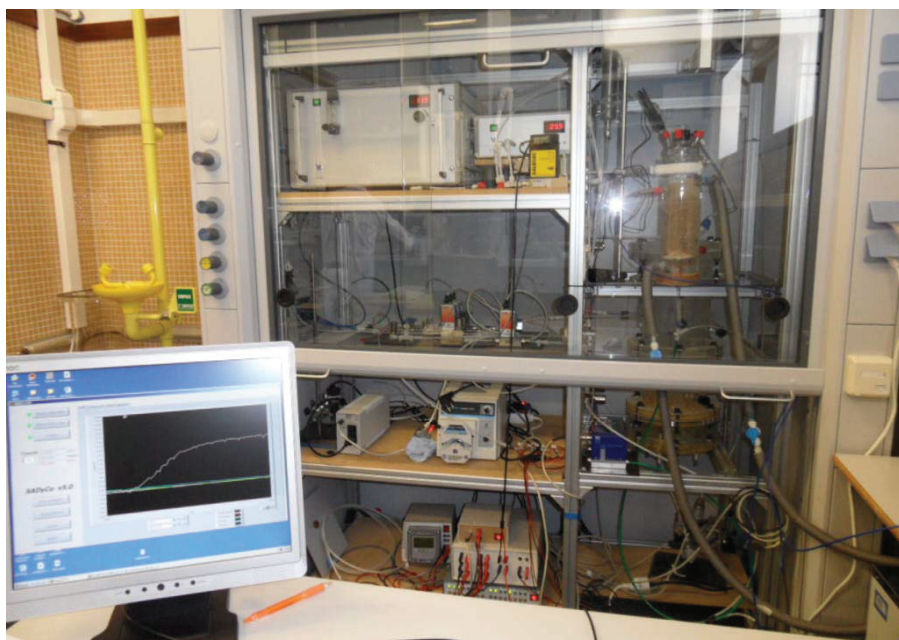


Figura 6.1: Fotografía de la planta piloto de ozonización con la pantalla del ordenador de adquisición y control.

La planta piloto cuenta con un generador de ozono Anseros COM-AD-04, sobre el que puede modificarse la producción de ozono modificando la frecuencia de pulso en las lámparas de descarga. Este generador se alimenta con oxígeno puro (Carburos Metálicos) a presión constante de 0.9 bar. Bajo estas condiciones, la concentración máxima medida está en torno a 80 g Nm^{-3} para un caudal de 2 L min^{-1} .

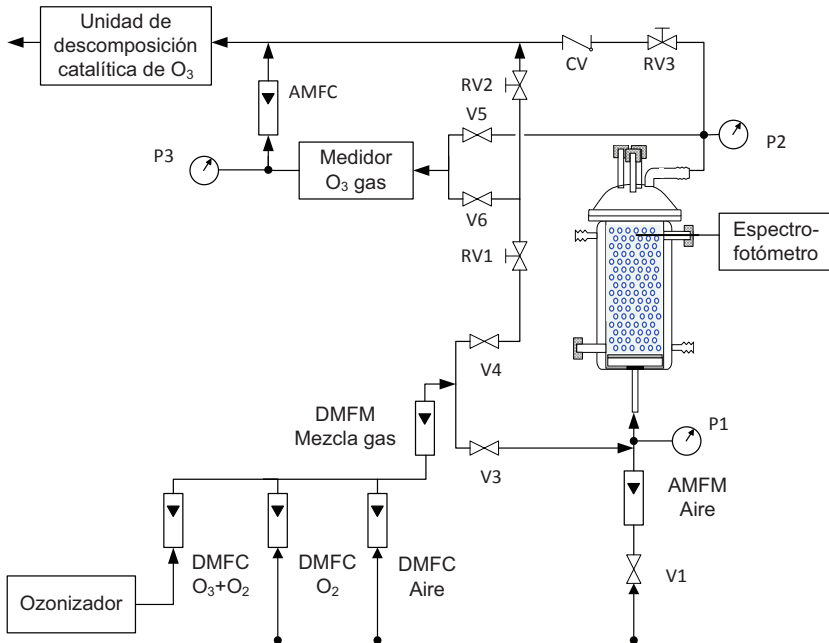


Figura 6.2: Esquema de la planta piloto de ozonización.

Para desgasificar el reactor se utiliza un flujo de aire controlado por un caudalímetro másico analógico modelo D6210 de M+W Instrumentation GmbH, ver AMFM en figura 6.2. El caudal se fija mediante una válvula de regulación manual (no mostrada en el diagrama). La mezcla de gases que se introduce al reactor se realiza a través de tres controladores de caudal másico digitales EL-Flow F201-CV de Bronkhorst (ver DMFC O_3+O_2 , O_2 y Aire en figura 6.2), y la mezcla resultante se mide con un caudalímetro másico digital EL-Flow F111B de Bronkhorst (DMFM Mezcla gas en figura 6.2). Estos instrumentos digitales están conectados a través de un bus RS485 y comunicados por medio de un servidor DDE (Dynamic Data Exchange). Además, el cable RS485 está conectado al ordenador vía un convertidor RS485-USB (NI USB-485 de National Instruments) ofreciendo la máxima capacidad de conexión con los mínimos recursos de computación.

La mezcla de gases se envía al reactor o a la derivación (bypass del reactor) utilizando varias válvulas automáticas de SMC (V1 a V6 en figura 6.2). Estas válvulas se controlan con el puerto digital de la tarjeta de adquisición utilizando una interfaz de fabricación propia, que convierte el estado de cada puerta digital a una señal de 0-24 V, que comanda cada una de las válvulas. Mediante la combinación

de válvulas de la figura 6.2 es posible medir el ozono gas no sólo a la entrada del reactor, sino también a la salida.

La concentración de ozono en fase gas se mide utilizando el equipo Ozomat GMR-TI de Anseros, que consiste en un espectrofotómetro de absorbancia UV a 254 nm, el cual es capaz de medir concentraciones hasta 200 g Nm^{-3} . Resulta importante considerar que el caudal y la presión en el medidor se registran, P3. El caudal a través de la celda de medida en el medidor de O_3 debe ser constante porque si su valor cambia se registrarían diferentes tiempos de retardo en las curvas cinéticas. Por tanto, un controlador de caudal másico analógico Aalborg GFC17 (AMFC en figura 6.2) está conectado al medidor Ozomat, fijando un caudal de 0.3 L min^{-1} . La concentración de ozono gas medida depende de la presión y la constancia de esta variable no puede asegurarse en toda la instalación. Para evitar este problema, en lugar de medir la concentración del ozono en las unidades dadas por el instrumento (g Nm^{-3}), es mejor utilizar unidades de fracción molar. Esta conversión de unidades tiene la ventaja de que la fracción molar no es sensible a cambios de presión y por tanto será igual en el medidor que en el reactor. Adicionalmente, se mide la presión del gas en dos puntos críticos del sistema, como son la entrada y la salida del reactor (P1 y P2 en la figura 6.2, respectivamente). Todos los sensores de presión son PTX 1400 de Druck Limited y ofrecen una salida a 4-20 mA proporcional a la galga de presión.

Para medir la concentración de diferentes sustancias dentro del reactor por medio de absorbancia se utiliza una sonda óptica que se introduce en el interior del reactor con el fin de medir las absorbancias de las sustancias a degradar como colorantes o del propio ozono. En primer lugar se utilizó una sonda Hellma Ultra-Mini Immersion Probe 661.622 conectada a un espectrofotómetro Unicam Helios-Gamma. Este espectrofotómetro estaba conectado mediante un puerto RS232 al ordenador. Sin embargo, en la mayor parte de la tesis se ha utilizado una sonda óptica conectada mediante fibra óptica a una fuente luminosa de deuterio/wolframio (OceanOptics DH2000S) y a un espectrofotómetro de alta resolución OceanOptics HR4000. El espectrómetro es capaz de realizar medidas del espectro completo entre 200 y 1100 nm con una resolución de 0.02 nm y tiempos de integración mínimos de 4 ms, si bien se escogen tiempos de integración entre 100 y 200 ms para incrementar la sensibilidad de detección. El muestreo de datos se realiza por lo general cada 500 ms. Este espectrofotómetro se encuentra conectado por vía USB al ordenador.

Finalmente, todas las entradas y salidas analógicas de los instrumentos están conectadas a un ordenador utilizando una tarjeta de adquisición Advantech PC11710-HG. La tarjeta tiene 8 entradas analógicas configuradas en modo diferencial y 16 salidas/entradas digitales, que se utilizan para controlar las válvulas automáticas. Para controlar todo el proceso se utiliza un programa desarrollado en LabView 8.20 que gestiona adecuadamente todos los dispositivos conectados al ordenador. Este programa tiene diferentes modos de trabajo para activar las diferentes válvulas del sistema y controlar algunas variables (tal como se observa en la figura 6.3)

o para el seguimiento en tiempo real de variables del proceso como se observaba en la figura 6.1.

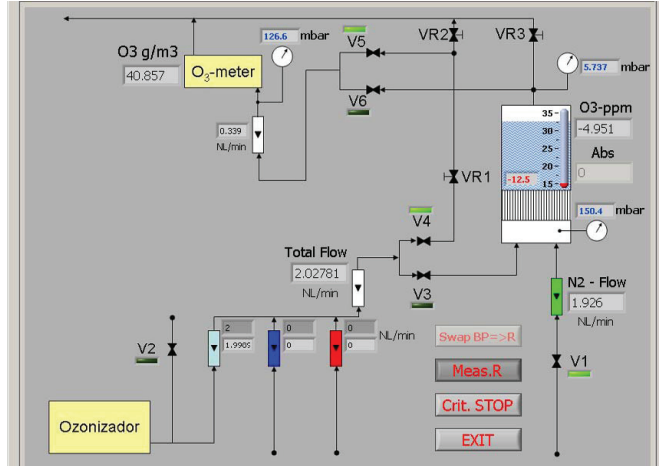


Figura 6.3: Captura de pantalla del programa de adquisición y control del sistema de la planta piloto de ozonización.

La planta piloto está preparada para utilizar diferentes tipos de reactores de burbujeo. Aunque normalmente se trabaja con dos reactores diferentes:

- **Reactor de 10 L:** Se trata de un reactor modular de metacrilato con capacidad de 10 L y con una cámara de mezcla de gas inferior de 2.55 L. En esta cámara el gas homogeneiza su composición y la presión antes de entrar al reactor. La cámara evita discontinuidades de flujo y composición durante la inyección de ozono. La entrada del gas se realiza a través de un sistema de 61 capilares distribuidos uniformemente sobre la superficie del reactor con 2.1 cm de separación entre ellos. Los capilares tienen 140 mm de longitud y un diámetro interno de 0.4 mm. Con esta configuración y las condiciones de trabajo habituales se asegura la no coalescencia de las burbujas. Este reactor se muestra en la figura 6.4.
- **Reactor de 1 L:** Consiste en un reactor encamisado de 1 L con un diámetro de 65 mm. Tiene dos tomas laterales y 4 superiores en la tapa. El gas se introduce por medio de un difusor de placa porosa de vidrio, cuya imagen detallada puede verse en la figura 1.12. La camisa del reactor se conecta para controlar la temperatura a un baño de recirculación refrigerado Frigiterm-10 de JP Selecta. Este reactor se muestra en la figura 6.5, además es el que se muestra esquematizado en la figura 6.2, ya que es el más utilizado a lo largo de esta tesis.



Figura 6.4: Reactor de 10 L modular con distribuidor de gas por capilares.



Figura 6.5: Reactor de 1 L con difusor de placa porosa.

Cabe destacar que todas las conducciones de la planta por las que pasa o puede pasar ozono son de PVDF con el fin de evitar la degradación de la instalación, así como la desaparición de parte del ozono por reacción con otros materiales. Así mismo, los diferentes rácores y electroválvulas utilizados son aptos para trabajar con este gas oxidante.

6.2 Ensayos cinéticos en fase homogénea

La planta descrita anteriormente permite realizar estudios cinéticos en fase heterogénea, es decir en mezclas gas-líquido. Tal como se ha diseñado la planta se puede estudiar la transferencia del ozono a la fase líquida y medir la evolución de la concentración de ozono en la fase gas a la salida del reactor y la absorbancia a diferentes longitudes de onda de la fase líquida. La fase gas entra de forma continua en el reactor, mientras que la fase líquida permanece en régimen discontinuo dentro del reactor. Este hecho implica que para estudiar las cinéticas hay que estudiar conjuntamente la cinética de una reacción química acoplada con la transferencia del compuesto gaseoso (O_3).

Con la finalidad de desacoplar los fenómenos de transporte de la reacción química se ha realizado una modificación sobre la planta piloto. Se ha introducido un circuito de recirculación sobre el reactor de burbujeo de la planta. Esta recirculación toma fase líquida del reactor de burbujeo y la impulsa a un segundo reactor utilizando una bomba peristáltica (MasterFlex). El líquido se introduce al segundo reactor (reactor homogéneo) por la parte inferior y se extrae por la parte superior, conduciéndolo de nuevo al reactor de burbujeo. La toma de líquido en el reactor de burbujeo se realiza por debajo del difusor para evitar la entrada de burbujas. En la figura 6.6 se muestra el esquema de la planta piloto con la recirculación y el reactor homogéneo. Se puede observar cómo en este caso la sonda óptica se introduce en este segundo reactor a fin de estudiar las cinéticas en fase homogénea. Además, para poder estudiar las cinéticas en un reactor discontinuo de tanque agitado (RDTA) se instalan válvulas manuales justo a la entrada y salida del reactor.

El reactor consiste en un reactor encamisado de 0.29 L de vidrio. Consta de dos entradas laterales, una inferior para la entrada del líquido y una superior para la introducción de la sonda óptica. En la parte superior consta de una salida más ancha donde se coloca la salida de líquido y un séptum para poder realizar toma de muestras mediante jeringuillas, así como poder introducir una sonda de temperatura. La camisa del reactor se conecta al baño de recirculación refrigerado Frigiterm-10 de JP Selecta. En la figura 6.7 se muestra una fotografía de este reactor. Además, dentro del reactor se coloca una barra magnética y el reactor se instala sobre un agitador magnético a fin de mantener una mezcla homogénea dentro del reactor.

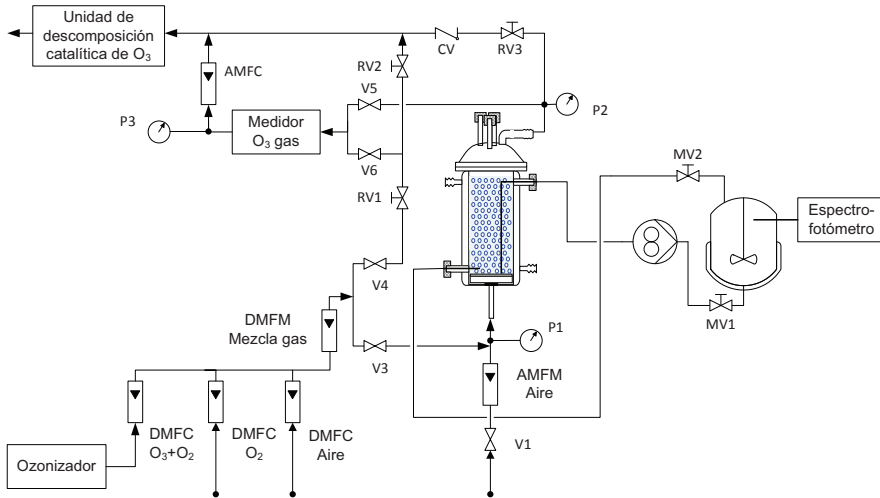


Figura 6.6: Esquema de la planta piloto de ozonización con la recirculación para trabajar con un reactor homogéneo



Figura 6.7: Fotografía del reactor homogéneo utilizado.

6.3 Calibración de Instrumentos

6.3.1 Calibración del espectrofotómetro

El paso óptico de la sonda óptica conectada al espectrofotómetro HR4000 se verificó utilizando disoluciones de dicromato potásico acidificado y comparando las medidas de absorbancia con los valores de referencia estándar (R. Burke y Mavrodineanu 1976; R. W. Burke y Mavrodineanu 1977). Se utilizaron cinco soluciones independientes de dicromato potásico ($K_2Cr_2O_7$ CAS 7778-50-9) de 6.9×10^{-5} , 1.38×10^{-4} , 2.04×10^{-4} , 2.75×10^{-4} and 3.40×10^{-4} M en ácido perclórico 10^{-3} M. Las absorbancias se midieron a las longitudes de onda de 235, 257, 313 y 350 nm.

Los resultados obtenidos de absorptividad molar (absorbancia dividida por la concentración de $K_2Cr_2O_7$) se muestran en la tabla 6.1. Estos valores se compararon con los valores estándar (R. W. Burke y Mavrodineanu 1977), Tabla 6 - página 26. Con ello se determinó el paso óptico de nuestra sonda óptica. Del conjunto de medidas se calculó un valor de 0.57 ± 0.01 cm, en lugar de los 0.5 cm de longitud nominal que marca el fabricante. Es de entender que cualquier ligera desviación del conjunto del espectrofotómetro se englobará en esta corrección.

Tabla 6.1: Absorptividad molar para diferentes concentraciones de dicromato potásico a diferentes longitudes de onda

$C_{K_2Cr_2O_7}$ (mol L ⁻¹)	Absorptividad molar (L mol ⁻¹)			
	235 nm	257 nm	313 nm	350 nm
6.9×10^{-5}	2025	2386	793	1762
1.38×10^{-4}	2064	2391	802	1788
2.04×10^{-4}	2090	2412	827	1802
2.75×10^{-4}	2074	2410	810	1792
3.40×10^{-4}	2082	2415	823	1796

El espectro característico del ozono se muestra en la figura 6.8 según se encuentre en fase gas o disuelto en agua. La sonda óptica conectada al espectrofotómetro se instaló dentro del reactor y se midió la absorbancia de la mezcla oxígeno/ozono circulando a través del reactor o en el agua saturada con ozono. Ambos espectros UV se registraron con el mismo instrumento mostrando que los máximos de absorbancia son 254 y 258 nm para la fase gas y para la fase líquida, respectivamente. Estos datos coinciden que los reportados por M. L. Kilpatrick, Herrick y M. Kilpatrick (1956). La discrepancia entre la fase gas y la fase líquida se debe al efecto de solvatación, el cual es causado por la interacción dipolo-dipolo entre el ozono y las moléculas de agua (Suppan 1990).

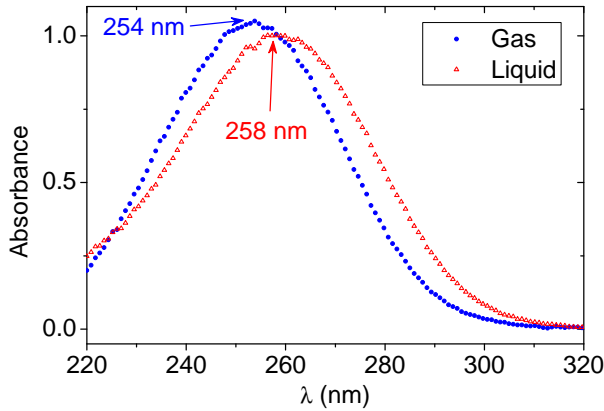


Figura 6.8: Espectro UV del ozono en fase gas y en medio acuoso

6.3.2 Calibración del medidor de ozono en fase gas

La medición de la concentración de gas ozono desde el medidor de ozono en fase gaseosa (Anseros Ozomat GMRTI) se contrastó utilizando la medición de la absorbancia proporcionada por la sonda óptica conectada al espectrofotómetro HR4000 situada en el interior del reactor vacío (sin fase líquida). La concentración medida usando la sonda óptica se calculó a partir de la absorbancia a 253.7 nm usando el coeficiente de extinción molar en la fase gaseosa de $\epsilon(\text{O}_3)_g = 2.987 \pm 26 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ (Orphal 2003). Los resultados del O_3 -metro y la sonda óptica conectada al espectrofotómetro se utilizan para determinar las respectivas fracciones molares corregidas con la temperatura y presiones en el O_3 -metro o en el interior del reactor. La fracción molar de cada medición se determinó de acuerdo con las ecuaciones 6.1 y 6.2. La Ecuación 6.1 calcula la fracción molar a partir de la absorbancia teniendo en cuenta el paso óptico del espectrofotómetro, l , el coeficiente de extinción molar del ozono en fase gaseosa, $\epsilon(\text{O}_3)_g$, y la presión dentro del reactor, $P2$. La Ecuación 6.2 calcula la fracción molar a partir de la concentración de ozono en g m^{-3} teniendo en cuenta la masa molecular del ozono, $M_r(\text{O}_3)$, y la presión en la línea del O_3 -metro, $P3$. El factor de 1000 en la Ecuación 6.2 convierte la concentración de ozono a partir de g m^{-3} a g L^{-1} .

$$y_{\text{O}_3}(\text{espectrofotometro}) = \frac{A_{253.7} RT}{l \epsilon(\text{O}_3)_g P2} \quad (6.1)$$

$$y_{\text{O}_3}(\text{O}_3 - \text{metro}) = \frac{C_{\text{O}_3}^g (\text{g m}^{-3}) RT}{10^3 M_r(\text{O}_3) P3} \quad (6.2)$$

Con estas consideraciones, las concentraciones medidas por ambos dispositivos son análogas para fracciones molares en el intervalo de 0.002 a 0.02 (3.5 a 40 g Nm^{-3}), como se puede observar en la figura 6.9. Los valores más altos de concentración no se consideran debido a que la absorbancia medida era mayor que la unidad; por lo tanto, se observó una no linealidad en la ley de Lambert-Beer. Además, el O3-metro fue probado para utilizarlo con las mismas condiciones de operación (generador de ozono en el 90 % de potencia y 2 L min^{-1} del caudal de oxígeno) obteniendo un valor medio de 68 g Nm^{-3} de ozono en fase gaseosa (fracción molar igual a 0.0322) con una desviación estándar de 3.4 % .

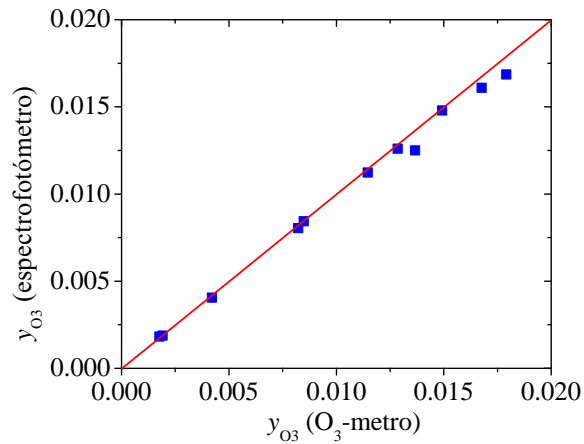


Figura 6.9: Comparación entre la concentración de ozono medida en la fase gas utilizando el medidor de ozono y la sonda óptica conectada al espectrofotómetro.

6.4 Metodologías Analíticas

En esta sección se describen los métodos analíticos seguidos para evaluar la concentración de ozono disuelto y de peróxido de hidrógeno. Así mismo se añade un subapartado al final para describir el procedimiento para preparar tampones de fosfatos a diferentes pHs manteniendo la fuerza iónica constante.

6.4.1 Análisis de ozono disuelto

En la introducción, en la subsección 1.4.1, se ha comentado la discrepancia que existe entre diferentes estudios para establecer un coeficiente de extinción molar para el ozono disuelto en agua. Por tanto, las medidas de absorbancia UV para medir la concentración de ozono en fase líquida se contrastaron con diferentes métodos de análisis de ozono. En el mismo punto de la Introducción también se han comentado los principios básicos de los principales métodos utilizados por diferentes autores para analizar la concentración de ozono. En este caso, se han utilizado dos métodos basados en la reacción del índigo (estándar y modificado), yodometría y método del hierro (II). Cabe destacar que todas las disoluciones utilizadas en los métodos de análisis se prepararon con agua desmineralizada (SETA OSMO BL6).

Método Estándar del AWWA del Azul de Índigo (método de Bader y Hoigné)

Este método se llevó a cabo siguiendo el procedimiento indicado por Bader y J. Hoigné (1982). Una solución tamponada con sal de ácido 5,5',7-indigotrisulfónico tripotásico (CAS 28606-01-1; $M_r = 616,72 \text{ g mol}^{-1}$, Sigma-Aldrich) se preparó con una concentración inicial de $1.25 \times 10^{-4} \text{ M}$ (reactivo II, según el artículo original). A continuación se añadieron 10 mL de reactivo II a dos matraces aforados de 100 mL. Uno de ellos se llenó con agua destilada, y en el otro se añadió la muestra que contiene ozono y luego se llenó hasta el enrase de agua destilada. Las muestras que contienen ozono fueron tomadas con una jeringa directamente del reactor de burbujeo para evitar la desorción de ozono.

La cantidad tomada por la jeringuilla se determinó por gravimetría, pesando la jeringa antes y después de la toma de muestras. Ambas soluciones se agitaron para permitir la reacción entre el ozono y el índigo, y luego se midió la absorbancia a 600 nm para ambas muestras usando un espectrofotómetro UV Shimadzu modelo MultiSpec-1501. La concentración de ozono en la muestra se determinó de acuerdo a la Ecuación 6.3 (idéntica a la Ecuación 1.2 donde se describe en detalle) donde $\epsilon_{\text{índigo}} = 20000 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ según (Bader y J. Hoigné 1982).

$$C_{\text{O}_3} = \frac{\Delta A V_{\text{sol}}}{\epsilon_{\text{índigo}} l V_{\text{muestra}}} \quad (6.3)$$

El reactor, de donde se toma la muestra, se encuentra lleno de una disolución tampón igual a la del reactivo de índigo. Esta disolución tampón se prepara con $10 \text{ g L}^{-1} \text{ NaH}_2\text{PO}_4$ y 7 mL L^{-1} de H_3PO_4 . El pH de esta disolución es igual a 1.7, suficientemente ácido para evitar problemas de descomposición de ozono disuelto. Además, cabe destacar que la densidad de las disoluciones se determinó por flotabilidad con una balanza de Mohr.

Método del Índigo Modificado

El procedimiento es similar al anterior, pero en este caso la determinación de la concentración de ozono se basa en una curva de calibración propia, midiendo la absorbancia a 600 nm de las disoluciones de índigo. Esta curva se determinó experimentalmente usando disoluciones de concentración conocida, teniendo en cuenta el grado de pureza del índigo como 85 % (Bader y J. Hoigné 1982). La curva de calibración mostró un coeficiente de extinción molar del índigo a 600 nm de $21367 \pm 319 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$. En la figura 6.10 las soluciones de índigo se prepararon utilizando el mismo medio tamponante que en el método original (anterior), así como en la disolución tampón del reactor.

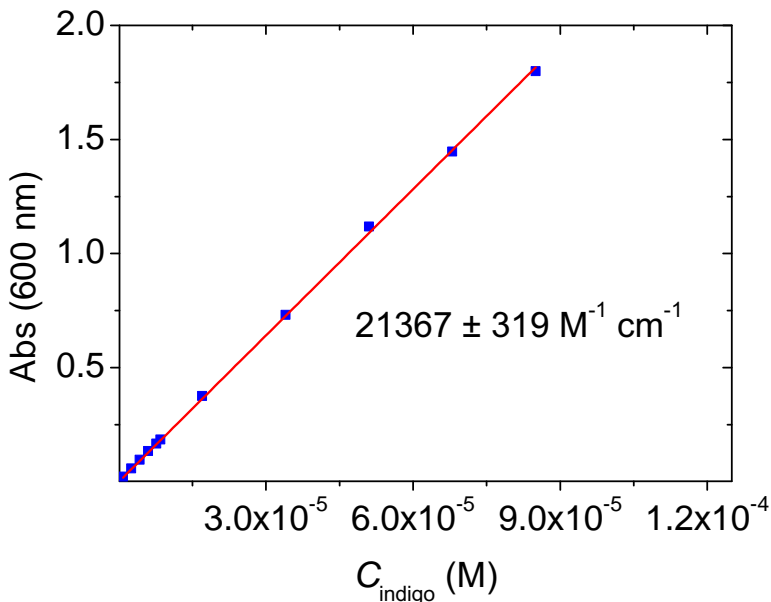


Figura 6.10: Curva de calibración de la absorbancia frente a la concentración de índigo de donde se calcula el coeficiente de extinción molar del índigo ($21367 \pm 319 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$)

Un segundo método de muestreo se puso a prueba con el fin de evitar la desorción de ozono en la manipulación de la muestra. En primer lugar, se toma una cantidad de la solución de índigo de concentración conocida en una jeringa. La cantidad tomada se determinó por gravimetría antes y después de la carga de la jeringa. Luego, en segundo lugar, con la misma jeringa tomamos una muestra del reactor, cuya cantidad también se determinó por diferencia de pesada. Este procedimiento permite que la reacción directa de ozono con índigo tenga lugar dentro de la jeringa evitando, de una manera más eficaz, la desorción de ozono debido a que hay que evitar el contacto de la muestra con la atmósfera abierta antes de la reacción con el índigo. Por último, la concentración del ozono se determinó midiendo el agotamiento de absorbancia a 600 nm y considerando una estequiometría 1:1 entre ambos reactivos (Felix y col. 2011).

Yodometría

En este caso se utilizó la oxidación de yoduro a yodo y la posterior medida de la concentración de yodo producido por titulación con tiosulfato de sodio, según las reacciones 1.1 y 1.2 (página 33). Aunque no existe unanimidad en la concreción de la estequiometría de la reacción de oxidación del yoduro por el ozono, como se ha comentado previamente.

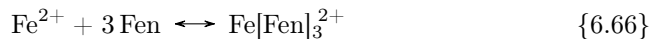
En este caso se utiliza el mismo medio tamponante que en los métodos anteriores ($10 \text{ g L}^{-1} \text{ NaH}_2\text{PO}_4 + 7 \text{ mL L}^{-1} \text{ de H}_3\text{PO}_4$, $\text{pH} \simeq 1.7$) para la disolución del reactor y para preparar la disolución reactiva, en este caso disolución de KI (CAS 7681-11-0) 0.045 M. Se tomó aproximadamente 1 mL de la disolución de KI con una jeringuilla y, a continuación, se tomó directamente del reactor la muestra con ozono en la misma jeringa (aproximadamente 10 mL). Las cantidades de las muestras se determinaron por diferencia de pesada.

Finalmente, se tituló el yodo generado con tiosulfato de sodio. El tiosulfato, a su vez, fue estandarizado previamente utilizando soluciones recién preparadas de KI y KIO_3 (CAS 7758-05-6) (Xie, Mcdonald y Margerum 1999). Cabe señalar que para facilitar la detección del punto final en ambas titulaciones se utilizó una disolución de almidón como indicador.

Método del Fe (II) y fenantrolina

Este método se basa en la oxidación del Fe (II) a Fe (III) según la reacción 1.3 (página 34). El procedimiento seguido fue similar a los precedentes. Se preparó una disolución de sulfato ferroso de 1.2×10^{-4} M, que se tomaba en una jeringa y la muestra con ozono se tomó en la misma jeringa por el septum del reactor. Las cantidades de cada solución se determinaron por diferencia de pesada.

A continuación, el Fe (II) en exceso se evaluó mediante la formación de un complejo con 1,10-fenantrolina monohidrato (CAS 5144-89-8), según la reacción 6.66 (Peterson 1953; Harvey Jr, Smart y Amis 1955). La concentración de este complejo coloreado se determinó por absorbancia a 512 nm utilizando el espectrofotómetro Shimadzu modelo MultiSpec-1501. Se obtuvo el coeficiente de extinción molar para este complejo utilizando una curva de calibración propia como 10910 ± 224 $M^{-1} \text{ cm}^{-1}$. Este valor coincide con el valor encontrado en bibliografía de 10945 $M^{-1} \text{ cm}^{-1}$ (Harvey Jr, Smart y Amis 1955).



Las soluciones de Fe (II) se prepararon usando FeSO_4 que se estandarizó con permanganato de potasio (KMnO_4) que se estandarizó, a su vez, previamente con oxalato de sodio ($\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$). La concentración de la disolución de FeSO_4 fue de 1.2×10^{-4} M. En este caso la disolución también estaba tamponada, pero con tampón de $\text{pH} = 3$, formado con 23.76 g L^{-1} NaH_2PO_4 y 1.83 mL L^{-1} de H_3PO_4 . La razón de utilizar un tampón menos ácido que en los otros métodos se debe a que la fenantrolina funciona adecuadamente entre $\text{pH} = 3$ y $\text{pH} = 7$, por lo que se trabajó al menor pH posible para evitar problemas de autodescomposición del ozono. Este mismo tampón también se utilizó en la disolución del reactor de burbujeo.

Por otra parte, cabe destacar que se verificó que el oxígeno no oxidara el Fe (II), después de un experimento independiente usando oxígeno puro en la entrada de gas del reactor. Se observó que la concentración de Fe (II) en la jeringa no disminuía al tomar la muestra del reactor.

6.4.2 Análisis de peróxido de hidrógeno

Puesto que el ozono en su proceso de autodescomposición genera peróxido de hidrógeno, en algunos experimentos resulta interesante conocer la concentración de dicha sustancia. En este caso se utiliza el método colorimétrico del Oxalato de Titanio, ya que es un método en el que se forma un complejo coloreado (Wagner y Ruck 1984). Si se utilizara un método basado en el poder oxidante del peróxido

de hidrógeno (como podría ser el DPD (Bader, Sturzenegger y J Hoigné 1988)) se producirían errores por la presencia de ozono e incluso de oxígeno.

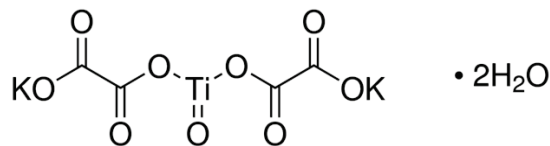


Figura 6.11: Fórmula del dihidrato del oxalato potásico de óxido de titanio

El reactivo utilizado se preparó disolviendo 3 g de ácido oxálico dihidratado (CAS 6153-56-6) y 2 g de oxalato óxido potásico de titanio ($K_2TiO(C_2O_4)_2 \cdot 2H_2O$ CAS: 14402-67-6, ver figura 6.11) en 0.1 L de agua caliente. Por tanto las concentraciones eran de 2.4×10^{-1} M para el ácido oxálico y 5.6×10^{-2} M para el oxalato. Este reactivo se añade a la muestra a analizar y se mide la absorbancia del complejo formado a 385 nm en el espectrofotómetro Helios Delta ThermoSpectronic utilizando una cubeta de cuarzo de 5 cm. La concentración de H_2O_2 se determina a partir de una recta de calibración previa realizada a partir de disoluciones de concentración conocida. El peróxido de hidrógeno utilizado para preparar las disoluciones de concentración conocida se valoró utilizando permanganato potásico (titulado a su vez con oxalato sódico). En nuestro caso se añade 0.5 mL a 11 mL de muestra. Todos estos volúmenes se midieron con micropipetas de precisión (los 11 mL con volúmenes aditivos $4.5 + 4.5 + 2$).

A partir de nuestra recta de calibración (figura 6.12) se determina un coeficiente de extinción molar para el complejo de titanio de $1035 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ según la Ecuación 6.4. Este valor es muy cercano al valor encontrado en bibliografía de $1005 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ (Kosaka y col. 1998; Schick, Strasser y Stabel 1997; Wagner y Ruck 1984).

$$\epsilon = \frac{5413.5 \text{ M}^{-1}}{5 \text{ cm}} \frac{11 \text{ mL}}{11.5 \text{ mL}} = 1035 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1} \quad (6.4)$$

Cabe destacar que para evitar que el compuesto oxalato o el complejo formado reaccionasen con el ozono la muestra era burbujeada con aire para desorber el ozono.

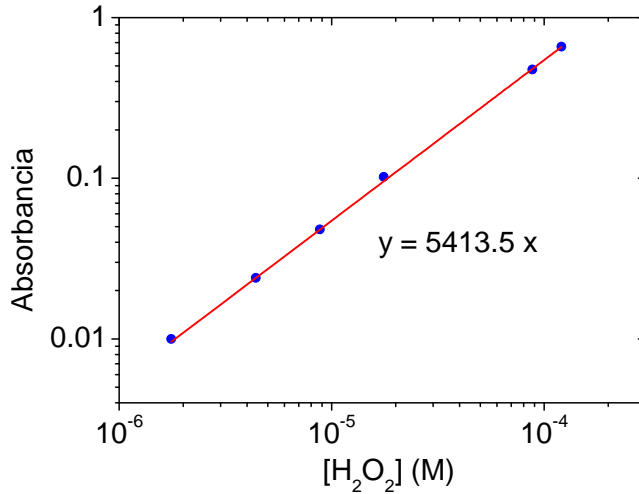
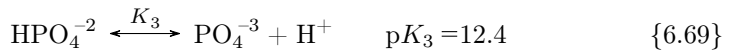
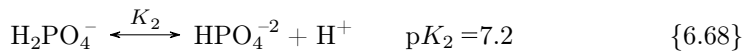
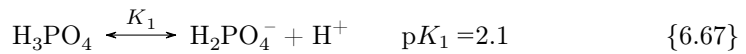


Figura 6.12: Curva de calibración de absorbancia en función de la concentración de peróxido de hidrógeno

6.4.3 Preparación de tampones de fuerza iónica constante

A lo largo de la parte experimental del presente proyecto se han utilizado tampones de fosfatos para mantener el pH constante en cada ensayo. Además se utilizan disoluciones tamponantes de fuerza iónica definida a fin de poder controlar las consecuencias que pueda causar el efecto iónico sobre los parámetros estudiados. Las disoluciones tampón se preparan a partir de las sales de sodio de los fosfatos, por lo que se deberán tener en cuenta los iones sodio (Na^+), los iones del equilibrio del agua (H^+ y OH^-), y los iones fosfatos (H_2PO_4^- , HPO_4^{2-} y PO_4^{3-}). La concentración de sodio viene directamente dada por la cantidad añadida de sales. La concentración de H^+ y OH^- se determinan a partir del pH. Finalmente la concentración de iones fosfato se determina a partir de su equilibrio en disolución acuosa:



La concentración de cada ion fosfato se determina utilizando las constantes de equilibrio como:

$$[\text{H}_3\text{PO}_4] = \frac{[\text{H}_3\text{PO}_4]_0 + [\text{H}_2\text{PO}_4^-]_0 + [\text{HPO}_4^{2-}]_0 + [\text{PO}_4^{3-}]_0}{1 + \frac{K_1}{[\text{H}^+]} + \frac{K_1 K_2}{[\text{H}^+]^2} + \frac{K_1 K_2 K_3}{[\text{H}^+]^3}} \quad (6.5)$$

$$[\text{H}_2\text{PO}_4^-] = [\text{H}_3\text{PO}_4] \frac{K_1}{[\text{H}^+]} \quad (6.6)$$

$$[\text{HPO}_4^{2-}] = [\text{H}_2\text{PO}_4^-] \frac{K_2}{[\text{H}^+]} \quad (6.7)$$

$$[\text{PO}_4^{3-}] = [\text{HPO}_4^{2-}] \frac{K_3}{[\text{H}^+]} \quad (6.8)$$

Los tampones se preparan fijando la fuerza iónica, por ejemplo $I = 0.1 \text{ M}$ (el valor utilizado comúnmente a lo largo de la tesis). Por tanto, al fijar la fuerza iónica y el pH deseado, a partir del balance de cargas iónicas (Ecuación 6.9), de la definición de I (Ecuación 6.10) y de las ecuaciones 6.5 - 6.8, se obtienen las concentraciones de cada compuesto a añadir. Como ejemplo, en la tabla 6.2 se indican las concentraciones de cada compuesto de fosfatos a añadir a la disolución tampón para conseguir el pH deseado con una fuerza iónica de 0.1 M .

$$[\text{H}^+] + [\text{H}_2\text{PO}_4^-]_0 + 2[\text{HPO}_4^{2-}]_0 + 3[\text{PO}_4^{3-}]_0 = [\text{H}_2\text{PO}_4^-] + 2[\text{HPO}_4^{2-}] + 3[\text{PO}_4^{3-}] + [\text{OH}^-] \quad (6.9)$$

$$I = \frac{1}{2} ([\text{H}_2\text{PO}_4^-] + 4[\text{HPO}_4^{2-}] + 9[\text{PO}_4^{3-}] + [\text{H}_2\text{PO}_4^-]_0 + 2[\text{HPO}_4^{2-}]_0) + \frac{1}{2} (3[\text{PO}_4^{3-}]_0 + [\text{H}^+] + [\text{OH}^-]) \quad (6.10)$$

Tabla 6.2: Concentraciones de los iones fosfato para disoluciones tampones de fuerza iónica de 0.1 M a diferentes pH

pH	[H ₃ PO ₄] ₀ (M)	[H ₂ PO ₄ ⁻] ₀ (M)	[HPO ₄ ²⁻] ₀ (M)	[PO ₄ ³⁻] ₀ (M)
0.5	4.2973	-	-	-
1.0	1.3589	-	-	-
1.5	0.4297	0.0684	-	-
2.0	0.1359	0.0899	-	-
2.5	0.0429	0.0968	-	-
3.0	0.0136	0.0990	-	-
3.5	-	0.1018	-	-
4.0	-	0.1005	-	-
4.5	-	0.0999	-	-
5.0	-	0.0984	4.857×10^{-4}	-
5.5	-	0.0944	1.842×10^{-3}	-
6.0	-	0.0841	5.294×10^{-3}	-
6.5	-	0.0626	0.0125	-
7.0	-	0.0346	0.0218	-
7.5	-	0.0143	0.0286	-
8.0	-	5.015×10^{-3}	0.0317	-
8.5	-	1.635×10^{-3}	0.0328	-
9.0	-	5.019×10^{-4}	0.0331	-
9.5	-	9.215×10^{-5}	0.0333	-
10.0	-	-	0.0330	1.791×10^{-4}
10.5	-	-	0.0321	7.080×10^{-4}
11.0	-	-	0.0296	2.212×10^{-3}

6.5 Descripción de Experimentos Tipo

En este apartado se describen los experimentos llevados a cabo a lo largo de la tesis doctoral.

6.5.1 Determinación de la fracción de gas

La fracción de gas, ε_G , establece la proporción de gas respecto a toda la mezcla gas-líquido dentro del reactor. La fracción de gas en el reactor se ha determinado a partir de un método volumétrico basado en la medida del volumen de líquido desplazado por el gas. El dispositivo experimental utilizado es el representado en la figura 6.13, donde el aire se introduce en el reactor de 1 L a través de su difusor de placa porosa.

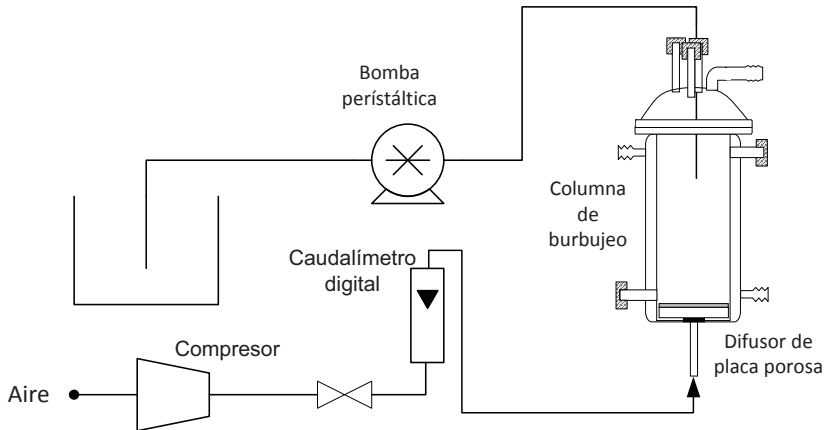


Figura 6.13: Equipo experimental para la caracterización de la fracción de gas del reactor

Para medir el volumen de líquido desalojado por el gas, antes de que se establezca el flujo de gas se extrae todo el líquido por encima del nivel fijado a una altura de 175 mm. A continuación, se hace circular el gas y se extrae todo el sobrenadante por encima del mismo nivel. De este modo se puede calcular el volumen de líquido desalojado por pesada, V_G , correspondiente al volumen de gas, y calcular ε_G según la Ecuación 6.11, donde V_{0L} es el volumen del reactor por debajo del nivel.

$$\varepsilon_G = \frac{V_G}{V_{0L}} \quad (6.11)$$

6.5.2 Determinación del coeficiente de transferencia de materia

Para la determinación del coeficiente de transferencia de materia se realizan ensayos de absorción de ozono mediante la planta piloto de la figura 6.2. Se hace circular una corriente que contiene O_3 por el reactor, parte del ozono se absorbe en la fase líquida y el resto pasa por un medidor de O_3 en fase gas. La concentración del ozono transferido al medio se mide in-situ mediante medidas de absorbancia realizadas a 258 nm utilizando la sonda óptica conectada al espectrofotómetro OceanOptics HR4000. Mientras que la concentración de ozono a la salida en fase gas se mide con el equipo Anseros también de forma continua. De este modo se registran perfectamente las concentraciones claves de este experimento dinámico.

Todos los experimentos de absorción se han realizado en un medio tamponado de fosfatos. La fuerza iónica nominal se fijó en 0.1 M y se trabajó directamente al pH proporcionado por la mezcla sin corrección posterior. Se prepararon tampones en el rango de pH entre 1 y 7, realizando los experimentos entre 5 y 30 °C. El caudal de gas a la entrada del reactor se varió de 1 a 5 NL min^{-1} manteniendo constante la potencia del generador de O_3 . Así las concentraciones de O_3 en fase gas a la entrada del reactor variaron entre 20 y 70 g Nm^{-3} .

En cada experimento se fija una potencia en el generador y la corriente de ozono se hace circular por el by-pass sin pasar por el reactor. De este modo se puede medir la concentración de ozono en la corriente de gas de entrada. Al cabo de unos 15 minutos y cuando la concentración de ozono es constante se anota la concentración de ozono medida y la presión en el medidor. Mientras por el reactor pasa una corriente de aire comprimido. Entonces se inicia el experimento cerrando la corriente de aire y haciendo pasar la corriente de gas proveniente del generador a través del reactor. Así mismo se inicia la adquisición de la absorbancia dentro del reactor, la concentración de ozono a la salida del reactor y las presiones. De este modo se adquiere la evolución de la concentración de ozono, hasta que se alcanza el estado estacionario y se detiene el experimento.

6.5.3 Determinación de la concentración de saturación de ozono

Estos mismos experimentos anteriores de absorción sirven para poder determinar la constante de Henry del ozono, puesto que se mide la concentración del ozono en fase gas y concentración en equilibrio disuelta en el líquido. Para poder considerar que la concentración en equilibrio se corresponde con la concentración de saturación, se debe asegurar que la transferencia de materia es suficientemente rápida como para que la velocidad de descomposición del ozono sea despreciable frente a la

velocidad con la que se absorbe el ozono. Esto se puede demostrar si realizamos el balance de materia para el ozono en la fase líquida según la Ecuación 6.12:

$$\frac{dC^b}{dt} = k_L a (C^* - C^b) - k_d(pH) C^b \quad (6.12)$$

donde C^b es la concentración en la fase líquida del ozono, C^* es la concentración teórica de saturación del ozono en fase líquida, $k_L a$ es el coeficiente de transferencia de materia y k_d es la constante de descomposición del ozono en función del pH considerando una cinética de primer orden.

Si esta ecuación anterior la integramos podemos calcular la concentración en el estacionario según sigue:

$$C_{est}^b(pH) = \frac{k_L a C^*}{k_L a + k_d(pH)} \quad (6.13)$$

Por tanto, según la Ecuación 6.13 si el valor de k_d es pequeño frente al valor de $k_L a$ se cumplirán las condiciones para considerar la concentración de equilibrio como la concentración de saturación teórica (A. López-López, Pic y H. Debellefontaine 2007; A López-López y col. 2007). Según Gardoni, Vailati y Canziani (2012) el valor de k_d es menor de 0.001 s^{-1} para valores de pH menores de 8. Según nuestros resultados, los valores de $k_L a$ son al menos 40 veces mayores que éstos.

6.5.4 Descomposición de ozono

Para estudiar la descomposición del ozono se utiliza la modificación de la planta piloto descrita en la sección 6.2. Para cada experimento se llenarán los reactores con la disolución tampón correspondiente y se iniciará un experimento de absorción con la bomba peristáltica conectada. De este modo la concentración de ozono irá aumentando en la fase líquida. En el reactor homogéneo, este hecho se podrá seguir mediante absorbancia con la sonda óptica a 258 nm. Cuando se alcanza la concentración estacionaria, se detiene la bomba peristáltica y se cierran las válvulas de entrada y salida del reactor homogéneo. Instantáneamente se toma una muestra de dentro del reactor con una jeringuilla a través de un septum. Sobre esta muestra se analiza la concentración de peróxido de hidrógeno.

Mediante la medida de absorbancia en continuo se seguirá la evolución de la concentración del ozono y por lo tanto se puede seguir el avance de la reacción de descomposición. Un ejemplo típico de la evolución de la absorbancia a lo largo de todo el experimento se muestra en la figura 6.14.

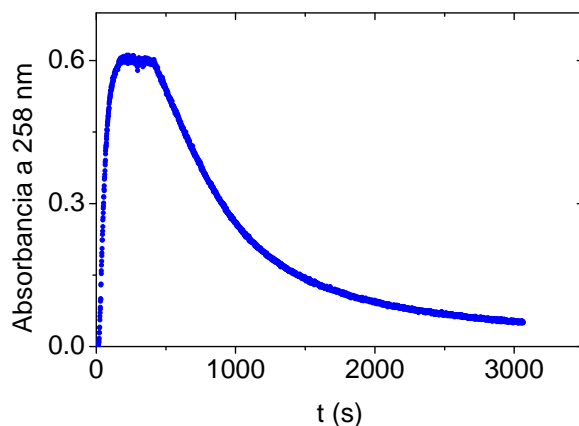


Figura 6.14: Evolución de la absorbancia a 258 nm durante todo el experimento de descomposición de ozono, en este caso a $\text{pH} = 5.9$ y temperatura de $25\text{ }^{\circ}\text{C}$

El experimento de descomposición como tal se tiene en cuenta a partir del momento en el que se cierran las válvulas del reactor homogéneo. Además, en este punto se conocerá la concentración inicial de ozono y de peróxido de hidrógeno.

Por último, cuando el avance de la reacción es el suficiente para poder determinar posteriormente los datos cinéticos correspondientes, se detiene el experimento. En este momento se toma nuevamente una muestra para analizar la concentración de peróxido de hidrógeno en el instante final del experimento.

En estos experimentos se evalúa la temperatura entre 5 y $35\text{ }^{\circ}\text{C}$ y el pH entre 1 y el mayor pH que permita una velocidad de reacción medible con los medios disponibles. Para modificar el pH se utilizarán disoluciones tampones de fosfatos.

6.5.5 Ozonización

Los experimentos de ozonización se llevarán a cabo con el fin de degradar una o varias sustancias de estudio. Estas sustancias o substratos se dispondrán disueltas en el reactor de modo discontinuo y a continuación se hará pasar una corriente de ozono a través del reactor. De este modo el ozono se transferirá a la fase líquida y reaccionará con el substrato de interés.

Del mismo modo que en los ensayos de absorción de ozono se conocerá la concentración del ozono previa a la entrada al reactor. Además la concentración de ozono en fase gas se mide de forma continua a la salida del reactor, de modo que puede conocerse la evolución del ozono no consumido por la/las reacción/ones que

tengan lugar. Si el sustrato de interés absorbe dentro del espectro UV-VIS, se puede seguir la evolución del mismo utilizando la sonda óptica conectada al espectrofotómetro y al sistema de adquisición. De esta manera, se pueden seguir ambas concentraciones y el experimento se dará por finalizado cuando ambas concentraciones se mantengan estables.

En este sentido, las sustancias más interesantes para estudiar con los dispositivos disponibles son los colorantes por su capacidad de absorción en el visible, que además no se enmascarará con la absorbancia del ozono. Además, como se ha desarrollado ya en la Introducción, estas sustancias resultan conflictivas en industrias como la textil, por lo que estudiar su degradación resulta siempre interesante. Se estudiará con detenimiento la degradación del colorante amaranto, también conocido como Acid Red 27. Aunque también se estudia la degradación de otros colorantes como son Acid Orange 7 y Acid Blue 129.

Tratamiento de aguas hospitalarias

Adicionalmente, en este proyecto también se estudiará la degradación de compuestos citostáticos, que son contaminantes de interés reciente. Para ello se realiza la ozonización de unas muestras de aguas residuales con supuesta alta concentración de este tipo de compuestos.

Las aguas residuales analizadas y tratadas proceden de un Hospital de la Comunidad Valenciana de una capacidad media. Dispone de una Unidad de Tratamiento de Quimioterapias que permite identificar sus vertidos. El hospital comprende cerca de 200 salas de consultas externas, 40 quirófanos, 1000 camas de agudos y críticos, 6 consultas externas de oncología para adultos y 2 para infantil. El efluente muestreado contenía las aguas residuales de consultas externas, hospital de día y radiología. Un sistema automático de muestreo recoge agua cada tres horas a lo largo de 12 horas, de manera que las muestras son promedios diarios y representativos de las horas de máxima actividad del hospital. El análisis de 17 compuestos citostáticos es realizado por el Instituto de Diagnóstico Ambiental y Estudios del Agua (IDAEA-CSIC) mediante extracción en fase sólida acoplada con Cromatografía de Líquidos-Espectrometría de Masas en tándem (SPE-LC-MS/MS) (Negreira, López de Alda y Barceló 2013).

El tratamiento con ozono de las aguas se realiza en el reactor de 1 L de la planta piloto, introduciendo 700 mL de muestra. La temperatura se mantiene en todos los experimentos a 20 °C. El reactor se alimenta con 1.5 LN/min de O₂ puro que pasa por el ozonizador (Anseros COM-AD-04) donde se varía la potencia para conseguir diferentes concentraciones de ozono. Puesto que se sospechaba un alto contenido de sólidos en suspensión que impide la utilización de sondas de UV para la medida in-situ de la absorbancia del medio, se caracteriza la cinética del proceso midiendo únicamente la evolución de la concentración de O₃ en fase gas. Se realizan ensayos

modificando la concentración de ozono en la fase gas. A continuación, también se realizan experimentos en los que se mantiene la concentración de ozono, pero se añaden diferentes concentraciones de peróxido de hidrógeno inicialmente.

Cabe destacar que para realizar estos experimentos se tuvieron en cuenta medidas adicionales para manipular las aguas residuales hospitalarias. Las muestras se manipularon dentro de las campanas extractoras y se utilizaron pantallas faciales y mascarillas para aerosoles. Así mismo se utilizaron batas desechables y todo el material desechable posible. Por último el material de vidrio utilizado y el laboratorio se desinfectaron utilizando lejía.

Capítulo 7

Determinación de la Solubilidad del Ozono Mediante Diferentes Metodologías Analíticas

En la sección 1.4 se realizaba un recorrido por las dificultades y discrepancias existentes en las metodologías de análisis del ozono disuelto, así como de la determinación de la solubilidad del mismo en agua. En el presente capítulo se incluye el trabajo correspondiente a la determinación de la constante de Henry para el ozono en un medio tamponado. En este trabajo se estudian y se ponen en práctica diferentes metodologías analíticas para el análisis del ozono disuelto en agua. Fruto de la comparativa de los resultados de estos diferentes métodos con las medidas de absorbancia, se ofrece un nuevo valor para el coeficiente de extinción molar del ozono disuelto.

Por otra parte se determina la solubilidad del ozono en medio acuoso en función de diferentes condiciones de temperatura y pH. Estos resultados se comparan con datos de diferentes estudios previos y se determina una nueva expresión para el cálculo de la constante de Henry en función de la temperatura para el ozono.

Este trabajo se recoge en el artículo (que se adjunta a continuación):

- Título: Determination and Validation of Henry's Constant for Ozone in Phosphate Buffers Using Different Analytical Methodologies.
- Autores: J. Ferre-Aracil, S. C. Cardona y J. Navarro-Laboulais

- Revista: Ozone Science and Engineering
- Volumen: 37 (2)
- Páginas: 106-118
- Fecha de publicación: Marzo 2015
- DOI: 10.1080/01919512.2014.927323

**Determination and validation of Henry's Constant for Ozone in
Phosphate Buffers using different analytical methodologies**

J. Ferre-Aracil, S.C. Cardona, J. Navarro-Laboulais

Universitat Politècnica de València – EPSA. Department of Chemical and Nuclear
Engineering. Pl. Ferrandiz i Carbonell , 03801 Alcoy, Alicante, (Spain). Phone: +34 963877633.
Fax: +34 963877639 e-mail: jnavarla@iqn.upv.es

Determination and validation of Henry's Constant for Ozone in Phosphate Buffers using different analytical methodologies

J. Ferre-Aracil, S.C. Cardona, J. Navarro-Laboulais

Universitat Politècnica de València – EPSA. Department of Chemical and Nuclear Engineering. Pl. Ferrandiz i Carbonell , 03801 Alcoy, Alicante, (Spain). Phone: +34 963877633. Fax: +34 963877639 e-mail: jnavarla@iqn.upv.es

Abstract

Different procedures for measuring the concentration of ozone in aqueous buffered solutions have been reviewed for the determination of Henry's constant at different temperatures and pH. Iodometry, Indigo Trisulfonate and Iron (II) chemical methods were compared with the direct UV absorbance measurement of the ozone at 258 nm. From these data a new value for the molar extinction coefficient of ozone is proposed as $3840 \pm 109 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$. After the verification of the ozone analysis methods, the solubility of ozone in phosphate buffer medium was studied with in-situ absorbance direct measurements in a device with high gas-liquid transference rate minimising the gas desorption process on samples manipulation. The decomposition of ozone was not detected at the experimental conditions tested and, in consequence, the solubility of ozone can be considered constant with the pH ranging from 2 to 7.6. The solubility of ozone was measured between 5 and 35 °C resulting in a dimensionless Henry's constant of $H_0 = 1.801 \exp[0.0277 \cdot t(^{\circ}\text{C})]$.

Keywords: ozone analysis, Henry's law constant, phosphate buffer, Indigo Blue method, iron (II) method, UV absorption, Iodometry, ozone molar extinction coefficient.

1.- Introduction

A relevant aspect in the design of water ozonation systems is the solubility of ozone in the liquid phase. Although a wide list of bibliography studies this physical phenomenon, there are still notable discrepancies in the values of the solubility constants and the methods to determinate them.

The analytical methods for measuring ozone concentrations in gas and liquid phases are extensively studied since the ozone discovery by Schönbein in 1839 and after the identification of its molecular weight (Rubin, 2001). Schönbein himself was the one who discovered the iodine liberation by the reaction of ozone with potassium iodide and the colour change in indigo solutions after the reaction with ozone (Rubin, 2001, 2002). In the late XIX century and early XX century, the method of back-titration with potassium iodide in neutral medium was defined and established as the standard method until the eighties. Then, thanks to the work of Bader and Hoigné (1981, 1982) using indigo to analyse the dissolved ozone concentration, the IOA recommended this method and it was considered as the standard method by the APHA-AWWA-WEF (APHA et al., 1989). Concurrently the ASTM defined the UV-monitoring method for determining the oxidant content of the atmosphere (Burns, 1997). Since Hartley reported the absorption spectrum of ozone between 233 and 385 nm in 1881 (Burns, 1997), the absorbance methods have been used for quantifying the ozone concentrations. In the gas phase, the UV methods are widely used because the average absorption cross-section of O₃ is accurately well known. Molina and Molina (1986), Mauersberger et al. (1986) and Daumont et al. (1992) determined it as $115.7 \cdot 10^{-19}$, $113.6 \cdot 10^{-19}$ and $113.05 \cdot 10^{-19}$ cm², respectively, at 253.65 nm and at room temperature. More recently, Orphal (2003) estimated a value of $114.1 \cdot 10^{-19}$ cm² with 0.9% of uncertainty at 298 ± 5 K and 253.65

nm, which corresponds to a molar extinction coefficient in gas-phase of $2987 \pm 27 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$. Nevertheless, in the aqueous media, there are significant discrepancies about the molar absorbance of ozone in bibliography. Different works supply values for the molar extinction coefficient of ozone dissolved in water ranging from 2900 to $3600 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ (DeMore and Raper, 1964; Boyd et al., 1970; von Sonntag and von Gunten, 2012). These differences are mainly caused by the discrepancies in the reference methods used to evaluate the ozone concentration. In addition, the ozone is unstable as a function of the pH and the presence of other substances in the solution; therefore it can lead to systematic errors on the determination of the extinction coefficient.

The standard method for the ozone determination in aqueous solutions is the indigo method based on the reaction between ozone and indigo trisulfonate assuming a 1:1 stoichiometry (Bader and Hoigné, 1982; APHA et al., 1989). The stoichiometry of this reaction was recently verified by Felix et al. (2011) for the indigo in excess. The ozone concentration is determined as a function of the absorbance difference of the indigo after and previous the reaction with ozone followed at 600 nm, according to Eq. (1).

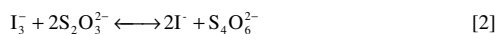
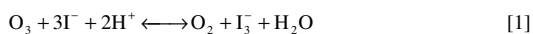
$$C_{O_3} = \frac{\Delta A V}{\epsilon_{\text{indigo}} l v} \quad (1)$$

where C_{O_3} is the ozone concentration given in mol L^{-1} , v is the volume of the sample in L, V is the volume of the solution in L, l is the path length in cm, ϵ_{indigo} is the molar extinction coefficient of indigo ($\text{L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) and ΔA is the absorbance difference before and after the reaction with the ozone. To determine the ozone concentration in mg L^{-1} , Bader and Hoigné calculated a factor f equal to 0.42, determined by Eq (2) taking into account the molecular mass of ozone, $M_r(O_3) = 47998 \text{ mg mol}^{-1}$, and $\epsilon_{\text{indigo}} = 20000 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$.

$$f = \frac{\epsilon_{\text{indigo}}}{M_r(O_3)} \quad (2)$$

One of the main problems of this method is the absence of an accurate verified value of the molar extinction coefficient for the indigo trisulfonate. Chiou et al. (1995) suggested a value of $23150 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$, while Bergshoeff et al. (1984) studied the molar absorptivity of indigo disulfonate obtaining a value of $21960 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$. Gordon et al. (2000) studied the molar absorptivity for seven sources of indigo, which ranged from 15800 to $20355 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$. The basic problem of this technique is the lack of awareness of the purity degree of the commercial indigo trisulfonate. For that, a modification of the standard method was proposed to compensate the purity degree of the indigo (Gordon and Bubnis, 2002). On the other hand, Bader and Hoigné proposed their method using UV absorbance measurements of ozone to compare with the indigo depletion results, assuming a molar absorptivity of ozone of $2900 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$. As stated before, the extinction coefficient of the ozone in aqueous solution has been determined in a wide range and the absolute error on the ozone determination depends directly on the accuracy of this coefficient.

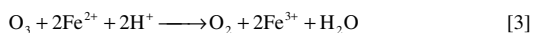
Other technique to measure ozone is the iodometric analysis, based on the oxidation of iodide with ozone and posterior evaluation of the produced iodine or its ion in solution, I_3^- , (Birdsall et al., 1952; Saltzman and Gilbert, 1959; Flamm, 1977; Masschelein, 1998). This method uses primary redox reagents and the analysis of iodine can be made by titration with sodium tiosulfate ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$) (Gottardi, 1998), according to the reactions [1] and [2] (Harris, 2007).



The ozone:iodine stoichiometry ratio of this reaction is not well established because experimentally has been evaluated that it ranges from 0.65 to 1.5 (Boyd et al., 1970; Kopczynski and Bufalini, 1971; Parry and Hern, 1973; Grunwell et al., 1983). The iodide oxidation is sensitive to the pH and to the presence of other oxidants, such as H₂O₂ or O₂, leading to the formation of iodate (Alder and Hill, 1950) and then a source of the undefined stoichiometry.

The direct oxidation of arsenic (III) has also been used to evaluate the ozone concentration, by the addition of arsenic (III) and evaluating the excess by back titration with iodine. The arsenic (III) is a primary standard and the time between the sampling and the titration of the arsenic excess does not alter the titer (Sullivan et al., 1980; Grunwell et al., 1983). However, more recent references are not found in bibliography, maybe because of the safety risks associated to the manipulation of the arsenic.

The oxidation of Fe (II) to Fe (III) has also been used, according to the reaction [3] (Hart et al., 1983). The methods based on this oxidation generally evaluate the excess of Fe (II). This analysis can be made for instance by titration with KMnO₄ (Hart et al., 1983) or by colorimetric determination using bis(terpyridine)iron(II) as reagent (Tomiyasu and Gordon, 1984; Straka et al., 1985).



In the bibliography the recommended method for analyzing the ozone in liquid phase is the indigo one because it is the most reliable and it has less interferences than the other methods (Grunwell et al., 1983; Gordon et al., 1988). In the gas phase, the suggested method is the UV absorbance measurement because the molar extinction coefficient of ozone is perfectly defined and the method does not have interferences (Gordon et al., 1988; Rakness et al., 1996).

Additionally, it is important to consider how each analytical method is applied. For example, UV absorbance measurements can be used to measure the ozone gas concentration directly in the gas line or by taking gas samples and measuring them in an independent spectrophotometer. In the liquid phase, the ozone UV absorbance can be measured in situ by an optic probe connected to a spectrophotometer or taking samples to independently measure them. The indirect measurements can have an inherent error caused by the ozone desorption, decomposition or undesirable reactions. The best way for sampling is to automate the measurement with an on-line device (Langlais et al., 1991). Grunwell et al. (1983) studied the stability of the titer of the ozonised reagent solutions and reported that the measured concentrations changed with time. Because of that, it is an important aspect to take into account for designing the experiments in order to minimise the sample handling.

Other important aspect in the measurements of the ozone solubility is the reactor configuration. The mass transfer coefficient is a fundamental aspect because the ozone steady state concentration observed in the liquid is as a function of the decomposition kinetic rate and the mass transference rate. If the mass transfer rate is high, the decomposition can be considered negligible. But, if the mass transfer is not fast enough, the ozone decay can be significant and the ozone saturation concentration observed will be lower than the theoretical one. The observed concentration will correspond to the stationary balance of both physical processes.

This work is divided in two parts. In the first part we contrasted three different analytical methodologies, Indigo standard method, iodometries and oxidation of Fe(II) and correlated them with the measurements of UV ozone absorbance. From the results we estimated a molar extinction coefficient of ozone in aqueous solution. Once the analytical methods were tested and verified, in the second part of our work, we studied

the solubility of ozone in a phosphate buffer medium for different pHs and temperatures. These results allowed us to estimate the Henry's law constant as a function of temperature and to compare it with the results found in bibliography.

2.- Instrumentation and Materials

2.1. Experimental set-up

In this study we used a small bubble column reactor placed on the ozonation pilot plant described in detail elsewhere (Cardona et al., 2010; Ferre-Aracil et al., 2013) (a scheme of the pilot plant is shown in Fig. 1). The reactor is a jacketed glass vessel with a gas sparger that consists of a porous plate. The volume of the column is 1 L and has a diameter of 65 mm. It has two lateral plugs, the upper for an optic probe and another at the bottom with a septum to allow the sampling with a syringe. The jacket of the column is connected to a refrigerated recirculation bath Frigiterm-10 of JP Selecta to control the temperature inside the reactor (T). The reactor can be fed with air, oxygen or a mixture of O_2 and O_3 coming from an ozone generator (Anseros COM-AD-04) which lets to change the ozone production. The generator is fed with pure oxygen (Carbueros Metálicos) at constant pressure of 0.9 bar. The concentration of ozone in gas phase can be measured at the input or the output of reactor by an UV-absorption O_3 -meter at 253.7 nm (Anseros, Ozomat GMRTI) which is able to measure up to 200 g m^{-3} . Additionally, the pressures are measured at the bottom (P1) and the top (P2) of the reactor and at the ozone-meter line (P3). The ozone concentration reading is corrected in temperature and pressure (Ferre-Aracil et al., 2013). Additionally, the ozone gas mole

fraction is determined and used in further calculations in order to avoid the modification of the concentrations due to changes in pressure at different points of the pilot plant.

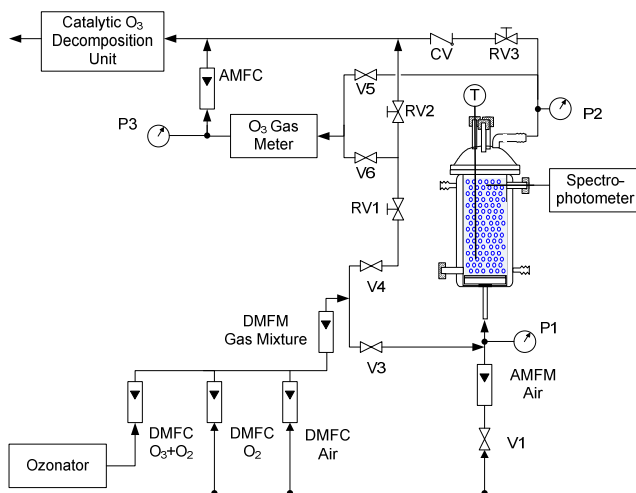


Fig. 1. Diagram of the experimental set-up.

Inside the reactor an optical probe is installed connected to a high resolution spectrophotometer OceanOptics HR4000 and to a deuterium/tungsten light source OceanOptics DH2000S using an optical fibre. The path length of the optical probe was verified using acidic potassium dichromate solution and comparing the measurements of absorbance with the values of standard reference (Burke and Mavrodineanu, 1976, 1977). Five independent solutions of potassium dichromate ($K_2Cr_2O_7$ CAS 7778-50-9) of $6.9 \cdot 10^{-5}$, $1.38 \cdot 10^{-4}$, $2.04 \cdot 10^{-4}$, $2.75 \cdot 10^{-4}$ and $3.40 \cdot 10^{-4}$ M in perchlorate acid 10^{-3} M were used. The absorbance was measured at wavelengths of 235, 257, 313 and 350 nm. Our results of molar absorptivities (absorbance divided by the $K_2Cr_2O_7$ concentration) are shown in Table I. These values were compared with the standard values (Burke and Mavrodineanu, 1977; Table 6 page 26) to determine the path length of the optical probe.

From all the measurements we obtained a path length for the optical probe of 0.57 ± 0.01 cm, in front of the 0.5 cm of nominal length according manufacturer specifications.

Table I. Molar absorptivities for different concentrations of potassium dichromate at different wavelengths.

$C_{K_2Cr_2O_7}$ (mol L ⁻¹)	Molar absorptivities (L mol ⁻¹)			
	235 nm	257 nm	313 nm	350 nm
$6.9 \cdot 10^{-5}$	2025	2386	793	1762
$1.38 \cdot 10^{-4}$	2064	2391	802	1788
$2.04 \cdot 10^{-4}$	2090	2412	827	1802
$2.75 \cdot 10^{-4}$	2074	2410	810	1792
$3.40 \cdot 10^{-4}$	2082	2415	823	1796

The characteristic spectrum of ozone is shown in Fig. 2 for gas and liquid media. The optic probe connected to the spectrophotometer was placed inside the reactor and the absorbance was measured in an oxygen/ozone mixture flowing through the reactor or in the water saturated in ozone. Both registered UV spectra given by the same instrument show that the ozone has the maximum absorbance at 254 and 258 nm in the gas phase and the liquid phase respectively. These data are in accordance with those reported by Kilpatrick et al. (1956). The discrepancy between the gas and liquid phase spectra may be caused by the solvatochromic effect which is caused by the dipole-dipole interaction between the ozone and water molecule (Suppan, 1990).

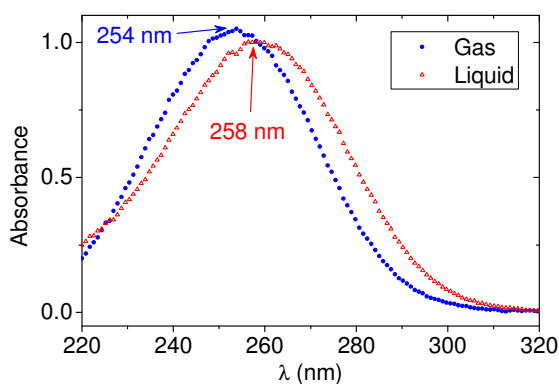


Fig. 2. UV spectrum of ozone in gas and liquid medium.

2.2. Analytical methods

Measurements of ozone in liquid phase were tested using different methods of ozone analysis. Besides the UV absorbance measurements, we used two indigo methods (standard and modified), iodometries and the iron (II) method. All the solutions in this work were prepared with demineralised water (SETA OSMO BL6).

a) AWWA Blue Indigo Standard method (Bader and Hoigné method)

This method was performed following the procedure indicated by Bader and Hoigné (1982). A buffered solution with 5,5',7-Indigotrisulfonic acid tripotassium salt (CAS 28606-01-1; $M_r = 616.72 \text{ g mol}^{-1}$, Sigma-Aldrich) was prepared with an initial concentration of $1.25 \cdot 10^{-4} \text{ M}$ (reactive II). Then 10 mL of the reactive II were added to two 100 mL volumetric flasks. One of them was filled with distilled water, and in the other we added the sample containing the ozone and then also filled with distilled water. The samples containing ozone were taken with a syringe from the reactor for avoiding the ozone desorption. The taken quantity was determined by weighting the syringe before and after the sampling. Both solutions were shaken to allow the reaction between the ozone and the indigo, and then the absorbance was measured at 600 nm for both samples using a UV diode-array spectrophotometer Shimadzu MultiSpec-1501. The ozone concentration in the sample was determined according to Eq. (1).

b) Modified indigo method

The procedure is similar to the previous one, but in this case we base the ozone concentration determination on an own calibration curve measuring the absorbance at 600 nm. This curve was experimentally determined using dissolutions of known

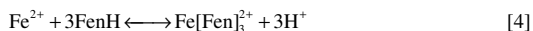
concentration, considering the purity degree of indigo as 85% (Bader and Hoigné, 1982). The calibration curve showed a molar extinction coefficient of indigo at 600 nm of $21367 \pm 319 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$. The solutions of indigo were prepared using the same buffer medium as explained by Bader and Hoigné (1982). A second method of sampling was tested in order to avoid the ozone desorption on the sample transfer manipulation. First, an amount of the indigo solution of known concentration is taken in a syringe. The amount taken was accurately determined by weight before and after the syringe loading. Then, secondly, with the same syringe we took a sample from the reactor, whose amount was also determined by weight difference. This procedure allowed the direct reaction of ozone with indigo inside the syringe avoiding, in a more effective way, the ozone desorption because we avoided the contact of the sample with the open atmosphere before the indigo reaction. Finally, the concentration of the ozone was determined measuring the absorbance depletion at 600 nm and considering a 1:1 stoichiometry between both reactants.

c) Iodometry

The concentration of ozone was determined by this method using the oxidation of iodide in excess and measuring the produced iodine concentration by titration with sodium tiosulfate, according to the reactions [1] and [2]. A known quantity of solution of KI (CAS 7681-11-0) 0.045 M was taken in a syringe (about 1 mL), then the water containing ozone was sampled directly from the reactor in the same syringe (about 10 mL). The amount of the sample was determined by weight difference. Then, the generated iodine was titrated with tiosulfate, which was standardized using freshly prepared solutions of KI and KIO_3 (CAS 7758-05-6) (Xie et al., 1999). Starch was used as endpoint indicator.

d) Iron (II) and phenanthroline method

This method is based on the oxidation of iron (II) to iron (III) according to reaction [3]. The procedure was similar to the precedents. The solution of ferrous sulfate of $1.2 \cdot 10^{-4}$ M was taken in a syringe and the water with ozone was sampled in the same syringe. The quantities of each solution were determined by weight difference. Then, the Fe (II) in excess was evaluated using the formation of a complex with 1,10-Phenanthroline monohydrate (CAS 5144-89-8), according to reaction [4] (Peterson, 1953; Harvey Jr et al., 1955). The concentration of this coloured complex was determined by absorbance at 512 nm using the spectrophotometer Shimatzu MultiSpec-1501. The molar extinction coefficient for this complex was obtained using a calibration curve as $10910 \pm 224 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$. This value agrees with the value found in bibliography of $10945 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ (Harvey Jr et al., 1955).



The solutions of Fe (II) were prepared using FeSO_4 which was standardized with potassium permanganate which was previously standardized with sodium oxalate. Furthermore, we verified that oxygen does not oxidize the Fe (II), after an independent experiment using pure oxygen in the gas inlet of the reactor. It was observed that the Fe(II) concentration in the syringe did not diminished when the sample from the reactor was taken.

2.3. Ozone solubility study

A volatile substance presents in a gas and a liquid phase attains its equilibrium when its fugacities are the same in both phases. Assuming pure compound as the reference state for the solvent and infinite dilution for the solute, and under normal

conditions (usually work temperatures and pressures), the equilibrium for the component i between the two phases can be written as Eq. (3) (Bin, 2006):

$$y_i P = x_i \gamma_i H e_i \quad (3)$$

where y_i and x_i are the mole fractions in the gas and liquid phases, respectively, P is the system pressure, γ_i is the solute activity coefficient which depends on temperature and composition of the liquid phase, and $H e_i$ is the Henry's law constant. The product $\gamma_i H e_i$ is usually known as the apparent Henry's law constant, H . This last constant is usually called Henry's constant, and this name is used for the remaining text.

The presence of dissolved substances in a liquid, affects the gas solubility in its bulk. In electrolytes, this deviation can be estimated according to the empirical equation of Rischbieter et al. (2000), Eq. (4), based on the Sechenov's formula for gases solubility. This equation relates the variation of Henry's constant taking into account the contribution of all the ions in the solution.

$$\log\left(\frac{H}{H_0}\right) = \sum_j [h_j + h_{G,0} + h_T(T - 298.15)] C_j \quad (4)$$

where j is every ion present in solution, h_j is its specific parameter in L mol^{-1} obtained from Weisenberg and Schumpe (1996), C_j is the ion concentration in mol L^{-1} , and $h_{G,0}$ and h_T are equal to 0.00396 and 0.00179 L mol^{-1} , respectively. Eq. (4) allows estimating the Henry's constant for any electrolyte system, H , from the constant for pure water, H_0 . It is very useful because it is usual to work with ozone in buffered media. Moreover, it also allows relating the Henry's constants estimated from data obtained in electrolyte media to the rest of experimental constants.

In this work the ozone solubility was studied in a buffered medium to determine the Henry's constant. The effect of pH was studied varying it from 1 to 8 using phosphates buffered solutions which were prepared maintaining constant the ionic

strength as 0.1 mol L^{-1} . The temperature was modified from 5 to 35 °C and the power regulator of the ozone generator was changed getting ozone gas concentrations between 20 and 80 g m^{-3} (NTP). Ozone absorption experiments were performed to know the stationary concentration of dissolved ozone. The concentration of ozone in gas was measured prior to the introduction into the reactor using the by-pass. These two concentrations were used to determine the Henry's constant of ozone in the studied conditions.

3.- Experimental Results and Discussion

In a first place the method of measurement of the ozone in gas phase was calibrated. After that, the results of measuring the ozone concentration in liquid phase are presented and compared. Finally, when the ozone measurements are validated, the ozone solubility is studied. For that, the results of the ozone absorbance experiments are presented and the solubility constant is calculated and its dependence with temperature and pH is studied.

3.1 Ozone Concentration Validation

3.1.1 Gas Phase

The O_3 -meter for measuring the ozone concentrations in gas phase (Anseros, Ozomat GMRTI) was tested. The measurement of the ozone gas concentration from the O_3 -meter was contrasted using the absorbance measurement provided by the optic probe connected to the HR4000 spectrophotometer inside of the empty reactor (without liquid phase). The concentration measured using the optic probe was calculated from the

absorbance at 253.7 nm using the molar extinction coefficient in the gas phase of $\epsilon(O_3)_g$ = 2987 ± 26 M⁻¹ cm⁻¹ (Orphal 2003). The results of the O₃-meter and the optic probe connected to the spectrophotometer are used to determine the respective mole fractions corrected with temperature and pressures at the O₃-meter or inside the reactor. The mole fraction from each measurement is determined according to Eqs. (5) and (6). Eq. (5) calculates the mole fraction from the absorbance taking into account the path length of the spectrophotometer, l , the molar extinction coefficient of ozone in gas phase, $\epsilon(O_3)_g$, and the pressure inside the reactor, $P2$. Eq. (6) calculates the mole fraction from the ozone concentration in g m⁻³ taking into account the molar weight of ozone, $M_r(O_3)$ and the pressure at the O₃-meter line, $P3$. The factor of 1000 in Eq. (6) converts ozone concentration from g m⁻³ to g L⁻¹.

$$y_{O_3}(\text{spectrometer}) = \frac{A_{253.7} \cdot R \cdot T}{l \cdot \epsilon(O_3)_g \cdot P2} \quad (5)$$

$$y_{O_3}(O_3 - \text{meter}) = \frac{C_{O_3}^g (g \cdot m^{-3}) \cdot R \cdot T}{10^3 \cdot M_r(O_3) \cdot P3} \quad (6)$$

With these considerations, the concentrations measured by both devices are analogues for mole fractions in the range from 0.002 to 0.02 (3.5 to 40 g Nm⁻³), as it can be observed in Fig. 3. We did not consider higher values of concentration because the absorbance measured was larger than the unity; therefore we observed a non-linearity in the Lambert-Beer law. Moreover, the O₃-meter is daily tested prior to use it with the same operation conditions (ozone generator at 90% of power and 2 L min⁻¹ of oxygen flow rate) obtaining a mean value of 68 g Nm⁻³ of ozone in gas phase (mole fraction equal to 0.0322) with a standard deviation of 3.4%.

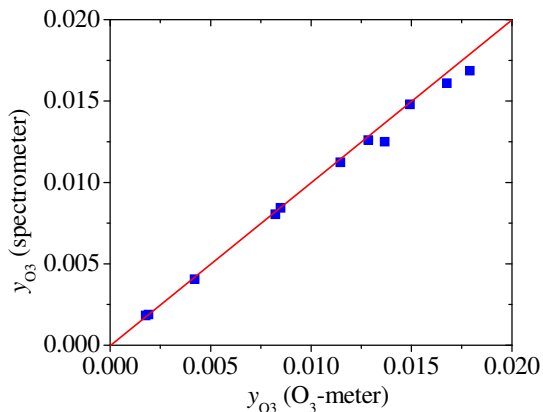


Fig. 3. Comparison between the ozone concentration measured in gas phase using the O₃-meter and the optical probe connected to the spectrophotometer.

3.1.2 Liquid Phase

The measurements of the ozone concentration in liquid phase with the optic probe were compared with the four analytical methods described previously. The solution inside the reactor was a phosphate buffer solution. For the experiments with indigo or iodometries, the pH was 1.7 (10 g of NaH₂PO₄ and 7 mL of H₃PO₄ 85%) and in the experiment with iron (II) a buffer with pH = 3.0 was used (23.76 g of NaH₂PO₄ and 1.8 mL of H₃PO₄ 85%). These buffers were used to prepare the reagents of indigo, potassium iodide and iron (II) sulfate, respectively. The buffer of pH = 1.7 corresponds to the buffer used by Bader and Hoigné (1982) to prepare the indigo reagents. The buffer of pH = 3 was used in the method of iron (II) because the adequate rank to analyse the iron (II) with the 1,10-phenantroline is between 3 and 5 (Harvey Jr et al., 1955), therefore we used the smallest value to avoid the ozone decomposition reactions.

Ozone absorption experiments were carried out in buffer solutions using different ozone concentrations at the gas inlet. When the stationary regime was reached in

accordance with the continuous measurement of the absorbance, we took three samples from the liquid phase in the reactor for each method. The concentrations of samples were determined according with the methods described in the Subsection 2.2. The absorbance measured at 258 nm in the reactor was used to calculate the concentration of ozone taking into account the molar absorptivity coefficient of Hart et al. (1983), $3292 \pm 70 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$. In Fig. 4 the concentrations measured by the four methods are shown against the concentrations obtained by UV absorbance. In the graph of Fig. 4, it can be observed that all the methods have a linear dependence against the UV absorbance, but all of them predict a lower ozone concentration than the absorbance measurement using the molar extinction coefficient of $3292 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$.

It should be noted that all the methodologies were repeated obtaining analogous results. The oxygen interferences were neglected because previously to every measurement we fed the reactor with oxygen and took samples to analyse them with the proposed methodology. These results showed that the oxygen contribution to oxidize the titer was negligible in comparison with the ozone. If we consider a stoichiometry of 1:1 between ozone and produced iodine [1], the results of the iodometric method show values 35% higher from the expected. Boyd et al. (1970) proposed a stoichiometry of 1:1.5 for this reaction. Gordon et al. (1989) observed an increase on iodine formation between 15 and 20% in buffered boric medium at $\text{pH} = 2$. Von Sonntag and von Gunten (2012) explain this effect as the formation of singlet oxygen ($^1\text{O}_2$) in reaction between ozone and iodide [1]. The singlet oxygen can react also with iodide increasing the formation of iodine. In consequence, we used the stoichiometry of 1.5, because with this consideration our results of the different used methodologies agree.

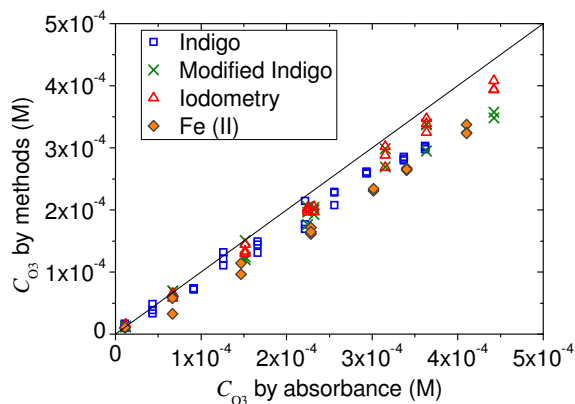


Fig. 4. Comparison between the ozone concentrations measured in the liquid phase using different methods in front of the concentrations measured by absorbance.

According to the Lambert-Beer's law, representing the absorbance against the concentration gives a straight line whose slope is the product of the molar extinction coefficient and the path length. Therefore, we represent the absorbance measured at 258 nm against the concentration multiplied by the path length for the measurements of the four methodologies, as it can be observed in Fig. 5. The data are fitted to a straight line passing through the origin and the molar extinction coefficient of ozone, $\epsilon(O_3)_{aq}$ is estimated as $3840 \pm 109 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$. Table II compiles some values of molar extinction coefficient of ozone found in the bibliography to compare with the value obtained in this work. The values of the table range from 2900 to $3600 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$, which together with $3300 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ are the values commonly used in bibliography. The value obtained in this work is higher than the previous values. However, it should be noted that we used an optic probe to measure directly and in-situ the UV absorbance of ozone. In consequence, the concentration that we measured inside the reactor might be higher than the measured taking samples; therefore, we could register higher values of

absorbance. For that, we have decided to use the value of $3840 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ as the molar extinction coefficient for the ozone in water in the rest of this work.

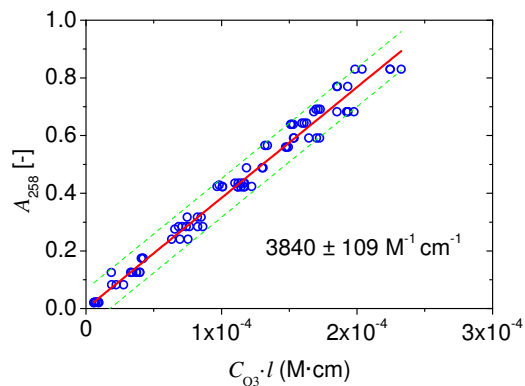


Fig. 5. Absorbance at 258 nm against the concentration data obtained from the four methodologies multiplied by the path length of the optic probe. The slope of the fitted line gives us the molar extinction coefficient of ozone.

Table II. Compilation of values for extinction molar coefficient of ozone in water.

Author	Method	λ (nm)	ϵ_{O_3} ($\text{M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$)
Kilpatrick et al. (1956)	Iodometric analysis. Ozone dissolved in 0.01 M HClO_4 ($0.5\text{-}7 \cdot 10^{-5}$ M)	260	2930 ± 32
Taube (1957)	Iodometric analysis	258	3600
DeMore and Raper (1964)	Measurement of O_2 production by decomposition in liquid N_2 , Ar and CO	255.3	$3069 (137 \text{ cm}^{-1} \text{ NTP})^*$
Boyd et al. (1970)	Reference to (DeMore and Raper, 1964)	254	$3024 (135 \text{ cm}^{-1} \text{ NTP})^*$
Bader and Hoigné (1982)	Unreferenced value	258	2900
Bahnemann and Hart (1982)	Reference to unpublished article of E.J. Hart	260	3300

Study of ozone solubility in phosphate buffer medium

Forni et al. (1982)	Reference to unpublished article of E.J. Hart	260	3314 ± 70
Hart et al. (1983)	Oxidation of Fe (II), which was analysed by titration with KMnO_4 , or the Fe (III) is determined by spectrophotometry. Dissolved $[\text{O}_3]$ $2\cdot 7\cdot 10^{-4}$ and $2.2\cdot 5.4\cdot 10^{-5}$ M.	260	3292 ± 70
Gurol and Akata (1996)	Wrong reference to Bahnemann and Hart	254	3600
Beltrán (2004)	Reference to (Taube, 1957)	254	3300
Valdés et al. (2009)	Unreferenced value	258	2950
Von Sonntag an von Gunten (2012) p.11-12	Correction of absorption coefficient of $3314 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ because a material balance in ozone reaction determined an excess up to 5%.	258-260	3200
This paper	Indigo methods, Fe (II) oxidation, iodometry. Ozone solved in acidic phosphate buffer medium ($0.1\text{-}4.6\cdot 10^{-4}$ M)	258	3840 ± 109

* In original sources these values are given in cm^{-1} at NTP conditions.

3.2. Henry's Constant Determination

The ozone absorption experiments carried out to study the solubility have a very fast dynamic because the rate of transference is considerably high in our reactor. In Fig 6a) the evolution of the dissolved ozone concentration is shown for ordinary experiments at different temperatures using a buffer of pH = 4.8 and a gas flow rate, Q_g , of 2 L min^{-1} . It can be observed that the saturation concentration of ozone, $C_{\text{O}_3}^*$, the characteristic value of the stationary regime (the plateau), is reached about 50 s in the experiment of 5°C , and this time decreases as the temperature rises. It should be noted

that the saturation concentration of ozone also decreases when temperature grows, as it is expected for the solubility of a gas in a liquid. From these experiments we could estimate the mass transfer coefficient of ozone, $k_L a$, using a microscopic model or a macroscopic model of mass transfer (Ferre-Aracil et al., 2012). In this case, we used a macroscopic model because it is the most commonly used. Therefore the $k_L a$ is estimated for each experiment according to mass balance of ozone of Eq. (7).

$$C_{O_3}(t) = C_{O_3}^* [1 - \exp(-k_L a \cdot t)] \quad (7)$$

where $C_{O_3}^*$ is the theoretical saturation concentration of ozone, that in this case it corresponds to the steady state concentration.

In Fig. 6b) the $k_L a$ dependence on the gas flow rate and the temperature is shown. The mass transfer coefficient rises with the gas flow rate and the temperature. The $k_L a$ values obtained in this work are higher (one order of magnitude) than those reported in other studies of ozone solubility, i.e. (Ouederni et al., 1987; Beltrán et al., 1997; Bin, 2004). Furthermore, the decomposition of ozone becomes more significant with temperature, but, as higher the temperature, faster the transference, as it can be appreciated in Figs 6a and 6b. If in the mass balance of ozone the term of decomposition is considered taking into account a reaction of 1st order ($-k_d C_{O_3}$), the ozone concentration at the steady state can be calculated according to Eq (8). The kinetic decomposition constant, k_d , is a function of pH, whose values are minor of 0.001 s⁻¹ for pHs under 8 (Gardoni et al., 2012). Therefore the values of $k_L a$ are, at least, 40 times higher than the values of k_d . In consequence, in accordance with Eq (8), the decomposition can be considered negligible in the studied pH rank in this work.

$$C_{O_3}^{stationary}(pH) = \frac{k_L a \cdot C_{O_3}^*}{(k_L a + k_d(pH))} \quad (8)$$

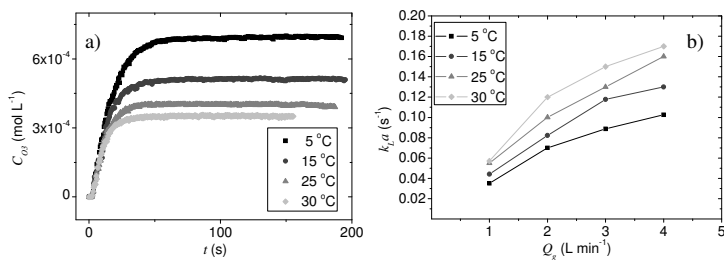


Fig 6. a) Ozone absorption experiments for pH = 4.8, gas flow rate, $Q_g = 2 \text{ L min}^{-1}$ and different temperatures; the evolution of the dissolved ozone concentration is showed. b) Estimated mass transfer coefficients, k_{La} , for the same experiments versus the gas flow rate.

The saturation concentration of dissolved ozone can be used together with the ozone gas concentration to estimate Henry's law constant. We calculated the Henry's law constant for each experiment. This coefficient was determined as dimensionless coefficient (Eq. (9)), in accordance with the IOA equation (Bin, 2006). It is determined as the fraction between the molar concentration of ozone at the gas inlet, $C_{O_3}^g$, and the final steady state concentration in liquid, $C_{O_3}^*$.

$$H = \frac{C_{O_3}^g}{C_{O_3}^*} \quad (9)$$

In order to take into account only the effect of temperature and pH, the ions contribution to the solubility for each experiment is calculated according with the Eq. (4), using the value of the specific parameter for each ion from (Weisenberger and Schumpe, 1996). After the application of Eq. (4), the Henry's law constant without the ions effect, H_0 , is estimated and then we can compare it with the constants obtained from other studies for the ozone-water system. In Fig. 7 the calculated values of H_0 are represented versus de pH of the working buffer solution at different temperatures. The effect of temperature over Henry's constant is evident, H_0 rises with temperature, in consequence the solubility of the gas decreases. However the pH action is practically

negligible. From $\text{pH} = 1$ to 2 , the H_0 slightly diminishes, but in rest of the studied interval of pH the solubility of ozone is practically constant. This behaviour disagrees with some studies where H_0 increases with pH (Roth and Sullivan, 1981; Sotelo et al., 1989; Rhim, 2004). In our results, this effect can be observed only at high temperature ($30\text{-}35\text{ }^\circ\text{C}$) and high pH ($6\text{-}8$). It could be expected that if we expand the range of working conditions, the variation of Henry's constant will increase. Nevertheless Kosak-Channing and Helz (1983) argued that the true Henry's law constant of a weakly solvated, non-hydrolysing molecule such as ozone should be independent of pH at constant temperature and ionic strength. This assertion agrees with our data because we performed the experiments with a high transfer rate and the decomposition of ozone was not detected, but maybe the decomposition becomes important at the higher studied temperatures and mainly at higher pH s. In fact, the Henry's law constant of ozone is not affected by pH , but the decomposition significantly increases with pH (Gardoni et al., 2012) and the mass balance of ozone between the mass transference and the kinetic decomposition shows lower values of steady state ozone concentration at higher pH s (see Eq. (8)). The higher values at $\text{pH} \approx 1$ may be caused by the higher viscosity of this buffer solution. It was significantly higher than the viscosity of the others, because of the high quantity of phosphoric acid used in its preparation.

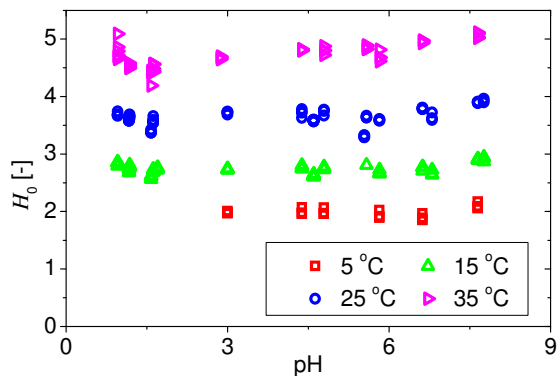


Fig. 7. Calculated values of Henry's constant, H_0 , for ozone-water system versus the pH at different temperatures.

The effect of temperature in ozone solubility is the most significant, because of that in Fig. 8 the values of H_0 are represented in front of temperature in a semi-logarithmic plot. The Henry's law constant exponentially increases with temperature. The IOA provides an empirical equation to calculate the Henry's law constant as a function of temperature for the ozone-water system:

$$H_0 = a \exp(bT_C) \quad (10)$$

with $a = 1.599 \pm 0.00164$, $b = 0.0473 \pm 0.0004$, and T_C is the temperature defined in °C; H_0 is dimensionless and estimated with $R^2 = 0.99988$ and standard error of 0.0405 (Bin 2006). Therefore, the data of Fig. 8, H_0 vs T_C , are fitted to the IOA equation (Eq. (10)) to calculate the coefficients. The regression of fitting is $R^2 = 0.969$, and the obtained values are $a = 1.801 \pm 0.014$, $b = 0.0277 \pm 0.0003$.

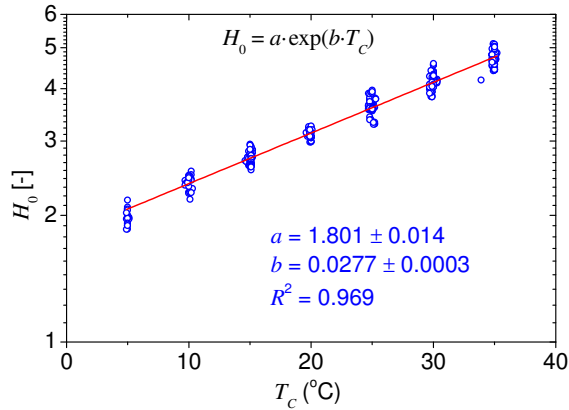


Fig 8. Calculated values of Henry's constant, H_0 , for ozone-water system in front of temperature in a semi-logarithmic plot, together with the fitted exponential line.

Finally, the obtained data of ozone solubility were compared with data from previous studies found in the bibliography. In Fig. 9 the Henry's constant for ozone in water from different authors is represented against the temperature. The works represented by lines indicate that the authors gave some equation in dependence of temperature. The work of Roth and Sullivan (1981) supplies an equation which also depends on pH, because of that we have represented the Henry's constant dependence on pH = 1 and pH = 7. The equation of Ouederni et al. corresponds to a regression of recompilation of bibliography, which is very similar to an equation that they obtained at pH = 7 (Ouederni et al., 1987). Rhim (2004) correlated H versus pH, temperature, ionic strength, alkalinity and solved organic carbon, but we only have taken into account the correlation for temperature. The represented data for Kosak-Channing and Helz (1983), Andreozzi et al. (1996), Rischbieter et al. (2000) and Levanov et al (2008) correspond with the ionic strength equal to 0, because the authors studied the effect of this parameter in the ozone solubility, among other variables. Finally, the data of Mailfert

(1894), Kawamura (1932), Rawson (1953), Stumm (1958) and Kirk-Othmer (1967) were obtained from (Roth and Sullivan, 1981).

In the plot of Fig. 9, it can be observed that the difference between the IOA standard data and our data increases with temperature, because the slope of the line of IOA equation is higher. It should be noted that some reported data increase with temperature in the same way that ours, see Roth and Sullivan (1981), Kirk-Othmer (1967), Stumm (1958) and Kosak-Channing and Helz (1983). Moreover, at temperatures between 25 and 30 °C, the IOA equation disagrees with most of compiled works.

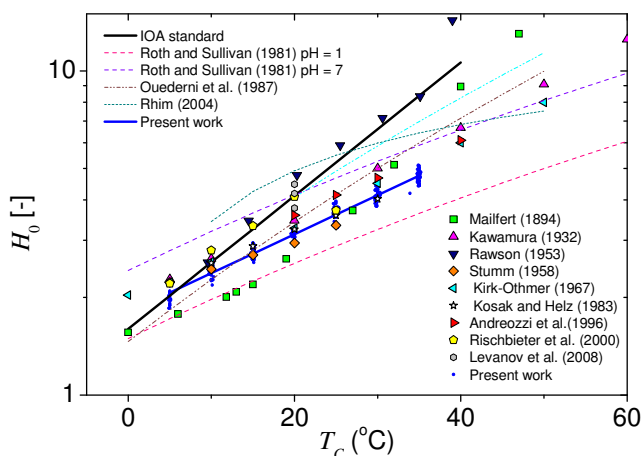


Fig 9. Compilation of Henry's law constants, H_0 , vs. temperature for ozone-water system from different studies.

These differences may be caused by the procedure used to determine the Henry's law constant, attending to three aspects. First, the methodology used to measure the ozone concentrations. As it has been presented in this work, the method used to analyse the ozone is very important, because there are significant discrepancies between them.

The second point is the type of manipulation of the sample to be analyzed, in the sense of how the sample is taken and handled and the possibilities of ozone desorption or decomposition during this manipulation, which will affect to the systematic error of the measurement. And finally, the third aspect to consider is the setup of the installation or the device where the gas-liquid mass transference of ozone is produced. This is very important, because if we want to measure the correct Henry's law constant, the gas-liquid transference of the absorption device must be optimized in the sense of increasing the mass transfer rate against the ozone decomposition rate. Otherwise the measured solubility will be lesser than the correct one. In the present work, the measurements of ozone were directly realized in the liquid bulk for solved ozone and in-line for gas. These measurements were done by UV absorbance using contrasted values of molar extinction coefficients. Furthermore, the mass transference rate of our installation is relatively high in comparison with the decomposition one, as it has been proved. As a consequence, the calculated solubility in this work is greater than other values reported in the bibliography. In addition, as the temperature rises, the desorption and the decomposition of ozone increase, which is translated in the growth of the difference between our data and others with temperature.

4.- Conclusions

The methodologies to determine the dissolved ozone have been reviewed. We have tested the standard indigo method, the iodometry, the iron (II) method and a modified indigo method and compared them with in-situ absorbance measurements. The results show that we have to consider a stoichiometry coefficient of iodine formation

from the reaction between iodide and ozone of 1.5, in order to agree these data with the other applied methods. Furthermore the four analytical methods offered lesser concentrations than those observed by the absorbance measurements, when we considered the molar extinction coefficients of ozone from bibliography. In order to correct these observations, a new value of extinction coefficient for the ozone in aqueous solution is proposed equal to $\epsilon = 3840 \pm 109 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ at 258 nm.

After the verification of the ozone measurement methods, the solubility of ozone in phosphate buffer media has been studied. The research was performed in a bubble column with a high gas-liquid transference rate. In our working conditions, the decomposition of dissolved ozone could be considered negligible, as it was demonstrated. The solubility remains virtually constant respect to pH in the studied interval (from 1 to 7.6). Furthermore, the registered ozone solubility was higher than that estimated through the IOA equation, but similar to other previous studies. Because of that, the Henry's law constant values have been determined for all experiments, correcting them with the ionic strength of each buffer solution. With these values of the Henry's law constant for ozone-water system, we recalculated the coefficients for the IOA equation.

5.- Acknowledgements

JF acknowledges the support of the doctoral fellowship from the Universitat Politècnica de València (UPV-PAID-FPI-2010-04).

6.- Notation

- a = pre-exponential coefficient for IOA Henry's law equation (Eq. (10))
- A = absorbance [-]
- b = exponential coefficient for IOA Henry's law equation (Eq. (10))
- C = concentration in liquid (mol L^{-1})
- C^* = saturation concentration in liquid (mol L^{-1})
- C^g = concentration in gas (mol L^{-1})
- f = factor for Bader and Hoigné's equation (Eq. (3))
- H = apparent Henry's law constant [-] or $(\text{mol L}^{-1})_G/(\text{mol L}^{-1})_L$ or $(\text{mol fract})_G/(\text{mol fract})_L$
- H_0 = apparent Henry's law constant for pure water [-] or $(\text{mol L}^{-1})_G/(\text{mol L}^{-1})_L$ or $(\text{mol fract})_G/(\text{mol fract})_L$
- He = Henry's law constant (bar)
- I = Ionic strength (mol L^{-1})
- k_{La} = mass transfer coefficient (s^{-1})
- l = path length of spectrophotometer (cm)
- M_r = molecular weight (g mol^{-1})
- p = grade purity
- P = Pressure (bar)
- Q_g = Gas flow rate (L min^{-1})
- R = Ideal gas constant ($0.08314 \text{ bar L mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$)
- t = time (s)
- T = Temperature (K)
- T_C = Temperature ($^{\circ}\text{C}$)
- v = volume of sample (L)

- V = Volume (L)
 x = mole fraction in liquid
 y = mole fraction in gas

Greek letters

- ϵ = molar extinction coefficient ($\text{L mol}^{-1} \text{cm}^{-1}$)
 γ = solute activity coefficient
 λ = wave length (nm)
 ρ = concentration in liquid (mg L^{-1})

7.- References

- Alder, M.G., and Hill, G.R. 1950. The Kinetics and Mechanism of Hydroxide Ion Catalyzed Ozone Decomposition in Aqueous Solution I. *J Am Chem Soc.* 72:1884–1886.
- Andreozzi, R., Caprio, V., Ermellino, I., Insola, A., and Tufano, V. 1996. Ozone solubility in phosphate-buffered aqueous solutions: effect of temperature, tert-butyl alcohol, and pH. *Ind Eng Chem Res.* 35:1467–1471.
- APHA, AWWA, and WPCF. 1989. Standard methods for the examination of water and wastewater.
- Bader, H., and Hoigné, J. 1981. Determination of ozone in water by the indigo method. *Water Res.* 15:449–456.
- Bader, H., and Hoigné, J. 1982. Determination of ozone in water by the indigo method: a submitted standard method. *Ozone Sci Eng.* 4:169–176.
- Bahnemann, D., and Hart, E.J. 1982. Rate constants of the reaction of the hydrated electron and hydroxyl radical with ozone in aqueous solution. *J Phys Chem.* 86:252–255.
- Beltrán, F.J. 2004. Ozone reaction kinetics for water and wastewater systems. Boca Raton: CRC.

- Beltrán, F.J., Garcia-Araya, J.F., and Encinar, J.M. 1997. Henry and mass transfer coefficients in the ozonation of wastewaters. *Ozone Sci Eng.* 19:281–296.
- Bergshoeff, G., Lanting, R.W., Ham, J. van, Prop, J.M.G., and Reijnders, H.F.R. 1984. Spectrophotometric Determination of Ozone in Air with Indigo Disulphonate. *Analyst.* 109:1165–1169.
- Bin, A.K. 2004. Ozone dissolution in aqueous systems treatment of the experimental data. *Exp Therm Fluid Sci.* 28:395–405.
- Bin, A.K. 2006. Ozone solubility in liquids. *Ozone Sci Eng.* 28:67–75.
- Birdsall, C.M., Jenkins, A.C., and Spadinger, E. 1952. Iodometric determination of ozone. *Anal Chem.* 24:662–664.
- Boyd, A.W., Willis, C., and Cyr, R. 1970. New determination of stoichiometry of the iodometric method for ozone analysis at pH 7.0. *Anal Chem.* 42:670–672.
- Burke, R.W., and Mavrodineanu, R. 1976. Acidic potassium dichromate solutions as ultraviolet absorbance standars. *J Res Natl Bur Stand-APhysics Chem.* 80A:631–636.
- Burke, R.W., and Mavrodineanu, R. 1977. Certification and use of acidic potassium dichromate solutions as an ultraviolet absorbance standard SRM 935. U.S. Dept. of Commerce, National Bureau of Standards.
- Burns, D.T. 1997. Early problems in the analysis and the determination of ozone. *Fresenius J Anal Chem.* 357:178–183.
- Cardona, S.C., López, F., Abad, A., and Navarro-Laboulais, J. 2010. On bubble column reactor design for the determination of kinetic rate constants in gas-liquid systems. *Can J Chem Eng.* 88:491–502.
- Chiou, C.F., Mariñas, B.J., and Adams, J.Q. 1995. Modified indigo method for gaseous and aqueous ozone analyses. *Ozone Sci Eng.* 17:329–344.
- Daumont, D., Brion, J., Charbonnier, J., and Malicet, J. 1992. Ozone UV spectroscopy I: Absorption cross-sections at room temperature. *J Atmospheric Chem.* 15:145–155.
- DeMore, W.B., and Raper, O. 1964. Hartley band extinction coefficients of ozone in the gas phase and in liquid nitrogen, carbon monoxide, and argon. *J Phys Chem.* 68:412–414.
- Felix, E.P., Filho, J.P., Garcia, G., and Cardoso, A.A. 2011. A new fluorescence method for determination of ozone in ambient air. *Microchem J.* 99:530–534.
- Ferre-Aracil, J., Cardona, S., López, F., Abad, A., and Navarro-Laboulais, J. 2013. Unstationary Film Model for the Determination of Absolute Gas-Liquid Kinetic Rate Constants. Ozonation of Acid Red 27, Acid Orange 7, and Acid Blue 129. *Ozone Sci Eng.* 35:423–437.

Ferre-Aracil, J., Cardona, S.C., and Navarro-Laboulais, J. 2012. Study of mass transfer coefficient obtained by different models based on film theory in an ozonation bubble column. In: Prague (Czech Republic).

Flamm, D.L. 1977. Analysis of ozone at low concentrations with boric acid buffered potassium iodide. *Environ Sci Technol.* 11:978–983.

Forni, L., Bahnemann, D., and Hart, E.J. 1982. Mechanism of the hydroxide ion-initiated decomposition of ozone in aqueous solution. *J Phys Chem.* 86:255–259.

Gardoni, D., Vailati, A., and Canziani, R. 2012. Decay of Ozone in Water: A Review. *Ozone Sci Eng.* 34:233–242.

Gordon, G., and Bubnis, B. 2002. Residual ozone measurement: Indigo sensitivity coefficient adjustment. *Ozone Sci Eng.* 24:17–28.

Gordon, G., Gauw, R.D., Miyahara, Y., Walters, B., and Bubnis, B. 2000. Using indigo absorbance: to calculate the indigo sensitivity coefficient. *J Am Water Works Assoc.* 92:96–100.

Gordon, G., Pacey, G.E., Cooper, W.J., and Rice, R.G. 1988. Current State-Of-The-Art Measurements Of Ozone In The Gas Phase And In Solution. *Ozone Sci Eng.* 10:353–366.

Gordon, G., Rakness, K., Vornehm, D., and Wood, D. 1989. Limitations of the iodometric determination of ozone. *J Am Water Works Assoc.* 81:72–76.

Gottardi, W. 1998. Redox-potentiometric/titrimetric analysis of aqueous iodine solutions. *Fresenius J Anal Chem.* 362:263–269.

Grunwell, J., Benga, J., Cohen, H., and Gordon, G. 1983. A Detailed Comprison of Analytical Methods for Residual Ozone Measurement. *Ozone Sci Eng.* 5:203–223.

Guroi, M.D., and Akata, A. 1996. Kinetics of ozone photolysis in aqueous solution. *AIChE J.* 42:3283–3292.

Harris, D.C. 2007. *Análisis químico cuantitativo.* Barcelona: Reverté.

Hart, E.J., Sehested, K., and Holoman, J. 1983. Molar absorptivities of ultraviolet and visible bands of ozone in aqueous solutions. *Anal Chem.* 55:46–49.

Harvey Jr, A.E., Smart, J.A., and Amis, E. 1955. Simultaneous spectrophotometric determination of iron (II) and total iron with 1, 10-phenanthroline. *Anal Chem.* 27:26–29.

Kilpatrick, M.L., Herrick, C.C., and Kilpatrick, M. 1956. The Decomposition of Ozone in Aqueous Solution. *J Am Chem Soc.* 78:1784–1789.

Kopczynski, S.L., and Bufalini, J.J. 1971. Stoichiometry of iodometric analyses of ozone at pH 7.0. *Anal Chem.* 43:1126–1127.

- Kosak-Channing, L.F., and Helz, G.R. 1983. Solubility of ozone in aqueous solutions of 0-0.6 M ionic strength at 5-30. degree. *C. Environ Sci Technol.* 17:145-149.
- Langlais, B., Reckhow, D.A., and Brink, D.R. 1991. *Ozone in water treatment: Application and engineering.* Chelsea: Lewis Publisher.
- Levanov, A.V., Kuskov, I.V., Antipenko, E.E., and Lunin, V.V. 2008. The solubility of ozone in aqueous solutions of sulfuric, phosphoric, and perchloric acids. *Russ J Phys Chem A.* 82:1126-1131.
- Masschelein, W. 1998. Measurement of high ozone concentrations in gases by KI titration and monitoring by UV-absorption. *Ozone Sci Eng.* 20:489-494.
- Mauersberger, K., Barnes, J., Hanson, D., and Morton, J. 1986. Measurement of the ozone absorption cross-section at the 253.7 nm mercury line. *Geophys Res Lett.* 13:671-673.
- Molina, L.T., and Molina, M.J. 1986. Absolute absorption cross sections of ozone in the 185- to 350-nm wavelength range. *J Geophys Res Atmospheres.* 91:14501-14508.
- Orphal, J. 2003. A critical review of the absorption cross-sections of O₃ and NO₂ in the ultraviolet and visible. *J Photochem Photobiol Chem.* 157:185-209.
- Ouederni, A., Mora, J.C., and Bes, R.S. 1987. Ozone absorption in water: mass transfer and solubility. *Ozone Sci Eng.* 9:1-12.
- Parry, E.P., and Hern, D.H. 1973. Stoichiometry of ozone-iodide reaction. Significance of iodate formation. *Environ Sci Technol.* 7:65-66.
- Peterson, R.E. 1953. Improved Spectrophotometric Procedure for Determination of Serum Iron Using 4,7-Diphenyl-1,10-phenanthroline. *Anal Chem.* 25:1337-1339.
- Rakness, K., Gordon, G., Langlais, B., Masschelein, W., Matsumoto, N., Richard, Y., Robson, C.M., and Somiya, I. 1996. Guideline for measurement of ozone concentration in the process gas from an ozone generator. *Ozone Sci Eng.* 18:209-229.
- Rhim, J.A. 2004. Equilibrium Concentration and Overall Henry's Law Constant of the Dissolved Ozone. *Environ Eng Res.* 9:88-95.
- Rischbieter, E., Stein, H., and Schumpe, A. 2000. Ozone solubilities in water and aqueous salt solutions. *J Chem Eng Data.* 45:338-340.
- Roth, J.A., and Sullivan, D.E. 1981. Solubility of ozone in water. *Ind Eng Chem Fundam.* 20:137-140.
- Rubin, M.B. 2001. The history of ozone. The Schönbein period, 1839-1868. *Bull Hist Chem.* 26:40-56.
- Rubin, M.B. 2002. The history of ozone. II. 1869-1899. *Bull Hist Chem.* 27:81.

- Saltzman, B.E., and Gilbert, N. 1959. Iodometric microdetermination of organic oxidants and ozone. Resolution of mixtures by kinetic colorimetry. *Anal Chem.* 31:1914–1920.
- Sonntag, C. von, and Gunten, U. von. 2012. *Chemistry of Ozone in Water and Wastewater Treatment: From Basic Principles to Applications*. London: IWA Publishing.
- Sotelo, J.L., Beltrán, F.J., Benitez, F.J., and Beltran-Heredia, J. 1989. Henry's law constant for the ozone-water system. *Water Res.* 23:1239–1246.
- Straka, M.R., Gordon, G., and Pacey, G.E. 1985. Residual aqueous ozone determination by gas diffusion flow injection analysis. *Anal Chem.* 57:1799–1803.
- Sullivan, D.E., Hall, L.C., Ambrosi, M.D., and Roth, J.A. 1980. Analysis of Ozone in Aqueous Solutions Using a Modified Iodometric Technique With As (III). *Ozone Sci Eng.*
- Suppan, P. 1990. Invited review solvatochromic shifts: the influence of the medium on the energy of electronic states. *J Photochem Photobiol Chem.* 50:293–330.
- Taube, H. 1957. Photochemical reactions of ozone in solution. *Trans Faraday Soc.* 53:665.
- Tomiyasu, H., and Gordon, G. 1984. Colorimetric determination of ozone in water based on reaction with bis (terpyridine) iron (II). *Anal Chem.* 56:752–754.
- Valdés, H., Tardón, R.F., and Zaror, C.A. 2009. Methylene blue removal from contaminated waters using O₃, natural zeolite, and O₃/zeolite. *Water Sci Technol.* 60:1419–1424.
- Weisenberger, S., and Schumpe, A. 1996. Estimation of gas solubilities in salt solutions at temperatures from 273 K to 363 K. *AIChE J.* 42:298–300.
- Xie, Y., Mcdonald, M.R., and Margerum, D.W. 1999. Mechanism of the Reaction between Iodate and Iodide Ions in Acid Solutions (Dushman Reaction). *Inorg Chem.* 38:3938–3940.

Capítulo 8

Caracterización Física del Reactor

En la sección 1.5 se describen algunos parámetros que son de gran importancia para la definición del funcionamiento de los reactores gas-líquido, así como para su diseño y caracterización. En este capítulo se incluyen los resultados de la determinación de dos de estos parámetros, como son la fracción de gas y el coeficiente de transferencia de materia. Este estudio se realiza para diferentes condiciones de pH, temperatura, caudal de gas, volumen de líquido y concentración de ozono.

Para utilizar de una manera fácil los datos de estos dos parámetros en función de todas las variables estudiadas se utilizan redes neuronales para interpolar los datos.

Todos estos resultados se resumen en el trabajo que recoge el capítulo de libro que se adjunta a continuación. Cabe destacar que este libro no ha estado sujeto a un proceso de revisión a pares. Además, cabe destacar que este libro recopila contribuciones extendidas de algunos de los trabajos presentados en el VII Congreso "La Investigación frente a la Sociedad del Conocimiento - Sostenibilidad y Medioambiente" que tuvo lugar en Alcoy en noviembre de 2011.

- Título del capítulo: Utilización de Redes Neuronales Artificiales en Reactores Gas-Líquido: Modelos No-Paramétricos y Optimización.
- Autores: J. Ferre-Aracil, S. C. Cardona y J. Navarro-Laboulais
- Título de libro: Cuadernos de Investigación en la Ingeniería. Avances en Tecnologías de Tratamientos de Aguas

- Editores: A. M. Amat-Payá, R. Vicente-Candela, A. Arques-Sanz, R. Balart-Gimeno
- Fecha de publicación: 2012
- ISBN: 978-84268-1636-8

“Utilización de Redes Neuronales Artificiales en Reactores Gas-Líquido: Modelos No-Paramétricos y Optimización”

J. Ferre-Aracil, S.C. Cardona, J. Navarro-Laboulais*
*Instituto de Seguridad Industrial, Radiofísica y Medioambiental (ISIRYM),
Departamento de Ingeniería Química y Nuclear,
Escuela Politécnica Superior de Alcoy, Universitat Politècnica de València
Plaza Ferrándiz i Carbonell, s/n, 03801 Alcoi (Alicante)*

RESUMEN

Se estudian, en primer lugar, dos parámetros de diseño en un reactor de ozonización en función de diferentes variables de operación: la fracción de gas, ε , y el coeficiente de transferencia de materia, $k_L a$. Estos datos se ajustan mediante una red neuronal artificial (RNA). Después, se realiza el estudio cinético de la reacción de un colorante con ozono, cuyos datos se ajustan a un modelo matemático para obtener la constante cinética, utilizando una metodología de optimización desarrollada en este trabajo que también utiliza las RNA. El ajuste de los datos de ε y $k_L a$ devuelve coeficientes de regresión de 0,998 y 0,97, respectivamente. Y los resultados de la estimación de la constante cinética son comparables a los proporcionados por algoritmos de optimización tradicionales.

1. INTRODUCCIÓN

Las redes neuronales artificiales (RNA) se presentan como una herramienta matemática para la resolución de problemas en el ámbito ambiental y de la ingeniería química. El nombre de RNA procede de su analogía con los correspondientes sistemas biológicos, puesto que son unos elementos matemáticos capaces de “aprender” de una serie de datos entrada-salida, de forma que después pueden estimar la correspondiente salida para una entrada dada. Por ello son una excelente herramienta para control, tratamiento de datos, reconocimiento de patrones, etc. [1]

Los reactores gas-líquido, concretamente los reactores de burbujeo, son ampliamente utilizados en la industria petroquímica, metalúrgica, tratamiento de aguas, etc. albergando procesos reactivos (cloración, hidrogenación, oxidación...) o simplemente

* Contacto: J.Navarro-Laboulais; Tel. 963877633; e-mail: jnavarla@iqn.upv.es

J. Ferre-Aracil et al.

físicos (absorción de gases). El completo conocimiento de este tipo de reactores es complejo, pues combinan procesos de transferencia de materia gas-líquido, reacciones químicas y la hidrodinámica de ambos fluidos. Por ello, para un diseño óptimo de estos equipos es necesario conocer las constantes cinéticas y ciertos parámetros del reactor como el coeficiente de transferencia de materia ($k_L a$), la fracción de gas (ε), tamaño medio de burbuja (d_b), etc. Estos parámetros dependen de las propiedades de los fluidos, las características del reactor y variables de operación como temperatura y presión. Por ello, se utilizan diferentes metodologías para correlacionar los parámetros en función de las variables del sistema, [2] siendo las RNA una herramienta apropiada para este fin. [3] En la tabla 1 se recopilan algunos trabajos donde se utilizan las RNA para predecir algunos parámetros de los reactores de burbujeo, obteniendo regresiones adecuadas entre las estimaciones y los datos experimentales.

Tabla 1. Resumen del uso de RNA en reactores de burbujeo.

Autores	Parámetro estimado	Nº de datos	Parámetro estadístico usado*	Valor del estadístico
Baawain y col. [3]	ε ; $k_L a$; d_b	138; 378; 278	R	0,99; 0,98; 0,99
Lemoine y col. [4]	$k_L a$; d_b	3881	R	0,93; 0,90
Shaikh y Dahlan [5]	ε	3500	ERM	14%
Supardan y col. [6]	ε ; $k_L a$	178	ERM	15%
Utomo y col. [7]	ε ; d_b	102	ERM	1%

*Parámetros estadísticos: Error relativo medio (ERM), coeficiente de regresión (R).

2. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

En este trabajo se describe la caracterización física de un reactor gas-líquido y un estudio cinético en el mismo. El reactor consiste en una columna de burbujeo encamisada de 1L de volumen, un diámetro de 65 mm y altura de 220 mm hasta la tapa, con un difusor de gas consistente en una placa porosa. El

reactor está instalado en la planta piloto de la figura 1, donde los caudales están controlados por medidores de flujo másico digitales (DMFC) y las presiones se monitorizan en el reactor y en el medidor de ozono para corregir las concentraciones.

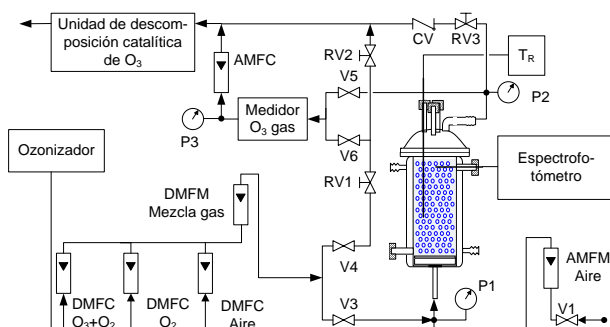


Figura 1. Planta piloto de ozonización.

La fracción de gas en el reactor se ha determinado a partir de un método volumétrico basado en la medida del volumen de líquido desplazado por el gas. A partir de la medida del volumen de líquido desalojado por el gas determinado gravimétricamente, V_G , y el volumen inicial de líquido, V_{OL} , la fracción de gas se calcula como la relación:

$$\varepsilon = V_G / V_{OL} \quad (1)$$

Para la determinación del coeficiente de transferencia de materia, $k_L a$, se realizan ensayos de absorción de ozono. Se hace circular una corriente que contiene O_3 por el reactor, parte del ozono se absorbe en la fase líquida y el resto pasa por un medidor de O_3 en fase gas. La concentración del ozono transferido al medio se mide in-situ mediante una fibra óptica conectada a un espectrómetro de alta resolución OceanOptics HR4000 y una fuente luminosa OceanOptics DH2000S deuterio/tungsteno. El O_3 disuelto se determina a partir de las medidas de absorbancia realizadas a 258 nm asumiendo un coeficiente de extinción molar de $3292 \pm 70 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$. [8]

J. Ferre-Aracil et al.

Se ha estudiado el efecto del pH por lo que todos los experimentos de absorción y de fracción de gas se han realizado en un medio tamponado $\text{H}_3\text{PO}_4/\text{H}_2\text{PO}_4^-$. La fuerza iónica nominal se fijó en 0.1 M y se trabajó directamente al pH proporcionado por la mezcla sin corrección posterior. Se prepararon tampones en el rango de pH entre 1 y 7. Para estudiar la fracción de gas se varió el caudal de aire entre 1 y 10 NL min^{-1} . En cuanto a los experimentos de absorción, se realizaron entre 5 y 30 °C, y el caudal de gas a la entrada del reactor se varió de 1 a 5 NL min^{-1} manteniendo constante la potencia del generador de O_3 . Así las concentraciones de O_3 en fase gas a la entrada del reactor variaron entre 20 y 70 g Nm^{-3} .

Para los ensayos cinéticos se estudia la oxidación con ozono del colorante azo Acid Red 27 (CAS 915-67-3, Mr = 604,74 g mol^{-1}). El colorante se introduce en disolución en el reactor de forma discontinua y el gas con ozono se introduce de forma continua. De este modo se mide la evolución de la descomposición del colorante siguiendo la absorbancia a 520 nm con la sonda óptica OceanOptics HR4000. En este estudio se realizan dos series experimentales, una variando la concentración de saturación de ozono, C^* , (Serie 1) y otra variando la concentración inicial del colorante, C_{BO} , (Serie 2). Los experimentos se realizan a pH = 1,5 (mismos tampones que para los ensayos de absorción) para asegurar que el colorante y el ozono sólo reaccionan de forma directa. ^[9] La temperatura se controla a $20 \pm 0,4$ °C mediante un criotermostato de circulación Frigiterm-10 de JP Selecta.

3. MÉTODOS NUMÉRICOS

3.1 Construcción y entrenamiento de las RNAs

En este trabajo se consideran las redes neuronales artificiales con estructura multicapa y con entrenamiento supervisado mediante propagación regresiva. Este tipo de estructura y entrenamiento son los más comúnmente utilizados, más eficientes

y con mayor capacidad de obtener soluciones en problemas no lineales. ^[10] En un entrenamiento supervisado se entrena la red con conjuntos de datos entradas-salidas, de manera que durante este proceso, se buscan los pesos óptimos para que la red sea capaz de reproducir el sistema que se pretende modelar, es decir asimilar a cada grupo de datos de entrada su correspondientes datos de salida. Por ejemplo, la estimación de un parámetro de diseño a partir de las variables de operación del sistema (T, P, pH, etc.). En consecuencia, el número de neuronas en la capa de entrada será igual al número de variables consideradas, mientras que el número de neuronas de salida coincidirá con el número de parámetros a estimar (figura 2).

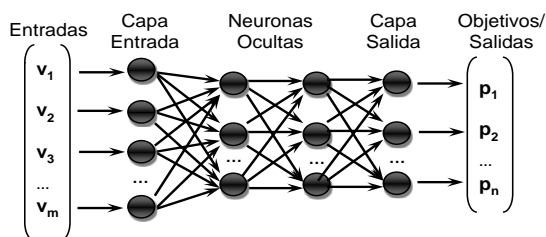


Figura 2. Estructura genérica de la red neuronal multicapa utilizada.

Para conseguir que la red funcione de forma adecuada se debe optimizar el número de capas ocultas, así como el número de neuronas que contienen. En este trabajo se ha desarrollado un algoritmo para encontrar la estructura óptima para cada caso, según el cual se va aumentando el número de neuronas y entrenando la red para elegir la más adecuada. Se prueban como máximo dos capas ocultas, puesto que con más no se observaron mejoras, y siempre la segunda oculta tiene menos neuronas que la primera. La selección de la red más adecuada se realiza en base a dos parámetros estadísticos: el coeficiente de correlación, R , y el error cuadrático medio normalizado, MSE , entre los datos usados como salidas en el entrenamiento y los estimados por la red. Para

J. Ferre-Aracil et al.

considerar una red válida al menos ha de cumplirse que $R > 0,95$ y $MSE < 0,05$.

El algoritmo de entrenamiento se ha programado en Matlab v7.11 (R2010b) utilizando la Neural Network Toolbox v7.0. Como funciones de transferencia en las neuronas, se utilizan funciones sigmoideas en las neuronas ocultas y lineales en las de salida. La red neuronal multicapa se entrena con el algoritmo de propagación regresiva optimizando el MSE mediante el algoritmo Levenberg-Marquardt. Además, del conjunto de datos disponible para entrenar, se utiliza un 70% para el entrenamiento, un 15% para validar y el otro 15% para evaluar la red ya entrenada. Cabe señalar que la división de los datos, así como la inicialización de pesos de la red se realiza estocásticamente.

3.2. Modelo dinámico gas-líquido

Para el presente trabajo se utiliza un modelo matemático microscópico basado en el modelo clásico de película no estacionaria con reacción química y transferencia gas-líquido. [11] En este modelo se considera como hipótesis que el ozono se transfiere desde el gas hasta la fase líquida, que el substrato no es volátil, la reacción química se produce en la fase líquida, que el régimen hidrodinámico es de mezcla completa tanto en la fase gas como en la líquida, un comportamiento de gas ideal y que la resistencia a la transferencia de masa en la película de gas es despreciable:

$$\frac{dy(t)}{dt} = \frac{Q(1-y_0)}{V} \frac{1-\varepsilon}{\varepsilon} \left(\frac{y_0}{1-y_0} - \frac{y(t)}{1-y(t)} \right) + \frac{RT}{P} \frac{1}{\varepsilon} D_A a \left(\frac{\partial C_A(z,t)}{\partial z} \right)_{z=0} \quad (2)$$

$$\frac{\partial C_j(z,t)}{\partial t} = D_j \frac{\partial^2 C_j(z,t)}{\partial z^2} + R_{ij} \quad \forall z \in [0, \delta] \quad (3)$$

$$\frac{dC_j^b(t)}{dt} = -D_j \frac{a}{1-\varepsilon} \left(\frac{\partial C_j(z,t)}{\partial z} \right)_{z=\delta} + R_{ij}^b \quad (4)$$

Para la resolución numérica del modelo se utiliza el método de líneas para transformar el sistema de PDEs en ODEs. [12] Un

análisis de identificabilidad del modelo permite reconocer cinco parámetros independientes, eqs (5).^[13,14] Uno o varios de estos parámetros se obtendrán mediante ajuste del modelo matemático a datos experimentales, otros como la fracción de gas debe obtenerse previamente por ser parámetros con baja sensibilidad relativa.^[14]

$$p_1 = \varepsilon \quad p_2 = k_L a \quad p_3 = D_B/D_A \quad p_4 = k_2 C_{B0} \quad p_5 = k_2 C^* \quad (5)$$

3.3. Algoritmo de optimización

Para ajustar el modelo matemático (eqs (2-4)) a datos experimentales los algoritmos de optimización recomendados son algoritmos cuadráticamente convergentes que resuelvan el sistema de ODEs simultáneamente.^[15] Este tipo de algoritmos necesitan valores de inicio para arrancar el proceso y que éstos sean próximos al óptimo global para conseguir una rápida convergencia. En caso contrario, puede suceder que el algoritmo converja en óptimos locales, tome largos tiempos de computación o sencillamente diverja.

Por ello en este trabajo se plantea como alternativa un método con redes neuronales artificiales (RNA) para calcular estos valores de inicio. Según este procedimiento las RNA se entrenan con información del modelo matemático para identificar los valores de los parámetros en función de la evolución temporal de las variables observables. El algoritmo, programado en Matlab v7.11 (R2010b), se basa en los siguientes pasos:

- 1- Generación de datos: Utilizando el modelo matemático se realizan simulaciones variando los valores de los parámetros a estimar, \mathbf{p} , y teniendo en cuenta las condiciones de operación experimentales. De cada simulación se obtiene la evolución temporal teórica de las variables observables.
- 2- Caracterización geométrica: La evolución temporal normalizada de cada variable observable se caracteriza geométricamente, obteniendo los tiempos de referencia para determinadas concentraciones relativas (10, 25, 50, 75 y 90% por ejemplo),

J. Ferre-Aracil et al.

como se muestra en la figura 2. De este modo, los tiempos de referencia, T , se relacionan con p para cada simulación.

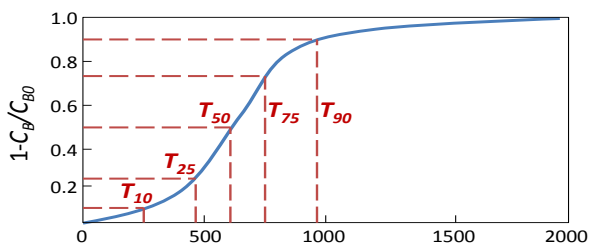


Figura 2. Caracterización geométrica en curvas normalizadas de la evolución de la concentración. Se seleccionan los tiempos de referencia para las concentraciones relativas del 10, 25, 50, 75 y 90%.

- 3- Construcción, entrenamiento y validación de la RNA: El grupo de datos p - T corresponde al conjunto de datos entrada-salida utilizados para entrenar la red según lo indicado en el Apdo. 3.1.
- 4- Uso de la RNA: Finalmente, para utilizar la red entrenada y validada, se obtienen los tiempos de referencia de los datos experimentales correspondientes, del mismo modo que en el paso 2, y estos valores se introducen en la red. De este modo la RNA devuelve los valores estimados de los parámetros correspondientes a los datos experimentales.

El siguiente paso es utilizar los valores obtenidos de los parámetros como valores de inicio para el algoritmo Levenberg-Marquardt. ^[16]

4. RESULTADOS

4.1. Estudio físico

En la figura 3 se muestra la fracción de gas calculada en función de la velocidad superficial del gas para los diferentes tampones. Estos resultados muestran que conforme disminuye el pH la curvatura de la representación ε - v_g aumenta, es decir se alcanza el

régimen heterogéneo con caudales más bajos. Se observó que a pH más bajo el tamaño de las burbujas era menor, lo que se traduce en una mayor fracción de gas.

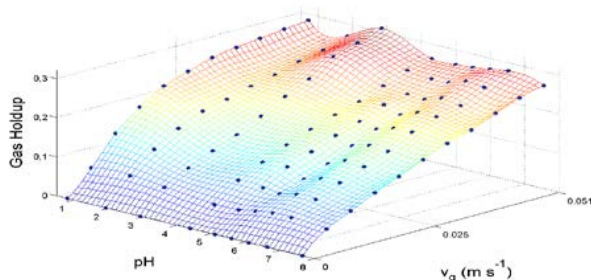


Figura 3. Fracción de gas en función de la velocidad del gas y del pH.

A partir de los ensayos de absorción de ozono se determina el $k_L a$ utilizando un modelo macroscópico de transferencia (Eq. (6)).

$$C_A = C_A^* \cdot [1 - \exp(-k_L a \cdot t)] \quad (6)$$

Como muestra la figura 4 se evalúa el efecto de la temperatura, caudal y pH. Los resultados muestran que el $k_L a$ aumenta con el caudal y con la temperatura. Sin embargo, no se observa un efecto significativo del pH sobre esta magnitud. ^[17] Para poder utilizar estos resultados en el modelo matemático (2)-(4) y otras aplicaciones, se entrenan dos RNAs para estimar independientemente ε y $k_L a$, en función de pH y caudal de gas para ε y además temperatura y concentración de O_3 para $k_L a$. En la tabla 2 se presentan los resultados de ambas redes y en la figura 5 los gráficos de regresión de los mismos. Se observa que la red para la fracción de gas reproduce los datos experimentales de forma satisfactoria, mientras que la del $k_L a$ presenta algo más de dispersión; sin embargo los coeficientes de regresión son de 0,998 y 0,97 respectivamente, lo que indica que ambas redes podrán estimar adecuadamente estos parámetros.

J. Ferre-Aracil et al.

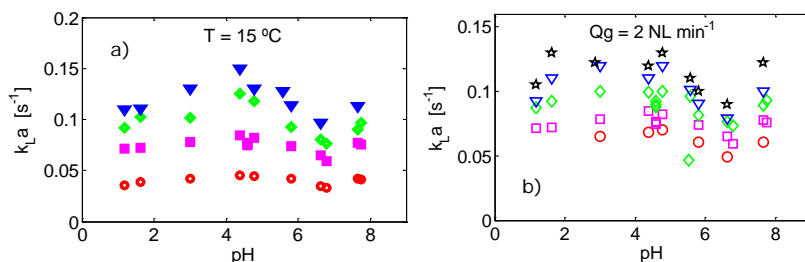


Figura 4. a) Efecto del caudal de gas y el pH sobre el coeficiente de transferencia de materia: (●) 1, (■) 2, (◆) 3 y (▼) 4 NL min⁻¹. b) Efecto del pH y de la temperatura: (○) 5, (◐) 15, (◑) 25, (▽) 30 y (☆) 35 °C.

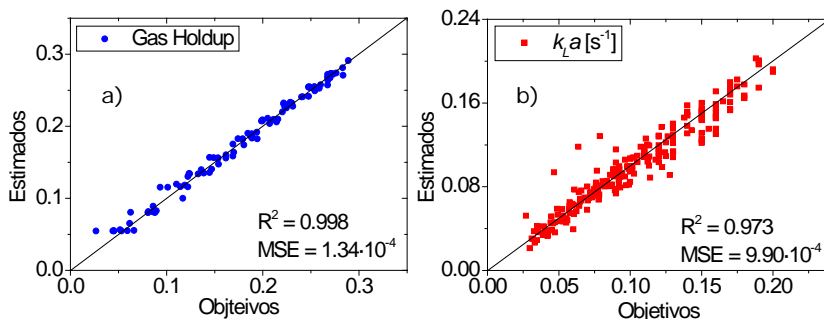


Figura 5. Gráficos de regresión del entrenamiento de la RNA para a) el gas holdup y b) para el coeficiente de transferencia de materia.

Tabla 2. Resultados de las RNA entrenadas.

Variables entrada	Parámetro salida	Nº de datos	Estructura RNA	R	MSE
pH, Q_g	ε	100	2-8-1	0,998	$1,34 \cdot 10^{-4}$
$pH, Q_g, T, [O_3]_g$	$k_L a$	220	4-12-1	0,973	$9,90 \cdot 10^{-4}$

4.2. Estudio cinético

En la figura 6 se presentan los resultados experimentales de la degradación del Acid Red 27 para la serie experimental #1, donde se varía la concentración de ozono al variar la potencia del ozonizador. Sobre estos datos se aplica la metodología de optimización de las RNAs. Para entrenar las redes se realizan las

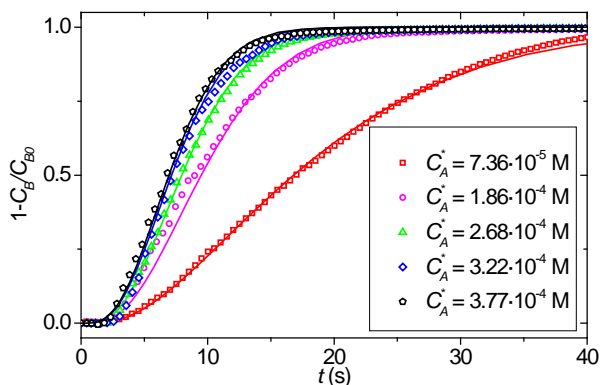


Figura 6. Datos experimentales de la degradación del colorante y los respectivos ajustes con la metodología de optimización de las RNAs para la serie #1.

simulaciones teniendo en cuenta las condiciones de cada experiencia, obteniendo los valores de ε y $k_L a$ de las RNA del apartado 4.1, y variando el parámetro a ajustar. Las características de cada red se muestran en la tabla 3 y se obtienen los resultados para p_5 (parámetro ajustado) que se muestran en la misma. Con los valores estimados se realizan simulaciones que se muestran conjuntamente en la figura 6, de forma que se observa que la metodología funciona adecuadamente, pues los ajustes son suficientemente precisos. Los valores obtenidos se utilizan como valores de inicio para el algoritmo Levenberg-Marquardt (LM), convergiendo éste rápidamente y obteniendo los resultados mostrados en la tabla 3. Se observa que los resultados de ambas metodologías son similares, sin embargo LM permite conocer el error del parámetro calculado. Del mismo modo, se realizan los ajustes sobre la serie experimental #2, obteniendo p_4 , cuyos resultados se muestran también en la tabla 3.

Una vez determinados los parámetros correspondientes a cada experimento, se calcula la constante cinética, k_2 , ajustando una recta que pasa por el origen en la representación de cada parámetro frente a la concentración que relaciona cada parámetro, como muestra la figura 7. En las dos series experimentales se

J. Ferre-Aracil et al.

observa que la metodología de las RNA y el algoritmo LM ofrecen resultados análogos, una constante cinética de un valor en torno a $2300 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ en las condiciones experimentales ($\text{pH} = 1,5$ y $T = 20 \text{ }^\circ\text{C}$). Esto indica que la metodología de RNA permite calcular valores de inicio adecuados para algoritmos de optimización tradicionales y, además, estos valores son suficientemente precisos como para ser utilizados por sí mismos, pudiendo evitar el uso de los algoritmos de gradiente en casos donde su aplicación pueda ocasionar problemas.

Tabla 3. Resultados de los ajustes a experimentos cinéticos.

Serie #1					$p_5 = k_2 C_A^*$	
C_A^* (μM)	Estructura RNA	R	MSE	RNA	Levenberg-Marquardt	
74	5-4-1	0,9989	$7,96 \cdot 10^{-4}$	0,128	$0,1296 \pm 0,0007$	
186	5-2-1	0,9999	$6,76 \cdot 10^{-5}$	0,521	$0,548 \pm 0,003$	
268	5-3-1-1	0,9999	$6,35 \cdot 10^{-5}$	0,650	$0,637 \pm 0,002$	
322	5-2-1	0,9994	$4,35 \cdot 10^{-4}$	0,777	$0,701 \pm 0,003$	
377	5-2-1	0,9999	$6,50 \cdot 10^{-5}$	0,784	$0,805 \pm 0,002$	

Serie #2					$p_4 = k_2 C_{B0}$	
C_{B0} (μM)	Estructura RNA	R	MSE	RNA	Levenberg-Marquardt	
10	5-2-1	0,9999	$6,72 \cdot 10^{-5}$	0,033	$0,0358 \pm 0,0001$	
30	5-2-1	0,9999	$1,39 \cdot 10^{-4}$	0,104	$0,0930 \pm 0,0005$	
50	5-4-2-1	0,9998	$3,76 \cdot 10^{-4}$	0,124	$0,1188 \pm 0,0004$	
70	5-3-1-1	0,9999	$2,22 \cdot 10^{-4}$	0,152	$0,1506 \pm 0,0009$	

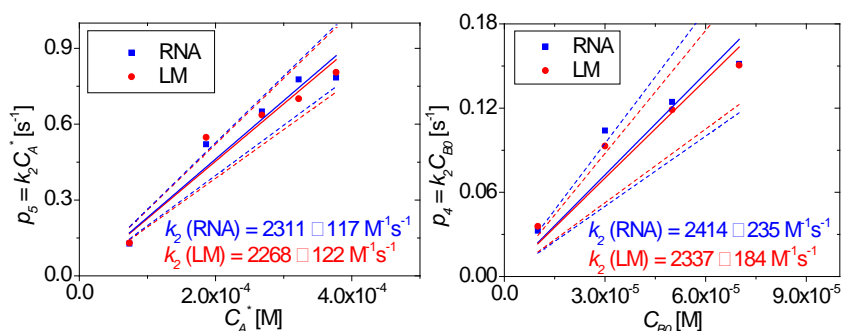


Figura 7. Cálculo de la constante cinética para las series experimentales #1 y #2 respectivamente, según la metodología de las RNAs y según el algoritmo de optimización de Levenberg-Marquardt (LM).

5. CONCLUSIONES

En este trabajo se ha caracterizado físicamente un reactor de burbujeo para después realizar un estudio cinético. En estos dos estudios se han utilizado las redes neuronales artificiales (RNA) de dos formas diferentes. Los datos de la fracción de gas y del coeficiente de transferencia de materia en función de diferentes variables de operación se han ajustado mediante dos RNAs obteniendo coeficientes de regresión superiores a 0,97, de forma que después se han podido utilizar en el estudio cinético. Para realizar este segundo estudio se ha presentado una metodología que utiliza las RNA a modo de optimizador para ajustar un modelo matemático dinámico a datos experimentales y obtener parámetros como constantes cinéticas. Para ello la red neuronal se entrena con la información de evoluciones teóricas de las concentraciones, permitiendo a posteriori estimar los parámetros adecuados para evoluciones experimentales. Se ha comprobado que esta metodología permite obtener valores adecuados de inicio para los algoritmos tradicionales, estando éstos muy próximos al óptimo.

Agradecimientos

Los autores desean agradecer al Programa de Ayudas de Investigación y Desarrollo (PAID) de la Universitat Politècnica de València (UPV-PAID-FPI-2010-04).

REFERENCIAS

- [1] Bishop, C.M., "Neural networks for pattern recognition", Clarendon Press, Oxford
- [2] Kantarci, N., Borak, F., y Ulgen, K.O., Process Biochem., 40, 2263-2283 (2005).

J. Ferre-Aracil et al.

- [3] Baawain, M.S., El-Din, M.G., y Smith, D.W., *Ozone: Sci. Eng.*, 29, 343-352 (2007).
- [4] Lemoine, R., Behkish, A., Sehabiague, L., Heintz, Y.J., Oukaci, R., y Morsi, B.I., *Fuel Process. Technol.*, 89, 322-343 (2008).
- [5] Shaikh, A. y Al-Dahhan, M., *Chem. Eng. Process.*, 42, 599-610 (2003).
- [6] Supardan, M.D., Masuda, Y., Maezawa, A., y Uchida, S., *J. Chem. Eng. Jpn.*, 37, 927-932 (2004).
- [7] Utomo, M.B., Sakai, T., Uchida, S., y Maezawa, A., *Chemical Engineering & Technology*, 24, 493-500 (2001).
- [8] Hart, E.J., Sehested, K., y Holoman, J., *Anal. Chem.*, 55, 46-49 (1983).
- [9] Beltrán, F.J., "Ozone reaction kinetics for water and wastewater systems", CRC, Boca Raton
- [10] Sumathi, S. y Surekha, P., "Computational intelligence paradigms: Theory and Applications using MATLAB", Taylor and Francis Group, Boca Raton
- [11] Danckwerts, P.V., "Gas-Liquid Reactions", McGraw-Hill, New York
- [12] Zwillinger, D., "Handbook of differential equations", Academic Pr, San Diego
- [13] Navarro-Laboulais, J., Cardona, S.C., Torregrosa, J.I., Abad, A., y López, F., *AIChE J.*, 52, 2851-2863 (2006).
- [14] Navarro-Laboulais, J., Cardona, S.C., Torregrosa, J.I., Abad, A., y López, F., *Comput. Chem. Eng.*, 32, 2382-2394 (2008).
- [15] Englezos, P. y Kalogerakis, N., "Applied parameter estimation for chemical engineers", Marcel Dekker, New York
- [16] Constantinides, A. y Mostoufi, N., "Numerical Methods for Chemical Engineers with MATLAB Applications", Prentice Hall PTR, New Jersey
- [17] Andreozzi, R., Caprio, V., Ermellino, I., Insola, A., y Tufano, V., *Ind. Eng. Chem. Res.*, 35, 1467-1471 (1996).

Capítulo 9

Estudio Cinético de la Descomposición de Ozono en Medio Homogéneo

En el Capítulo 4 se presenta una recopilación de los mecanismos de autodescomposición del ozono. Así mismo, se presenta un modelo matemático que se utiliza en el trabajo que se incluye a continuación.

En este trabajo se hace uso de un reactor discontinuo donde se lleva a cabo una serie experimental para determinar la evolución de la descomposición del ozono en diferentes condiciones de temperatura y pH. A partir de estos resultados se calcula el orden de reacción, de forma que se estudia su evolución con el pH. Se aplica la metodología del análisis de sensibilidad al modelo desarrollado para estimar qué constantes se pueden determinar y éstas se recalculan por ajuste a los datos experimentales.

- Título: Kinetic Study of Ozone Decay in Homogeneous Phosphate Buffered Medium.
- Autores: J. Ferre-Aracil, S. C. Cardona y J. Navarro-Laboulais
- Revista: Ozone Science and Engineering
- Volumen: 37
- Páginas: 1-37

- Fecha de publicación: Julio 2015
- DOI: 10.1080/01919512.2014.998756

Kinetic Study of Ozone Decay in Homogeneous Phosphate Buffered Medium

Jesús Ferre-Aracil, Salvador C. Cardona, Javier Navarro-Laboulais*

*Universitat Politècnica de València – EPSA. Department of Chemical and Nuclear
Engineering. Institute for Industrial, Radiophysical and Environmental Safety (ISIRYM).
Pl. Ferrandiz i Carbonell, 03801 Alcoi, Alicante, (Spain).*

Phone: +34 963877633. Fax: +34 963877639 e-mail: jnavarla@iqn.upv.es

Abstract

The ozone decomposition reaction is analysed in an homogeneous reactor through in-situ measurement of the ozone depletion. The experiments were carried out at pH's between 1 to 11 in $\text{H}_2\text{PO}_4^-/\text{HPO}_4^{2-}$ buffers at constant ionic strength (0.1 M) and between 5 and 35 °C. A kinetic model for ozone decomposition is proposed considering the existence of two chemical subsystems, one accounting for direct ozone decomposition leading to hydrogen peroxide and the second one accounting for the reaction between the hydrogen peroxide with the ozone to give different radical species. The model explains the apparent reaction order respect of the ozone for the entire pH interval. The decomposition kinetics at pH 4.5, 6.1 and 9.0 is analysed at different ionic strength and the results suggest that the phosphate ions do not act as a hydroxyl radical scavenger in the ozone decomposition mechanism.

Keywords: Ozone, ozone decomposition, ozone decay, homogeneous reactor, phosphate buffer

1/31

URL: <http://mc.manuscriptcentral.com/bose> Email: blloeb@fuse.net

1
2
3
4
5
6
7
8
9
10
11
12
13
14
15
16
17
18
19
20
21
22
23
24
25
26
27
28
29
30
31
32
33
34
35
36
37
38
39
40
41
42
43
44
45
46
47
48
49
50
51
52
53
54
55
56
57
58
59
60

INTRODUCTION

The peroxone process is, among others, a cost-effective and viable wastewater treatment for micropollutant abatement (Ried *et al.* 2012). The effectiveness of this industrial process can only be controlled and understood if all the relevant physicochemical steps participating in the process are completely defined. Then, a reliable macroscopic rate equation describing the ozone decomposition is needed to design, scale-up and control the ozonation or the peroxone processes. Although the ozone decomposition kinetics is an active research topic since the 80's, there are still some controversies, uncertainties and new findings that provide additional information to this subject (Gardoni *et al.* 2012). It is well known that the stability of the ozone in water depends on the temperature, the pH, the fluid-dynamic conditions, the presence of UV radiation and the medium composition (presence of hydroxyl radicals, scavengers, promoters, inorganic or organic carbon, etc.).

The ozone decomposes in water giving different radical species (HO^\bullet and HO_2^\bullet , together their conjugated bases), hydroxide anions (OH^-), hydrogen peroxide ($\text{H}_2\text{O}_2/\text{HO}_2^-$) and oxygen (O_2). Gardoni *et al.* (2012) have recently reviewed the different reaction mechanisms that describe the complex process of ozone decomposition based on radical initiation postulated originally by Weiss (1935). Recent works hypothesise the decomposition process through the formation of the hydrogen polyoxides adducts HO_4^- and HO_5^- (Merényi *et al.* 2010a, 2010b), which belongs to two reaction subsystems leading to the formation of O_2 and H_2O_2 respectively. Other polyoxides such as the H_2O_3 have been experimentally detected in organic media and also it is suspected that it intervenes in the ozone decomposition mechanism, but this unstable intermediate has not yet been detected in water. For all the reaction steps involved in the ozone decomposition mechanism, the currently accepted values for the kinetic rate constants were determined by experimental techniques such as the pulse radiolysis of water (Bielski *et al.* 1985, Buxton *et al.* 1988). The experimental conditions

2/31

URL: <http://mc.manuscriptcentral.com/bose> Email: bloeb@fuse.net

1
2
3 used to determine these rate constants, i.e. high local radical concentration, high
4 surface/volume ratios in radiolysis cells and pH below 4 are far from those we found in
5 gas-liquid ozonation reactors. Additionally, the determination of radicals and other
6 intermediate species concentrations from optical absorption measurements, which is
7 routinely used in pulse radiolysis facilities, has inherent numerical difficulties when
8 many chemical species have similar absorption spectrum affecting the accuracy on the
9 determination of the kinetic rate constants. Moreover, when a verified set of chemical
10 steps and kinetic rate constants determined by pulse radiolysis are used as a
11 benchmark for the numerical simulation of the ozone decay in homogeneous phase,
12 we observe that this well accepted set of kinetic coefficients are not able to reproduce
13 some experimental observations, i.e. the apparent reaction order or the reaction half-
14 times. Also, there is a lack of information in many references about the numerical
15 algorithms, simplifications or initial conditions used for the integration of the resulting
16 set of stiff ordinary differential equations.

17
18
19 From a macroscopic point of view, the ozone decay process in water is a
20 complex problem because the kinetics of the decomposition reactions are coupled with
21 the gas-liquid mass transfer process and with the hydrodynamics of the chemical
22 reactor (Sotelo *et al.* 1987). In the majority of the studies about the ozone
23 decomposition, the experimental work was carried out in reactors or absorbers where
24 an ozone gas current was fed, and then ozone supply was suddenly stopped and the
25 ozone concentration depletion was measured taking samples by hand at constant time
26 intervals. These measurements might include systematic errors like ozone desorption
27 in open sampling cells, together with the problems of gas-liquid operation, like
28 hydrodynamic problems and gas-liquid transfer.

29
30
31 The influence of the pH is one of the most studied effect associated to the ozone
32 decomposition. It is well known that the ozone decomposition rate increases for higher
33 pH (Langlais *et al.* 1991, Beltran 2007, von Sonntag, C. and von Gunten, U. 2012). The
34 kinetic analysis of the effect of the pH on ozone decomposition requires buffering the
35
36
37
38
39
40
41
42
43
44
45
46
47
48
49
50
51
52
53
54
55
56
57
58
59
60

3/31

URL: <http://mc.manuscriptcentral.com/bose> Email: bloeb@fuse.net

1
2
3 reaction media in order to maintain constant the hydronium concentration. But the use
4
5 of buffer solutions together with the ozone is not done without controversy. Recently,
6
7 Morozov and Ershov (2010) reported that the presence of phosphates in solution
8
9 inhibits the ozone decomposition in water. This inhibition, which is incorporated to the
10
11 decomposition model used in Biñ et al. (2013), was justified by the reaction between
12
13 the H_2PO_4^- and HPO_4^{2-} and the HO^* to produce the radicals $\text{H}_2\text{PO}_4^{\bullet}$ and $\text{HPO}_4^{\bullet-}$. These
14
15 reactions were identified in pulse radiolysis experiments where the experimental
16
17 conditions are far from ozonation ones and where the phosphate/phosphite radicals
18
19 probably are directly generated by the radiation beam (Black and Hayon 1970,
20
21 Maruthamuthu and Neta 1978). Additionally, there are no evidences that the proposed
22
23 chemical reactions for the phosphate radicals are sensitive enough to the overall ozone
24
25 decomposition rate, and then, the inclusion of these chemical steps in the overall
26
27 mechanism has no effect on the macroscopic ozone depletion.
28

29
30 The aim of this work is to study the ozone decomposition in homogeneous
31
32 conditions to avoid the problems of gas-liquid operations. This reaction was evaluated
33
34 as a function of pH and temperature using phosphate buffers. The effect of phosphate
35
36 concentration was also analysed in order to verify the inhibition observations on the
37
38 ozone decomposition. We study the kinetic order as a function of pH to explain the
39
40 differences observed in ozone decay evolutions. In addition, a mathematical model
41
42 based on the reactions models of Merényi and von Sonntag (Merényi *et al.* 2010a,
43
44 2010b) is developed to explain the experimental results. This model was used to
45
46 evaluate the usefulness of the kinetic rate constant values obtained from pulse
47
48 radiolysis experiments at the macroscopic ozonation reactor level.
49
50

51 52 53 54 **EXPERIMENTAL METHODS**

55 56 57 **Instrumentation and Analytical Methods**

1
2
3 In order to consider only the kinetic process, the ozone decomposition reaction
4 was monitored in an homogeneous reactor avoiding the gas-liquid mass transfer
5 process. We have included a small recirculation homogeneous reactor in our ozonation
6 pilot plant (see Figure 1), which is described in detail elsewhere (Cardona *et al.* 2010,
7 Ferre-Aracil *et al.* 2013). This reactor of 0.29 L is fed with liquid (without gas) from the
8 heterogeneous ozonation reactor (about 1 L of volume) using a peristaltic pump. Both
9 reactors are jacketed and connected to a refrigerated recirculation bath (Frigitem-10,
10 JP Selecta) to control the reactor temperature (T). The concentration in the reactor is
11 homogenised with a magnetic stirrer.

12
13 One experimental obstacle in the ozone-water studies is the accurate
14 measurement of the dissolved ozone concentration. The most adequate method must
15 avoid the ozone desorption, decomposition or reaction of the ozone with other
16 substances during the measurement procedure. Therefore, an *in-situ* and on-line
17 measurement method to register the ozone evolution is desirable (Langlais *et al.* 1991).
18 In this work the concentration of ozone was measured using an optical fiber connected
19 to a high resolution spectrometer HR4000 OceanOptics. The dissolved O_3 was
20 determined considering a molar extinction coefficient of $3840 \pm 109 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ at 258 nm
21 (Ferre-Aracil *et al.* 2014).

22
23 The effect on the ozone decay of the temperature and pH was studied in a
24 phosphoric-acid/phosphate buffer solution. The nominal ionic strength was constant in
25 all experiments and was fixed at 0.1 M. Buffers were prepared at the pH range
26 between 1 and 11, carrying out decomposition experiments ranging from 5 to 35 °C. In
27 an additional set of experiments, the effect of ionic strength on ozone decomposition
28 was evaluated. The phosphates concentration was recalculated to get solutions with
29 ionic strength of 0.01, 0.05, 0.1 and 0.2 M maintaining the pH constant at 4.5, 6.1 and
30 9, after the procedure explained elsewhere (Ferre-Aracil *et al.* 2014). The
31 concentrations used are shown in Table I. In all these experiments the temperature
32 was fixed at 20 °C.

5/31

URL: <http://mc.manuscriptcentral.com/bose> Email: blloeb@fuse.net

1
2
3 To carry out the O₃ decay experiments, both reactors were filled with the buffer
4 solution and the pump and the stirrer were switched on. An ozone gas stream was
5 injected to the heterogeneous gas-liquid reactor and the ozone concentration was
6 controlled measuring the absorbance at 258 nm in the homogeneous one. When a
7 stationary concentration was reached, the pump was switched off and the valves MV1
8 and MV2 were closed to isolate the reactor from the rest of the system whilst the
9 decomposition is going on. At this point, a sample was taken to measure the initial
10 concentration of hydrogen peroxide using the titanium oxalate colorimetric method
11 (Wagner and Ruck 1984). The oxalate reagent was prepared adding 3 g of oxalic acid
12 2-hydrate (CAS 6153-56-6) and 2 g of potassium titanium oxide oxalate dihydrate
13 (K₂TiO(C₂O₄)₂·2H₂O CAS:14402-67-6) in 0.1 L of hot water. This reagent was added to
14 the sample and the absorbance of the coloured complex formed was measured at 385
15 nm in an Helios Delta ThermoSpectronic spectrophotometer. The H₂O₂ concentration is
16 determined from a previously calculated a calibration line using H₂O₂ solutions of
17 known concentration. Our calibration yielded a molar extinction coefficient of this
18 complex of 1035 M⁻¹ cm⁻¹, very close to the value reported in bibliography (1005 M⁻¹
19 cm⁻¹) (Wagner and Ruck 1984, Schick *et al.* 1997, Kosaka *et al.* 1998). The determined
20 H₂O₂ concentration will be later used as an initial condition of the system of differential
21 equations describing the decomposition kinetics.
22
23
24
25
26
27
28
29
30
31
32
33
34
35
36
37
38
39
40
41
42

43 Determination of the Kinetic Reaction Order

44
45 After the measurement of the evolution of the ozone decomposition curves, the
46 apparent global order of reaction for the ozone decomposition is evaluated using the
47 method of fractional reaction times (Espenson 1995). The fractional reaction time, $t_{p/q}$,
48 is defined as the required time to get a conversion of $p/q\%$. The ratio between two
49 fractional reaction times, $t_{p/q}$ and $t_{r/s}$, is independent of the initial concentrations of the
50 limiting reagent and only depends on the reaction order, n . This is an advantage
51 against other conventional methods for the calculation of reaction orders as the
52
53
54
55
56
57
58
59
60

6/31

URL: <http://mc.manuscriptcentral.com/bose> Email: bloeb@fuse.net

determination of half-reaction times. Assuming a general rate equation of order n for the ozone, the ratio for the fractional times for the p/q and r/s conversions are given by:

$$n = 1 \quad \frac{t_{p/q}}{t_{r/s}} = \frac{\ln\left(1 - \frac{p}{q}\right)}{\ln\left(1 - \frac{r}{s}\right)} \quad (1)$$

for $n = 1$, and:

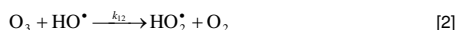
$$n \neq 1 \quad \frac{t_{p/q}}{t_{r/s}} = \frac{\left(1 - \frac{p}{q}\right)^{1-n} - 1}{\left(1 - \frac{r}{s}\right)^{1-n} - 1} \quad (2)$$

for $n \neq 1$. Our experimental equipment allows an easy and fast determination of fractional reaction times because the ozone absorbance at 258 nm is measured every second. The error of the order estimation depends on the experimental error in the time determination and also on the extent of the reaction. In fact, the method is applicable only if the reactant conversion is greater than 65% because, if the conversion is smaller, the estimated order is inaccurate. Once the order is calculated in this way, the apparent rate constant is calculated through the integration of the apparent reaction rate equation which can also confirm the reaction order by the quality of the fit.

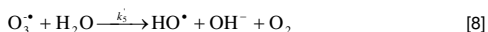
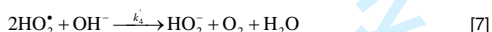
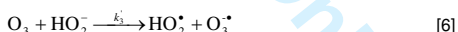
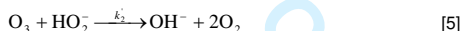
OZONE DECOMPOSITION MODEL

The mathematical model proposed and analysed in this paper is derived from a recent contribution of Merényi and von Sonntag (Merényi *et al.* 2010a, 2010b). They suggest that the ozone decomposition in aqueous media proceeds via the formation of two adducts, HO_4^- and HO_3^- , which decompose to products with competitive processes. Therefore the reaction model is divided in two subsystems (see Figure 2). The first one,

the Subsystem I, corresponds to the ozone decomposition in alkaline medium to produce H_2O_2 , (Figure 2a), and the Subsystem II corresponds to the reaction between O_3 and H_2O_2 to promote the radical formation reactions (Figure 2b). We can expect that the HO_4^- and HO_5^- concentrations and the radicals concentration are low enough to apply the steady state hypothesis to these species. Simultaneously to the reactions of Figure 2, the hydroxyl radical reactions, (reactions [1-3]), must also been considered.



The protonation equilibriums of species H_2O , HO^{\bullet} , H_2O_2 , H_2O_3 , HO_2^{\bullet} and HO_3^{\bullet} are considered too fast and, as a consequence, the kinetic rate constants are not detailed for the forward and reverse reactions. Assuming that the concentration of the polyoxydes in Subsystems I and II are low enough, we can simplify these mechanism defining a set of apparent kinetic rate constants. All these reactions can be combined and simplified to reduce the number of kinetic rate constants to estimate. We can consider the equivalent system of reactions [4] to [10]:



The global rate reaction for each substance is derived from the stoichiometric matrix, Eq. (3), of the precedent mechanism (Rawlings and Ekerdt 2002). Considering that the reaction is carried out in a buffered medium, the OH^- concentration is constant, and the reaction rate equation of reactions [4], [7] and [8] can be considered as pseudo-first order with respect to the other reactant.

$$M = \begin{matrix} r_1 \\ r_2 \\ r_3 \\ r_4 \\ r_5 \\ r_6 \\ r_7 \end{matrix} \begin{pmatrix} \text{O}_3 & \text{HO}_2^- & \text{O}_2 & \text{HO}_2^* & \text{O}_3^* & \text{HO}^* \\ -1 & 1 & 1 & 0 & 0 & 0 \\ -1 & -1 & 2 & 0 & 0 & 0 \\ -1 & -1 & 0 & 1 & 1 & 0 \\ 0 & 1 & 1 & -2 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 & -1 & 1 \\ -1 & 0 & 1 & 1 & 0 & -1 \\ 0 & -1 & 0 & 1 & 0 & -1 \end{pmatrix} \quad (3)$$

The stoichiometric matrix is related to the global rate equation of each substance (R) through $R = M^T \cdot r$, where r is the vector of individual step reactions. The rank of matrix (3) is 5 and gives the minimum number of ordinary differential equations (ODE) needed to represent the chemical dynamics of the system. From the null-space of this matrix, it is possible to derive an algebraic equation relating the concentrations of all the chemical species and then reduce the number of differential equations. But, because the oxygen is a substance that is just a product of the reaction (notice that all the elements in the third column are positive), it is possible to eliminate directly this column to write the system of ODE's, and then the rank and the number of differential equations still equals to five. The oxygen concentration is then evaluated as a linear combination of the rest of chemical substances.

From the matrix (3) and considering the steady state hypothesis for the three radical species HO_2^* , O_3^* and HO^* , we derive the system of ordinary differential equations (4) for a stirred batch reactor:

$$\begin{cases} \frac{dx_1}{dt} = -k'_1 \cdot [\text{OH}^-] \cdot x_1 - (k'_2 + k'_3) \cdot [\text{O}_3]_0 \cdot (1-x_2) \cdot x_1 - \frac{k'_3 \cdot k'_6 \cdot [\text{O}_3]_0 \cdot x_1^2 \cdot (1-x_2)}{k'_6 \cdot x_1 + k'_7 \cdot (1-x_2)} \\ \frac{dx_2}{dt} = -k'_1 \cdot [\text{OH}^-] \cdot x_1 + k'_2 \cdot [\text{O}_3]_0 \cdot (1-x_2) \cdot x_1 + \frac{k'_3 \cdot k'_7 \cdot [\text{O}_3]_0 \cdot x_1 \cdot (1-x_2)^2}{k'_6 \cdot x_1 + k'_7 \cdot (1-x_2)} \\ \frac{dx_3}{dt} = k'_1 \cdot [\text{OH}^-] \cdot x_1 + 2 \cdot (k'_2 + k'_3) \cdot [\text{O}_3]_0 \cdot (1-x_2) \cdot x_1 + \frac{k'_3 \cdot k'_6 \cdot [\text{O}_3]_0 \cdot x_1^2 \cdot (1-x_2)}{k'_6 \cdot x_1 + k'_7 \cdot (1-x_2)} \end{cases} \quad (4)$$

The dimensionless state variables x_1 , x_2 and x_3 are related to the concentration of the ozone, hydrogen peroxide and oxygen, respectively:

$$x_1 = \frac{[\text{O}_3]}{[\text{O}_3]_0} \quad x_2 = 1 - \frac{[\text{HO}_2]}{[\text{O}_3]_0} \quad x_3 = \frac{[\text{O}_2]}{[\text{O}_3]_0} \quad (5)$$

where $[\text{O}_3]_0$ is the initial ozone concentration. The initial conditions of the state variables must be known before integrating the ODE's system. The only known initial state variable is $x_1(0) = 1$ because the ozone initial concentration is derived from the initial absorbance measurement. The value for $x_3(0)$ could also be calculated because usually the solution is saturated with oxygen, whose concentration is a function of temperature. From the oxygen Henry's constant and the initial oxygen gas concentration, $x_3(0)$ can be calculated. Thus, the only unknown initial condition is the initial hydrogen peroxide concentration, $x_2(0)$. This magnitude cannot be easily derived because it depends on the residence time of the bubble column and the recirculation reactor and on the decomposition reactions rates, which in turn depend on the pH and the temperature. This value is also important, because the solution of Eqs. (4) differs depending on the initial conditions. Then, as it was explained at the Instrumentation and Analytical Methods subsection, the initial concentration of H_2O_2 is determined sampling directly in the homogeneous reactor once the solution is saturated with O_3 and just before recording its decomposition evolution.

It is remarkable that the kinetic constants k'_4 and k'_5 (corresponding to reactions [7] and [8]) do not appear in the model of Eqs. (4), and that means that these kinetic constants cannot be determined measuring the macroscopic observable variables x_1 , x_2 and x_3 . These constants can only be determined measuring the radical concentration

1 evolution. In other words, that means that the observed state variables are not
 2 sensitive to k_4 and k_5 (Cantó *et al.* 2012, 2014) and then, there is not effect of these
 3 constants on the macroscopic behaviour of ozone depletion. This approach
 4 evidences that increasing the number of chemical steps in the ozone decomposition
 5 mechanism does not improve the predicted depletion of ozone concentration.
 6 Furthermore, in the ODE system (4), the equation corresponding to oxygen can be
 7 omitted because the state variable x_3 does not appear in the other equations.

8 An analysis of the model (4) at the initial time gives the Eq. (6). Subtracting x_2
 9 from x_1 in (4) for $t = 0$, we have:

$$\left. \frac{dx_1}{dt} \right|_0 - \left. \frac{dx_2}{dt} \right|_0 = -2 \cdot (k'_2 + k'_3) \cdot [\text{O}_3]_0 \cdot x_1(0) \cdot (1 - x_2(0)) \quad (6)$$

10 Experimental measurements showed that the hydrogen peroxide variation at the initial
 11 stages of the experiments is very little compared with the corresponding of ozone. As a
 12 consequence, the derivative of x_2 at the initial instant of the reaction is negligible
 13 against the initial derivative of x_1 . Considering Eq. (6), the model can be rewritten in a
 14 more convenient manner using the parameters definition of Eq. (7). The resulting
 15 model is shown in the Eq. (8) where the parameter p_2 is determined experimentally
 16 measuring the initial reaction rates and using eq. (6). The Eq. (6) is rewritten in Eq. (9),
 17 where it is taking into account the simplification that the initial gradient on x_2 is
 18 negligible. This aspect was experimentally proved.

$$p_1 = k'_1 \cdot [\text{OH}^-] \quad p_2 = (k'_2 + k'_3) \cdot [\text{O}_3]_0 \quad p_3 = k'_3 \cdot [\text{O}_3]_0 \quad p_4 = k'_7 / k'_6 \quad (7)$$

$$\begin{cases} \frac{dx_1}{dt} = -x_1 \left(p_1 + p_2(1 - x_2) + \frac{p_3 \cdot x_1 \cdot (1 - x_2)}{x_1 + p_4 \cdot (1 - x_2)} \right) \\ \frac{dx_2}{dt} = x_1 \left(-p_1 + (p_2 - p_3) \cdot (1 - x_2) + \frac{p_3 \cdot p_4 \cdot (1 - x_2)^2}{x_1 + p_4 \cdot (1 - x_2)} \right) \end{cases} \quad (8)$$

$$\left. \frac{dx_1}{dt} \right|_0 = -2 \cdot p_2 \cdot x_1(0) \cdot (1 - x_2(0)) \quad (9)$$

The values found in bibliography for K_1 ranges from 40 to 170 $M^{-1}s^{-1}$, K_3 ranges from 0.065 $M^{-1}s^{-1}$ to 9.6·10⁶ $M^{-1}s^{-1}$, K_6 from 2.7·10⁷ to 10⁹ $M^{-1}s^{-1}$ and K_7 is equal to 7.5·10⁹ $M^{-1}s^{-1}$ (Staehelin and Hoigné, 1982, Sehested *et al.* 1992, Fábíán 2006, Mizuno *et al.* 2007, Sein *et al.* 2007, Gardoni *et al.* 2012). The kinetic coefficient K_2 is not referred on bibliography because it corresponds to the apparent kinetic coefficient of ozone decomposition of Subsystem II without the radical branching (Figure 2b). However, independently of the value used for k_2 , the simulation of the ozone decomposition using the bibliographic values of the rate constants applied in the model (8) does not reproduce the measured ozone evolution in the experiments. As a consequence, we tried to estimate the kinetic constants fitting the model to the experimental data.

Before the parameter estimation, a sensitivity analysis of the model was carried out. The sensitivity of each parameter on the observable variable x_i is evaluated through the relative sensitivity matrix, $S(t, \mathbf{p})$, defined as:

$$S(t, \mathbf{p}) = \mathbf{p} \frac{\partial \mathbf{x}(t, \mathbf{p})}{\partial \mathbf{p}} \quad (10)$$

As the model (8) has not explicit solution of the state variables $\mathbf{x}(t, \mathbf{p})$, we can define the differential equations:

$$\frac{dS(t, \mathbf{p})}{dt} = \mathbf{p} \frac{\partial}{\partial \mathbf{p}} \left(\frac{d\mathbf{x}(t, \mathbf{p})}{dt} \right) = \mathbf{p} \frac{\partial \dot{\mathbf{x}}}{\partial \mathbf{p}} \quad (11)$$

which can be solved together with the set of ordinary differential equations (8) to calculate $S(t, \mathbf{p})$ considering $S(0, \mathbf{p}) = 0$. In order to evaluate the relevance of a parameter among others for a given model, we will need a metric integrating the relative sensitivity of a given parameter over a given state variable. With this purpose we propose the integrated relative sensitivity parameter, σ_{ij} , as:

$$\sigma_{ij}^2 = \int_0^{\infty} \left[p_j \left(\frac{\partial x_i}{\partial p_j} \right) \right]^2 dt \quad (12)$$

Because the asymptotic solution of system (8) is a steady state where all the concentrations are constant, the $S(t, \mathbf{p})$ must be a bounded function and then, the

1
2
3 integral (12) is convergent and a positive magnitude. The value of σ_i is valid just for
4 comparison purposes and defined for a given model, allowing sorting the relative
5 importance of all its parameters.
6
7

8
9 The results of the sensitivity analysis of parameters ρ_1 , ρ_3 and ρ_4 (ρ_2 will be
10 determined experimentally from Eq. (9)) on the observable variable x_1 show a strong
11 dependence with the absolute value of the parameters. The relative sensitivity of the
12 parameters is a local analysis which depends on the set point in the space-parameters
13 where the analysis is done. The results of the model (8) are shown on Table 2. This table shows the integ
14
15 $\rho_1 > \rho_3 > \rho_4$ which means that for the same relative variation of the parameters ρ_1 , ρ_3
16 and ρ_4 , the variation on x_1 is mainly caused by ρ_1 . However when ρ_3 is higher than ρ_1 ,
17 which is the probable situation after the values of the rate constants, the sensitivity
18 order is inverted to $\rho_3 > \rho_4 > \rho_1$.
19
20

21
22 Therefore the procedure to estimate the parameters for each experiment
23 consisted in: i) the calculation of parameter ρ_2 using Eq. (9); ii) the fitting of the model
24 (8) to the experimental data to estimate the parameters ρ_1 , ρ_3 and ρ_4 . The used
25 methodology solves the ODE system (8) optimising the values of the parameters
26 (Englezos and Kalogerakis 2001). For fitting the experimental data to the model (8) we
27 used the function *lsqnonlin* of the Optimization Toolbox (v6.3) of Matlab 2013a. As
28 observable state variable we only know x_1 , and the initial conditions for $x_1(0)$ and $x_2(0)$.
29 The optimisation algorithm minimises the mean squared error between the
30 experimental and simulated data.
31
32
33
34
35
36
37
38
39
40
41
42
43
44
45
46
47
48
49

50 RESULTS

51 Ozone decay

52 The results of the experiments show a strongly dependence of the ozone
53 decomposition rate on pH. The Figures 3 and 4 represent the ozone evolution in the
54
55
56
57
58
59
60

1
2
3 homogeneous reactor. Figure 3 shows the evolution at different pH, at 15 (Figure 3a)
4 and 30 °C (Figure 3b). At low pHs (under 3.5), the ozone concentration decreases
5 linearly, corresponding to a zero-th order reaction. The observed global behaviour of
6
7 the rate of ozone decomposition is the well-known increase of the reaction rate at
8
9 higher pH's. However, at pH 4.53 and 5.85 the decomposition rate deviates from this
10
11 behaviour and seems to be higher than at pH 6.9 or 8.2 (see Figure 3a). These
12
13 experiments were replicated to confirm this behaviour. The results showed that this
14
15 tendency is reproducible and agrees with the calculated global reaction order for the
16
17 ozone shown later.
18
19

20
21 Figure 4 shows the effect of the temperature on the ozone decay at constant pH.
22
23 An increase on the temperature increases the decomposition rate as was expected. At
24
25 pH = 10.9 and temperatures of 25 °C or higher, the reaction rate is so fast that no
26
27 steady state ozone concentration is detected in the homogeneous reactor. Under these
28
29 circumstances the ozone decomposition kinetics cannot be accurately measured.
30

31
32 Finally, Figure 5 shows the half-life times of ozone, $t_{1/2}$, against the pH at 20 °C
33
34 together with the results compiled by (Gardoni *et al.* 2012). This magnitude gives an
35
36 approximate value of how fast the reaction is, and allows us to compare our
37
38 experimental results with the published ones. Our values of $t_{1/2}$ agree with the
39
40 published data, except at pH higher than 10 where we registered lower reaction rates
41
42 than those reported in the bibliography. These discrepancies might be caused by the
43
44 different methodologies used to determine the decomposition reaction. For instance, let
45
46 us consider that the ozone concentration is measured taking samples from the reactor
47
48 by hand. The samples handling will introduce a time delay that will lead to ozone
49
50 concentration readings below the expected values and consequently, to an
51
52 underestimation of the half-reaction times for the ozone decomposition. Despite this
53
54 explanation, our results agree well enough with the published ones in a wide pH range,
55
56 assuming the experimental errors associated to this measurement.
57
58
59
60

Kinetic reaction order

The reaction order was estimated from the reaction fractional times using Eqs. (1) and (2). To use all the available information of the experimental data, the ratios of fractional reaction times $t_{3/4}/t_{1/2}$, $t_{2/3}/t_{1/3}$ and $t_{1/2}/t_{1/4}$ for ozone conversions higher than 75, 66 and 50%, respectively, were calculated. For the cases where the conversion is lower than 50%, the ozone concentration decays linearly, then the reaction order is considered zero-th order. The fractional times ratios (1) and (2) are calculated for each experiment and the reaction order, n , is determined solving these equations for n . These values are represented in Figure 6a and show that there is a strong dependence between the global reaction order and the pH. The global order remains near to zero for pH below 3, then it increases to values near 2 at neutral pH and finally, decreases to a value near 1.5 for pH between 9 and 11. These results agree with the observations about the global reaction rate explained in the precedent section. At pH between 6 and 8 the reaction rate seems slower than at higher pH. At pHs above 11, the reaction is so fast that the steady state ozone concentration is so low and reacts so fast that no reaction order can be calculated. These results agree with those compiled in previous works (Guroi and Singer 1982, Grasso and Weber 1989), where the reaction order presents values of 1, 1.5 or 2. However, the dependence of the reaction order on the pH is different in each study and depends on other experimental factors like temperature or initial concentrations.

Once the global reaction order was determined with fractional times, the global reaction rate was integrated to confirm the validity of the calculated order and to obtain the global kinetic coefficient, k_n :

$$-\frac{dC_{O_3}}{dt} = k_n \cdot C_{O_3}^n \quad (13)$$

The integrated equation perfectly matches the experimental data using the values of k_n shown on Figure 6b as a function of pH. Again the plot shows a maximum near pH 7 in accordance with the global order of the reaction.

15/31

URL: <http://mc.manuscriptcentral.com/bose> Email: bloeb@fuse.net

Kinetic rate constants determination

The kinetic model (7)-(9) is defined with four parameters, p_1 , p_2 , p_3 and p_4 . The parameter p_2 was calculated using Eq. (9) and the remaining parameters were determined fitting the model (8) to the experimental data. The simulations of the fitted model using the obtained parameters are shown in Figures 3 and 4.

The results shows that $p_3 = k'_3 \cdot [O_3]_0$ is virtually equal to the calculated $p_2 = (k'_2 + k'_3) \cdot [O_3]_0$. This implies that k'_2 is negligible compared to k'_3 . Moreover, the fitted values of parameter $p_4 = k'_7 / k'_6$ are virtually constant with pH between 1 and 10, as it can be observed in Figure 7c, with a mean value around 5.3 ± 1.9 , which was maintained constant in the following calculations. Because p_3 is nearly equal to p_2 , p_1 was recalculated as the only fitting parameter with good accuracy. The estimated values of the kinetic constants are plotted as a function of pH and temperature. The Figure 7 shows the dependence of k'_1 , k'_3 and k'_7/k'_6 on the pH. The values of k'_1 , which corresponds to $k'_1 = p_1 / [OH^-]$, exponentially decrease with pH (Figure 7a). By convenience, two zones have been defined for this constant, one for pH between 4 and 7.4 and another for pH > 7.4. Below pH 4 the apparent reaction order is zero-th and k'_1 is not accurately determined. On the other hand, k'_3 uniformly rises with pH (Figure 7b). Although k'_3 is higher than k'_1 only at basic pHs, the parameter p_3 is higher than p_1 at all the pH range. The relevance of this observation is related with the sensitivity discussed in the model description above. It was shown (see Table II) that when $p_3 > p_1$ the sensitivity of p_1 is lower than the other parameters, but it is sensitive enough to calculate the parameter to reproduce the data.

The influence of temperature was analysed according to the Arrhenius' equation. The Figure 8 shows the kinetic rate constants k'_1 and k'_3 against the inverse of the temperature at different pHs. These values can be fitted to a straight line in a logarithmic scale from which we obtain the activation energy, E_a . The mean values of

16/31

URL: <http://mc.manuscriptcentral.com/bose> Email: blloeb@fuse.net

1
2
3 activation energies calculated are 102 and 40 kJ mol⁻¹, for K_1 and K_3 respectively. The
4
5 estimated activation energies have typical values of this kind of reactions, although
6
7 they cannot be found in existent bibliography for comparison. For the general reaction
8
9 rate on n -order, Gardoni *et al.* (2012) compiled values of E_a from 41 to 112 kJ mol⁻¹
10
11 which agrees with our values.
12

13 14 15 **Ionic Strength Effects**

16
17 The analysis of the effect of phosphate concentration on kinetic coefficients can
18
19 confirm or reject the hypothesis about the relevance of phosphates on ozone
20
21 decomposition rate. The results of ozone decay at different pHs and at different
22
23 phosphate concentrations are shown in Figure 9. At constant pH, the total phosphate
24
25 concentration was changed to vary the ionic strength according to the values shown in
26
27 Table I. For convenience the buffer concentration in the plots is expressed in terms of
28
29 ionic strength instead of the total molar concentration of phosphates.
30

31
32 The experiments show that the buffer concentration has a stronger effect on
33
34 ozone decomposition at acid conditions than in alkaline media, observation that
35
36 contradicts the hypothesis about the reactivity of phosphates with hydroxyl radical
37
38 (Morozov and Ershov 2010). The ozone decomposes faster in alkaline media because
39
40 the high pH promotes the radical mechanism. Then we should expect that the effect of
41
42 phosphate radicals should be higher in alkaline than in acid media. Figure 9 shows an
43
44 opposite behaviour. If we consider the initial reaction rates for the ozone decomposition
45
46 (Figure 10), that is, the reaction rate at the initial stages of the reaction when the by-
47
48 products are scarcely presents in the media, we observe that at pH > 6 (Figures 9b and
49
50 9c) there is no effect on reaction rate. But in acidic medium (Figure 9a) there is a larger
51
52 effect on initial reaction rate (Figure 10) observing an increase of the decomposition
53
54 rate at higher ionic strengths. This experimental result disagrees with the phosphate
55
56 reactivity hypothesis which postulates that the ions scavenge the hydroxyl radical and a
57
58 slower reaction rate should be observed. The observed behaviour should be
59
60

17/31

URL: <http://mc.manuscriptcentral.com/bose> Email: blloeb@fuse.net

1
2
3 interpreted in terms of saline effects instead of an acid catalysed reaction. The
4
5 Brønsted-Debye-Hückel theory predicts a dependence of the apparent kinetic rate
6
7 constant on the ionic strength of the solvent (Espenson 1995). This analysis is beyond
8
9 the scope of this paper but the ionic strength affects mainly on the reacting charged
10
11 species. The larger effect of buffer concentration at acid pH suggests that the reaction
12
13 could be driven by cationic species which are not predicted on the accepted reaction
14
15 mechanisms.
16

17 18 19 20 21 **DISCUSSION AND CONCLUSIONS**

22
23 The kinetic model (8) matches the ozone decomposition rate at a broad pH
24
25 interval assuming that the kinetic constants k'_1 and k'_3 together with the ratio k'_7/k'_6 are:

$$26$$

$$27$$

$$28 \quad k'_1(\text{M}^{-1}\text{s}^{-1}) = \begin{cases} 1.7 \cdot 10^{10} \cdot \exp(-2.59 \cdot \text{pH}) & 4 < \text{pH} < 7.4 \\ 9.6 \cdot 10^5 \cdot \exp(-1.26 \cdot \text{pH}) & \text{pH} \geq 7.4 \end{cases}$$

$$29$$

$$30 \quad k'_3(\text{M}^{-1}\text{s}^{-1}) = 12.9 \cdot \exp(0.424 \cdot \text{pH}) \quad (14)$$

$$31$$

$$32 \quad \frac{k'_7}{k'_6} = 5.3 \pm 1.9$$

$$33$$

$$34$$

$$35$$

36
37 These constants in the model allows to reproduce the apparent order and the
38
39 corresponding apparent kinetic coefficient, k_n , for $\text{pH} > 4.0$, as it can be observed in
40
41 Figure 6. Below this value the order is virtually zero because the reaction rate is very
42
43 slow and the concentration profile is linear with time along the experiment. These
44
45 observations and simulations agree with the apparent reaction orders from acid to
46
47 alkaline media which gives 1, 1.5 or 2 after several authors (Gurol and Singer 1982,
48
49 Minchew *et al.* 1987, Gardoni *et al.* 2012 and references therein). Below $\text{pH} = 4$ the
50
51 reaction order must be 1 but the reaction is so slow that the measured ozone decay
52
53 approaches a line and a zero-th order reaction is assumed. This argument can be
54
55 demonstrated considering the Taylor expansion of the exponential decay for $x \rightarrow 0$,
56
57 $e^{-x} \approx 1 - x \dots$, which gives an apparent zero-th order reaction when the rate coefficient
58
59
60

1
2
3 is very low. The mean value of k'_1 for $\text{pH} > 7$ at temperatures between 20 and 30 °C is
4
5 $71.4 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ which is in good agreement with the accepted value of $70 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ (Staehelin
6
7 and Hoigné, 1982). The value for k'_3 ranges from $0.065 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ in acid media (Sehested
8
9 *et al.* 1992) to $9.6 \cdot 10^6 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ in alkaline media (Sein *et al.* 2007). Considering the pK_a
10
11 of the H_2O_2 equal to 11.6 the value of the apparent k'_3 after the bibliography values is
12
13 $215 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ at $\text{pH} = 7$, while using eq. (14) the kinetic coefficient equals to $251 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$.
14

15
16 Although these kinetic coefficients at these pH intervals and temperature agree
17
18 quite well, it should be noticed that if we use all the values reported in the bibliography
19
20 for all the kinetic rate constants of the complete reaction mechanism for the ozone
21
22 decomposition, the simulation does not match the experimental data. In fact, even the
23
24 increase of the number of chemical reaction steps does not improve the quality of the
25
26 simulation in relation to the experimental observations. Then, the modelling of the
27
28 ozone decomposition reaction scheme will not be better increasing the number of
29
30 chemical steps, and probably, a detailed sensitivity analysis of the model will be
31
32 necessary to identify the main chemical steps or the relevant kinetic coefficients. On
33
34 the other hand, the effect of the pH on the our calculated kinetic rate coefficients, K_1
35
36 and K_3 , are probably caused by the existence of a more complex reaction mechanism,
37
38 maybe due to the interaction of the different polyoxides in the media. The model was
39
40 simplified considering that it is possible to apply the steady state hypothesis to all the
41
42 reaction intermediates shown on Figure 2. Therefore the simplifications considered in
43
44 the model should be reviewed or the elementary steps describing the kinetic model
45
46 should be modified to reproduce these observations. Experimentally there is a
47
48 significant change in the ozone decomposition at pH around 7.0 (see Figures 6 ad 7).
49
50 Because this kind of changes occurs close the pK_a of the chemical species involved in
51
52 the reaction, only the hydrogen trioxide H_2O_3 involved in Subsystem II in Figure 2b has
53
54 an expected value of $\text{pK}_a = 8.5$ (Merényi *et al.* 2010b). This value is far enough to 7.0
55
56
57
58
59
60

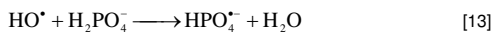
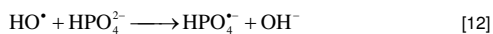
1
2
3 but maybe the chemistry of this kind of substances can be more relevant than the
4
5 initially considered.

6
7 Another possible explanation of the changes observed at pH = 7.0 could be
8 associated to the presence of phosphates. The second protonation constant
9 $pK_{a2}(\text{H}_2\text{PO}_4^- / \text{HPO}_4^{2-}) = 7.2$ which is very close to the switching value of 7.4 for k_1
10 defined in eq. (14). Then, it can be suggested that the participation of the phosphates
11 are not as radical scavengers as it was proposed in other works (Morozov and Ershov
12 2010, Birn *et al.* 2013) but as a proton source for the chemical reaction:



14
15 proposed by Bühler *et al.* (1984). Against this hypothesis it is argued that the acidity of
16 the ozonide radical HO_3^* limits the extension of this reaction (Sehested *et al.* 1982,
17 1984).

18
19 The study of the influence of phosphates on ozone decomposition (Figure 9)
20 shows the opposite results of the obtained by Morozov and Ershov (2010) at pH = 4.5,
21 where they found a significant inhibition when the phosphates concentration was
22 increased. In our case we observed an increase of reaction rate of decomposition
23 when the phosphates concentration was increased. However we observed a little
24 deceleration of the decomposition reaction with phosphates concentration at pH = 6,
25 which is appreciated only when the reaction advances, not at the initial stages of the
26 reaction. In addition, at pH = 9, there is not difference of the reaction rate with
27 phosphates concentration. Those results suggest that the phosphates may influence
28 the chemical reaction through acid/base equilibria, through the saline effect of the ions
29 of by a combination of both phenomena. But the results do not agree with the hydroxyl
30 radical scavenging reactions,



1
2
3 where the relevance of these reactions has been questioned by the same authors that
4 explained the existence of the phosphate radicals by the direct radiation of the
5 phosphate (Maruthamuthu and Neta 1978). Other experimental evidences confirm the
6 negligible effect of radical scavenging due to the phosphate ion (Bezbarua and
7 Reckhow 2004).
8

9
10
11
12
13 The numerical model proposed in this work reproduces quite well the observed
14 ozone decay at different pH and temperature. However, the determined rate constants
15 differ in some extent from those determined by pulse radiolysis techniques and
16 accepted as a true representation of the phenomena involved in ozone decomposition
17 chemistry. The kinetic rate constants found in bibliography were obtained usually at
18 microscopic level by pulse radiolysis, frequently using quartz cells with high
19 surface/volume ratios which can catalyse the ozone decomposition. The radiation
20 beam used in these experiments generates locally a high radical concentration which
21 differs with that can be found in an usual aqueous media. For instance, at the majority
22 of the pulse radiolysis experiments where the $O_3/H_2O/H_2O_2$ chemistry is analysed, the
23 electron beams used to generate radicals like hydrated electrons (e_{aq}^-), atomic
24 hydrogen (H^*), hydroxyl radicals and other chemical species identified by their primary
25 chemical radiation yield which are not present in water under other circumstances
26 (Boyd *et al.* 1980, Ershov and Gordeev 2008). This experimental environment is very
27 far from the usual ones found in typical chemical reactors and then, maybe the
28 chemical environment in radiation chemistry cannot be translated to the conditions of
29 real ozonation equipment. Even if the set of kinetic rate constants given by pulse
30 radiolysis are assumed as valid, the simulation of the ozone decay does not reproduce
31 the experimental observations under all pH conditions or provides unstable solutions
32 without any physical meaning.
33
34
35
36
37
38
39
40
41
42
43
44
45
46
47
48
49
50
51
52
53

54 When these kinetics rate constants have been recalibrated in order to account for
55 these discrepancies, the optimisation methods were based on the determination of an
56 individual rate constant keeping fixed the remaining kinetic rates. In our case, we have
57
58
59
60

21/31

URL: <http://mc.manuscriptcentral.com/bose> Email: bloeb@fuse.net

1
2
3 determined the parameters based on a gradient method (function *lsqnonlin* of Matlab),
4
5 which gives more reliable estimates of the parameters together the correlations and
6
7 sensitivity of the parameters in a non-linear model. The discrepancies between the
8
9 results obtained from homogeneous kinetic experiments and the generally accepted
10
11 pulse radiolysis set of kinetic rate constants must be reviewed not only from an
12
13 experimental point of view but also the numerical approaches, algorithms and models
14
15 used in its determination.
16

17 18 19 ACKNOWLEDGEMENTS

20
21 J.Ferre-Aracil acknowledges the support of the doctoral fellowship from the
22
23 Universitat Politècnica de València (UPV-PAID-FPI-2010-04).
24

25 26 27 28 29 REFERENCES

- 30
31
32 Beltran, F.J., 2007. *Ozone Reaction Kinetics for the Water and Wastewater Systems*.
33 Boca Raton: Lewis Publishers.
34 Bezbarua, B.K. and Reckhow, D.A., 2004. Modification of the standard neutral ozone
35 decomposition model. *Ozone-Science & Engineering*, 26 (4), 345–357.
36 Bielski, B.H.J., Cabelli, D.E., Arudi, R.L., and Ross, A.B., 1985. Reactivity of HO₂/O₂
37 radicals in aqueous solution. *Journal of Physical & Chemical Reference Data*,
38 14, 1041–1100.
39 Biń, A.K., Machniewski, P., Wołynec, J., and Pieńczakowska, A., 2013. Modeling of
40 Ozone Reaction with Benzaldehyde Incorporating Ozone Decomposition in
41 Aqueous Solutions. *Ozone: Science & Engineering*, 35 (6), 489–500.
42 Black, E. and Hayon, E., 1970. Pulse Radiolysis of Phosphate Anions H₂po₄-, hpo₄2-
43 ,po₄3-, and P₂o₇4-in Aqueous Solutions. *Journal of Physical Chemistry*, 74
44 (17), 3199–8.
45 Boyd, A., Carver, M., and Dixon, R., 1980. Computed and Experimental Product
46 Concentrations in the Radiolysis of Water. *Radiation Physics and Chemistry*, 15
47 (2-3), 177–185.
48 Bühler, R.E., Staehelin, J., and Hoign., J., 1984. Ozone decomposition in water studied
49 by pulse radiolysis. 1. Perhydroxyl (HO₂)/hydroperoxide (O₂-) and HO₃/O₃-as
50 intermediates. *Journal of Physical Chemistry*, 88 (12), 2560–2564.
51 Buxton, G.V., Greenstock, C.L., Helman, W.P., and Ross, A.B., 1988. Critical review of
52 rate constants for reactions of hydrated electrons, hydrogen atoms and hydroxyl
53 radicals. *Phys. Chem. Ref. Data*, 17, 513–886.
54 Cantó, B., Cardona, S.C., Coll, C., Navarro-Laboulais, J., and Sánchez, E., 2012.
55 Dynamic optimization of a gas-liquid reactor. *Journal of Mathematical*
56 *Chemistry*, 50 (2), 381–393.
57
58
59
60

1
2
3
4
5
6
7
8
9
10
11
12
13
14
15
16
17
18
19
20
21
22
23
24
25
26
27
28
29
30
31
32
33
34
35
36
37
38
39
40
41
42
43
44
45
46
47
48
49
50
51
52
53
54
55
56
57
58
59
60

- Cantó, B., Coll, C., Sánchez, E., Cardona, S.C., and Navarro-Laboulais, J., 2014. On identifiability for chemical systems from measurable variables. *Journal of Mathematical Chemistry*, 52 (4), 1023–1035.
- Cardona, S.C., López, F., Abad, A., and Navarro-Laboulais, J., 2010. On bubble column reactor design for the determination of kinetic rate constants in gas-liquid systems. *Canadian Journal of Chemical Engineering*, 88 (4), 491–502.
- Englezos, P. and Kalogerakis, N., 2001. *Applied parameter estimation for chemical engineers*. New York: Marcel Dekker.
- Ershov, B.G. and Gordeev, A.V., 2008. Model for radiolysis of water and aqueous solutions of H-2, H2O2 and O-2. *Radiation Physics and Chemistry*, 77 (8), 928–935.
- Espenson, J.H., 1995. *Chemical kinetics and reaction mechanisms*. 2nd ed. New York: McGraw-Hill.
- Fábián, I., 2006. Reactive intermediates in aqueous ozone decomposition: A mechanistic approach. *Pure and applied chemistry*, 78 (8), 1559–1570.
- Ferre-Aracil, J., Cardona, S.C., López, F., Abad, A., and Navarro-Laboulais, J., 2013. Unstationary Film Model for the Determination of Absolute Gas-Liquid Kinetic Rate Constants. Ozonation of Acid Red 27, Acid Orange 7, and Acid Blue 129. *Ozone: Science & Engineering*, 35 (6), 423–437.
- Ferre-Aracil, J., Cardona, S.C., and Navarro-Laboulais, J., 2014. Determination and validation of Henry's Constant for Ozone in Phosphate Buffers using different analytical methodologies. *Ozone: Science & Engineering*. In Press.
- Gardoni, D., Vailati, A., and Canziani, R., 2012. Decay of Ozone in Water: A Review. *Ozone: Science & Engineering*, 34 (4), 233–242.
- Grasso, D. and Weber, W., 1989. Mathematical Interpretation of Aqueous-Phase Ozone Decomposition Rates. *Journal of Environmental Engineering-Asce*, 115 (3), 541–559.
- Guroi, M. and Singer, P., 1982. Kinetics of Ozone Decomposition - a Dynamic Approach. *Environmental Science & Technology*, 16 (7), 377–383.
- Kosaka, K., Yamada, H., Matsui, S., Echigo, S., and Shishida, K., 1998. Comparison among the methods for hydrogen peroxide measurements to evaluate advanced oxidation processes: application of a spectrophotometric method using copper (II) ion and 2, 9-dimethyl-1, 10-phenanthroline. *Environmental science & technology*, 32 (23), 3821–3824.
- Langlais, B., Reckhow, D.A., and Brink, D.R., 1991. *Ozone in water treatment: Application and engineering*. Chelsea: Lewis Publisher.
- Maruthamuthu, P. and Neta, P., 1978. Phosphate radicals. Spectra, acid-base equilibriums, and reactions with inorganic compounds. *The Journal of Physical Chemistry*, 82 (6), 710–713.
- Merényi, G., Lind, J., Naumov, S., and von Sonntag, C., 2010a. Reaction of Ozone with Hydrogen Peroxide (Peroxone Process): A Revision of Current Mechanistic Concepts Based on Thermokinetic and Quantum-Chemical Considerations. *Environmental science & technology*, 44 (9), 3505–3507.
- Merényi, G., Lind, J., Naumov, S., and von Sonntag, C., 2010b. The Reaction of Ozone with the Hydroxide Ion: Mechanistic Considerations Based on Thermokinetic and Quantum Chemical Calculations and the Role of HO4– in Superoxide Dismutation. *Chemistry-A European Journal*, 16 (4), 1372–1377.
- Minchew, E.P., Gould, J.P., and Saunders, F.M., 1987. Multistage decomposition kinetics of ozone in dilute aqueous solutions.
- Mizuno, T., Tsuno, H., and Yamada, H., 2007. Development of ozone self-decomposition model for engineering design. *Ozone: Science & Engineering*, 29 (1), 55–63.
- Morozov, P. and Ershov, B., 2010. The influence of phosphates on the decomposition of ozone in water: Chain process inhibition. *Russian Journal of Physical Chemistry A*, 84 (7), 1136–1140.

- 1
2
3 Rawlings, J.B. and Ekerdt, J.G., 2002. *Chemical reactor analysis and design*
4 *fundamentals*. Madison: Nob Hill Pub.
5 Ried, A., Wieland, A., Mielcke, J., and Rohring, D., 2012. AOP Comparison of different
6 treatment scenarios based on processes combining Ozone, UV and H₂O₂.
7 Presented at the IOA International Conference, Geneva.
8 Schick, R., Strasser, I., and Stabel, H.H., 1997. Fluorometric determination of low
9 concentrations of H₂O₂ in water: Comparison with two other methods and
10 application to environmental samples and drinking-water treatment. *Water*
11 *Research*, 31 (6), 1371–1378.
12 Sehested, K., Corfitzen, H., Holcman, J., and Hart, E.J., 1992. Decomposition of ozone
13 in aqueous acetic acid solutions (pH 0-4). *The Journal of Physical Chemistry*,
14 96 (2), 1005–1009.
15 Sehested, K., Holcman, J., Bjergbakke, E., and Hart, E.J., 1982. Ultraviolet spectrum
16 and decay of the ozonide ion radical, O₃⁻, in strong alkaline solution. *The*
17 *Journal of Physical Chemistry*, 86 (11), 2066–2069.
18 Sehested, K., Holcman, J., Bjergbakke, E., and Hart, E.J., 1984. Formation of ozone in
19 the reaction of hydroxyl with O₃ and the decay of the ozonide ion radical at pH
20 10-13. *The Journal of Physical Chemistry*, 88 (2), 269–273.
21 Sein, M.M., Golloch, A., Schmidt, T.C., and von Sonntag, C., 2007. No marked kinetic
22 isotope effect in the peroxone (H₂O₂/D₂O₂+O₃) reaction: Mechanistic
23 consequences. *Chemphyschem*, 8 (14), 2065–2067.
24 Sotelo, J.L., Beltran, F.J., Benitez, F.J., and Beltran-Heredia, J., 1987. Ozone
25 decomposition in water: kinetic study. *Industrial & engineering chemistry*
26 *research*, 26 (1), 39–43.
27 Staehelin, J. and Hoigné, J., 1982. Decomposition of ozone in water: rate of initiation
28 by hydroxide ions and hydrogen peroxide. *Environmental Science &*
29 *Technology*, 16 (10), 676–681.
30 von Sonntag, C. and von Gunten, U., 2012. *Chemistry of Ozone in Water and*
31 *Wastewater Treatment*. London: IWA Publishing.
32 Wagner, R. and Ruck, W., 1984. Determination of hydrogen peroxide and other peroxy
33 compounds. *Z. Wasser-Abwasser-Forsch*, 17, 262–267.
34 Weiss, J., 1935. The catalytic decomposition of hydrogen peroxide on different metals.
35 *Transactions of the Faraday Society*, 31, 1547–1557.
36
37
38
39
40
41
42
43
44
45
46
47
48
49
50
51
52
53
54
55
56
57
58
59
60

1
2
3
4
5
6
7
8
9
10
11
12
13
14
15
16
17
18
19
20
21
22
23
24
25
26
27
28
29
30
31
32
33
34
35
36
37
38
39
40
41
42
43
44
45
46
47
48
49
50
51
52
53
54
55
56
57
58
59
60

FIGURES

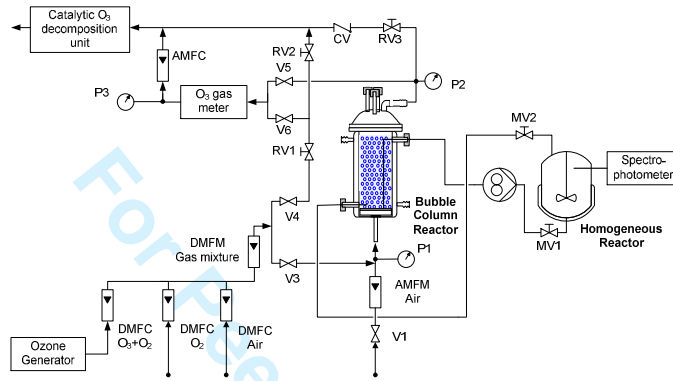


FIGURE 1. Ozonation pilot plant diagram with the recirculation to the homogeneous reactor.

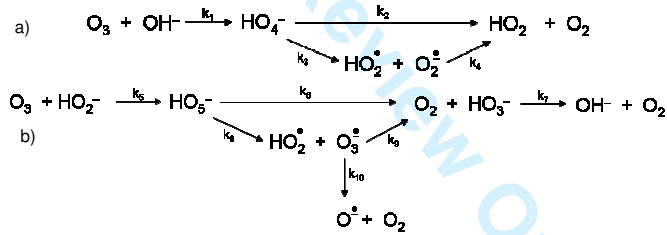


FIGURE 2. a) Reaction subsystem I. Hydrogen peroxide generation in alkaline medium. b) Reaction subsystem II. Ozone decomposition by its reaction with H₂O₂ in alkaline medium.

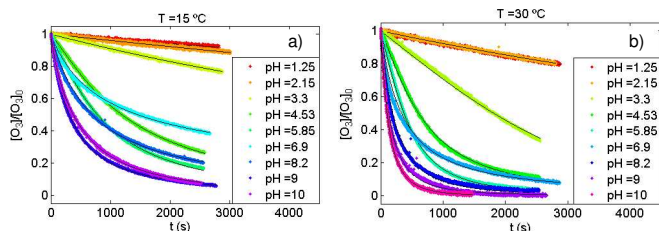


FIGURE 3. Ozone decay evolution at different pHs at a) 15 °C and b) 30 °C. Together to experimental data, the black lines represent the simulations of the fitted model.

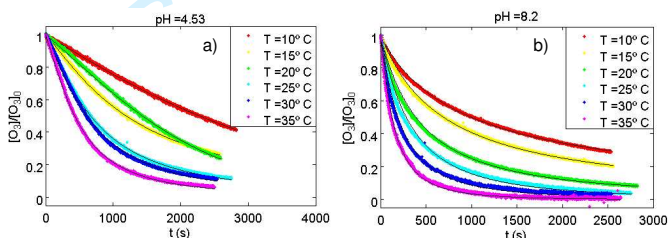


FIGURE 4. Ozone decay evolution at different temperatures at a) pH = 4.5 and b) pH = 8.2. Together to experimental data, the black lines represent the simulations of the fitted model.

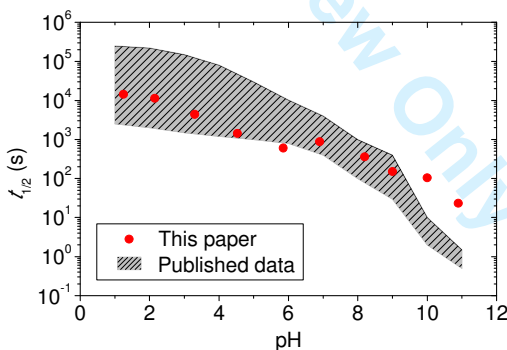


FIGURE 5. Experimental half-life times of ozone at different pH at 20°C. The shaded area shows the experimental data from other studies compiled by Gardoni *et al.* 2012 also at 20 °C.

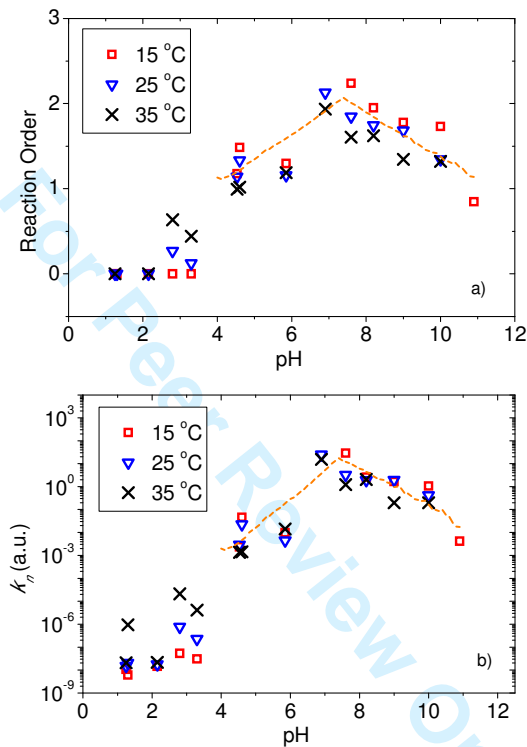


FIGURE 6. a) Reaction order of O_3 decomposition as a function of pH at different temperatures. b) The apparent kinetic rate constant estimated taking into account the estimated reaction order. The lines in both plots represent the reaction order and k_p obtained from simulations after the kinetic rate constants values of Eq. (14).

1
2
3
4
5
6
7
8
9
10
11
12
13
14
15
16
17
18
19
20
21
22
23
24
25
26
27
28
29
30
31
32
33
34
35
36
37
38
39
40
41
42
43
44
45
46
47
48
49
50
51
52
53
54
55
56
57
58
59
60

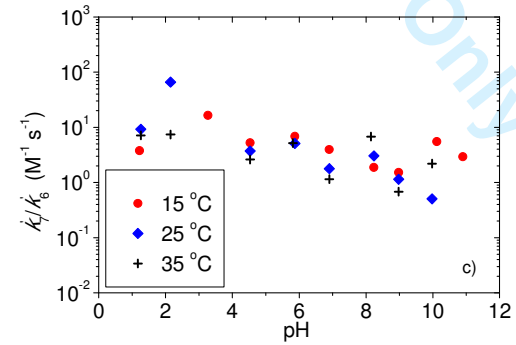
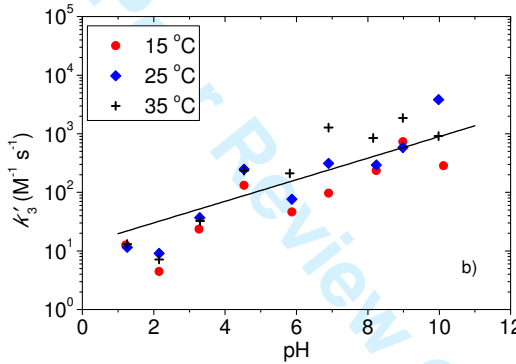
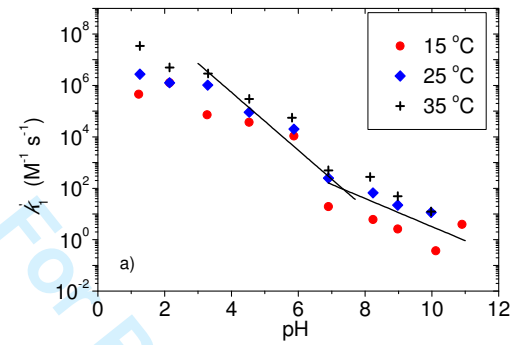


FIGURE 7. Estimated values of a) k'_1 , b) k'_3 and c) k'_2/k'_6 against the pH at the temperatures of 15, 25 and 35 °C. The lines are the representation of eq. (14). Below pH 3 the ozone decomposition order is zero and the constants cannot be accurately determined.

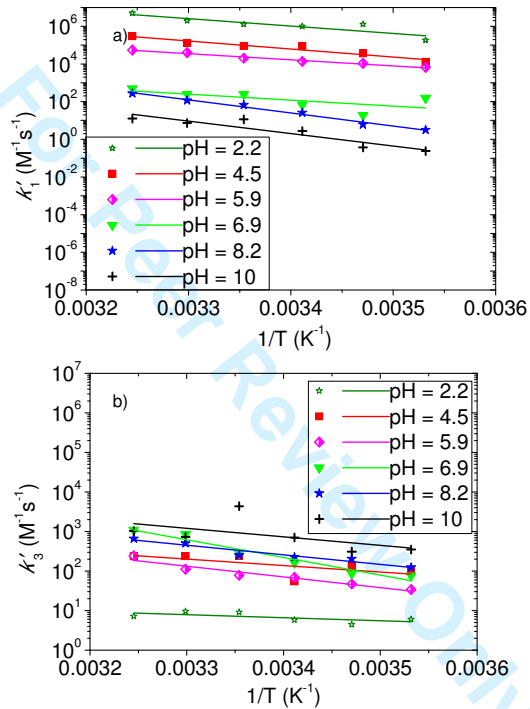


FIGURE 8. Arrhenius plot for kinetic rate constants a) k'_1 and b) k'_3 . They are shown versus the reverse of temperature at some pHs. The fitted lines according to Arrhenius' equation are represented.

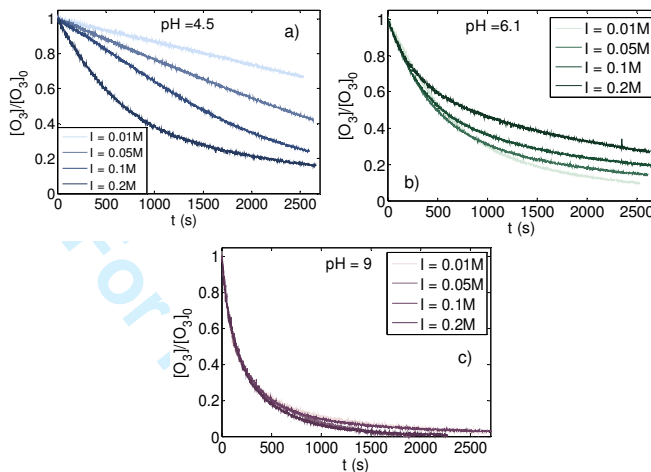


FIGURE 9. Ozone decay evolution at different ionic strength of buffer solution at 20°C and at pH equal to a) 4.5, b) 6.1 and c) 9.0.

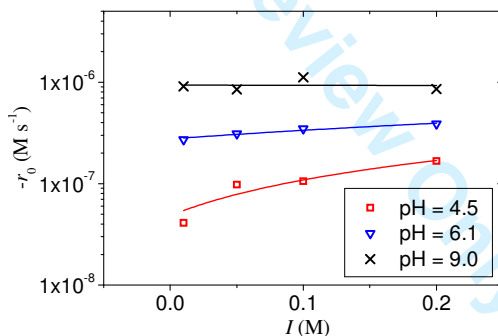


FIGURE 10. Initial reaction rate of ozone decomposition for experiments at different ionic strength, I , and pH, together with the linear fitting lines.

TABLES

TABLE I. Concentrations of NaH_2PO_4 and Na_2HPO_4 in mol L^{-1} to prepare the buffer solutions at pH 4.5, 6.1 and 9 and the resultant ionic strength.

pH	$[\text{NaH}_2\text{PO}_4]$ (M)	$[\text{Na}_2\text{HPO}_4]$ (M)	I (M)
4.5	0.0100	0	0.01
	0.0499	0	0.05
	0.0999	0	0.10
	0.1998	0	0.20
6.1	0.0063	0.0012	0.01
	0.0313	0.0062	0.05
	0.0626	0.0125	0.10
	0.1251	0.0250	0.20
9	$4.11 \cdot 10^{-5}$	0.0033	0.01
	$2.46 \cdot 10^{-4}$	0.0166	0.05
	$5.02 \cdot 10^{-4}$	0.0332	0.10
	$1.01 \cdot 10^{-3}$	0.0663	0.20

TABLE II. Values of the relative sensitivity parameter, σ_{ij} , on state variable x_1 , for different combinations of parameters values.

p1 (s^{-1})	p3 (s^{-1})	p4 (s^{-1})	σ_{11} (a.u.)	σ_{13} (a.u.)	σ_{14} (a.u.)
1	1	1	0.387	0.070	0.034
0.1	0.1	0.1	1.076	0.358	0.060
0.1	0.1	10.0	1.477	0.063	0.050
0.1	10.0	1.0	0.043	0.380	0.142
0.01	10.0	1.0	0.007	0.445	0.156
10-5	100.0	5.0	10-6	0.170	0.126

Capítulo 10

Metodología de Redes Neuronales Artificiales para la Determinación de Constantes Cinéticas en Columnas de Burbujeo

En este capítulo se presenta un artículo que recoge la metodología desarrollada en este proyecto para la determinación de parámetros en modelos dinámicos. Esta metodología se describe en detalle en la sección 5.4. En este caso se utiliza para la determinación de constantes cinéticas en el modelo de un reactor gas-líquido de película no estacionaria.

- Título: Ozonation Kinetics of Acid Red 27 Azo Dye: A Novel Methodology Based on Artificial Neural Networks for the Determination of Dynamic Kinetic Constants in Bubble Column Reactor.
- Autores: J. Ferre-Aracil, S.C. Cardona y J. Navarro-Laboulais
- Revista: Chemical Engineering Communications
- Volumen: 202
- Páginas: 279-293
- Fecha de publicación: 2015

- DOI: 10.1080/00986445.2013.841146

ACCEPTED MANUSCRIPT

Ozonation Kinetics of Acid Red 27 azo dye: a novel methodology based on artificial neural networks for the determination of dynamic kinetic constants in bubble column reactors

J. Ferre-Aracil¹, S. C. Cardona¹, J. Navarro-Laboulais¹

¹Department of Chemical and Nuclear Engineering, Universitat Politècnica de València (UPV) – ISIRYM, Alcoi, Alicante, Spain

Corresponding Author: Universitat Politècnica de València (UPV) – ISIRYM.
Department of Chemical and Nuclear Engineering. Plaça Ferrandiz i Carbonell, Alcoi,
Alicante 03801, Spain Email: jnavarla@iqn.upv.es

Abstract

A procedure for the determination of initial parameter values for quadratically convergent optimization methods is proposed using artificial neural networks coupled with a non stationary gas-liquid reaction model. The evaluation of the regression and the mean squared error coefficients of the neural network during its training process allow the parameter sensitivity analysis of the gas-liquid model. This analysis gives how many and which parameters of the model will be available depending on the observable information of the mathematical model. Numerical simulations show the relevance of the initial values and the non-linearity of the objective function. The methodology has been applied to the study of the reaction of the azo-dye Acid Red 27 with ozone in acid media. The rate constant is in the order of $(1.6 \pm 0.1) 10^3 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ under the experimental conditions.

KEYWORDS: artificial neural network, kinetic rate constant estimation, ozonation, bubble column reactor

ACCEPTED MANUSCRIPT

ACCEPTED MANUSCRIPT

INTRODUCTION

The coupling of the mass-transport phenomena with the chemical reactions at the interface level in gas-liquid systems, together with its complex hydrodynamic behavior, makes difficult the interpretation of experimental data obtained in gas-liquid heterogeneous reactors. Concepts like the mass transfer coefficient, either local or global, the gas hold-up, the specific interfacial area, the fluid dispersion or other properties related with the fluid dynamics in the reactor are interrelated with the kinetics and thermodynamics of the chemical reactions which have similar temporal scales. The classical interpretation of the experimental observations, commonly collected in steady state conditions, needs some a priori information that is usually unknown. For instance, the enhancement factor must be determined when the kinetic rate constant is estimated from steady state measurements. But for the calculation of the enhancement factor as the ratio of the gas-liquid mass transfer rate with and without chemical reaction, it is necessary to estimate the Hatta number which, in turn, depends on the kinetic rate constant. So, if this constant is not known, we cannot evaluate the enhancement factor which, on the other hand, is a magnitude not always easily determined or accessible by steady state experiments. Therefore, the relevant dynamic information of a gas-liquid reactor can be obtained from non-steady state experiments together with some mathematical model that integrates the macroscopic behavior of the reactor, the physical phenomena of the gas-liquid mass transfer and the dynamics of the chemical reactions.

The maximum information from these mathematical models could be gathered by an optimization method to fit the mathematical model to the experimental data, in order to

ACCEPTED MANUSCRIPT

ACCEPTED MANUSCRIPT

find the proper values of the kinetic rate constants and other design parameters satisfying some imposed condition to a given objective function. Optimization algorithms, such as Gauss-Newton or Levenberg-Marquardt methods, are highly recommended when, as in our case, we deal with a least-squares minimization problem together with the solution of a system of ordinary differential equations (ODE) (Englezos and Kalogerakis, 2001; Constantinides and Mostoufi, 1999). However, these methods are iterative algorithms that require a set of adequate initial parameters to start the iterations to seek the minimum of the objective function and, additionally, they are quadratically convergent methods, which means that the initial guess of the parameters should be close to the optimum ones for a fast convergence. In the opposite case, if the initial values of the parameters are not adequate, the method may take a long time to converge, it may converge on a local optimum or diverge definitively.

Other optimization methods, based on Soft Computing methodologies, are increasingly being used in recent years because they can solve some mathematical problems that traditional optimization methods have difficulties to overcome. Among these methods are the Evolutionary Algorithms, Fuzzy Logic, Neural Networks, Cognitive Computing, etc. (Dote and Ovaska, 2001). These methods are useful when the information of the system is not complete, the effect of the operation variables on the observable ones is unclear or the system is strongly non linear. The heterogeneous gas-liquid chemically reacting processes belong to this last kind of systems, where the temporal evolution of the species in a gas-liquid reactor in unsteady state conditions is ruled by nonlinear equations.

ACCEPTED MANUSCRIPT

ACCEPTED MANUSCRIPT

Artificial neural networks (ANN) are excellent approximations of nonlinear functions (Hornik and White, 1989), and they have been mainly used to control and optimize processes as a black box method. Numerous applications of ANN from this point of view have been described in the chemical engineering literature. In kinetics, Galván et al. (1996) used ANN for fitting kinetic data in different reaction systems to obtain the reaction rate and compare it with traditional kinetic identification. They showed that ANN was an appropriate method to deal with complex kinetic data, and concluded that multilayer neural network was more adequate than radial basis function network to determine kinetic parameters. Molga et al. (2000) have successfully modeled with a neural network the conversion rates of an heterogeneous liquid-liquid reaction (oxidation of 2-octanol with nitric acid) using the operating conditions to train the network. They concluded that this methodology was useful to model and estimate the behavior of a semi-batch reactor for design purposes. Bas et al. (2007a) used ANN to determine the reaction rate of the enzymatic hydrolysis of maltose evaluating the kinetic rate constants by conventional methods and training the network using the experiments conditions as inputs. They obtained a good regression between the experimental and the calculated values given by the ANN. Furthermore, Bas et al. used the predicted reaction rates calculated by the ANN in order to test and discern between different kinetic models (Bas et al., 2007b). More recently, ANN systems were used to determine reaction rates in solid-liquid systems (Kumar and Porkodi, 2009), and in the bioengineering field as in the fermentation of cheese whey (Saraceno et al., 2010) or the crystallization of the lactose (Wong et al., 2010). In these works, the ANNs were trained using experimental conditions as inputs and the kinetic parameters determined by other techniques as targets.

ACCEPTED MANUSCRIPT

ACCEPTED MANUSCRIPT

Thereby, the ANN simplified the subsequent prediction step, but with the limitation that the reaction rate constant assigned to every experimental condition should be known before the training of the network.

In bubble column reactors, the hydrodynamic and mass transfer parameters are estimated with different methodologies (Kantarci et al., 2005). A compilation of studies where the ANNs are applied in bubble columns to determine these parameters as a function of physical-chemical properties of the fluid phases, the operating conditions or the reactor geometry and gas sparger, was recently published (Baawain et al., 2007). Shaikh and Al-Dahlan (2008) related gas holdup, \square , with dimensionless numbers calculated from experimental data, as Reynolds or Froude numbers. After the statistical analysis, an estimation of the gas hold-up with a standard deviation below 14% was obtained with the ANN. Supardan et al. (2004) used the ANNs to calculate the gas holdup and the mass transfer coefficient, $k_L a$, training the network with the experimental time shift difference and the energy attenuation of an ultrasonic signal. They estimated $k_L a$ and \square with a discrepancy of 15% with experimental data. Baawain et al. (2007) developed an ANN application to obtain gas holdup, mass transfer coefficient and bubble size. Each parameter was calculated with different ANNs using operating conditions as inputs, and the training was done using experimental results from the published data. Good correlations were achieved according to the respective values of the coefficient of determination, R^2 , and the averaged relative error: 0.98 and 13% for the $k_L a$, 0.99 and 6% for the \square and 0.99 and 5% for the Sauter mean bubble diameter. More recently, Lemoine et al. (2008) used back-propagation neural network for predicting the Sauter mean bubble

ACCEPTED MANUSCRIPT

ACCEPTED MANUSCRIPT

diameter and the volumetric mass transfer coefficient. The ANNs were trained with experimental data and the results showed that the regression coefficient, R^2 , was 0.90 for the bubble diameter and 0.93 for the $k_L a$ and the standard deviation was 18% and 10% respectively. Those results indicated that ANN correlates the hydrodynamic and mass transfer parameters with operational conditions better than empirical correlations.

On the other hand, in the field of water ozonation, as a particular case of gas-liquid system, Heck et al. (2001) have used neural networks to search the optimal operation condition in the disinfection unit of a drinking water treatment plant. Water composition and time were used as input data and microorganisms concentration as target data in order to estimate the ozone dose required for disinfection. The authors conclude that the disinfection level predicted by the ANN agrees with the EPA procedures. Catorceno et al. (2010) used the multilayered feed-forward ANNs for modeling the dissolved organic carbon (DOC) decay in phenol degradation by the processes O_3 , O_3 -UV or O_3 - H_2O_2 . They estimated the DOC concentration as a function of time using as inputs variables the time, the pH, the initial DOC concentration, the O_3 concentration in gas phase and the UV radiation or the H_2O_2 initial concentration. They got correlations between the experimental and the predicted data in the order of $R^2 = 0.999$ for O_3 and O_3 -UV processes and $R^2 = 0.998$ for the O_3 - H_2O_2 process. In the same field but using a different kind of ANN, Poznyak et al. (2004) used the dynamic neural networks to estimate the concentration evolution of the dynamic process of ozonation. Differential Neuro-Observer (DNO) was used for the estimation of the compound concentrations. Based on the DNO outputs, the chemical reaction rates were identified with the continuous version

ACCEPTED MANUSCRIPT

ACCEPTED MANUSCRIPT

of the Least Squares Method. They obtained good results on estimation of kinetic rates in the order of 10^4 to $10^6 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ using the data of the simulations. This procedure was applied to the reaction of the phenol decomposition with ozone without any kinetic mathematical model (Chairez et al., 2007; Poznyak et al., 2006; Poznyak et al., 2005). They calculated the kinetic rate constants of ozonation of different phenolic compounds in the order of $10^3 \text{ L mol}^{-1}\text{s}^{-1}$. Another application proposed by the same authors was the use of a differential neural network for the identification of kinetic parameters in the treatment by simple ozonation of a contaminated soil (Poznyak et al., 2007). Here, the experimental decomposition dynamics of anthracene, the soil pollutant, was reproduced by the neural network allowing the kinetic rate determination. The same authors applied this methodology to simulate a mathematical model of gas-gas reaction between ozone and benzene in a tubular reactor (Chairez et al., 2010). Most of the kinetic studies analyzed dealt with ANNs as a non parametric model to correlate experimental data, and then the ANNs were able to generate the outputs only under similar operational conditions. Therefore, the results determined by ANNs depended on the particular geometric characteristics of the reactor and the operational conditions, restricting its application only to predict the results of certain experimental cases.

Recently, Dua (2011) has used neural networks with the aim of estimating the parameters of a system of ordinary differential equations. In his work, the ANN was applied to model the experimental data and to reduce the possible experimental errors, as noise, and then to estimate the parameters of the model. In other words, the artificial neural

ACCEPTED MANUSCRIPT

ACCEPTED MANUSCRIPT

networks were used as a non-parametric model to interpolate experimental data in order to generate new data easier to fit the mathematical model.

The main purpose of our paper is the development of a new methodology for determining the kinetic rate constants and other designing parameters from non-stationary gas-liquid models as a pre-optimization step using neural networks. In this methodology a non-stationary gas-liquid model has been used to perform simulations assigning different values for the model parameters. Then, a geometric characterization of the temporal evolutions of the simulated data has been realized and, finally, a neural network has been trained with the theoretical values from the characterization as inputs and the parameters assigned in the simulations as targets. Thus, to train the ANN, neither the previous determination of the kinetic constants for different conditions nor the use of experimental data is needed. Our methodology is based on the realization of numerical simulations of the reacting gas-liquid system assuming some mathematical model, and on the training of the network relating the geometrical characteristics of the simulation output with the parameters used to perform it. In our case, the neural network is not used as an empirical model for the estimation of the kinetic rate constants derived from the operational conditions, but as a non-linear fitting tool in which the network is trained using a mathematical model describing the physical phenomena. Finally, the use of experimental data allows the determination of kinetic rate constants with that trained ANN. These parameters have been used as initial values in an optimization algorithm based on Levenberg-Marquardt method, as the last step of this procedure.

ACCEPTED MANUSCRIPT

Dynamic Gas-Liquid Model

The artificial neural networks designed and used in the following sections for the determination of kinetic rate constants should be previously trained with an appropriate unstationary mathematical model considering the gas-liquid mass transfer process coupled with chemical reactions. The model for ANN training is based on an unstationary two-film model proposed by Cardona and Navarro-Laboulais (Navarro-Laboulais et al., 2006; Navarro-Laboulais et al., 2008; Cardona et al., 2010; Ferre-Aracil et al., 2013). The advantage of this model is that it allows the use of the same time scale for the description of the microscopic events at the gas-liquid interface level and for the description of the macroscopic phenomena at the reactor scale. We refer the reader to these works for a detailed description of the model.

Considering the gas-liquid mass transfer together with a second order irreversible reaction as:



the mass balances of “A” and “B” in the gas, the interface film and in the liquid bulk for the reactor shown in Fig. 1, assuming the complete stirred conditions, are given by:

$$y_{A1}(t) = y_{A0} \left(1 - \exp \left(- \frac{Q}{V_B} t \right) \right) \quad (2)$$

$$\frac{dy_{A2}(t)}{dt} = \frac{Q(1 - y_{A1}(t))}{V} \frac{1 - \varepsilon}{\varepsilon} \left(\frac{y_{A1}(t)}{1 - y_{A1}(t)} - \frac{y_{A2}(t)}{1 - y_{A2}(t)} \right) + \frac{RT}{P} \frac{1}{\varepsilon} D_A a \left(\frac{\partial C_A(z,t)}{\partial z} \right)_{z=0} \quad (3)$$

ACCEPTED MANUSCRIPT

$$\frac{dy_A(t)}{dt} = \frac{Q}{V} \frac{1-\varepsilon}{(1-\varepsilon)\frac{V_R}{V}-1} (1-y_{A1}(t)) \left(\frac{y_{A2}(t)}{1-y_{A2}(t)} - \frac{y_A(t)}{1-y_A(t)} \right) \quad (4)$$

$$\frac{\partial C_i(z,t)}{\partial t} = D_i \frac{\partial^2 C_i(z,t)}{\partial z^2} - k_2 C_A(z,t) C_B(z,t) \quad \forall z \in [0, \delta] \quad ; \quad i = A, B \quad (5)$$

$$\frac{dC_i^b(t)}{dt} = -D_i \frac{a}{1-\varepsilon} \left(\frac{\partial C_i(z,t)}{\partial z} \right)_{z=\delta} - k_2 C_A^b(t) C_B^b(t) \quad i = A, B \quad (6)$$

In these equations the different ozone mole fractions in the gas phase are named y_{A0} at the reactor inlet, y_{A1} in a gas chamber previous to reactor, y_{A2} inside the reactor and y_A at the outlet of a top chamber after the reactor. C_i and C_i^b are the concentrations of component i in the liquid film and in the liquid bulk, respectively. Q is the gas flow rate, V_B the volume of the gas chamber previous to reactor, V the liquid volume, V_R the reactor volume, \square the gas holdup, D , the diffusion coefficient, a the interfacial area and \square the liquid film thickness. Eqs. (2), (3) and (4) refer to the ozone gas mass balance in the gas mixing chamber previous to the reactor, inside of reactor and in the top gas chamber, respectively. Eqs. (5) and (6) correspond with generic mass balance in liquid film and liquid bulk for components A and B, respectively.

The initial and boundary conditions of the system (2)-(6) are:

$$y_{A2}(0) = y_A(0) = C_A(z,0) = C_A^b(0) = 0 \quad (7)$$

$$C_B(z,0) = C_B^b(0) = C_{B0} \quad (8)$$

$$C_A(0,t) = \frac{P}{H} y_{A2}(t) \quad C_A(\delta,t) = C_A^b(t) \quad (9)$$

$$\left(\frac{\partial C_B(z,t)}{\partial z} \right)_{z=0} = 0 \quad C_B(\delta,t) = C_B^b(t) \quad (10)$$

ACCEPTED MANUSCRIPT

ACCEPTED MANUSCRIPT

In order to simplify the mathematical model and to obtain an approximate numerical solution of the system (2)-(6) for the ANN training, the method of lines is used together with a finite difference scheme for the liquid film discretization (Zwillinger, 1998). Using this methodology with N subdivisions in the liquid film, we transform the PDE equations system (2)-(6) in a system of $2N + 2$ ODEs for a second order chemical reaction. This number increases with the number of chemical substances present in the reaction mechanism.

A structural and practical identifiability analysis of the model (2)-(6) indicates that its individual parameters can be grouped into five lumped parameters (see Eqs (12)) if the diffusion coefficient of one of the species, D_A or D_B , and the size of bubbles in the reactor, r_{32} , are known (Navarro-Laboulais et al., 2006; Navarro-Laboulais et al., 2008). Furthermore, a sensitivity analysis of the model concludes that only the volumetric mass transfer coefficient, $k_L a$, and the kinetic parameters, $k_2 C_{B0}$ and $k_2 C_A^*$, could be determined by fitting experimental data to this model (Cardona et al., 2010). Nevertheless, other parameters like gas hold-up, \square , and the diffusion coefficients ratio, \square , should be determined by independent experiments. The structural and practical identifiability analysis gives the following constants and parameters characterizing the model:

$$K_1 = \frac{V_B}{Q} \quad K_2 = \frac{Q}{V} \quad K_3 = \frac{1}{y_{A0}} \quad K_4 = \frac{R \cdot T}{2 H} \quad K_5 = \frac{V_R}{V} \quad K_6 = \frac{r_{32}^2}{9 D_A} \quad (11)$$

$$p_1 = \varepsilon \quad p_2 = k_L a \quad p_3 = \xi = \frac{D_B}{D_A} \quad p_4 = k_2 C_{B0} \quad p_5 = k_2 C_A^* \quad (12)$$

The constants, K 's, in this study are considered to be known because they can be obtained from operational conditions. It should be noted that the constant K_4 refers to Henry

ACCEPTED MANUSCRIPT

ACCEPTED MANUSCRIPT

constant, H , which is obtained by the IOA equation (Bin, 2006); and K_6 to the bubble Sauter radius, r_{32} . The parameters, p 's, can be modified for simulating different experimental situations and are also the outputs of the trained neural networks described in the next section.

Optimization Algorithm

After the transformation of the PDE system (2)-(6) to an ODE system using the method of lines, this last one can be used to fit the experimental data to obtain the parameters defined by Eqs (12) in a least-squares sense. In this case, the optimum parameter set is such that minimizes the objective function defined as:

$$\Phi_{LS}(\mathbf{p}) = \sum_{k=1}^M (\hat{\mathbf{x}}_k - \mathbf{x}(t_k; \mathbf{p}))^T (\hat{\mathbf{x}}_k - \mathbf{x}(t_k; \mathbf{p})) \quad (13)$$

where the bold symbols refer to vector or matrix magnitudes. M is the number of experimental values for each observable variable, \mathbf{p} is the parameter set of the model i.e. Eqs. (12), $\hat{\mathbf{x}}_k$ is the vector of experimental observations of size $(\square \times 1)$, $\mathbf{x}(t_k; \mathbf{p})$ is the vector of theoretical observable concentrations with the same size $(\square \times 1)$ evaluated at t_k , and \square is the number of observable variables. The necessary condition to minimize (13) against \mathbf{p} is given by:

$$\frac{\partial \Phi_{LS}(\mathbf{p})}{\partial \mathbf{p}} = 0 \quad (14)$$

The theoretical concentration $\mathbf{x}(t; \mathbf{p})$ is linearized using Taylor series expansion around some initial parameter value \mathbf{p}_0 :

$$\mathbf{x}(t, \mathbf{p}) = \mathbf{x}(t, \mathbf{p}_0 + \Delta \mathbf{p}) \approx \mathbf{x}(t, \mathbf{p}_0) + \left. \frac{\partial \mathbf{x}}{\partial \mathbf{p}} \right|_{\mathbf{p}_0} \Delta \mathbf{p} = \mathbf{x}_0 + \mathbf{J} \Delta \mathbf{p} \quad (15)$$

ACCEPTED MANUSCRIPT

ACCEPTED MANUSCRIPT

where the Taylor series has been truncated after the second term. \mathbf{J} is the Jacobian matrix of partial derivatives of \mathbf{x} with respect to \mathbf{p} evaluated at all points where experimental observations are available.

$$\mathbf{J} = \begin{pmatrix} \frac{\partial x_1}{\partial p_1} & \frac{\partial x_1}{\partial p_2} & \frac{\partial x_1}{\partial p_3} & \dots & \frac{\partial x_1}{\partial p_5} \\ \frac{\partial x_2}{\partial p_1} & \frac{\partial x_2}{\partial p_2} & \frac{\partial x_2}{\partial p_3} & \dots & \frac{\partial x_2}{\partial p_5} \\ \vdots & \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \frac{\partial x_v}{\partial p_1} & \frac{\partial x_v}{\partial p_2} & \frac{\partial x_v}{\partial p_3} & \dots & \frac{\partial x_v}{\partial p_5} \end{pmatrix} \quad (16)$$

Replacing Eq (15) in (14) and solving for $\square \mathbf{p}$, we obtain the following term to add to the initial guess to recalculate the parameter set in each iteration:

$$\Delta \mathbf{p} = (\mathbf{J}^T \mathbf{J} - \lambda \mathbf{I})^{-1} \mathbf{J}^T (\hat{\mathbf{x}}_k - \mathbf{x}(t_k; \mathbf{p})) \quad (17)$$

The diagonal matrix $\square \mathbf{I}$ is added by the Levenberg-Marquardt algorithm, as a different form of the Gauss-Newton algorithm. The value of \square is chosen, at each iteration, in order to get the new parameter set minimising the objective function in the next iteration (Constantinides and Mostoufi, 1999).

In order to evaluate the importance in the choice of the initial values for the optimization process, let us consider the following numerical experiment. Using the model (2)-(6) and with a fixed set of constants and parameters (11)-(12), we simulate the output state variables of the system: the ozone gas concentration, $y_A(t)$, and the ozone and the dye concentrations at the liquid bulk, $C_A^b(t)$ and $C_B^b(t)$ respectively. A random normal noise of 5% of amplitude is added to these simulated data to set the test data for the optimization program based on Levenberg-Marquardt algorithm. For the sake of simplicity and to reduce the dimensionality of our problem, let us consider that all the

ACCEPTED MANUSCRIPT

ACCEPTED MANUSCRIPT

constants K_i given in (11) are known and that the only unknown parameters, defined by (12), are p_2 and p_4 . This is a typical experimental situation where the mass transfer coefficient (p_2) must be simultaneously determined with the kinetic rate constant (p_4 or p_5 ; these two parameters are related through the known concentrations ratio C_{B0}/C_A^*).

Using the noisy simulated data generated after setting known values for the parameters p_2 and p_4 , namely p_{2_sim} and p_{4_sim} , the optimization program was run with different initial guesses of the parameters (p_{2_0} and p_{4_0}) and the convergence and ability of the program to recover p_{2_sim} and p_{4_sim} was checked. The results are shown on Fig 2. The convergence criterion used in these fittings was that the results obtained with the optimizer should not differ more than 10% for Fig 2a) and 5% for Fig 2b) of p_{2_sim} and p_{4_sim} . The non-convergence zones are plotted in red, green is used for the initial values which lead to a convergence of p_2 and p_4 simultaneously, and yellow is used for those that lead to a convergence of only p_2 without convergence of p_4 . These plots show that the objective function (13) of the algorithm is not symmetric for the determination of the parameters in a gas-liquid system. For example, if the initial guess vector has, referred to the parameters used in the simulation, a value one order of magnitude higher for p_4 and the same for p_2 , the algorithm does not converge adequately for p_4 if the criterion of 10% is considered or neither of both parameters can be obtained if the criterion of 5% is taken into account. Furthermore, if the initial guess for p_2 has also a value one order of magnitude higher, the algorithm cannot obtain any of both parameters, regardless of the criteria taken into account. These results suggest that even for a simple reaction

ACCEPTED MANUSCRIPT

ACCEPTED MANUSCRIPT

mechanism, the initial values used on optimization programs to fit the parameters in reactive gas-liquid systems are very important and sensitive to the calculated values.

Artificial Neural Network System

We will try to determine with the Artificial Neural Network the best parameters (12) that fit the experimental data to the Eqs. (2)-(10). With this purpose, we have tested different multilayered networks architectures, with different hidden neuron numbers and hidden layers, which were trained to the model (2)-(10) using the back-propagation algorithm. This kind of combination of the neural network architecture together with the training algorithm is the commonest, most efficient, and capable of obtaining solutions for nonlinear undefined problems (Sumathi and Surekha, 2010; Rumelhart et al., 1986; Hornik and White, 1989).

The methodology proposed is summarized at the scheme of Fig. 3. The algorithm was based in the following steps:

Step 1: Simulations. First, some series of simulations are performed where the mathematical model (2)-(6) is solved with different values for the parameters in each simulation. Not all the parameters (12) are unknown or should be determined and then, a set of parameters is selected as a target set for the training of the ANNs. An interval of values is assigned to each selected parameter, and then the simulations of all possible combinations of parameters values are performed. From each simulation we obtain the theoretical temporal evolution of the observable variables y_A , C_A^b and C_B^b .

ACCEPTED MANUSCRIPT

ACCEPTED MANUSCRIPT

Step 2: Geometric Characterization. With this definition we understand the extraction of the geometrical features of the concentration-time curves. The procedure seeks the times at which the reaction conversion has a given value. This procedure can be applied to either the simulated or the experimental data. The reference times (T_{10} , T_{25} , T_{50} , T_{75} and T_{90}) for the relative concentrations of 10, 25, 50, 75 and 90% are obtained for each observable variable, as it is shown in Fig. 4. Therefore after each simulation, i , we have the vector of parameters, p_i , which is related with the matrix of reference times for the observable state variables, T_i . The following combinations of observable variables have been assumed in this work: (y_A, C_A^b, C_B^b) , (y_A, C_A^b) , (y_A, C_B^b) , (C_A^b, C_B^b) , (y_A) , (C_A^b) and (C_B^b) .

The reference times in matrix T_i corresponding to the variables of interest in each case are concatenated in each row into a new matrix, T , whose number of rows is the number of simulations and the number of columns is the number of elements in matrix T_i .

Similarly, the parameters modified in the simulations are placed in a matrix, p , whose number of columns is equal to the number of varied parameters and the number of rows equals the number of simulations.

Step3: ANN Construction, Training and Validation. The matrix T is used as input for the ANN and its number of columns fixes the number of neurons in the input layer. So, the number of neurons in the input layer will be 5, 10 or 15, five times the observable variables used (y_A , C_A^b , C_B^b or their combinations). The matrix p is used as target data for the ANN so that the number of neurons in the output layer is equal to the number of parameters modified in the simulations.

ACCEPTED MANUSCRIPT

To determine the optimal ANN structure in each case, minimizing the number of hidden neurons giving the best performance, the number of neurons in the hidden layers is increased until the network fitted results do not improve. In Fig. 5 the generic architecture network is shown. To verify the behavior of the network two statistical parameters have been used, which must be verified together:

a) The linear regression coefficient of the parameters calculated by the network against the target parameters is used to verify the correlation between them. When more than one parameter is fitted the statistic R_T defined in Eq. (18) is used instead, where R_i is the regression coefficient for each individual parameter and n the number of fitted parameters:

$$R_T = \frac{1}{n} \sqrt{\sum_i^n R_i^2} \quad (18)$$

b) The neural network performance, defined by the mean squared error between parameters calculated by ANN and the target parameters, is used to verify the dispersion between these data. When more than one parameter is fitted, the statistic used is the average performance of each parameter performance, MSE_i , normalized with the mean value parameter, \bar{p}_i , as given in Eq. (19):

$$MSE_T = \frac{1}{n} \sum_i^n \frac{MSE_i}{\bar{p}_i} \quad (19)$$

Using these two statistics, R_T and MSE_T , the correlation between the calculated and the target parameters together their dispersion is monitored. According with these two statistics, the best ANN structure is selected for the maximum R_T and the minimum

ACCEPTED MANUSCRIPT

MSE_T . The minimal criterion applied to consider an ANN adequately trained was that $R_T > 0.95$ and $MSE_T < 0.05$. These criteria are enough to reproduce the targeted parameters.

Step 4: ANNs Use. Once the ANN is trained and validated, it is ready to be used for the determination of design parameters from experimental data. With this aim, the experimental data are normalized according to the definition of the observable variables in the mathematical model. The geometric characterization of the normalized experimental data is performed in the same way as in the simulations, giving the reference times for the relative concentrations of 10, 25, 50, 75 and 90%. At the end, using the trained ANN with these experimental reference times, the corresponding parameters are calculated.

All the software was programmed with Matlab v7.11 (R2010b). To build and train the ANN, the Neural Network Toolbox v7.0 has been used. All simulation data are randomly divided in groups with 70% of them for training, 15% for evaluation and 15% for the validation. Furthermore, hyperbolic tangent sigmoidal transfer functions are used in the hidden neurons and linear transfer functions in the output ones. The back-propagation training algorithm uses the Levenberg-Marquardt method to minimize the mean square error (MSE_i), as objective function.

RESULTS AND DISCUSSION

In order to use, test and validate the fitting procedure presented here, the kinetic data of the reaction between the ozone gas and the azo dye Acid Red 27 (AR27) have

ACCEPTED MANUSCRIPT

ACCEPTED MANUSCRIPT

been analyzed (Cardona et al., 2010). This reaction was selected because ozone quickly reacts with the azo bond of the AR27, and it is faster than other reactions with other parts of the molecule or by-products. The azo bond provides the reddish color of this substance, which can be monitored measuring the absorbance at 520 nm. The ozonation reactor was fitted to a UV-Vis spectrophotometer (Unicam Helios-Gamma) with an optical fiber Hellma Ultra-Mini Immersion Probe (Mod 661.622) to measure the dye concentration. The reactor consists in a cylindrical bubble column reactor of 10 L and 0.19 m of diameter with a gas mixing chamber of 2.5 L at the bottom. The gas sparger is formed by 61 capillaries placed at the bottom of the reactor uniformly distributed on its cross section. The ozone gas concentration is measured using an UV-absorption O₃-meter (Anseros, Ozomat GMRTI) which is able to measure up to 200 g/m³. The same experimental set-up has been described elsewhere and we refer the reader to the original paper for a detailed description (Cardona et al., 2010). The experiments consisted in a sudden injection of ozone in the reacting media without changing the total gas flow rate in the reactor. All the experiments were performed at 2 NL/min gas flow rate and similar ambient conditions ($T = 20$ °C, atmospheric pressure). Two experimental series were carried out: i) varying the inlet ozone concentration in the gas flow keeping constant the initial dye concentration (Series #1); ii) varying the initial dye concentration in the reactor, maintaining constant the inlet ozone concentration in gas flow (Series #2).

Ann's Training

Before the fitting of the experimental data, the sensitivity of the ANNs to the parameters of the model was checked as a function of the number of the observable state

ACCEPTED MANUSCRIPT

ACCEPTED MANUSCRIPT

variables. With this aim, different ANNs were trained with the numerical results of the simulations, according with the procedure explained in section 2.3, using different combinations of possible inputs and outputs.

Concerning the parameters, \mathbf{p} (Eqs. (12)), one of the two parameters containing the kinetic information, $p_4 = k_2 C_{B0}$ or $p_5 = k_2 C_A^*$, was always set as a fitting parameter. Together with this kinetic parameter, in some cases, the other physical parameters could be determined, but never both kinetic parameters p_4 and p_5 together, because both are related through the known concentrations C_{B0} and C_A^* . The intervals of values for the parameters in the simulations are shown in Table I. Since the kinetic parameters ranged several orders of magnitude, a logarithmic scale for these parameters was considered.

Equally spaced values between the minimum and maximum were taken for the simulations. The number of values in the interval depends on the number of fitted parameters and was fixed to 8, 15, 40 and 200 when the varied parameters were 4, 3, 2 or 1 respectively. This choice was considered in order to reduce the computation time in the ANN training process because the number of simulations is equal to the number of values in the interval raised to the number of fitted parameters. For example, if three parameters are fitted, the number of simulations is 3375 (15^3). Therefore we have fixed those numbers of values in the intervals to ensure the proper training of ANN, but optimizing the computation time.

ACCEPTED MANUSCRIPT

ACCEPTED MANUSCRIPT

After the geometric characterization of the simulated concentrations and the determination of the reference times as it is explained in 2.3, the optimal network architecture was determined. In Table II, the different combinations of fitted parameters are shown against the different combinations of used observable variables, indicating the optimal network structure in each case by means of the number of neurons in each layer. The empty places correspond to situations where the ANNs do not satisfy the convergence criteria. It should be noted that the results could change depending on the considered conditions in simulations.

Table II shows that the kinetic parameters p_4 and p_5 can be recovered after the appropriate training of the network (rows 5 and 10 in the Table II). These cases coincide when the dye concentration, C_B^b , is in the set of observable variables. Thus, the kinetic rate constant could be obtained if at least the dye concentration was known.

Theoretically, the kinetic parameters p_4 or p_5 could be obtained together with the mass transfer coefficient, p_2 (rows 3 and 8 in the Table II). The cases where these kinetic and physical parameters could be obtained simultaneously correspond with the cases where the dye, C_B^b , and at least one ozone concentration, liquid or gas, C_A^b or y_A , were known. It has been demonstrated that it is not possible to get proper training results for three or more fitted parameters using any kind of network used in this work, and must be thought as a limit for this kinetic model under the given experimental conditions.

Because this analysis is local, in the sense that it is done in the neighborhood of some central point of the vector p , the determination of more parameters in other regions of the

ACCEPTED MANUSCRIPT

ACCEPTED MANUSCRIPT

space of parameters would be possible. In general, increasing the number of unknown parameters to be determined in the kinetic model, we can expect that the number of necessary observable state variables for its computation will increase. But due to the local character of the model analysis by the ANNs, there is no possible prediction about how many or which state variable provides the maximum information of the systems just with the kinetic model. Three examples about the sensitivity of the neural networks against the parameters of the model, p , with different sets of observable variables are shown on Figs. 6, 7 and 8. In these graphs the calculated parameters from the neural network, outputs, are represented against the overall target parameters used for training, validation and the evaluation process of the ANNs. In the Fig. 6 the fitted parameter was $p_5 = k_2 C_A^*$ using the dye concentration as observable variable, C_B^b , with the neural network structure 5-6-1. In this first example, all data were fitted almost perfectly to a unit slope line, indicating that the neural network was adequately adapted to the modeled system. In the case of Fig. 7, the fitted parameters were $p_1 = k_2 C_{B0}$ and $p_2 = k_L a$, using the data of liquid concentrations as observable variables, C_A^b and C_B^b , and the following neural network architecture: 10-8-3-2. In this case the regression of data to a unit slope line was adequate, but the results showed a greater dispersion in the data implying that, when this network is used, its calculated values present a greater uncertainty. Finally, in the third example shown in Fig 8, the fitted parameters were $p_1 = \square$, $p_2 = k_L a$, $p_3 = \square$, $p_4 = k_2 C_{B0}$, using the three observable variables y_A , C_A^b and C_B^b , together with the neural network structure 15-15-10-4. In this case, it was observed that the multilayered network could not fit the four parameters together at all.

ACCEPTED MANUSCRIPT

ACCEPTED MANUSCRIPT

These results are also in accordance to the sensitivity analysis recently done on the proposed mathematical model (Cardona et al., 2010). The results of this analysis conclude that the relative sensitivity of the parameters are $k_{La} > p_4 \sim p_5 > \square \gg \square$. That implies that the mass transfer coefficient and the kinetic parameters would be determined by fitting the mathematical model to the experimental data. However, the gas holdup and the diffusion coefficients should be determined by independent experiments.

Kinetic Rate Constant Determination

In this subsection the mathematical model is fitted to experimental data with the explained methodology using ANN. In this case, we used only the experimental data for AR27 evolution (C_B^b) which was measured with a spectrophotometric probe at 520 nm. Therefore, according to Table II, only the kinetic rate parameters p_4 or p_5 (see Eq. (12)) were determined by the ANNs from the experimental data, while the rest of the parameters had been obtained by alternative methodologies. For example, the gas flow rate was fixed in the experiments at 2 NL/min because under these conditions there is no coalescence of bubbles and the bubbly homogeneous regime was demonstrated until a gas flow rate of 10 NL/min (Cardona et al., 2010). The gas holdup for this flow rate was determined by a manometric method as $\square = 0.0048$ and the mass transfer coefficient by an oxygen absorption experiment, giving the value of $k_{La} = 0.0028 \text{ s}^{-1}$, for the same gas flow rate and correcting it for the ozone diffusivity. Details of these determinations are explained elsewhere (Cardona et al., 2010; Ferre-Aracil et al., 2013).

ACCEPTED MANUSCRIPT

ACCEPTED MANUSCRIPT

Considering the operational conditions of each experiment, different simulations were carried out again to train the corresponding neural network and the optimum structure of the network was obtained. The number of hidden neurons containing these layers is shown in Table III, together with the values of the statistical criteria used to evaluate the test of the trained network (see Eqs. (18) and (19)).

Once the ANNs have been trained adequately using the simulated data obtained in the same conditions than the experiments, the experimental data could be processed to obtain the corresponding parameters. The absorbance signal was affected by a non-gaussian noise which was filtered using a methodology proposed by Gupta et al. (2000). Their method consists in an iterative algorithm based on the Butterworth filter. In every iteration the filter is applied to the raw signal and only the points where the filtered signal is above the raw ones are substituted. With this method the points which are in the envelope of the signal are not modified. The algorithm is stopped when the sum of squares of the difference between the raw signal and the filtered signal is less than some tolerance level (10^{-6} in present work). For more details we refer the reader to the original paper (Gupta et al., 2000).

The experimental data are shown in Figs. 9 and 10, corresponding to experimental Series #1 and #2, respectively. From these experimental data the corresponding reference times for the relative experimental concentrations of 10, 25, 50, 75 and 90% were calculated. Using the above reference times as input data with the ANNs trained in the same operational conditions than the experiments, the initial parameter values were obtained

ACCEPTED MANUSCRIPT

ACCEPTED MANUSCRIPT

for each experiment. The kinetic parameter values calculated using ANNs are shown in Table III. The theoretical results of the new simulations calculated using the output parameters generated by the ANN are represented in Figs 9 and 10 by lines together with the experimental data, so that the performance of this neural network methodology used to calculate kinetic parameters could be analyzed. In Fig 9 and 10 it can be observed that experimental and simulated data were very similar using the determined parameters by ANN for the last one, indicating that the calculated parameters were near to the optimal value.

As it was explained in the introduction, the aim of the methodology presented in this work was to obtain an adequate initial parameter value to start the iterative process of traditional optimization methods. In this case, a numerical method based on the Levenberg-Marquardt algorithm was used. Then, the algorithm was initialized using the calculated parameters obtained with the ANNs. The parameters fitted using this conventional algorithm are also presented in Table III together with their absolute and relative errors for each case. It could be observed that the fitted parameters for the two experimental series were similar between those calculated by ANN and by the traditional optimization algorithm.

These kinetic parameters allow the calculation of the kinetic rate constant k_2 . From the experimental Series #1, the calculated parameter values ($p_3 = k_2 C_A^*$) using both methodologies were represented against the ozone saturation concentration, C_A^* , as shown in Fig 11. The data were fitted to a straight line passing through the origin, whose

ACCEPTED MANUSCRIPT

ACCEPTED MANUSCRIPT

slopes give the values of the kinetic rate constant, k_2 . This graph shows that the kinetic rate constant calculated by the ANNs is $1512 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ and $1617 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ using the Levenberg-Marquardt algorithm. The calculated values of the kinetic rate constant using both methodologies could be considered the same because their confidence intervals almost overlap completely. Furthermore, for the second experimental series, the calculated parameter values ($p_4 = k_2 C_{B0}$) were represented in Fig. 12 in function of the initial dye concentration, C_{B0} , also for both methodologies. In the same way that for the Series #1, the data obtained with the ANNs and the optimization algorithm were fitted to a straight line passing through the origin with the slope indicating the kinetic rate constant, whose values were 1785 and $1772 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$, respectively. In this case the slopes are virtually identical. In addition, these values are very similar to the corresponding of Series #1. So, we can conclude that this methodology is validated because similar results have been obtained for the same system and using the same mathematical kinetic model.

Finally, it has been proved that the proposed methodology works properly for the calculation of kinetic rate constants in nonlinear systems, as a reactive gas-liquid non-stationary system. This method allows a simple way to calculate appropriate values for initiating traditional optimization algorithms. Furthermore, our application of neural networks can be an alternative methodology for estimating parameters in some nonlinear systems where the application of traditional optimization methods fails because the values of the gradient of the objective function is not high enough to find a well defined minimum.

ACCEPTED MANUSCRIPT

ACCEPTED MANUSCRIPT

On the other hand, the kinetic rate constants obtained indicate an intermediate kinetic regime between slow and instantaneous. However, in the literature, the constant values for the ozonation kinetics of AR27 are several orders of magnitude larger, around $10^5 - 10^7 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ (Gokcen and Ozbelge, 2005; López-López et al., 2007; Sevimli and Sarikaya, 2002; Tizaoui and Grima, 2011). Nevertheless, in a recent work, Gomes et al. (2010) obtained kinetic constants with values between $9.73 \cdot 10^3 - 7.9 \cdot 10^5 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ for the dyes Acid Orange 7, Acid Blue 45, Acid Green 25 and 27 and Direct Yellow 4, using a "stopped flow" system. Using this experimental technique, the process of gas-liquid mass transfer is avoided, showing only the chemical reaction. In addition, another recent study obtained a second order kinetic rate constant for the AR27 ozonation of $1.75 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ working into a semi-batch bubble reactor (Dachipally and Jonnalagadda, 2011). The difference between our obtained results and those of other works may be caused by the model used in each paper. The kinetic rate determination with the mathematical model used in this work ensures the decoupling between the mass transfer and the kinetic effects. However, in other works, the mathematical models used are based in equations that consider the stationary state, and in consequence, a kinetic regime must be supposed to estimate the kinetic rate constant.

Anyway, further experiments should be performed to test the efficiency of the gas-liquid transfer coupled with chemical reaction model. Likewise the same data will serve to use again the methodology of ANN and thus to verify its performance with different experiments.

ACCEPTED MANUSCRIPT

ACCEPTED MANUSCRIPT

CONCLUSIONS

In this work an application that uses artificial neural networks has been developed to determine kinetic rates and design parameters of gas-liquid reactors, using a mathematical model of direct ozonation. The network training is performed based only on simulations of the temporal evolution of concentrations. A geometric characterization is performed on these theoretical curves corresponding to the observable variables. This characterization obtains reference times for the relative concentrations of 10, 25, 50, 75 and 90%. It was verified that this method of identification is correct to generate the input values to the ANN.

Depending on the available observable state variables of the system together the training of the appropriate ANNs, it can be identified which parameters could be accurately determined in the model. In favorable cases we obtain the optimal network structure by increasing the number of hidden neurons until the convergence does not improve. It was found that the results of the training study are in concordance with a sensitivity analysis realized previously.

The proposed methodology has been tested using the experimental results of the ozonation of azo dye Acid Red 27 in a bubble column. The coupling of the ANNs with an unstationary gas-liquid reaction mathematical model allows the calculation of pre-optimization values for gradient methods, so they quickly converge to the optimum. It has also been shown that neural networks can directly obtain the correct values; therefore this method can be used as alternative optimization methodology in some cases.

ACCEPTED MANUSCRIPT

ACCEPTED MANUSCRIPT

ACKNOWLEDGEMENTS

JF acknowledges the support of the doctoral fellowship from the Universitat Politècnica de València (UPV-PAID-FPI-2010-04).

NOTATION

$a = \frac{S}{V}$ = interfacial specific area (m^{-1})

$C(t)$ = molar concentration in the liquid phase (mol m^{-3})

$C_A^* = y_{A0} \frac{P}{H}$ = saturation concentration in the liquid bulk (mol m^{-3})

D = diffusion coefficient of each species in the liquid ($\text{m}^2 \text{s}^{-1}$)

F = gas molar flow rate (mol s^{-1})

H = Henry constant ($\text{atm m}^3 \text{mol}^{-1}$)

j = number of neurons in the first hidden layer of the ANN (see Fig. 5)

k = number of neurons in the second hidden layer of the ANN (see Fig. 5)

k_2 = kinetic rate constant ($\text{M}^{-1} \text{s}^{-1}$)

$k_L a$ = volumetric mass transfer coefficient of the gas (s^{-1})

M = number of experimental values for each observable variable

m = number of neurons in the input layer of ANN (see Fig. 5)

MSE_i = Mean squared error between parameters calculated by ANN and the target parameters

MSE_T = Global neural network performance criterion (see Eq. (19))

N = subdivisions in the liquid film

ACCEPTED MANUSCRIPT

ACCEPTED MANUSCRIPT

n = Number of fitted parameters

P = pressure (atm)

Q = gas flow rate ($\text{m}^3 \text{s}^{-1}$)

R = universal gas constant ($8.13 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$)

R_r = Linear regression coefficient between calculated data by neural network and target data

R_T = Statistical criterion for evaluating neural network (see Eq. (18))

r_{32} = Sauter's mean radius (m)

t = temporal integration variable (s)

T = temperature (K)

V = volume of the liquid phase in the reactor (m^3)

V_B = volume of the bottom chamber in the reactor (m^3)

V_R = volume of the reactor (m^3)

$y_A(t)$ = mole fraction in the gas phase at the reactor outlet

y_{A0} = mole fraction in the gas phase at the reactor inlet

$y_{A1}(t)$ = mole fraction in the gas phase at the chamber of the reactor bottom

$y_{A2}(t)$ = mole fraction in the gas phase inside of the reactor

z = spatial integration variable (m)

Vectors and Matrices

J = Jacobian matrix (see Eq. (15))

p = unknown parameters vector defined in a model

p_i = vector of parameters used in simulation i

T = reference time matrix for the relative concentrations of 10, 25, 50, 75

ACCEPTED MANUSCRIPT

ACCEPTED MANUSCRIPT

and 90%

T_i = reference time vector for the relative concentrations of 10, 25, 50, 75 and 90% for simulation i

\hat{x} = vector of experimental observations

x = vector of theoretical observable concentrations

Greek letters

δ = quiescent liquid film thickness (m)

θ = reactor gas hold-up

ϕ = objective function of optimization algorithm

ν = number of observable variables

ω = diffusion coefficients ratio

Subscripts and superscripts

0 = reactor inlet (gas phase) and/or initial concentration (liquid phase)

A = substance A transferred from gas to liquid phase, associated to O_3

B = non-volatile substance B dissolved in the liquid phase; associated to dye

I = inert substance present in the gas phase

b = bulk of the liquid phase

REFERENCES

- Baawain, M. S., El-Din, M. G., Smith, D. W. (2007). Artificial Neural Networks Modeling of Ozone Bubble Columns: Mass Transfer Coefficient, Gas Hold-Up, and Bubble Size, *Ozone: Sci. Eng.*, **29**, 343-352.

ACCEPTED MANUSCRIPT

ACCEPTED MANUSCRIPT

- Bas, D., Dudak, F. C., Boyacı, I. H. (2007a). Modeling and optimization III: Reaction rate estimation using artificial neural network (ANN) without a kinetic model, *J. Food Eng.*, **79**, 622-628.
- Bas, D., Dudak, F. C., Boyacı, I. H. (2007b). Modeling and optimization IV: Investigation of reaction kinetics and kinetic constants using a program in which artificial neural network (ANN) was integrated, *J. Food Eng.*, **79**, 1152-1158.
- Bin, A. K. (2006). Ozone solubility in liquids, *Ozone: Sci. Eng.*, **28**, 67-75.
- Cardona, S. C., López, F., Abad, A., Navarro-Laboulais, J. (2010). On bubble column reactor design for the determination of kinetic rate constants in gas-liquid systems, *Can. J. Chem. Eng.*, **88**, 491-502.
- Catorceno, L., Nogueira, K., Teixeira, A. (2010). Treatment of Aqueous Effluents Containing Phenol by the O₃, O₃-UV, and O₃-H₂O₂ Processes: Experimental Study and Neural Network Modeling, *Sep. Sci. Technol.*, **45**, 1521-1528.
- Chairez, I., Fuentes, R., Poznyak, T., Franco, M., Poznyak, A. (2010). Numerical modeling of the benzene reaction with ozone in gas phase using differential neural networks, *Catal. Today*, **151**, 159-165.
- Chairez, I., Poznyak, A., Poznyak, T. (2007). Reconstruction of dynamics of aqueous phenols and their products formation in ozonation using differential neural network observers, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **46**, 5855-5866.
- Constantinides, A., Mostoufi, N. (1999). *Numerical Methods for Chemical Engineers with MATLAB Applications*, Prentice Hall PTR, New Jersey.
- Dachipally, P., Jonnalagadda, S. B. (2011). Kinetics of ozone-initiated oxidation of textile dye, Amaranth in aqueous systems, *J. Environ. Sci. Health. , Part A*, **46**, 887-897.

ACCEPTED MANUSCRIPT

ACCEPTED MANUSCRIPT

- Dote, Y., Ovaska, S. J. (2001). Industrial applications of soft computing: a review, *Proc. IEEE*, **89**, 1243-1265.
- Dua, V. (2011). An Artificial Neural Network approximation based decomposition approach for parameter estimation of system of ordinary differential equations, *Comput. Chem. Eng.*, **35**, 545-553.
- Englezos, P., Kalogerakis, N. (2001). *Applied parameter estimation for chemical engineers*, Marcel Dekker, New York.
- Ferre-Aracil, J., Cardona, S. C., López, F., Abad, A., Navarro-Laboulais, J. (2013). Unstationary Film Model for the Determination of Absolute Gas-Liquid Kinetic Rate Constants. Ozonation of Acid Red 27, Acid Orange 7 and Acid Blue 129, *Ozone: Sci. Eng.*, 2013 (DOI:10.1080/01919512.2013.815104).
- Galván, I. M., Zaldivar, J. M., Hernández, H., Molga, E. (1996). The use of neural networks for fitting complex kinetic data, *Comput. Chem. Eng.*, **20**, 1451-1465.
- Gokcen, F., Ozelge, T. A. (2005). Enhancement of biodegradability by continuous ozonation in Acid Red-151 solutions and kinetic modeling, *Chem. Eng. J.*, **114**, 99-104.
- Gomes, A. C., Nunes, J. C., Simões, R. (2010). Determination of fast ozone oxidation rate for textile dyes by using a continuous quench-flow system, *J. Hazard. Mater.*, **178**, 57-65.
- Gupta, P., Al-Dahhan, M. H., Dudukovic, M. P., Mills, P. L. (2000). A novel signal filtering methodology for obtaining liquid phase tracer responses from conductivity probes, *Flow Meas. Instrum.*, **11**, 123-131.
- Heck, S. L., Ellis, G. W., Hoermann, V. (2001). Modeling the effectiveness of ozone as a water disinfectant using an artificial neural network, *Environ. Eng. Sci.*, **18**, 205-212.

ACCEPTED MANUSCRIPT

ACCEPTED MANUSCRIPT

- Hornik, K., White, H. (1989). Multilayer feedforward networks are universal approximators, *Neural Netw.*, **2**, 359-366.
- Kantarci, N., Borak, F., Ulgen, K. O. (2005). Bubble column reactors, *Process Biochem.*, **40**, 2263-2283.
- Kumar, K. V., Porkodi, K. (2009). Modelling the solid-liquid adsorption processes using artificial neural networks trained by pseudo second order kinetics, *Chem. Eng. J.*, **148**, 20-25.
- Lemoine, R., Behkish, A., Schabiague, L., Heintz, Y. J., Oukaci, R., Morsi, B. I. (2008). An algorithm for predicting the hydrodynamic and mass transfer parameters in bubble column and slurry bubble column reactors, *Fuel Process. Technol.*, **89**, 322-343.
- López-López, A., Pic, J. S., Debellefontaine, H. (2007). Ozonation of azo dye in a semi-batch reactor: A determination of the molecular and radical contributions, *Chemosphere*, **66**, 2120-2126.
- Molga, E. J., van Woezik, B. A. A., Westerterp, K. R. (2000). Neural networks for modelling of chemical reaction systems with complex kinetics: oxidation of 2-octanol with nitric acid, *Chem. Eng. Process.*, **39**, 323-334.
- Navarro-Laboulais, J., Cardona, S. C., Torregrosa, J. I., Abad, A., López, F. (2006). Structural identifiability analysis of the dynamic gas-liquid film model, *AIChE J.*, **52**, 2851-2863.
- Navarro-Laboulais, J., Cardona, S. C., Torregrosa, J. I., Abad, A., López, F. (2008). Practical identifiability analysis in dynamic gas-liquid reactors: Optimal experimental design for mass-transfer parameters determination, *Comput. Chem. Eng.*, **32**, 2382-2394.

ACCEPTED MANUSCRIPT

ACCEPTED MANUSCRIPT

Poznyak, A., Poznyak, T., Chairez, I. (2006). Dynamic neural observers and their application for identification and purification of water by ozone, *Autom. Remote Control*, **67**, 887-899.

Poznyak, A., Yu, W., Poznyak, T., Najim, K. (2004). Simultaneous States and Parameters Estimation of an Ozonation Reactor Based on Dynamic Neural Network, *Int. J. Differ. Equ. Dyn. Syst.*, **12**, 195-221.

Poznyak, T., Chairez, I., Poznyak, A. (2005). Application of a neural observer to phenols ozonation in water: Simulation and kinetic parameters identification, *Water Res.*, **39**, 2611-2620.

Poznyak, T., García, A., Chairez, I., Gómez, M., Poznyak, A. (2007). Application of the differential neural network observer to the kinetic parameters identification of the anthracene degradation in contaminated model soil, *J. Hazard. Mater.*, **146**, 661-667.

Rumelhart, D. E., Hintont, G. E., Williams, R. J. (1986). Learning representations by back-propagating errors, *Nature*, **323**, 533-536.

Saraceno, A., Curcio, S., Calabrò, V., Iorio, G. (2010). A hybrid neural approach to model batch fermentation of "ricotta cheese whey" to ethanol, *Comput. Chem. Eng.*, **34**, 1590-1596.

Sevimli, M. F., Sarikaya, H. Z. (2002). Ozone treatment of textile effluents and dyes: effect of applied ozone dose, pH and dye concentration, *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, **77**, 842-850.

Shaikh, A., Al-Dahhan, M. (2008). Development of an artificial neural network correlation for prediction of overall gas holdup in bubble column reactors, *Chem. Eng. Process.*, **42**, 599-610.

ACCEPTED MANUSCRIPT

ACCEPTED MANUSCRIPT

Sumathi, S., Surekha, P. (2010). *Computational intelligence paradigms: Theory and Applications using MATLAB*, Taylor and Francis Group, Boca Raton.

Supardan, M. D., Masuda, Y., Maezawa, A., Uchida, S. (2004). Local Gas Holdup and Mass Transfer in a Bubble Column Using an Ultrasonic Technique and a Neural Network, *J. Chem. Eng. Jpn.*, **37**, 927-932.

Tizaoui, C., Grima, N. (2011). Kinetics of the ozone oxidation of Reactive Orange 16 azo-dye in aqueous solution, *Chem. Eng. J.*, **173**, 463-473.

Wong, S. Y., Bund, R. K., Connelly, R. K., Hartel, R. W. (2010). Modeling the Crystallization Kinetic Rates of Lactose via Artificial Neural Network, *Cryst. Growth. Des.*, **10**, 2620-2628.

Zwillinger, D. (1998). *Handbook of differential equations*, Academic Pr, San Diego.

ACCEPTED MANUSCRIPT

ACCEPTED MANUSCRIPT

Table I. Parameter values used in the simulations to generate ANN training data. The minimum and maximum values are the limits for the variation ranges of each parameter and the nominal values are those fixed when the parameter is not modified.

		Minimum value	Maximum value	Nominal value
$\text{Log}_{10}(p_3)$	$\text{Log}_{10}(k_2 \cdot C_A^*) [\text{s}^{-1}]$	-3	1	-
$\text{Log}_{10}(p_4)$	$\text{Log}_{10}(k_2 \cdot C_{B0}) [\text{s}^{-1}]$	-4	0	-
p_3	$\square []$	0.1	10	1
p_2	$k_L a [\text{s}^{-1}]$	0.001	0.1	0.0028
p_1	$\square []$	0.001	0.1	0.0048

ACCEPTED MANUSCRIPT

ACCEPTED MANUSCRIPT

Table II. Validated network structures according the statistics described in Section 2.3.

The architecture is shown as number of neurons by layer.

	Observable state variables						
Fitted parameters	y_A, C_A^b, C_B^b	y_A, C_A^b	y_A, C_B^b	C_A^b, C_B^b	y_A	C_A^b	C_B^b
$k_2 C_{B0}, \square, k_L a, \square$	- ⁽¹⁾	-	-	-	-	-	-
$k_2 C_{B0}, k_L a, \square$	-	-	-	-	-	-	-
$k_2 C_{B0}, k_L a$	15-5-2	-	10-12-6-2	10-8-3-2 ⁽²⁾	-	-	-
$k_2 C_{B0}, \square$	-	-	-	-	-	-	-
$k_2 C_{B0}$	15-3-2-1	-	10-4-1	10-5-2-1	-	-	5-5-1
$k_2 C_A^*, \square, k_L a, \square$	-	-	-	-	-	-	-
$k_2 C_A^*, k_L a, \square$	-	-	-	-	-	-	-
$k_2 C_A^*, k_L a$	15-6-4-2	-	10-11-2	10-11-7-2	-	-	-
$k_2 C_A^*, \square$	-	-	-	-	-	-	-
$k_2 C_A^*$	15-2-1	-	10-6-2-1	10-3-1	-	-	5-6-1 ⁽³⁾

The simulations used to train ANN were done considering the experimental conditions described in Cardona et al. (2010) ($T = 20$ °C, $P_{atm} = 960$ mbar, $P_R = 142$ mbar, $P_B = 192$ mbar, $Q_g = 2$ NL/min). The initial dye concentration was $C_{B0} = 3 \cdot 10^{-5}$ M, and the ozone concentration in gas phase at the reactor inlet was $C_{O_3^g} = 57.6$ g/m³. From left to right: neurons in the input layer-neurons in the first hidden layer-(neurons in the second hidden layer)-neurons in the output layer.

(1) See Fig. 8; (2) Fig. 7; (3) Fig. 6.

ACCEPTED MANUSCRIPT

ACCEPTED MANUSCRIPT

Table III. Kinetic parameter values obtained with artificial neural network (ANN) and results for these parameters obtained with Levenberg-Marquardt algorithm using as initial values those obtained with ANN. Moreover the criteria for training each network are also shown (R_i and MSE_i). In all cases the number of neurons in the input layer is 5 and in the output layer is 1.

Series #1				$p_5 = k_2 C_A^*$	
C_A^* (□M)	Hidden neurons	$R(k_2 C_A^*)$	$MSE(k_2 C_A^*)$	ANN (initial value)	Levenberg-Marquardt
309	8-2	0.9958	0.0128	0.5154	0.541 ± 0.002 (0.28%)
261	3-1	0.9981	0.0013	0.3778	0.433 ± 0.002 (0.39%)
206	4-2	0.9981	0.0054	0.3644	0.319 ± 0.001 (0.38%)
168	3-2	0.9996	0.0010	0.2255	0.2882 ± 0.0009 (0.32%)
145	6-3	0.9997	0.0010	0.1203	0.1474 ± 0.0004 (0.27%)
71	4-3	0.9984	0.0045	0.0771	0.0768 ± 0.0002 (0.29%)
Series #2				$p_4 = k_2 C_{B0}$	
C_{B0} (□M)	Hidden neurons	$R(k_2 C_{B0})$	$MSE(k_2 C_{B0})$	ANN (initial value)	Levenberg-Marquardt
25	3-2	0.9983	0.0047	0.0418	0.0412 ± 0.0001 (0.30%)
20	4-3	0.9989	0.0017	0.0353	0.0351 ± 0.0002 (0.54%)
15	2	0.9993	0.0010	0.0307	0.0276 ± 0.0001 (0.37%)

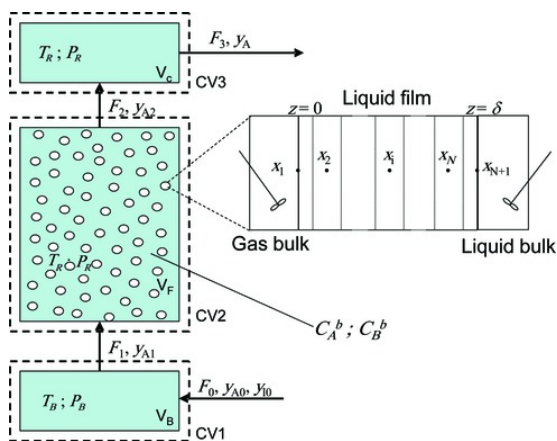
ACCEPTED MANUSCRIPT

ACCEPTED MANUSCRIPT

10	4-3	0.9981	0.0052	0.0184	0.02090+-0.00006 (0.27%)
5	2	0.9997	0.0005	0.0114	0.01286 ± 0.00002 (0.14%)

ACCEPTED MANUSCRIPT

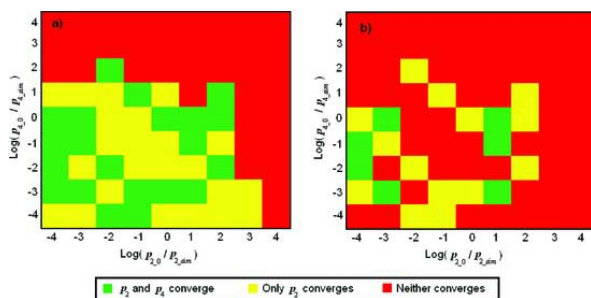
Fig. 1. Diagram showing the macroscopic reactor, where control volume 1 (CV1) corresponds to bottom chamber, CV2 is the reactor body and CV3 the top chamber. STR behaviour is considered in all control volumes. Microscopic variables of the gas-liquid mass-transfer model, after the application of the method of lines, are also shown. The measurable macroscopic state variables are $y_A(t)$, $C_A^b(t)$ and $C_B^b(t)$.



ACCEPTED MANUSCRIPT

ACCEPTED MANUSCRIPT

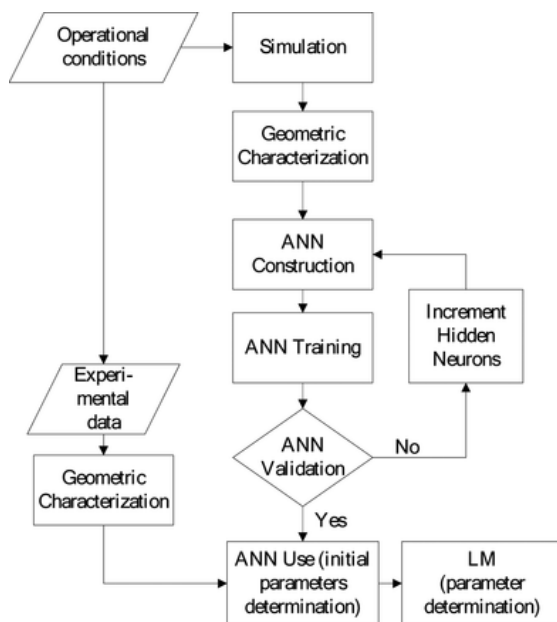
Fig. 2. Coloured map with the regions where the Levenberg-Marquardt optimization algorithm converges or not, taking into account if the fitted parameters p_2 and p_4 differ less or more, respectively, than a 10% in a) or 5% in b) respect to those parameters used in the simulation, p_{2_sim} and p_{4_sim} . There is a big region (red) where no parameter could be obtained, and another region where both parameters (green) or only p_2 (yellow) could be obtained in function of the initial values, p_{2_0} and p_{4_0} used in the optimization algorithm.



ACCEPTED MANUSCRIPT

ACCEPTED MANUSCRIPT

Fig. 3. Scheme showing the process for preparing data, training artificial neural network (ANN) and using it to estimate the initial parameters. The same operational conditions set to obtain the experimental data are used in the simulation procedure. Then the initial values determined by the ANN are used in the Levenberg-Marquardt (LM) algorithm for the definitive fitting of the parameters and their errors.

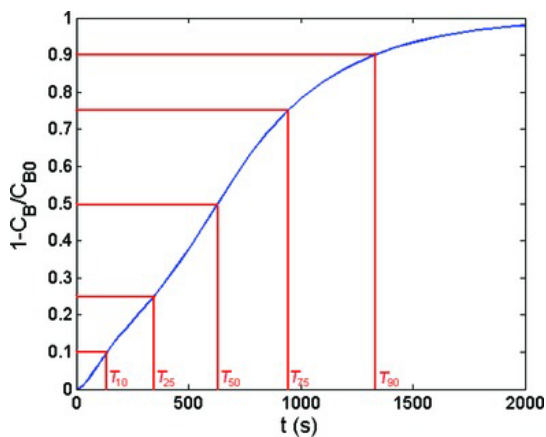


ACCEPTED MANUSCRIPT

ACCEPTED MANUSCRIPT

Fig. 4. Geometric characterization on curves of normalized concentrations of species.

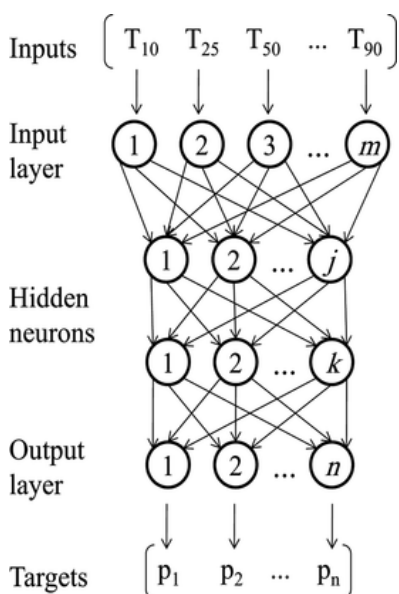
The reference times for relative concentrations of 10, 25, 50, 75 and 90% are selected.



ACCEPTED MANUSCRIPT

ACCEPTED MANUSCRIPT

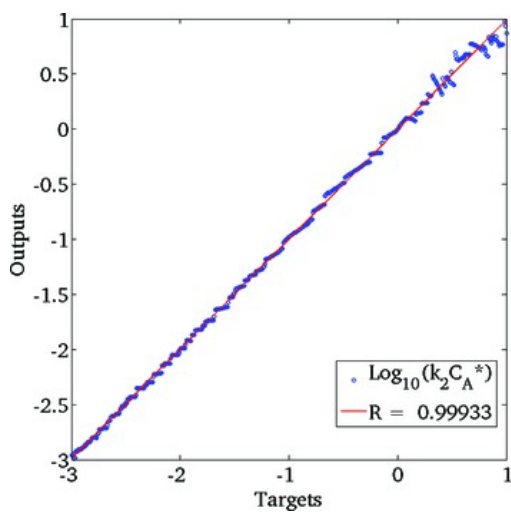
Fig. 5. Neural network architecture where the inputs are the reference times for the selected relative concentrations, and the targets are the parameters. The number of neurons in the input layer, m , is equal to the number of observed variables considered multiply per 5, and j and k are the numbers of neurons at the first and second hidden layer, respectively. Finally, the number of neurons of the output layer is equal to the number of modified parameters, n .



ACCEPTED MANUSCRIPT

ACCEPTED MANUSCRIPT

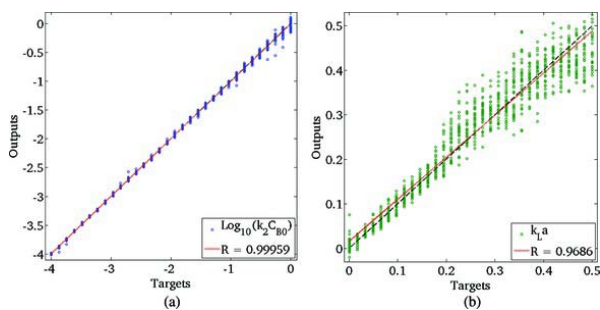
Fig. 6. Example of a trained ANN where only one parameter was fitted ($p_5 = k_2 C_A^*$) using the simulated data from only one observable state variable (C_B^b). The chart represents the calculated parameter by the ANN, output, versus the target one. A line of unit slope is shown.



ACCEPTED MANUSCRIPT

ACCEPTED MANUSCRIPT

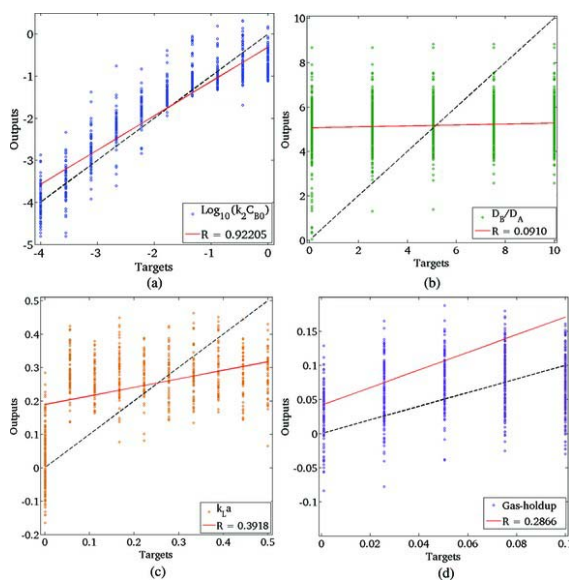
Fig. 7. Example of a trained network where the fitted parameters were $p_4 = k_2 C_{B0}$ and $p_2 = k_L a$ using the simulated data of the observable state variables corresponding to the liquid phase (C_A^b and C_B^b). The charts represent the output calculated parameters by network versus the target ones (p_4 in 7a and p_2 in 7b). Moreover a line of unit slope is marked.



ACCEPTED MANUSCRIPT

ACCEPTED MANUSCRIPT

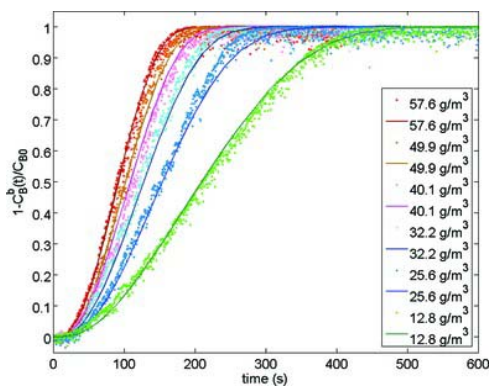
Fig. 8. Example of a trained network where fitted parameters were $p_4 = k_2 C_{B0}$, $p_3 = \square$, $p_2 = k_{1A}$ and $p_1 = \square$ using the simulated data of all observable state variables (y_A , C_A^b and C_B^b). The charts represent the output calculated parameters by network versus the target ones (p_4 in 8a, p_3 in 8b, p_2 in 8c and p_1 in 8d). In addition, a line of unit slope is shown.



ACCEPTED MANUSCRIPT

ACCEPTED MANUSCRIPT

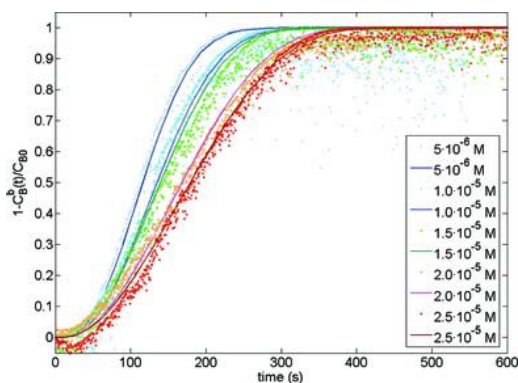
Fig. 9. Experimental data from Series #1. This figure shows the evolution of Acid Red 27 for different ozone concentrations at the reactor inlet. The lines represent the simulations using the calculated parameter values obtained by the neural networks methodology for each case.



ACCEPTED MANUSCRIPT

ACCEPTED MANUSCRIPT

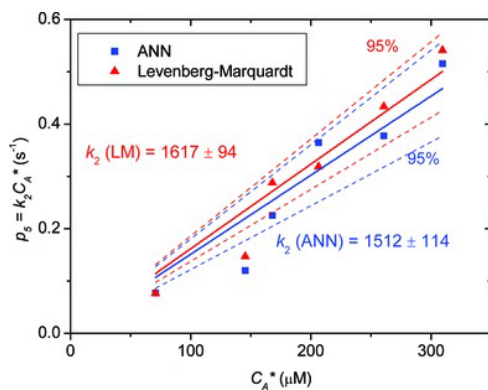
Fig. 10. Experimental data from Series #2. The evolution of Acid Red 27 for different initial dye concentrations can be seen. The lines represent the simulations using the calculated parameter values obtained by the neural networks methodology for each case.



ACCEPTED MANUSCRIPT

ACCEPTED MANUSCRIPT

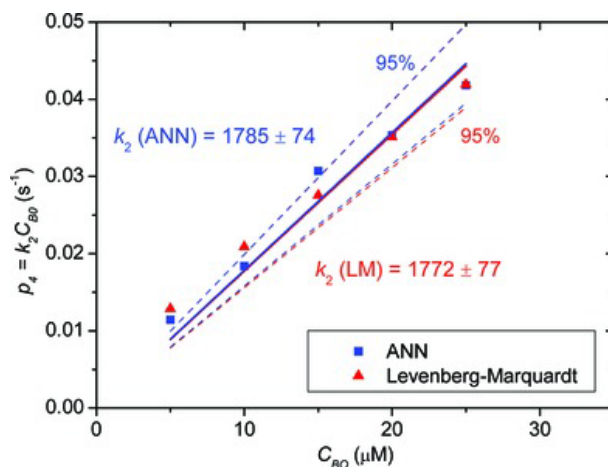
Fig. 11. Kinetic rate constant determination from parameters p_5 obtained from Series #1 by ANN methodology and by Levenberg-Marquardt (LM) algorithm. The dotted lines are the confidence bands of the respective fit for a 95% confidence level.



ACCEPTED MANUSCRIPT

ACCEPTED MANUSCRIPT

Fig. 12. Kinetic rate constant determination from parameters p_4 obtained from Series #2 by ANN methodology and by Levenberg-Marquardt (LM) algorithm. The dotted lines are the confidence bands of the respective fit for a 95% confidence level.



ACCEPTED MANUSCRIPT

Capítulo 11

Determinación de Constantes Cinéticas Mediante un Modelo no Estacionario de Película Gas-Líquido

En el trabajo que se presenta a continuación se expone el modelo matemático que describe el funcionamiento de un reactor gas-líquido considerando una película de transferencia no estacionaria. Este modelo se ha desarrollado en detalle en la sección 3.2. Haciendo uso de este modelo matemático se calculan las constantes cinéticas de la reacción con el ozono de tres colorantes tipo azo.

- Título: Unstationary Film Model for the Determination of Absolute Gas-Liquid Kinetic Rate Constants: Ozonation of Acid Red 27, Acid Orange 7, and Acid Blue 129.
- Autores: J Ferre-Aracil, S.C. Cardona, F López, A Abad y J Navarro-Laboulais
- Revista: Ozone Science and Engineering
- Volumen: 35
- Páginas: 423-437
- Fecha de publicación: Noviembre 2013

- DOI: 10.1080/01919512.2013.815104

**Unstationary Film Model for the Determination of
Absolute Gas-Liquid Kinetic Rate Constants.
Ozonation of Acid Red 27, Acid Orange 7 and Acid
Blue 129**

J. Ferre-Aracil, S.C. Cardona, F. López, A. Abad, J. Navarro-Laboulais

Universitat Politècnica de València – EPSA. Department of Chemical and Nuclear
Engineering. Pl. Ferrandiz i Carbonell , 03801 Alcoy, Alicante, (Spain).
Phone: +34 963877633. Fax: +34 963877639 e-mail: jnavarla@iqn.upv.es

Received for review:
Accepted for publication

Unstationary Film Model for the Determination of Absolute Gas-Liquid Kinetic Rate Constants. Ozonation of Acid Red 27, Acid Orange 7 and Acid Blue 129

J. Ferre-Aracil, S.C. Cardona, F. López, A. Abad, J. Navarro-Laboulais

Universitat Politècnica de València – EPSA. Department of Chemical and Nuclear Engineering. Pl. Ferrandiz i Carbonell , 03801 Alcoy, Alicante, (Spain).
Phone: +34 963877633. Fax: +34 963877639 e-mail: jnavarla@iqn.upv.es

Received for review:
Accepted for publication

Abstract

A method for the determination of absolute kinetic rate constants is proposed using an unstationary film model. This methodology avoids the experimental determination of parameters like the enhancement factor or the Hatta number which are usually model-dependent. The mathematical model is general for gas-liquid systems with irreversible second order reactions. An optimization procedure based on artificial neural networks is used to estimate the initial guess of the parameters and the subsequent application of Gauss-Newton algorithm for the final non-linear parameter estimation. The model is tested with the ozonation reaction of Acid Red 27, Acid Orange 7 and Acid Blue 129. The second order kinetic rate constant for the direct reaction with O_3 are 1615 ± 93 , 609 ± 83 and $49 \pm 2 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ respectively.

1.- Introduction

The kinetic rate constants are the key parameters for design and scale-up of Bubble Column Reactors (BCR). Although there is a general consensus about the experimental methods and the numerical data treatment for the determination of

physical constants related to BCR, i.e., gas hold-up, ε , volumetric mass transfer coefficient, $k_L a$, specific interfacial area, a , and bubble size, d_{32} or r_{32} , there is less agreement about the kinetic rate constants determination methods and their numerical values. The common theoretical framework used in the analysis of the experimental data for kinetic rate constants determination is usually the stationary Lewis-Whitman film model or the surface renewal theories of Higbie and Danckwerts, where the kinetic rate constants are determined from the calculated enhancement factor, E . This procedure is only valid when the gas-liquid reactor is operating under steady state conditions, circumstance which is not always checked, nor assured. This is especially true in semi-batch bubble column reactors where, by definition, the system is always under unstationary conditions.

Assuming a behaviour as a perfectly mixed stirred tank for the liquid phase and plug flow (PF) for the gas phase in an ozonation semi-batch reactor, the mass balance of the gas phase, neglecting the accumulation term, allows the determination of the enhancement factor by (Rapp and Wiesmann, 2007; Lopez et al., 2004):

$$E k_L a(t) = \frac{Q_0}{V} H_{IOA} \ln \left(\frac{C_{in} - H_{IOA} \cdot C_l(t)}{C_{out}(t) - H_{IOA} \cdot C_l(t)} \right) \quad [1]$$

Where Q_0 is the gas flow rate, V the volume of liquid, H_{IOA} is the Henry's constant recommended by the IOA (Bin, 2006), C_{in} and $C_{out}(t)$ are the inlet and outlet ozone gas concentrations respectively and $C_l(t)$ is the concentration of the dissolved ozone in the liquid phase. Assuming that the reaction is fast, the concentration in the liquid remains low along the experiment and thus from [1] we deduce that the enhancement factor is proportional to the logarithm of the input and output ozone concentrations ratio. Although eq. [1] has been used for the determination of E , its use under unstationary (semi-batch) conditions for bubble-columns is not mathematically consistent because a stationary hypothesis is applied to an unstationary situation. Following the eq [1], as the chemical reaction progresses the ozone gas concentration at the output of the reactor, $C_{out}(t)$, approaches its input concentration, C_{in} , i.e. $C_{out}(t \rightarrow \infty) = C_{in}$, and then, from [1] it is deduced that the enhancement factor vanishes under these circumstances. This fact disagrees with the rigorous definition of the enhancement factor which implies that $E \geq 1$ (Danckwerts, 1970).

The enhancement factor gives us information about the mass transfer across the interface in a gas-liquid reacting system. Moreover, it is related with the position of the reacting plane in the liquid film, position which will change with the time as the chemical reaction progresses under unstationary conditions. For fast chemical reactions, the reaction plane is located near the gas-liquid interface and moves to the bulk solution as the reactant concentration vanishes enough to decrease the instantaneous Hatta number. Different expressions relating the enhancement factor

with the kinetic constants under different kinetic regimes have been proposed (Doraiswamy and Sharma, 1984). These expressions were derived considering, for instance, different hypothesis about the position of the reaction plane or the concentrations of the reacting species in the bulk. But these hypotheses, always done in steady state conditions, are no longer valid under unstationary conditions because we expect that the reaction plane moves from the gas-liquid interface to the liquid bulk, changing the kinetic regime from the instantaneous to the slow one and all the intermediates.

Additionally to this inconsistency, the enhancement factor is related with the kinetic rate constants in a complex way. Depending on several physical and chemical considerations about our reactive system, the equations for the estimation of the enhancement factor are different, being only very few of them a rigorous analytical solution of the mathematical formulation of the problem. For instance, the enhancement factors for a first and second order irreversible chemical reaction are respectively (Danckwerts, 1970; Beltrán, 2004):

$$E = Ha_1 (\beta \cdot \text{Coth } Ha_1 - (\beta - 1) \cdot \text{Csch } Ha_1) \quad [2]$$

$$E = \frac{Ha_2 \left(\frac{E_i - E}{E_i - 1} \right)^{1/2}}{\text{Tanh} \left[Ha_2 \left(\frac{E_i - E}{E_i - 1} \right)^{1/2} \right]} \quad [3]$$

where Ha_1 and Ha_2 are the Hatta numbers for the first and second order reactions respectively, E_i the instantaneous enhancement factor and β is related with the ozone saturation and bulk concentrations, respectively (Beltrán, 2004). While the eq. [2] is valid for all first order reactions but with the chemical reaction only inside the liquid film, eq. [2] is valid only when the concentration of the transferred gas in the liquid bulk is zero, i.e., $C_A^b = 0$. Notice also that while E determined by experiments with an unstationary BCR and using eq. [1] is a function of time, the eqs. [2] and [3] are defined under steady state conditions. In fact, if there is any variation in the bulk concentration with time, the eqs. [2] and [3] cannot be derived because the boundary conditions needed to obtain these equations imply constant concentrations there. Under unstationary conditions such as in semi-batch BCR these constant boundary conditions cannot be ensured, and thus the physical meaning of E in eqs [2] and [3] is not the same that in eq [1].

In order to overcome these problems, in this work we propose to describe an unstationary film model for a bubble-column reactor operating in semibatch conditions allowing the direct estimation of the kinetic rate constants without the intermediate calculation of the enhancement factor. The model is based on the quiescent film model

assuming a second order irreversible chemical reaction. The method of lines (Zwillinger, 1998) is used to obtain a numerical version of the model allowing the fitting of experimental data using the Gauss-Newton algorithm (GN) (Englezos and Kalogerakis, 2001), considering a new methodology based on artificial neural networks (ANN) to estimate the initial guesses. Although the model is general for any gas-liquid reacting system, in this work we show the results of the ozonation reaction with some azo-dye compounds. The paper has been structured as follows. First the description of the unstationary mathematical model for the reacting gas-liquid system is shown. Then, the optimization procedure used for kinetic rate constant determination is outlined. It follows the description of material and apparatus designed for the experiments and, finally, the results together with their discussion are shown.

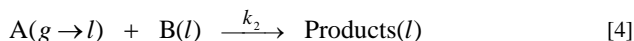
2.- The mathematical model

For the development of gas-liquid transfer models coupled with chemical reactions, few theories could be considered to describe the phenomena near the interface (Glasscock and Rochelle, 1989): (a) the Quiescent Film Theory: proposed by Lewis and Whitman (1924), which postulates that the mass transfer through the interface proceeds by molecular diffusion in a rigid film of thickness δ near the contact surface between gas and the liquid; (b) the Penetration Theory: originally proposed by Higbie (1935) it is an essentially non-stationary theory where the transfer takes place in volume elements coming from the liquid bulk and staying at the interface for a time, θ , called contact time; (c) the Surface Renewal Theory: initially proposed by Danckwerts (1970) and modifies Higbie's theory considering that there is a probability distribution function for contact times where the volume elements are renewed at some renewal rate, s ; (d) the Eddy-Diffusion Theory: proposed by King (1966) and where the diffusion coefficient considered in the above theories is modified to consider the turbulent transport due to the agitation of the fluids; and (e) the Modified Quiescent Film Theory: consists of a modification of the film theory proposed by Chang and Rochelle (1982) where the values of the diffusion coefficients are corrected in a way that the Film Theory solution for the mass transfer approaches those predicted by Penetration and Surface Renewal theories.

The previous theories can be discriminated each other by analyzing the dependence of the mass transfer coefficient with the diffusion coefficient of the transferred gas. While the film theory predicts a linear proportional relationship between both factors, the penetration and surface renewal theories together with the modified film theory, predict a relationship as $k_L \sim D^{1/2}$; the prediction in the eddy-diffusion theory depends on the turbulence model chosen to describe the interface (Glasscock and Rochelle, 1989). Since it is difficult to demonstrate empirically all these points because of the limited range of variation for the diffusion coefficients of gases in liquids, renewal theories are commonly accepted as the most suitable to

represent the mass transfer processes in gas-liquid interfaces (Danckwerts, 1970). However and considering the conceptual closeness between the film and renewal theories (Meldon et al., 2007), these two theories have been the most commonly used to model the mass transfer processes coupled to chemical reactions. Additionally, the film model can be integrated in a macroscopic reactor model for the dynamic description of the experimental observations while, with the surface renewal theories, this cannot be done in such a straightforward way.

Let us consider the following general restrictions for our gas-liquid unstationary model: i) the hydrodynamic flow of the gas and liquid bulk in the reactor has been considered as CSTR for the gas phase and perfectly mixed for the liquid phase; ii) the gas film resistance has been considered negligible under the operating conditions and, consequently, the molecular diffusion in the liquid film is the only resistance to mass transport across the interface; iii) ideal gas and Henry laws are valid under the operating conditions; iv) there is only two reacting species, A and B, where A is the gas transferred to the liquid and B is a non-volatile substance dissolved in the liquid; v) a global second order irreversible chemical reaction is considered together with unitary stoichiometric coefficients:



For describing the mass-transfer phenomenon through the gas-liquid interface, a quiescent liquid film is considered separating the gas and the liquid bulk. Inside this liquid film of length δ , the substances are spatially distributed as a result of the diffusion-reaction processes. Assuming an unstationary diffusion-reaction equation to model the mass transport across the film with constant diffusion coefficients, the mass balances of 'A' and 'B' in the gas, the film and the bulk phases lead to the following coupled system of ordinary and partial differential equations (Navarro-Laboulais et al. 2006; Cardona et al., 2010):

$$\frac{dy(t)}{dt} = \frac{Q(1 - y_m(t))}{V} \frac{1 - \varepsilon}{\varepsilon} \left(\frac{y_m(t)}{1 - y_m(t)} - \frac{y(t)}{1 - y(t)} \right) + \frac{RT}{P} \frac{1}{\varepsilon} D_A a \left(\frac{\partial C_A(z, t)}{\partial z} \right)_{z=0} \quad [5]$$

$$\frac{\partial C_A(z, t)}{\partial t} = D_A \frac{\partial^2 C_A(z, t)}{\partial z^2} - k_2 C_A(z, t) C_B(z, t) \quad \forall z \in [0, \delta] \quad [6]$$

$$\frac{\partial C_B(z, t)}{\partial t} = D_B \frac{\partial^2 C_B(z, t)}{\partial z^2} - k_2 C_A(z, t) C_B(z, t) \quad \forall z \in [0, \delta] \quad [7]$$

$$\frac{dC_A^b(t)}{dt} = - \frac{D_A a}{1 - \varepsilon} \left(\frac{\partial C_A(z, t)}{\partial z} \right)_{z=\delta} - k_2 C_A^b(t) C_B^b(t) \quad [8]$$

$$\frac{dC_B^b(t)}{dt} = -\frac{D_B a}{1-\varepsilon} \left(\frac{\partial C_B(z,t)}{\partial z} \right)_{z=\delta} - k_2 C_A^b(t) C_B^b(t) \quad [9]$$

where $y(t)$ stands for the mole fraction of A in the gas phase, C_A and C_B are the concentrations at the liquid film and C_A^b and C_B^b are the concentrations at the liquid bulk. D_A and D_B are the diffusion coefficients for 'A' and 'B' respectively, k_2 is the second order kinetic rate constant, Q the gas flow rate, V the liquid volume, ε the gas hold-up and finally, T and P are the temperature and pressure inside the reactor respectively. Because the gas-liquid interface is not accessible to measurement, the only observable state variables of the system of equations [5]-[9] are $y(t)$, C_A^b and C_B^b .

A scheme of the reactor used in the experiments is shown in Fig. 1. The central part of the reactor is where the gas-liquid transfer and chemical reactions take place and where the eqs. [5]-[9] are defined, while the lower and upper control volumes shown on Fig. 1 are usually a mixing-gas chamber and the reactor head-space respectively. Since almost all the gas-liquid reactors, and particularly all the bubble-column reactors, have this configuration, it is necessary to append to the precedent system of ordinary and partial differential equations the equations describing the gas dilution into these two chambers. Thereby, for the gas-mixing chamber at the bottom of the reactor, the mass balance gives:

$$y_{in}(t) = y_{A0} \left(1 - \exp\left(-\frac{Q}{V_B} t\right) \right) \quad [10]$$

while for the head-space at the upper part, the mass balance leads to:

$$\frac{dy_{out}(t)}{dt} = \frac{Q}{V} \frac{1-\varepsilon}{(1-\varepsilon)\frac{V_R}{V}-1} (1-y_{in}(t)) \left(\frac{y(t)}{1-y(t)} - \frac{y_{out}(t)}{1-y_{out}(t)} \right) \quad [11]$$

In eqs. [10] and [11], V_B is the volume of the gas-mixing chamber and V_R the total volume of the reactor (V_C+V_F).

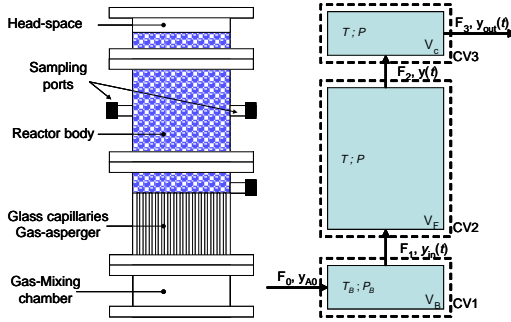


Fig. 1 Schematic diagrams for the gas-liquid reactor described in the experimental section. At left, the different parts of the reactor, while at right, the diagram shows the Control Volumes (CV1, CV2, CV3), the gas-molar fluxes (F_0, F_1, F_2, F_3) and mole fractions at gas phase ($y_{A0}, y_{in}, y, y_{out}$) used for the mathematical description of the reactor.

Together with eqs. [5]-[11] a set of initial and boundary conditions defines uniquely the mathematical problem. All the initial conditions of the model are zero except for the variables C_B and C_B^b which are equal to the dye initial concentration C_{B0} . The initial and boundary conditions are:

$$y_{in}(0) = y(0) = y_{out}(0) = C_A(z, 0) = C_A^b(0) = 0 \quad [12.a]$$

$$C_B(z, 0) = C_B^b(0) = C_{B0} \quad [12.b]$$

$$C_A(0, t) = \frac{P}{H_{IOA}} y(t) \quad C_A(\delta, t) = C_A^b(t) \quad [13.a]$$

$$\left(\frac{\partial C_B(z, t)}{\partial z} \right)_{z=0} = 0 \quad C_B(\delta, t) = C_B^b(t) \quad [13.b]$$

The conditions [13.a] ensure, for the component A, the equilibrium between the gas and the liquid phase at the interface through the Henry's constant, H_{IOA} , and the continuity between the liquid film and the liquid bulk. In addition, the conditions [13.b] express the non-volatility of 'B' and the continuity between the liquid film and the liquid bulk.

No rigorous analytical solution of the system [5]-[13] can be envisaged by conventional mathematical techniques because of the coupling of the non-linear ordinary and partial differential equations with the mixed boundary conditions. A numerical approximation of the solution can be evaluated using the method of lines applied to eqs. [5]-[9] along the spatial coordinate, z , using second-order forward, backward and central differences schemes for the flux terms (Zwillinger, 1998). With this method, the liquid film is divided in N equally spaced slabs where the derivatives in each point are estimated using finite difference formulas. Furthermore, considering the input gas mole fraction, y_{A0} , the saturation concentration of the transferred gas, $C^* = y_{A0} \frac{P}{H_{IOA}}$ and the initial dye concentration, C_{B0} , we can define the dimensionless concentration for 'A' as:

$$\begin{cases} x_0 = \frac{y_{in}(t)}{y_{A0}} & ; & x_1 = \frac{y(t)}{y_{A0}} \\ x_i = \frac{C_{Ai}}{C^*} & i = 2, \dots, N \\ x_{N+1} = \frac{C_A^b}{C^*} & ; & x_{2N+2} = \frac{y_{out}(t)}{y_{A0}} \end{cases} \quad [14]$$

where x_i is the dimensionless concentration of 'A' at the i -th slab which the liquid film has been divided. For 'B' we define its dimensionless concentration as:

$$x_j = 1 - \frac{C_{Bj}}{C_{B0}} \quad j = N + 2, \dots, 2N \quad ; \quad x_{2N+1} = 1 - \frac{C_B^b}{C_{B0}} \quad [15]$$

Assuming [14] and [15] the system [5]-[11] is written as:

$$x_0 = 1 - \exp\left(-\frac{t}{K_1}\right) \quad [16]$$

$$\dot{x}_1 = K_2 \frac{1-p_1}{p_1} (K_3 - x_0) \left(\frac{x_0}{K_3 - x_0} - \frac{x_1}{K_3 - x_1} \right) - N K_4 \frac{p_2}{p_1} (3x_1 - 4x_2 + x_3) \quad [17]$$

$$\dot{x}_i = N^2 K_6 \frac{p_2^2}{p_1^2} (x_{i-1} - 2x_i + x_{i+1}) - p_4 x_i (1 - x_{i+N}) \quad i = 2, \dots, N \quad [18]$$

$$\dot{x}_{N+1} = \frac{-N}{2} \frac{p_2}{1-p_1} (x_{N-1} - 4x_N + 3x_{N+1}) - p_4 x_{N+1} (1 - x_{2N+1}) \quad [19]$$

$$\dot{x}_{N+2} = -\frac{2}{3} N^2 K_6 \frac{p_2^2}{p_1} p_3 (x_{N+2} - x_{N+3}) + p_5 x_2 (1 - x_{N+2}) \quad [20]$$

$$\dot{x}_{N+j} = N^2 K_6 \frac{p_2^2}{p_1} p_3 (x_{N+j-1} - 2x_{N+j} + x_{N+j+1}) + p_5 x_j (1 - x_{N+j}) \quad j = 3, \dots, N \quad [21]$$

$$\dot{x}_{2N+1} = \frac{-N}{2} \frac{p_2}{1-p_1} p_3 (x_{2N-1} - 4x_{2N} + 3x_{2N+1}) + p_5 x_{N+1} (1 - x_{2N+1}) \quad [22]$$

$$\dot{x}_{2N+2} = K_2 \frac{1-p_1}{(1-p_1)K_5-1} (K_3 - x_0) \left(\frac{x_1}{K_3 - x_1} - \frac{x_{2N+2}}{K_3 - x_{2N+2}} \right) \quad [23]$$

where the dot over the symbols stands for time derivative. The eqs [16] and [23] are the dimensionless ones equivalent to eqs [10] and [11] respectively. The eq. [17] stands for the dimensionless concentration of 'A' at the reactor eq. [5]. The eq [18] is the discrete version of eq [6] while the eqs [20] and [21] are the discrete version of eq [7]. The dimensionless bulk concentrations are given by eqs [19] and [22] respectively. With this transformation, all the initial conditions of the above system of ODEs are equal to zero. Notice that the original set of ordinary and partial differential equations with mixed boundary conditions is transformed to a system of non-linear first-order ordinary differential equations which can be solved using conventional computing techniques. The constants of the model are:

$$\begin{aligned} K_1 &= \frac{V_B}{Q} & K_2 &= \frac{Q}{V} & K_3 &= \frac{1}{y_{A0}} \\ K_4 &= \frac{RT}{2H_{IOA}} & K_5 &= \frac{V_R}{V} & K_6 &= \frac{r_{32}^2}{9D_A} \end{aligned} \quad [24]$$

and the parameters are given by:

$$\begin{aligned} p_1 &= \varepsilon & p_2 &= k_L a & p_3 &= \xi = \frac{D_B}{D_A} \\ p_4 &= k_2 C_{B0} & p_5 &= k_2 C^* \end{aligned} \quad [25]$$

Two additional hypotheses have been considered for the definition of the above parameters: i) the diffusion coefficient of A is known and, ii) the size of the bubbles in

the BCR is known. While the first of these hypotheses is easily assumed considering that 'A' is the ozone which diffusivity is well characterized (Johnson and Davis, 1996), the second one depends on the physical realization of the reactor and its characterization. In a previous work it has been demonstrated that the parameters [25] is the minimal set of parameters allowing the univocal characterization of a reacting gas-liquid system (Navarro-Laboulais et al., 2006). Another significant result of this model is that the Hatta number is inherent to them and it is given by:

$$Ha_2^2 = \frac{9D_A}{r_{32}^2} \left(\frac{p_1}{p_2} \right)^2 p_4 \quad [26]$$

This relation has been found considering the classical definition of Hatta's number but its meaning is different. While the classical definition is done under a steady state framework, the eq. [26] refers to the value of this modulus for $t \rightarrow 0$ in an unsteady state situation. This parameter can be understood as the initial Hatta number which can lead to the estimation of an initial enhancement factor using some eq. like [2] or [3].

3.- The Optimization Procedure

Once the model has been derived, the parameters defined by eqs. [25] must be obtained fitting the model to the experimental data. Let us consider that we want to obtain the set of parameters that minimizes the sum of squares of the residuals, the difference between the experimental and the expected values of the concentrations. In this case, the optimum parameter set in a least-squares sense is such that minimizes the objective function defined as:

$$\Phi_{LS}(\mathbf{p}) = \sum_{k=1}^M (\hat{\mathbf{x}}_k - \mathbf{x}(t_k; \mathbf{p}))^T \mathbf{Q}_k (\hat{\mathbf{x}}_k - \mathbf{x}(t_k; \mathbf{p})) \quad [27]$$

where \mathbf{Q}_k are the weighting matrices and all the bold symbols refer to vector or matrix magnitudes. \mathbf{p} is the parameter set of the model i.e. eqs. [25], M is the number of experimental values for each observable variable, $\hat{\mathbf{x}}_k$ is the vector of experimental observations of size $(\nu \times 1)$ and $\mathbf{x}(t_k; \mathbf{p})$ the vector of expected concentrations of the same size $(\nu \times 1)$ both evaluated at t_k , where ν is the number of observable variables. The necessary condition to minimize [27] against \mathbf{p} is given by:

$$\frac{\partial \Phi_{LS}(\mathbf{p})}{\partial \mathbf{p}} = \sum_{k=1}^M \left[\frac{\partial \mathbf{x}^T(t_k; \mathbf{p})}{\partial \mathbf{p}} \mathbf{Q}_k (\hat{\mathbf{x}}_k - \mathbf{x}(t_k; \mathbf{p})) + (\hat{\mathbf{x}}_k - \mathbf{x}(t_k; \mathbf{p}))^T \mathbf{Q}_k \frac{\partial \mathbf{x}(t_k; \mathbf{p})}{\partial \mathbf{p}} \right] = 0 \quad [28]$$

Linearizing the theoretical concentration $\mathbf{x}(t_k; \mathbf{p})$ around some initial value \mathbf{p}_0 and solving the linear set of equations [29], it is possible the evaluation of the direction, $\Delta \mathbf{p}$, towards which the objective function minimizes:

$$\left[\sum_{k=1}^M \mathbf{S}_k^T \mathbf{Q}_k \mathbf{S}_k \right] \Delta \mathbf{p} = \sum_{k=1}^M \mathbf{S}_k^T \mathbf{Q}_k (\mathbf{x}_k - \mathbf{x}(t_k; \mathbf{p}_0)) \quad [29]$$

where the sensitivity matrix, \mathbf{S}_k , for our problem is defined as:

$$\mathbf{S}_k = \mathbf{S}(\mathbf{x}(t_k; \mathbf{p}_0)) = \left(\frac{\partial \mathbf{x}^T}{\partial \mathbf{p}} \right)_{\mathbf{p}_0}^T = \begin{pmatrix} \frac{\partial x_1}{\partial p_1} & \frac{\partial x_1}{\partial p_2} & \frac{\partial x_1}{\partial p_3} & \dots & \frac{\partial x_1}{\partial p_5} \\ \frac{\partial x_2}{\partial p_1} & \frac{\partial x_2}{\partial p_2} & \frac{\partial x_2}{\partial p_3} & \dots & \frac{\partial x_2}{\partial p_5} \\ \vdots & \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \frac{\partial x_{2N+2}}{\partial p_1} & \frac{\partial x_{2N+2}}{\partial p_2} & \frac{\partial x_{2N+2}}{\partial p_3} & \dots & \frac{\partial x_{2N+2}}{\partial p_5} \end{pmatrix} \quad [30]$$

One of the difficulties of the method [27]-[29] lies with the estimation of \mathbf{S}_k . There are different methods for its determination: i) analytically which can be tedious and a source of errors for big and complex systems of ODE's; ii) numerically, which round-off errors can lead to convergence problems. In our case, a Mathematica® code was written for automatic derivation of matrix elements of \mathbf{S}_k and numerical resolution jointly with the model equations [16]-[23].

The success of the convergence of the optimization algorithm by least-squares minimization depends on several factors: i) the value of the initial parameters for the iteration algorithm; ii) the model structure, i.e. how the parameters of the model are interrelated; and iii) the relative sensitivity of each parameter on every observable macroscopic magnitude. Related to the first factor, there are not general rules to derive a set of reliable initial guesses for the optimization algorithm and depends mainly on the knowledge and practice of the experimenter. However, in our case, a novel methodology based on Artificial Neural Networks (ANN) has been applied to estimate adequate parameters values for using as initial guesses for the optimization algorithm. In this procedure ANNs are trained with information of the mathematical model in order to identify the parameter values in function of the temporal evolution of the observable variables. The algorithm was programmed in Matlab v7.11 (R2010b) using Neural Network Toolbox v7.0 and it is based on the following steps:

- 1- Data generation: Using the mathematical model, simulations are performed varying parameters, \mathbf{p} , and considering the operational conditions. From each simulation we obtain the theoretical temporal evolution of the observable variables.

- 2- Geometric Characterization. The temporal evolution of each observable variable is geometrically characterized obtaining the reference times for some relative concentrations (10, 25, 50, 75 and 90% for example), as it is shown in Fig. 2. The reference times, \mathbf{T} , are related to \mathbf{p} for every simulation. For calculation purposes the reference times considered were 5, 10, 15, 20, 25, 50, 75, 80, 85, 90, 95 and 98 %. With these relative concentrations we ensure that we recover all the geometrical information of the curve.

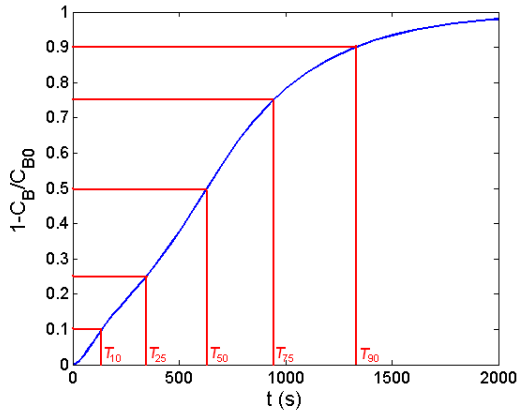


Fig. 2. Geometric characterization on curves of normalized concentrations of species. The reference times for relative concentrations of 10, 25, 50, 75 and 90% are selected in this example.

- 3- ANN Construction, Training and Validation: The pair of $\mathbf{T-p}$ data is used to train a multilayer neural network, using the reference times as the input and the parameters as the outputs/targets. The structure of ANN is optimized for each case increasing the number of hidden neurons until the performance of network is not improved. To validate the ANN, two performance statistical criteria are used: the correlation coefficient and the squared mean error between the parameters of simulations and those calculated by the ANN.
- 4- ANNs Usage. Finally, to use the trained and validated network, the reference times of experimental data are obtained by the same way that for simulations and these values are introduced in the network for calculating the initial guesses for Gauss-Newton algorithm.

Additionally, the ANNs can be related and used for the analysis of the model structure and its parameter sensitivity. For example, the parameters defined in the previous section, i.e. eqs. [25], are derived from the structural identifiability analysis of a transfer-reaction gas-liquid model (Navarro-Laboulais et al., 2006). Furthermore, the parameter sensitivity analysis of the model (Navarro-Laboulais et al., 2008; Cardona et al., 2010) allows the identification of the insensitive parameters, i.e. the parameters which do not affect the state variables behaviour when they are modified. From the sensitivity analysis it has been demonstrated that for slow and fast kinetic regimes, the model is insensitive to parameters p_1 and p_3 , which implies that these parameters cannot be obtained by fitting the model to the concentration-time data and they must be determined by alternative methods. Carrying out the sensitivity analysis using the ANNs, the results agree with those obtained by standard sensitivity analysis methods (Navarro-Laboulais et al., 2008; Cardona et al., 2010). The results of this analysis conclude that the relative sensitivity of the parameters are $k_{LA} > p_4 \sim p_5 > \varepsilon \gg \xi$. As an advantage, ANN study supplies information for combinations of parameters together, and conclude that only k_{LA} with p_4 or k_{LA} with p_5 can be estimated together. Furthermore, this study concludes that to estimate p_4 and p_5 the evolution of substrate must be known; and to estimate k_{LA} the concentration of ozone in the gas or in the liquid phase must be known.

The optimization process reduces then to the determination of parameters p_2 , p_4 and p_5 , otherwise, the determination of k_{LA} , k_2C_{B0} and k_2C^* respectively. The existence of these two last parameters points out that a good experimental design for an accurate determination of the kinetic rate constant is to run at least two experimental series, one of them changing the initial dye concentration, C_{B0} , and the other one, changing the inlet ozone gas concentration which modifies the ozone saturation concentration, C^* .

4.- Experimental Apparatus and Materials

The reactor designed for the study of the ozonation processes is shown on Fig. 1. It consists of three parts: i) the gas mixing chamber; ii) the gas distributor or gas sparger; and iii) the reactor body comprising the upper gas chamber. The gas mixing chamber has a volume of 2.55 L and its function is to equalize the gas composition and the pressure at the entrance of each capillary. This chamber avoids the non-uniformities in flow and composition during the ozone injection. The experiments consist in a sudden injection of ozone in the reacting media without changing the total gas flow rate in the reactor. The gas distributor is formed by 61 capillaries uniformly distributed on the reactor surface separated 2.1 cm between them. The capillaries are 14 cm length with an inner diameter of 0.4 mm. With this configuration and the operating conditions applied, no bubble coalescence has been observed. The study of the bubble formation when some gas flows through a submerged rigid orifice has been carried out both experimental (Jamialahmadi et al. 2001) and theoretically (Das and

Das, 2009; Gerlach et al. 2007). The generalized expression given in those works for the bubble volume calculation has been used here to estimate the Sauter's bubble radius needed for the mathematical unstationary model. Following the authors aforementioned:

$$\frac{v_B}{R_0^3} = \frac{4\pi}{3} \left[\frac{1.119}{Bo^{1.08}} + 1.406 \frac{Fr^{0.36}}{Ga^{0.39}} + 0.469 Fr^{0.51} \right] \quad [31]$$

where v_B is the bubble volume, R_0 the orifice radius, and Bo , Fr and Ga , are the Bond, Froude and Galileo dimensionless numbers respectively. These numbers are function of water properties as density, ρ_L , viscosity, μ , and surface tension, σ , (IAPWS, 1994; IAPWS, 2008; Tanaka et al., 2001):

$$Bo = \frac{\rho_L \cdot g \cdot R_o^2}{\sigma} \quad ; \quad Fr = \frac{q}{R_o^5 \cdot g} \quad ; \quad Ga = \frac{\rho_L^2 \cdot g \cdot R_o^3}{\mu^2} \quad [32]$$

where q is the gas flow rate through one single capillary.

The total geometrical volume of the reactor, V_R , is 10.32 L. The working liquid volume, V , has been fixed to 9.0 L for each experiment in order to prevent the reactor overflow by water expansion.

A scheme of the instrumentation fitted to the ozonation reactor is shown in Fig. 3. The ozone generator used in the experiments is an Anseros COM-AD-04 where the ozone production is changed modifying the pulse frequency in the discharge lamps. The ozonator is fed with pure oxygen (Carbueros Metálicos) at constant pressure of 0.9 bar. Under these circumstances, the maximum ozone concentration measured was around 80 g Nm^{-3} for an oxygen flow rate of 2.0 L min^{-1} .

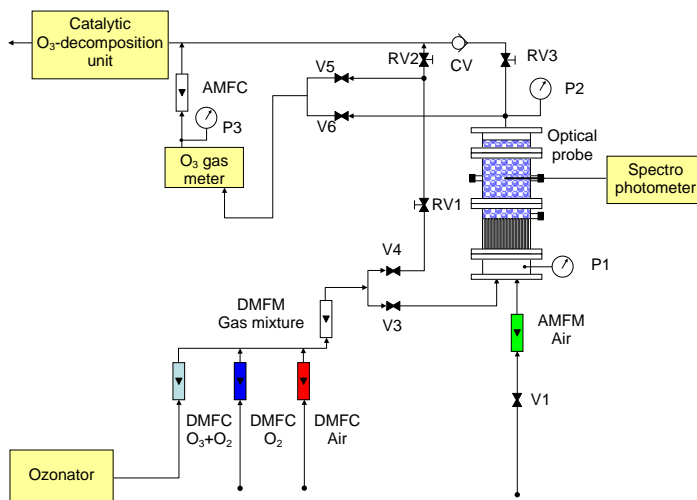


Fig. 3. Diagram of the experimental set-up. The digital mass-flow controllers and meter (DMFC and DMFM) are connected to a computer using a RS485 protocol. The analogue mass-flow controller and meter (AMFC and AMFM) are connected to the analogue outputs or inputs of the data acquisition card. The solenoid valves (V1 to V6) are controlled by the digital input/output of the same card. The pressures are measured at the gas mixing chamber (P1), the reactor head (P2) and at the ozone-meter line (P3)

An analogue mass-flow meter (M+W Instrumentation GmbH, model D6210; see AMFM Air in Fig. 3) was used to measure the air flow rate used to degas the reactor. This flow was fixed by hand with a manual regulation valve (not shown in the diagram). The gas mixture used in the reactions was set using three digital mass-flow controllers (Bronkhorst, Mod. EL-Flow F201CV; see DMFC O₃+O₂, O₂, Air in Fig. 3) and the mixture was measured with a digital mass-flow meter (Bronkhorst, Mod. EL-Flow F111B; see DMFM Gas Mixture in Fig. 3). These digital instruments were connected through a RS485 bus, and the communication with them is done using a Dynamic Data Exchange (DDE) server. Additionally, the RS485 is connected to the computer via RS485-to-USB converter (National Instruments, NI USB-485) giving the maximum connectivity of the instruments with the minimum computer resources.

The gas mixture is then sent to the reactor gas-mixing chamber or to the venting point of the system using several two-port solenoid valves (SMC, VDW Series; see V1–V6 in Fig. 3). These valves are controlled with the digital port of the

data acquisition card using a self-made interface which converts the state of each digital gate to a 0-24 V signal which commands the solenoid valve. With the combination of the valves shown in Fig. 3 it is possible to measure the ozone gas not only at the output of the reactor, but also at the input.

The ozone in the gas phase has been measured using an UV-absorption O₃-meter at 254 nm (Anseros, Ozomat GMRTI) which is able to measure up to 200 g m⁻³. It is important to consider here the flow rate and the pressure at which the measure is done, P3. The gas flow rate through the measuring cell in the O₃ meter must be constant because if this value changes, different delay times should be applied in the kinetic curves. Then, an analogue mass flow controller (AMFC, Aalborg, Mod. GFC17) has been linked to the Ozomat meter, fixing the flow rate to 0.3 L min⁻¹. The ozone-gas concentration measure depends on the pressure and the constancy of this property cannot be ensured in all the installation. In order to avoid this problem, instead of the measurement of the ozone in the units given by the instrument, i.e. g m⁻³, it is better to change the units to mole fraction. This unit conversion has the advantage that the ozone mole fraction is insensitive to pressure changes along the reactor. Additionally, the gas pressure is measured in other two critical points in the system, the pressure at the reactor head (see P2 in Fig. 3) and in the gas mixing chamber (P1 in Fig. 3). All the pressure transmitters are from Druck Limited (Mod PTX 1400) and give a 4-20 mA output proportional to pressure gauge.

The ozonation reactor was fitted to a UV-Vis spectrophotometer to measure the abatement of the reacting substances in the reactor. An Unicam Helios-Gamma spectrophotometer fitted with a Hellma Ultra-Mini Immersion Probe (Mod 661.622) has been used in the experiments. The spectrophotometer data is acquired with the serial RS232 port of the computer.

Finally, all the analogue inputs and outputs of the instruments are linked to a computer using a data acquisition card (Advantech, PCI1710-HG). The card has 8 analogue inputs configured in differential mode and 16 digital inputs/outputs which are used to control the solenoid valves states. The software controlling all the process was developed using LabView 8.20 (National Instruments) which manages properly all the devices linked to the computer.

The dyes used in the kinetic experiments were the Acid Red 27 (AR27, CAS 915-67-3, Mr = 604.47 g mol⁻¹, by Sigma-Aldrich ref A1016), the Acid Orange 7 (AO7, CAS 633-96-3, Mr = 350.32, by Fluka ref 69143) and the Acid Blue 129 (AB129, CAS 6397-02-0, Mr = 460.48, by Sigma-Aldrich ref 306495). The concentrations of the dyes were determined through the absorbance measured at 520, 485 and 591 nm respectively. All the solutions were set to pH = 2 with HClO₄ (Panreac, PA, ref. 132175) and the ozone radical reactions were blocked adding 0.01 M of tert-Butanol (2-Methyl-2-Propanol, Panreac PS, ref. 161903).

5.- Experimental Results and Discussion

Before to describe the kinetic experiments, let us consider the physical characterization of the gas-liquid reactor. The measurement of the concentration of ozone in the gas phase is of great importance for kinetic experiments whether we want to determine the experimental enhancement factors or if we want to obtain the kinetic information from the ozone-gas time course. In the precedent section it has been shown that this magnitude is measured with an O_3 -meter based on the UV-absorption of this gas at 254 nm. In order to check the proper operation and error sources of the instrument, a series of absorption experiments in pure water were done (results not shown here). Because absorption experiments are unstationary we expect that the final measured ozone concentration at the exit of the reactor is the same that in the input one. Our experimental set-up allows the measurement of the input ozone concentration by by-passing out the ozone in the reactor (consider in Fig. 3: V3, V6: closed and V4, V5: open). Along the experiment, the by-pass is closed and the ozone is continuously measured at the reactor off-gas (in Fig. 3: V3, V6: open and V4, V5: closed). In the Fig. 4a the initial (by-pass) and final (reactor) ozone-gas concentrations from the absorption experiments are shown. We observe a systematic discrepancy between these two magnitudes which origin is the pressure changes in the gas pipes due to the difference in the head losses at the by-pass or the reactor. To correct these errors, a pressure transmitter was installed at the O_3 -meter output (see P3 in Fig. 3) to measure the absolute pressure at which the ozone absorbance is read. Knowing both concentrations and pressures the ozone mole fraction can be estimated in any point of the system. Moreover, this magnitude is insensitive to pressure changes and thus, is the most appropriate way to evaluate the observable state variables x_0 , x_1 or x_{2N+2} , i.e. eqs. [16], [17] and [23]. The Fig. 4b shows the initial (by-pass) and final (reactor) ozone mole fractions from absorption experiments once the pressure in each line is corrected. Notice that in this case there is a good agreement between both magnitudes, concluding that the mole fraction is the adequate magnitude to express the concentration of the ozone in the gas phase.

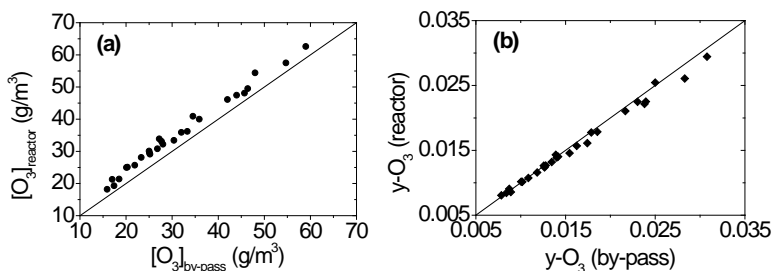


Fig. 4. Systematic errors correction in ozone gas-concentration measurements. (a) Direct ozone measurements; initial ozone (by-pass) vs. final ozone concentration (reactor); the direct reading of the O₃-meter is given in g-O₃/m³. The line is of unit slope showing a systematic error in the gas measurement due to pressure discrepancy. (b) Ozone mole fraction correction; initial ozone concentration (by-pass) vs final ozone concentration (reactor).

In the section 3 and in precedent works (S.C. Cardona et al., 2010) it has been pointed out that the gas hold up cannot be measured by kinetic techniques, and then, alternative experiments must be done to measure this property. The gas hold-up, ε , has been estimated independently by a manometric method and a volume displacement method. In the manometric method, the hydrostatic pressure of the water column and the hydrostatic pressure of the air-water column are related through the gas hold-up by:

$$\varepsilon = 1 - \frac{P_{GL}}{P_w} \quad [33]$$

where P_w is the hydrostatic pressure of the water column and P_{GL} is the hydrostatic pressure measured with the air-water mixture. On the other hand, the gas hold-up could be evaluated also measuring the mass of water displaced when the air flows through a water column which is initially at rest. In this case we have:

$$\varepsilon = \frac{M_{disp}}{M_{wcol}} \quad [34]$$

where M_{disp} is the mass of water displaced by the gas flow and M_{wcol} the initial mass of the water column. In the determination of ε by both methodologies, manometric or volume displacement, the reactor must have a weir in its upper side in order to ensure a constant fluid (gas or liquid) volume. The results are plotted on Fig. 5a showing a very good agreement between both methodologies. For the manometric method, two pressure transmitters with different full-scale range (250 and 100 mbar) were used for ε determination in order to check the accuracy of the method. These two values agree with the volume displacement method concluding that this last method could be the most appropriate method for the determination of ε in small BCRs when the hydrostatic pressure of the bubble column could not be measured accurately.

Finally, although the numerical method proposed in this paper allows the estimation of the mass transfer coefficient together with the kinetic rate constant, the usage of the optimization algorithm together the sensitivity analysis of the model have

shown that there is a strong correlation between these two parameters. Moreover, this correlation is negative and thus implies that if one of the parameters has some effect on state variables of the system when it is increased, the opposite effect can be achieved decreasing the other correlated parameter. The existence of correlations between the parameters of a model increases significantly the confidence interval of the parameters, jeopardizing all the methodology. To avoid this problem, the gas-liquid mass transfer coefficient of our reactor has been determined with oxygen absorption experiments. Initially, the water was degassed with N₂ and then oxygen concentration evolution is measured bubbling air in the reactor. The mass transfer coefficient for the oxygen at different air flow rates is shown on Fig. 5b. The mass transfer coefficient for the ozone has been estimated considering that:

$$\frac{k_L a|_{O_3}}{k_L a|_{O_2}} = \left(\frac{D_{O_3}}{D_{O_2}} \right)^d \quad [35]$$

where $k_L a_j$ is the mass transfer coefficient for the gas 'j', D_{O_3} and D_{O_2} the diffusivities of the ozone and oxygen, respectively, and the exponent d is related with the gas-liquid model used for the interface description. Thus, $d = 1$ for the stagnant film theory, $d = 1/2$ for surface renewal theory and $1/2 \leq d \leq 1$ for eddy-diffusion theory. For consistency with our model we have considered $d = 1$. The ozone diffusivity has been calculated following to Johnson and Davis (1996) and the oxygen diffusivity to Ferrell and Himmelblau (1967).

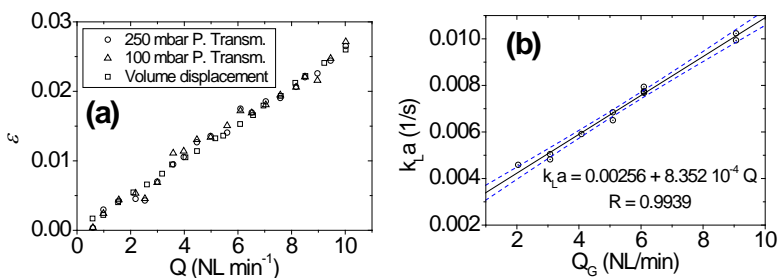


Fig. 5. Physical characterization of the gas-liquid reactor. (a) Gas hold-up determined following the manometric and volume displacement methods. The linear relationship is typical for homogeneous hydrodynamic regime. (b) Mass transfer coefficient obtained from oxygen absorption experiments. The ozone mass transfer coefficients are derived from the line together the eq. [35].

For the determination of the kinetic rate constants, two series of experiments for each azo-dye have been designed. Because the two kinetic parameters to be determined in the model are $p_4 = k_2 C_{B0}$ and $p_5 = k_2 C^*$ one of the series consists to maintain the inlet ozone concentration constant and to change the initial dye concentration, while in the second series, the initial dye concentration is constant and the input ozone concentration changes. Therefore, plotting the estimated value of p_4 and p_5 against C_{B0} and C^* respectively gives the absolute rate constant k_2 . In the following the kinetic experiments with the AR27 are discussed with some detail and since the experiments for the AB129 and AO7 are very similar, just the final kinetic rate constants will be shown.

The absorbance signal measured must be filtered because there is a non-gaussian noise perturbing the true signal. In the Fig. 6a it is shown a typical absorbance trace for the AR27 ozonation. The true absorbance points were placed on the lower envelope of the signal and there is noise always above the signal. If a classical filtering technique such as moving average is used, the filtered signal has a bias added to the true absorbance (see Fig 6b). Therefore, in our case we have filtered the absorbance signal using the methodology proposed by Gupta et al. (2000). This is an iterative algorithm which implements the Butterworth filter that is applied to the raw signal at every iteration and only the points which are above the original ones, are removed from the original set. With this method the points which belong to the signal envelope are not modified. The algorithm is stopped when the sum of squares of the difference between the raw signal and filtered signal is below a given tolerance (10^{-6} in present work). For more details, we refer the reader to the original paper (Gupta et al., 2000).

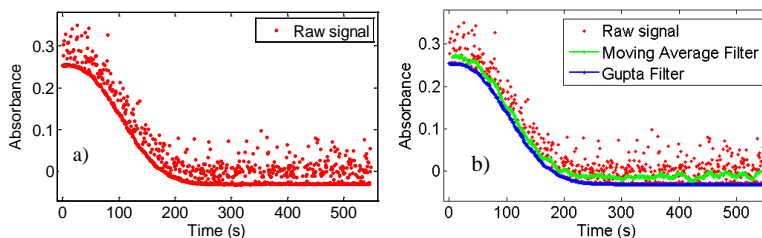


Fig. 6. Absorbance at 520 nm measured during ozonation of AR27. (a) Experimental raw data with non-gaussian noise. (b) Filtered data using the moving average (order 25) and the Gupta method.

The Fig 7 shows the AR27 conversion (a) and the dimensionless ozone gas concentration (b) for the ozonation experiments at constant ozone input concentration. In this case, the O_3 -gas concentration is $\sim 14 \text{ g m}^{-3}$ in all experiments and the initial

dye concentration is indicated on the curves. This gas concentration leads to $C^* \cong 66.9 \mu\text{M}$ which implies a great excess of ozone respect to the dye. All experiments were done in a 0.01 M HClO_4 + 0.01 M t-BuOH medium to avoid the ozone self-decomposition reactions and the ozone radical reaction mechanism. The AR27 concentration was followed measuring its absorbance at 520 nm. The Fig. 7a shows that when the initial dye concentration increases the reaction completion is achieved at longer times. On the other hand, the Fig. 7b shows the dimensionless ozone concentrations for the same series of experiments. We notice that there is not any feature in the curves which could be associated to the chemical reaction. In fact, the shape of the curves is very similar to absorption experiments and independent of the dye concentration because the great excess of ozone. Additionally, the dilution and integration effect of the reactor head chamber can also be in the origin of this information loss. The optimization procedure used for the kinetic rate constant determination can in theory fit the model to the data using only the data shown in Fig. 7a, only the data in Fig. 7b or both set of experimental data. When exclusively the gas phase data are used (Fig. 7b), the optimization algorithm obtains parameter values without physical sense because this lack of relevant kinetic information, as was demonstrated in the parameter sensitivity analysis of the model (Navarro-Laboulais et al., 2008; Cardona et al., 2010). Otherwise, when the data set used for fitting the model is the dye concentration (Fig. 7a) or both the ozone gas and dye concentration (Figs. 7a and 7b), the algorithm converges adequately. It should be noted that in gas phase exists a little difference between experimental and fitted data due to reactions of ozone with by-products. Therefore, other reaction schemes must be considered in the mathematical model, but also the evolution of by-products should be measured in order to get an adequate characterization.

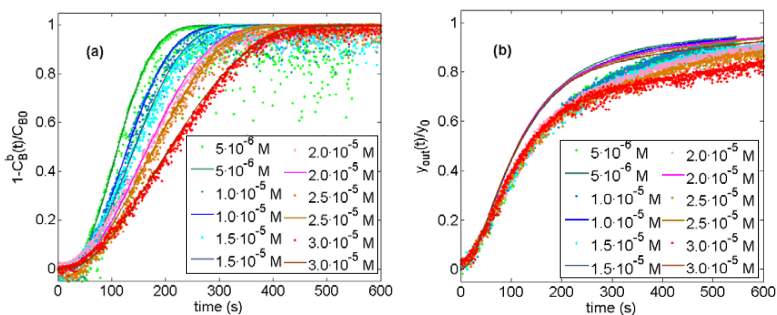


Fig. 7. Acid Red 27 ozonation experiments at constant inlet ozone-gas concentration. (a) The AR27 conversion plotted is identified with the state variable x_{2N+1} in eq. [22]. The initial dye concentration is indicated on graph legends. The AR27 absorbance was measured at 520 nm. (b) Ozone

gas evolution for different initial dye concentration (state variable X_{2N+2} in eq. [23]). The conditions of the experiments were $[O_3]_g \sim 14 \text{ g m}^{-3}$, $C^* \cong 66.9 \text{ } \mu\text{M}$, $T = 21.2 \text{ } ^\circ\text{C}$, $[\text{HClO}_4] = 0.01 \text{ M}$, $[\text{t-BuOH}] = 0.01 \text{ M}$. The lines are the best fit to the ODE system [16]-[23].

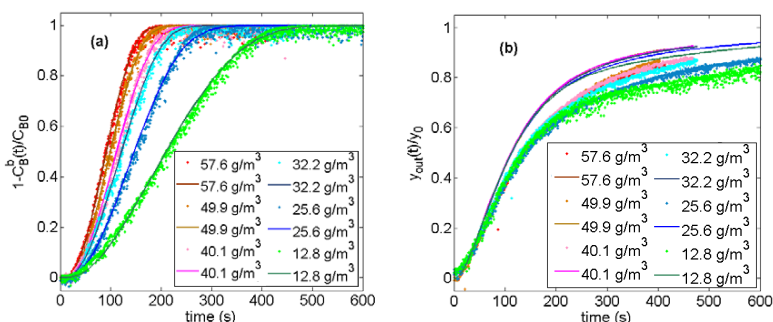


Fig. 8. Acid Red 27 conversion for ozonation experiments at constant initial dye concentration and different gas input concentration (see legends). (a). The AR27 absorbance was measured at 520 nm. (b) Ozone gas evolution for different inlet ozone gas concentrations. The conditions of the experiments were $[\text{AR27}]_0 = C_{B0} = 30 \text{ } \mu\text{M}$, $T = 21.2 \text{ } ^\circ\text{C}$, $[\text{HClO}_4] = 0.01 \text{ M}$, $[\text{t-BuOH}] = 0.01 \text{ M}$. The lines are the best fit to the ODE system [16]-[23].

The Figs 8a and 8b show the response of the AR27 conversion and ozone gas concentration in the second series of experiments, where the initial AR27 concentration remains constant and the ozone-gas inlet concentration changes in each run. The initial dye concentration for this series was fixed to $30 \text{ } \mu\text{M}$ while the saturation ozone concentration ranged from 71 to $309 \text{ } \mu\text{M}$. We observe that when the inlet ozone concentration increases the reaction evolves faster. These data have been fitted with ANN's and the results are shown in Table I. The structure of the ANNs was different for each case but with the following general neurone structure: i) 12 neurones in the input layer; ii) first hidden layer with 2-4 neurones; iii) a potential second hidden layer with few neurones; and iv) an output layer with one neurone. With this structure we ensure that the convergence criteria described in Section 3 are achieved. Once the parameter p_5 is determined by the ANN, this value is used as initial value for the Gauss-Newton (GN) algorithm. As it is shown in Table I, because the p_5 values estimated by the ANNs are very near to the optimum, then the Gauss-Newton algorithm converges quickly. The advantage of the optimal value of p_5 derived from the GN is that it is possible to provide a confidence interval for this parameter and then, the error estimation for the kinetic rate constants.

Table I. Calculated values for parameter p_5 using artificial neural networks (ANN) or Gauss-Newton algorithm (GN) for experiments of Fig. 8

Dye	C^* (μM)	p_5 (ANN) [s^{-1}]	p_5 (GN) [s^{-1}]
Acid Blue 129	383	0.029	0.0210 ± 0.0003
	295	0.016	0.0143 ± 0.0001
	257	0.017	0.0117 ± 0.0002
	205	0.015	0.00806 ± 0.00007
	118	0.010	0.00535 ± 0.00005
	58	0.002	0.00238 ± 0.00002
Acid Orange 7	280	0.107	0.135 ± 0.002
	245	0.156	0.1560 ± 0.0001
	196	0.250	0.180 ± 0.001
	137	0.078	0.062 ± 0.001
	72	0.029	0.0364 ± 0.0007
Acid Red 27	309	0.391	0.541 ± 0.002
	261	0.326	0.433 ± 0.002
	206	0.364	0.319 ± 0.001
	168	0.225	0.2882 ± 0.0009
	145	0.120	0.1474 ± 0.0004
	71	0.077	0.0768 ± 0.0002

Finally, let us define the t_{90} as the time needed to attain the 90% of the dye conversion. The Fig. 9 shows the t_{90} vs C^* for all the dyes at initial concentrations of 30.0, 65.9 and 40.0 μM for the AR27, AB129 and AO7 respectively. We observe a great difference between the t_{90} of the AB129 and its value for the other two substances. Thus, we confirm with this measure that the AB129 is the substance that reacts slower with the ozone. However, the reaction rates for the AR27 and the AO7 are very similar and nothing about the kinetic rate constant can be said from this plot, except that maybe the reaction with the AR27 is slightly faster than the AO7. Although the plot of t_{90} vs C^* can give us some qualitative information about the relative reaction rates, no quantitative one can be derived.

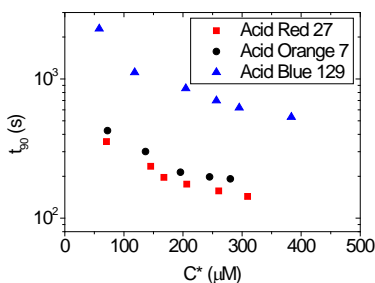


Fig. 9. Time at 90% conversion for the different dyes at different input ozone gas concentrations. The initial concentrations are $[AB129]_0 = 65.9 \mu\text{M}$; $[AO7]_0 = 40 \mu\text{M}$; $[AR27]_0 = 30 \mu\text{M}$. $T = 21.2 \text{ }^\circ\text{C}$, $[\text{HClO}_4] = 0.01 \text{ M}$, $[\text{t-BuOH}] = 0.01 \text{ M}$

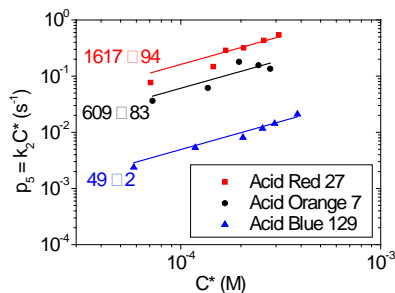


Fig. 10. Kinetic rate constants of the dyes determined under the experimental conditions of Fig. 8. The units are $\text{M}^{-1} \text{ s}^{-1}$. The double-log plot is for clarity. Notice that time constants p_5 for AR27 and AO7 are very close.

The Fig. 10 shows the estimated values of the parameter p_5 against the ozone saturation concentration; the data are shown in a double logarithmic plot for clarity, where the slopes of the lines are all equal to one. In a linear representation, not shown here, the kinetic rate constant is given by the slope of the lines. From Fig. 10 we conclude that the reaction rate decreases in the order $\text{AR27} > \text{AO7} > \text{AB129}$. After the Fig. 9 we could expect that the kinetic rate constants of AR27 and AO7 are close each other, because t_{90} is almost the same. However, the shape of the dye abatement curves, which provides the t_{90} , is related both with the kinetic rate constant and the initial dye concentration. The closeness of t_{90} for AR27 and AO7 is justified when the p_5 calculated for each dye are both compared. Furthermore, the obtained kinetic rate constants differ several orders of magnitude from those given in the bibliography, as it can be observed in Table II, where a recompilation of studies of azo dyes ozonation has been done. Numerical simulations were done using some referenced kinetic constants showing that they are not able to reproduce our experimental observations. The origin of this discrepancy could be related with the fact that these constants described in the bibliography are calculated through the determination of the experimental enhancement factors which lead to an overestimation of the kinetic rate constants. Moreover, a kinetic rate constant so high is near the diffusion controlled kinetic rate constants (Espenson, 2002) which are typical for radical reactions but not for direct ozonation reactions. If we compare our values with the kinetic rate constants between the ozone and several organic compounds (Hoigne and Bader, 1983; von Gunten, 2003) we observe that rate constants above $10^6 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ are uncommon for

direct reactions. Then, we can conclude that the kinetic rate constants for the tested substances must be below $2000 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$.

Table II. Kinetic rate constants for direct ozonation of different azo dyes

Dye	CAS Number	2 nd order kinetic rate constant ($\text{M}^{-1} \text{ s}^{-1}$)	Study
Acid Red 27	915-67-3	1.75	Dachipally and Jonnalagadda, 2011
Acid Red 27	915-67-3	$6.8 \cdot 10^5$	López et al., 2004
Acid Red 27	915-67-3	$1.62 \cdot 10^3$	This work
Acid Orange II	633-96-3	$5.5 \cdot 10^5$	López et al., 2004
Acid Orange 7	633-96-3	$1.20 \cdot 10^4$	Gomes et al., 2010*
Acid Orange 7	633-96-3	$6.09 \cdot 10^2$	This work
Acid Blue 129	6397-02-0	4.9·10	This work
Acid Blue 45	2861-02-1	$7.09 \cdot 10^5$	Gomes et al., 2010*
Acid Blue 62	4368-56-3	$2.68 \cdot 10^5$	Gomes et al., 2010*
Acid Green 25	4403-90-1	$1.66 \cdot 10^5$	Gomes et al., 2010*
Acid Green 27	6408-57-7	$1.56 \cdot 10^5$	Gomes et al., 2010*
Acid Red 118	83027-46-7	$1.20 \cdot 10^6$	Gomes et al., 2010*
Direct Yellow 4	3051-11-4	$1.71 \cdot 10^5$	Gomes et al., 2010*
Reactive Blue 81	75030-18-1	$4.5 \cdot 10^7$	Ledakowicz et al, 2001**
Reactive Orange 16	12225-83-1	$2.5 \cdot 10^5$	Tizaoui and Grima, 2011

* Determined in a quench-flow test.

** Determined in a stopped-flow test.

5.- Conclusions

In this paper the determination of kinetic rate constants for three dyes has been performed in a heterogeneous reactor. With this aim, an unstationary gas-liquid reactive model has been obtained and used. To fit the model with experimental data to obtain the kinetic parameters, an optimization method based on Gauss-Newton algorithm has been used, but as the model is non-linear, the initial guesses for the algorithm are very important to assure an adequate convergence to a correct optimum. In order to estimate correctly the initial guesses, a methodology using artificial neural networks has been used. It has been found that the estimated pre-optimization values are very close to the final fitted parameters.

The methodology used to determine the absolute kinetic rate constants in gas-liquid medium allows the determination of kinetic rate constants of relatively fast reactions. For the azo dyes used in this work, the kinetic study of the ozonation in an homogenous reactor is virtually impossible due to the high reaction rates. Furthermore, this study contributes to the gas-liquid reactions knowledge because the obtained kinetic rate constants are consistent with the rate of direct ozonation in front of other studies. To verify this aspect, parallel kinetic studies will be performed with other techniques and the model will be revised in order to get the correct characterization of the gas phase.

Acknowledgements

JF acknowledges the support of the doctoral fellowship from the Universitat Politècnica de València (UPV-PAID-FPI-2010-04).

Notation

a	$= \frac{S}{V} =$ interfacial specific area (m^{-1})
$C(t)$	$=$ molar concentration in the liquid phase (mol m^{-3})
C^*	$= y_{A0} \frac{P}{H_{IOA}} =$ saturation concentration in the liquid bulk (mol m^{-3})
D	$=$ diffusion coefficient of the gas in the liquid film ($\text{m}^2 \text{s}^{-1}$)
d_{32}	$=$ bubble Sauter's mean diameter (m)
E	$=$ Enhancement factor
E_i	$=$ Instantaneous Enhancement factor
H_{IOA}	$=$ Henry constant recommended by the IOA ($\text{bar m}^3 \text{mol}^{-1}$)
Ha	$=$ Hatta number
k_2	$=$ second order kinetic rate constant ($\text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$)
k_{La}	$=$ volumetric mass transfer coefficient for the gas (s^{-1})
M	$=$ number of experimental values for each observable variable
N	$=$ Number of sections in liquid film
P	$=$ pressure (bar)
R	$=$ universal gas constant ($8.314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$)
r_{32}	$=$ Sauter's mean radius (m)
t	$=$ time (s)
T	$=$ temperature (K)
V	$=$ volume of the liquid phase in the reactor (m^3)
V_B	$=$ volume of the bottom chamber in the reactor (m^3)
V_C	$=$ volume of the head-space at the upper part of the reactor (m^3)

V_F	= volume of liquid plus bubbles in the reactor (m^3)
V_R	= volume of the reactor (m^3)
$y_{out}(t)$	= mole fraction in the gas phase at the reactor outlet
y_{AO}	= mole fraction in the gas phase at the reactor input
$y_{in}(t)$	= mole fraction in the gas phase at the bottom chamber in the reactor
$y(t)$	= mole fraction in the gas phase inside of reactor
z	= spatial integration variable (m)

Vectors and Matrices

S_k	= Sensitivity matrix (see eq. [30])
p	= unknown parameters vector defined in a model
Q_k	= weighting matrices in eq. [27]
x	= vector of experimental observations
x	= vector of theoretical observable concentrations

Greek letters

β	= concentration ratio factor in eq. [2]
δ	= quiescent liquid film thickness (m)
ε	= reactor gas hold-up
Φ	= objective function of optimization algorithm (eq. [27])
ν	= number of observable variables
ξ	= diffusion coefficients ratio

Subscripts and superscripts

b	= bulk of the liquid phase
0	= reactor inlet (gas phase) and/or initial concentration (liquid phase)
A	= substance A transferred from gas to liquid phase, associated to O_3 .
B	= non-volatile substance B in the liquid phase; associated to dye

Keywords

Ozone, Azo dyes, Acid Red 27, Acid Orange 7, Acid Blue 129, Ozonation, Mathematical modelling, Absolute kinetic rate constant determination, Artificial neural networks.

References

- Beltrán, F.J., *Ozone Reaction Kinetics for the Water and Wastewater Systems* (Boca Raton, EEUU: Lewis Publishers, 2004).
- Bin, A.K., "Ozone Solubility in Liquids", *Ozone Sci. Engr.* 28: 67–75 (2006).

- Cardona, S.C., F. López, A. Abad, and J. Navarro-Laboulais, "On Bubble Column Reactor Design for the Determination of Kinetic Rate Constants in Gas-Liquid Systems", *Can. J. Chem. Eng.* 88: 491-502 (2010).
- Chang, C.S., and G.T. Rochelle, "Mass Transfer Enhanced by Equilibrium Reactions", *Ind. Eng. Chem. Fund.* 21: 379-385 (1982) .
- Dachipally, P., and S.B. Jonnalagadda, "Kinetics of ozone-initiated oxidation of textile dye, Amaranth in aqueous systems", *J. Environ. Sci. Health. Part A* 46: 46, 887–897 (2011).
- Danckwerts, P. V., *Gas-Liquid Reactions* (New York, EEUU: McGraw-Hill, 1970).
- Das, A.K., and P.K. Das, "Bubble Evolution through a Submerged Orifice Using Smoothed Particle Hydrodynamics: Effect of Different Thermophysical Properties", *Ind. Eng. Chem. Res.* 48 (18): 8726-8735 (2009).
- Doraiswamy, L.K., and M.M. Sharma, *Heterogeneous reactions: Analysis, examples, and reactor design* (New York, EEUU: Wiley, 1984).
- Englezos, P. and N. Kalogerakis, *Applied parameter estimation for chemical engineers* (New York, EEUU: Marcel Dekker, 2001).
- Espenson, J.H., *Chemical Kinetics and Reaction Mechanisms* (New York, EEUU: McGraw-Hill, 2002).
- Ferrell, R.T., and D.M. Himmelblau, "Diffusion Coefficients of Nitrogen and Oxygen in Water", *J. Chem. Eng. Data* 12 (1): 111-115 (1967).
- Gerlach, D., N. Alleborn, V. Buwa, and E. Durst, "Numerical simulation of periodic bubble formation at a submerged orifice with constant gas flow rate", *Chem. Eng. Sci.* 62 (7): 2109-2125 (2007).
- Glasscock D.A., and G.T. Rochelle, "Numerical Simulation of Theories for Gas Absorption with Chemical Reaction", *AIChE J.* 35: 1271-1281 (1989).
- Gomes, A.C., J.C. Nunes, and R.M.S. Simões, "Determination of fast ozone oxidation rate for textile dyes by using a continuous quench-flow system", *J. Hazard Mater* 178: 57–65 (2010).
- Gupta, P., M.H. Al-Dahhan, M.P. Dudukovic, and P.L. Mills, "A novel signal filtering methodology for obtaining liquid phase tracer responses from conductivity probes", *Flow Meas. Instrum.* 11: 123-131 (2000).
- Higbie, R., "The rate of absorption of a pure gas into a still liquid during short periods of exposure", *Trans. Am. Inst. Chem. Eng.* 31: 365-389 (1935).
- Hoigné, J., and H. Bader, "Rate constants of the reaction of ozone with organic and inorganic compounds in water - I"; *Water Res.* 17: 173-183 (1983).
- IAPWS, "IAPWS Release on Surface Tension of Ordinary Water Substance", (1994).
- IAPWS, "Release on the IAPWS Formulation 2008 for the Viscosity of Ordinary Water Substance", (2008).
- Jamialahmadi, M., M.R. Zehataban, H. Muller-Steinhagen, A. Sarrafi, and J.M. Smith, "Study of bubble formation under constant flow conditions", *Chem. Eng. Res. Des.* 79 (A5): 523-532 (2001).
- Johnson, P.N., and R.A. Davis, "Diffusivity of Ozone in Water", *J. Chem. Eng. Data* 41: 1485-1487 (1996).

- King, C.J., "Turbulent Liquid Phase Mass Transfer at a Free Gas-Liquid Interface", *Ind. Eng. Chem. Fund.* 5: 1-8 (1966).
- Ledakowicz, S., R. Maciejewska, J. Perkowski, and A. Bin, "Ozonation of Reactive Blue 81 in the bubble column", *Water Sci. Technol.* 44: 47-52 (2001).
- Lewis, W.K. and, W.G. Whitman, "Principles of gas absorption", *J. Ind. Eng. Chem.* 16: 1215-1220 (1924).
- López, A., H. Benbelkacem, J.S. Pic, and H. Debellefontaine, "Oxidation pathways for ozonation of azo dyes in a semi-batch reactor: A kinetic parameters approach", *Environ. Technol.* 25 (3): 311-321 (2004).
- Meldon, J.H., O.O. Olawoyin, and D. Bonanno, "Analysis of mass transfer with reversible chemical reaction", *Ind. Eng. Chem. Res.* 46: 6140-6146 (2007).
- Navarro-Laboulais, J., S.C. Cardona, J.I. Torregrosa, J.I., A. Abad, and F. López, "Structural identifiability analysis of the dynamic gas-liquid film model", *AIChE J.* 52 (8): 2851-2863 (2006).
- Navarro-Laboulais, J., S.C. Cardona, J.I. Torregrosa, J.I., A. Abad, and F. López, "Practical identifiability analysis in dynamic gas-liquid reactors optimal experimental design for mass-transfer parameters determination", *Comp. Chem. Eng.* 32 (10): 2382-2394 (2008).
- Rapp, T. and U. Wiesmann, "Ozonation of C.I. Reactive Black 5 and Indigo", *Ozone Sci. Eng.* 29: 493-502 (2007).
- Tanaka, M., G. Girard, R. Davis, A. Peuto, and N. Bignell, "Recommended table for the density of water between 0 degrees C and 40 degrees C based on recent experimental reports", *Metrologia* 38 (4): 301-309 (2001).
- Tizaoui, C. and N. Grima, "Kinetics of the ozone oxidation of Reactive Orange 16 azo-dye in aqueous solution", *Chem. Eng. J.* 173: 463-473 (2011).
- von Gunten, U., "Ozonation of drinking water: Part I. Oxidation kinetics and product formation", *Water Res.* 37: 1443-1467 (2003).
- Zwillinger, D., *Handbook of differential equations 3rd ed.* (San Diego, EEUU: Academic Press, 1998).

Capítulo 12

Eliminación de Citostáticos en Aguas Residuales Hospitalarias Mediante Ozonización

El presente capítulo expone el estudio de la presencia de compuestos citostáticos en aguas residuales de un hospital. Sobre estas aguas se analiza la capacidad del ozono para eliminar este tipo de compuestos. Con los resultados experimentales se realiza un análisis cinético. Por último, con las constantes cinéticas estimadas se realiza una valoración económica de los costes de explotación para una instalación de ozonización con el fin de eliminar estas sustancias.

- Título: Ozonation of hospital raw wastewaters for cytostatic compounds removal. Kinetic modelling and economic assessment of the process.
- Autores: J. Ferre-Aracil, Y. Valcárcel, N. Negreira, M. López de Alda, D. Barceló, S.C. Cardona y J. Navarro-Laboulais
- Revista: Science of The Total Environment
- Volumen: 556
- Páginas: 70-79
- Fecha de publicación: 2016
- DOI: 10.1016/j.scitotenv.2016.02.202

Ozonation of Hospital Raw Wastewaters for Cytostatic Compounds Removal. Kinetic Modelling and Economic Assessment of the Process.

J. Ferre-Aracil¹, Y. Valcárcel², N. Negreira³, M. López de Alda³, D. Barceló^{3,4}, S.C. Cardona¹, J. Navarro-Laboulais^{1*}

¹ Universitat Politècnica de València – EPSA. Department of Chemical and Nuclear Engineering. Institute for Industrial, Radiophysical and Environmental Safety (ISIRYM). Pl. Ferrandiz i Carbonell, 03801 Alcoi, Alicante (Spain).

² Environmental Health and Ecotoxicology Research Group, Universidad Rey Juan Carlos. Avd. Atenas s/n, Móstoles, 28922 Alcorcón (Spain).

³ Water and Soil Quality Research Group, Department of Environmental Chemistry, Institute of Environmental Assessment and Water Research (IDAEA-CSIC). C/ Jordi Girona 18-26, 08034 Barcelona (Spain)

⁴ Catalan Institute for Water Research (ICRA), H2O Building, Scientific and Technological Park of the University of Girona, Emili Grahit 101, 17003 Girona (Spain)

*Corresponding Author: jnavarla@iqn.upv.es

Ozonation of Hospital Raw Wastewaters for Cytostatic Compounds Removal. Kinetic Modelling and Economic Assessment of the Process.

J. Ferre-Aracil¹, Y. Valcárcel², N. Negreira³, M. López de Alda³, D. Barceló³, S.C. Cardona¹, J. Navarro-Laboulais^{1*}

Abstract

The kinetics of the ozone consumption for the pretreatment of hospital wastewater has been analysed in order to determine the reaction rate coefficients between the ozone and the readily oxidisable organic matter and cytostatic compounds. The wastewater from a medium size hospital was treated with ozone and peroxone methodologies, varying the ozone concentration, the reaction time and the hydrogen peroxide doses. The analysis shows that there are four cytostatic compounds, i.e. irinotecan, ifosfamide, cyclophosphamide and capecitabine, detected in the wastewaters and they are completely removed with reasonably short times after the ozone treatment. Considering the reactor geometry, the gas hydrodynamics, the mass transfer of ozone from gas to liquid and the reaction of all oxidisable compounds of the wastewater it is possible to determine the chemical ozone demand, COzD, of the sample as 256 mg O₃ L⁻¹ and the kinetic rate coefficient with the dissolved organic matter as 8.4 M⁻¹s⁻¹. The kinetic rate coefficient between the ozone and the cyclophosphamide is in the order of 34.7 M⁻¹s⁻¹ and higher for the other cytostatics. The direct economic cost of the treatment was evaluated considering this reaction kinetics and it is below 0.3 €/m³ under given circumstances.

Keywords: Ozone, hospital wastewater, cytostatics, peroxone, cyclophosphamide

1 - INTRODUCTION

Hospital wastewater effluents are characterized by a complex mixture of pharmaceutical products which belong to the groups of antibiotics, cytostatics, X-ray contrast substances and others. The cytostatic compounds are used in the treatment of some type of cancers, autoimmune diseases or as immune suppressants after the transplantation of organs, and the antibiotics and X-ray contrast media concentrations in the hospital wastewater can be 10 to 100 times higher than in municipal wastewater (Kovalova et al., 2013; Mauer et al., 2013; Putschew et al., 2013; Verlicchi et al., 2010; Verlicchi et al., 2012). The high metabolic activity of these compounds and their recalcitrancy to biodegradation in conventional municipal wastewater treatment plants (WWTPs) explains the environmental concerns associated to this kind of discharges (Ferrando-Climent et al., 2014; Negreira et al., 2014).

The conventional WWTPs are based on activated sludge or membrane bioreactors (MBR) technologies which are not specifically designed to eliminate those refractory pharmaceuticals which only a small fraction can be eliminated (Buerge et al., 2006; Ferrando-Climent et al., 2014; Steger-Hartmann et al., 1997; Zhang et al., 2013). For example, the application of the MBR technology to the abatement of some cytostatic products as ifosfamide and cyclophosphamide has been reported, with low removal rates (35% and 20%, respectively) (Nielsen et al., 2013). Other work did not register significant degradation in the two common cytostatic compounds (cyclophosphamide and ifosfamide) by activated sludge (Buerge et al., 2006).

Consequently, some residual pollutants reach the ecosystems, causing different types of problems. While the antibiotics contribute to increase the resistance of the microorganisms, the cytostatics are potentially ecotoxic, inhibiting the cell growth (Ferrando-Climent et al., 2014; Zhang et al., 2013). Therefore, it is necessary to upgrade the WWTPs technology with additional oxidative or other physico-chemical treatment

steps or/and implement a local treatment of hospital wastewaters with non-conventional technologies.

The Advanced Oxidation Processes are recognized as feasible technologies for the degradation of biologically persistent organic matter such as the pharmaceutical compounds. All these technologies are characterized by the production of hydroxyl radical on the wastewater in order to oxidize the organic substances. The radicals can be produced by chemical reactions (e.g. ozone, hydrogen peroxide), providing energy to the system (e.g. UV radiation, ultrasounds) or combining the chemical and the physical ways to generate the radicals (e.g. photocatalytic processes). Ozonation, in combination with hydrogen peroxide, catalysts or UV, is an advanced oxidation process in the sense that the ozone reaction radical pathway is enhanced and is a technology which has been tested (at laboratory-, pilot- and full-scale) to be adequate and economically acceptable for disinfection and the abatement of many types of organic pollutants. Among the organics are included those that are found in the hospital wastewaters, with different chemical structures and diluted in different types of wastewater matrices (Ikehata et al., 2006; Lee et al., 2014).

Ozone can react with the pharmaceuticals directly or through the generation of hydroxyl radicals. In the direct oxidation, the ozone attacks selectively the nucleophilic positions of the organic molecules and different scales of reactivity can be found depending on their molecular structure and the conditions of the reacting medium. On the other hand, the ozone can react indirectly with the organic molecules through the generation of hydroxyl radicals, resulting from the aqueous decomposition of ozone. The hydroxyl radicals are highly reactive and non-selective oxidants, although its concentration is lower than that of ozone and are easily scavenged by the medium. Their generation can be promoted by increasing the pH, adding hydrogen peroxide to the reaction media, applying UV radiation or using solid catalysts (Beltrán, 2004; Kovalova

Ozonation of Hospital Raw Wastewater

et al., 2013). Then, the ozonation is a potential alternative treatment for the removal of the cytostatic compounds but little information about the kinetics of their reaction with the ozone is available (Garcia-Ac et al., 2010; Lin et al., 2015; Lee et al., 2014), information which is fundamental for the economic assessment of this kind of treatments.

The objective of this work is the application of ozone, directly or in combination with hydrogen peroxide, for the abatement of some cytostatic products present in hospital wastewaters. Considering that the application of ozone to the reacting media is limited by the possible formation of undesired by-products, it is necessary to find the operation conditions and the dose of ozone for an efficient abatement of the cytostatic products. Our purpose is the direct treatment of the hospital wastewaters with the ozone before the mixing with the municipal wastewaters avoiding the dilution of pharmaceuticals arriving at wastewater treatment plants. An on-line solid-phase extraction-liquid chromatography-tandem mass spectrometry (SPE-LC-MS/MS) analytical methodology is used to determine the cytostatics concentration before and after the treatment (Negreira et al., 2013). A dynamic gas-liquid model is used for the determination of the rate constants of the reaction of the ozone with the dissolved organic matter and the direct reaction between some cytostatic compounds and the ozone. The rate constants allow the design of ozonation reactors working in-situ for the treatment of hospital wastewater and the developed gas-liquid model allows the economical assessment of the treatment.

2 – MATERIALS AND METHODS

2.1 – Wastewater Sampling

The analysed and treated wastewater was sampled from a Hospital placed in Valencia City, the third largest city in Spain. The hospital has a Chemotherapy Treatment Unit, with 200 outpatient wards, 40 operating rooms, 1000 beds, 6 oncology outpatient wards for adults and 2 for children. All the wastewater generated by these units are collected together and sampled for this study before to discharge in the public sewer system. An automatic water sampler system collected the wastewater every four hours throughout 12 hours, from 08:00 to 20:00 and mixed together; therefore the samples are representative of the integrated daily averages of the activity peak hours of the hospital. The sampling process was repeated for 5 consecutive days. 9 L of sampled water of the first day were sent to the ozonation laboratory, where treatments with ozone were applied to study the efficacy of this technology to remove cytostatics. These treatments were applied the next day after the sampling. The samples were sent from the Hospital in polyethylene-terephthalate (PET) bottles of 1 L and preserved at 4 °C until chemical analysis. After the ozonation of the wastewater, the treated water was sent to the analytical laboratory to quantify the remaining chemical species. An untreated sample of 2 L was sent to determine the initial concentration of the cytostatics in the raw wastewater. The pH and COT values of the raw wastewater was 8.89 and 87 mg/L respectively.

2.2.- Analytical methodology

Standards, reagents and materials

All solvents were of HPLC grade and all chemicals were of analytical reagent grade. Formic acid (98-100%), hydrochloric acid (HCl, 37%), methanol and ultrapure water were purchased from Merck (Darmstadt, Germany), while dimethyl sulfoxide

Ozonation of Hospital Raw Wastewater

(>99.9%) and sodium hydroxide (98%) were acquired from Aldrich (Milwaukee, WI, USA) and Carlo-Erba (Milan, Italy), respectively.

Standards of cytostatic compounds: gemcitabine hydrochloride (GEM), temozolomide (TMZ), methotrexate (MET), hydroxymethotrexate (OH-MET), irinotecan hydrochloride trihydrate (IRI), imatinib mesylate (IMA), ifosfamide (IF), cyclophosphamide (CP), erlotinib hydrochloride (ERL), etoposide (ETP), doxorubicin hydrochloride (DOX), capecitabine (CAP), endoxifen o 4-Hydroxy-N-desmethyl-tamoxifen (OH-D-TAM), (Z)-4-hydroxytamoxifen (OH-TAM), tamoxifen citrate (TAM) and 6 α -hydroxycapecitabine (OH-PAC), were obtained from Santa Cruz Biotechnology (Heidelberg, Germany), and paclitaxel (PAC) was supplied by Aldrich at the highest available purity (>99%). The isotopically labelled standards: gemcitabine-¹³C¹⁵N₂ hydrochloride, temozolomide-d₃, methotrexate-methyl-d₃, 7-hydroxymethotrexate-d₃, irinotecan-d₁₀ hydrochloride, N-desmethyl imatinib-d₈, ifosfamide-d₄, cyclophosphamide-d₄, erlotinib-d₆ hydrochloride etoposide-d₃, capecitabine-d₁₁, 4-hydroxy-ethyl-tamoxifen-d₅, 4-hydroxy-N-desmethyl-tamoxifen-d₅, 6 α -hydroxycapecitabine-d₅, and paclitaxel-d₅ were purchased from Santa Cruz Biotechnology.

Individual stocks solutions of each compound (ca. 1000 $\mu\text{g mL}^{-1}$) and a mixture of them (ca. 25 $\mu\text{g mL}^{-1}$) were prepared in dimethyl sulfoxide (DMSO) and stored in the dark at -20°C. Different working standard solutions were then prepared by appropriate dilution in HPLC water and immediately analyzed by on line SPE-LC-MS/MS.

Whatman cellulose acetate filters (0.45 μm pore size) were acquired from Aldrich (Milwaukee, WI, USA).

Safety considerations on cytostatic drugs handling

As cytostatic drugs are highly toxic compounds, their handling requires strict safety precautions in order to guarantee the best possible protection of research workers. All stock solutions were prepared in a biological safety hood with laminar airflow, and an absorbent paper was used to protect the work surfaces. All disposable material that was in contact with tested compounds was treated as hazardous waste.

Pre-treatment sample

Upon arrival to the laboratory the samples were acidified to $\text{pH} = 2$ with a hydrochloric acid solution (6 M), spiked with a mixture of the isotopically labeled standards at 400 ng L^{-1} , filtered, and subsequently stored at $-20 \text{ }^\circ\text{C}$ until analysis.

Analytical methodology

Analysis of the target cytostatic drugs and metabolites in the wastewater samples collected was performed by on line SPE-LC-MS/MS as described in (Negreira et al., 2013). Briefly, pre-concentration of the samples was performed using an automated on-line SPE-LC device SymbiosisTM Pico from Spark Holland (Emmen, The Netherlands). The PLRP-s cartridges (crosslinked styrene-divinylbenzene polymer, 10 mm x 2 mm i.d., 15-25 μm particle size) were previously conditioned with 1 mL of methanol and 1 mL of water (flow rate 5 mL min^{-1}). After loading of the sample (5 mL) and subsequent washing of the cartridge with 0.5 mL of HPLC water at a flow rate of 1 mL min^{-1} , the trapped analytes were eluted to the LC column with the chromatographic mobile phase.

The LC-MS/MS analyses were carried out connecting in series the SymbiosisTM Pico with a 4000QTRAP hybrid quadrupole-linear ion trap mass spectrometer equipped with a Turbo Ion Spray source from Applied Biosystems-Sciex (Foster City, California, USA). The 4000QTRAP system was controlled by means of the Analyst 1.4.2 Software

Ozonation of Hospital Raw Wastewater

from Applied Biosystems-Sciex and a companion software appendix for controlling the SymbiosisTM Pico from Spark Holland (Emmen, The Netherlands). Chromatographic separation of the cytostatic drugs was performed on a reversed-phase column Purospher STAR RP-18e (125 x 2 mm, 5 µm particle size) from Merck, maintained at 25 °C. Ultrapure water (A) and methanol (B), both containing 0.1% of formic acid, were employed as mobile phase (flow-rate 0.2 mL min⁻¹), using the following gradient: 0–1 min, 5% B; 2 min, 20% B; 12 min, 80% B; 25–30 min, 100% B; 35–40 min, 5% B. The mass spectrometer was operated in electrospray ionization (ESI) positive mode under the following experimental conditions: curtain gas, 10 V; source temperature, 700°C; nitrogen collision gas, high; ion spray voltage, 4000 V; ion source gases GS1 and GS2 40 and 60 V, respectively. Data acquisition was performed in the selected reaction monitoring (SRM) mode, recording the transitions between the precursor ion and the two most abundant product ions for each target analyte (Negreira et al., 2013). Table I compiles retention times, SRM conditions, relative recoveries and limits of determination (LDets) in wastewater samples.

Quantification was performed by the stable isotope dilution method. For all target analytes, except for DOX and TAM, isotope-labelled analogues were available (see section Standards, reagents and materials). Quantification of DOX and TAM was carried out using as internal standards the closely eluting compounds erlotinib-d₆ hydrochloride and 4-hydroxy-ethyl-tamoxifen-d₅, respectively. For most compounds, limits of detection in influent and effluent wastewater were between 0.2 and 1.6 ng L⁻¹, and limits of determination (LDets) between 1.1 and 9.3 ng L⁻¹. Higher limits of detection and determination were only obtained for the less efficiently extracted compounds TMZ (1.0-1.1 and 42-50 ng L⁻¹), IMA (36-54 and 120-180 ng L⁻¹), and ETP (12-20 and 40-65 ng L⁻¹). Relative recoveries calculated with respect to the corresponding IS were within the interval 72-119%. Relative standard deviations

(RSDs) were, with one exception (IMA, 20%) below 15%. The method fitted a linear model with R^2 values higher than 0.99 for all compounds. Quality control (QC) samples (HPLC water spiked with the analytes at 100 ng L^{-1}) were injected between samples and potential contamination problems were evaluated with procedural blanks.

Ozonation of Hospital Raw Wastewater

Table I. Main experimental conditions and performance parameters of the on-line SPE-LC-MS/MS method applied to the analysis of the target cytostatics and metabolites in wastewater.

Compound	t _r ^a (min)	DP ^b (V)/ CE ^c (eV)	SRM	SRM	Rel. recoveries ^e (%)		LDet (ng L ⁻¹)	
			transition ^d	transition (IS)	EWW	IWW	EWW	IWW
GEM	3.6	71/25 71/63	264.2 > 112.0	267.0 > 115.0	93-104	96-114	9.3	9.3
			264.2 > 95.0	267.0 > 97.0				
TMZ	5.4	26/9 26/13	195.0 > 138.0	197.8 > 138.0	94-100	95-107	42	50
			195.0 > 67.2	197.8 > 54.9				
MET	7.2	91/33 91/59	455.2 > 308.2	458.2 > 311.1	87-102	87-104	1.8	2.0
			455.2 > 175.1	458.2 > 175.1				
OH-MET	8.7	36/37 36/15	471.1 > 191.1	474.0 > 327.1	88-89	83-99	4.3	5.2
			471.1 > 324.2	474.0 > 191.0				
IMA	10.9	116/37 116/35	494.3 > 394.2	488.2 > 394.2	91-111	108-120	120	180
			494.3 > 217.2	488.2 > 211.1				
IRI	10.2	66/51 66/57	587.4 > 124.1	598.2 > 133.1	82-107	72-82	1.2	4.5
			587.4 > 167.2	598.2 > 177.2				
IF	10.7	81/35 81/31	261.1 > 92.0	266.0 > 157.0	93-107	92-107	2.0	2.0
			261.1 > 154.0	266.0 > 187.0				
CP	11.2	86/33 86/25	261.1 > 140.0	264.9 > 140.0	93-115	99-102	1.5	3.0
			261.1 > 106.1	264.9 > 106.0				
ERL	11.2	81/45 81/33	394.2 > 278.1	400.2 > 278.0	91-108	111-114	3.4	1.7
			394.2 > 336.3	400.2 > 339.1				
ETP	11.5	71/15 71/10	589.0 > 229.0	592.3 > 229.0	76-94	81-106	40	65
			589.0 > 185.0	592.3 > 185.1				
DOX	12.6	81/17 81/37	544.3 > 397.1	400.2 > 278.0	95-101	71-76	2.4	2.5
			544.3 > 361.0	400.2 > 339.1				
CAP	12.9	101/17 101/29	360.2 > 244.2	371.0 > 255.2	104-107	88-119	3.5	5.0
			360.2 > 174.1	371.0 > 175.0				
OH-D-TAM	13.1	56/45 56/37	374.1 > 58.1	379.1 > 58.0	60-99	79-104	5.0	5.0
			374.1 > 129.1	379.1 > 228.1				
OH-TAM	13.2	91/51 91/89	388.2 > 72.1	393.1 > 72.0	80-99	100-114	1.1	5.0
			388.2 > 44.1	393.1 > 45.0				
TAM	14.5	91/49 91/91	372.3 > 72.1	393.1 > 72.0	101-117	104-107	3.0	3.4
			372.3 > 44.1	393.1 > 45.0				
OH-PAC	14.7	111/23 111/15	870.5 > 286.1	876.4 > 291.1	92-112	93-113	3.6	3.6
			870.5 > 525.4	876.4 > 526.2				
PAC	15.0	61/95 61/25	854.5 > 105.1	860.0 > 105.0	99-108	101-113	4.0	4.4
			854.5 > 286.2	860.0 > 291.1				

^a Retention time (min). ^b Declustering potential. ^c Collision energy. ^d Values in bold corresponded to the transitions used for quantification. ^e Spiking levels (20, 500 and 5000 ng L⁻¹)

Abbreviations: LDet, limit of determination (minimum concentration of the compound that can be quantified with the first SRM transition and confirmed with the second SRM transition); EWW, effluent wastewater; IWW, influent wastewater.

Ozonation of Hospital Raw Wastewater

UV absorption at 253.7 nm, measuring up to 200 g m^{-3} . The O_3 -meter Ozomat was calibrated comparing its measurement with the absolute absorbance measurements at 253.7 nm of an optical probe connected to the spectrophotometer OceanOptics HR4000 using an optical fiber. Additionally, the pressures are measured at the bottom (P1) and the top (P2) of the reactor and at the ozone-meter line (P3). Using the pressures, the measures of the O_3 -meter can be corrected to know the true concentration of ozone in gas inside of the reactor (Ferre-Aracil et al., 2013).

The hydrodynamics of the reactor was previously characterized measuring the gas dispersion in the reactor after a sudden change of the ozone concentration at the reactor inlet. The dispersion was less than two seconds allowing the measuring of fast processes with this system. The gas holdup, i.e. the gas fraction in the reactor, and the mass transfer coefficient for ozone were studied as a function of gas flow rate, pH and the temperature (Ferre-Aracil et al., 2012). The values derived from the study were used afterward on the numerical models for the simulations of the reactor and for the accurate determination of the kinetic rate constants.

2.4 – Mathematical Model

The theoretical model we used to determine the rate constants is based on the double film model for gas-liquid reactions (Doraiswamy and Sharma, 1984). The hypothesis assumed for the model description are: i) the hydrodynamic flow of the gas and liquid bulk in the reactor has been considered as a perfect-mixed reactor with no spatial distribution of the chemical species in the axial or radial direction; ii) the ideal gas and Henry laws are valid under the operating conditions; iii) because the low ozone solubility in water, the mass transfer resistance is mainly due to the liquid phase and the ozone transfer across the gas-liquid interface is governed by the local transfer coefficient in the liquid film, k_{La} ; iv) only one global second order chemical reaction is

considered with two reacting species, the ozone (A) and the organic bulk matter (B) (see Eq. (1)); v) the chemical reaction is slow compared with the mass transfer process leading to a constant enhancement factor $E = 1$. The first of the hypothesis can be assumed because the size of the reactor is small enough to have very small gas residence times. Additionally, the alternative to the completely-mixed gas phase is the plug-flow hypothesis where the input and the output gas concentrations are related logarithmically (Froment and Bischoff, 1990; Rawlings and Ekerdt, 2002) but this relation is valid just only for chemical reactors at steady state. This situation is not attained in our reactor because it has an open-closed configuration for the gas and liquid phases, respectively. The plug-flow hypothesis cannot be applied to a non-steady state reactor because the boundary conditions of the reactor changes with time and then the distribution of the gas concentration in the axial direction varies continuously with time.

The chemical reaction proceeds only in the liquid phase and after the ozone transfers from the gas to the liquid phase:



Additionally to the preceding hypothesis it should be considered also the physical geometry of the reactor to describe precisely its dynamic behaviour and explain correctly the measures. In our case two gas mixing chambers have been considered in the model. The first one is located at the bottom of the reactor and considers the volume of the gas sparger formed by a glass porous diffuser of volume V_B through which the ozone gas flows. The second gas chamber is formed by the free space at the head of the reactor between the liquid surface and the gas exit. The volume of this upper chamber is a function of the total reactor volume, V_R , the liquid volume, V , and the gas hold-up, ϵ , and in turn is a function of the gas flow rate.

Ozonation of Hospital Raw Wastewater

The mass balances of the ozone in the gas and liquid phases together the mass balance of the organic bulk matter leads to the following set of ordinary differential equations:

$$x_0 = x_0(t) = \frac{y_{A1}(t)}{y_{A0}} = 1 - \exp\left(-\frac{t}{K_1}\right) \quad (2)$$

$$\frac{dx_1}{dt} = K_2 \frac{1-p_1}{p_1} (K_3 - x_0) \left(\frac{x_0}{K_3 - x_0} - \frac{x_1}{K_3 - x_1} \right) - K_4 \frac{p_2}{p_1} (x_1 - x_2) \quad (3)$$

$$\frac{dx_2}{dt} = \frac{p_2}{1-p_1} \cdot (x_1 - x_2) - p_3 \cdot x_2 \cdot (1-x_3) \quad (4)$$

$$\frac{dx_3}{dt} = -p_3 \cdot p_4 \cdot x_2 \cdot (1-x_3) \quad (5)$$

$$\frac{dx_4}{dt} = K_2 \frac{1-p_1}{(1-p_1)K_5 - 1} (K_3 - x_0) \left(\frac{x_1}{K_3 - x_1} - \frac{x_4}{K_3 - x_4} \right) \quad (6)$$

where the normalized state variables are defined as follows:

$$x_0 = \frac{y_{A1}(t)}{y_{A0}} \quad x_1 = \frac{y_{A2}(t)}{y_{A0}} \quad x_2 = \frac{C_A(t)}{C^*} \quad x_3 = 1 - \frac{C_B(t)}{C_{B0}} \quad x_4 = \frac{y_{A3}(t)}{y_{A0}} \quad (7)$$

y_{A0} is the mole fraction of ozone gas at the reactor inlet which is measured at the by-pass of the reactor previously to the introduction into it, y_{A1} is the mole fraction of ozone gas in the bottom gas mixing chamber of the reactor, y_{A2} is the mole fraction of ozone gas inside the reactor, i.e. in the bubbles, C_A is the molar concentration of dissolved ozone in the liquid, C_B is the organic bulk matter concentration and y_{A3} is the mole fraction of ozone gas measured at the outlet of the upper gas mixing chamber in the reactor (see Ferre-Aracil et al., 2015, 2013 and references therein).

The model (2)-(7) describes the macroscopic and the unsteady state behaviour of the gas-liquid reactor. The reaction kinetics is reduced to a second order reaction because a higher complexity in the reaction mechanism or in the mass transfer process is not sensitive to the observable variables. Although the ozone reaction mechanisms are

conventionally described by complex radical mechanisms coupled with mass transfer coefficients modified by enhancement factors, which in turn have been obtained from steady state expressions derived from simple kinetics (Dodd et al., 2008), all this detailed description has no effect on the observable variables of the system. When an unsteady state gas-liquid gas reactor is used to obtain kinetic rate constants, it is very difficult when no impossible to avoid the gas chamber at the upper part of the reactor. This chamber acts as a gas concentration buffer and then damps any fast dynamic response coming from a complex reaction mechanism. A sensitivity analysis of gas-liquid reactors reveals that the details of complex chemical reactions are hidden by the macroscopic behaviour of the chemical reactor and the parameters concerning the rate constants cannot be determined or are not relevant (Canto et al., 2014; Navarro-Laboulais et al., 2008, 2006; Cardona et al., 2010b). A simplified model as that described by eqs. (2)-(7) reduces the number of parameters of the system but still retains the relevant parameters which can be useful for the scaling of the process. It should be kept in mind that the rate constants determined by this way will be apparent in relation the ozone and the target substance.

The observable normalized state variables of the model account for the ozone gas concentration at the output of the reactor, $x_4(t)$, the residual ozone concentration dissolved in the wastewater, $x_2(t)$, and the dissolved organic matter which reacts directly with the ozone, $x_3(t)$. Though these state variables are observable, that does not imply that they are experimentally available. For instance, the ozone gas, $x_4(t)$, is easily determined without any interference measuring its UV absorption at 258 nm, but on the contrary, the ozone concentration in the liquid phase, $x_2(t)$, is not accessible by UV measurement because other organics absorb at the same wavelength and the measured absorbance is the result of a complex mixture of substances. Even the total organic matter, related through the normalized state variable $x_3(t)$, is not easily measurable

Ozonation of Hospital Raw Wastewater

because in the context of the model this magnitude is the total organic matter which is able to react directly with the ozone. Of course this magnitude can be correlated with the Chemical Oxygen Demand or the Total Organic Carbon but not all the organic matter will react directly with the ozone, and then, this magnitude should be determined indirectly. The purpose of this kind of modelling is to analyse the possibilities that the only measurement of the gas phase gives for the determination of the kinetic rate coefficient and to simulate the organics oxidation on ozonation reactors.

The constants and parameters in Eqs. (2)-(6) are:

$$K_1 = \frac{V_B}{Q_0}; \quad K_2 = \frac{Q_0}{V}; \quad K_3 = \frac{1}{y_{A0}}; \quad K_4 = \frac{R \cdot T}{H}; \quad K_5 = \frac{V_R}{V} \quad (8)$$

$$p_1 = \varepsilon; \quad p_2 = E \cdot k_L a; \quad p_3 = k_2 C_{B0}; \quad p_4 = \frac{C^*}{C_{B0}} \quad (9)$$

where Q_0 is the gas flow rate at the experimental pressure and temperature conditions of the gas phase, H is the ozone Henry's constant, R is the ideal gas constant, T is the absolute temperature, $k_L a$ is the mass transfer coefficient, C_{B0} the initial organic bulk matter concentration and C^* the saturation ozone concentration in equilibrium with y_{A0} .

The constants $K_1 - K_5$ are known because depend on operational conditions. The parameters p_1 and p_2 are known or can be experimentally determined. p_1 is the gas hold-up or gas fraction in the reactor which is mainly function of the gas flow rate. And p_2 is the product of the mass transfer coefficient by the enhancement factor that can be determined by absorption experiments. Then the only unknowns in our model are p_3 and p_4 , which are related to the kinetic rate constant and the total readily oxidizable organic matter respectively. Combining both parameters it is possible to calculate the kinetic rate constant, k_2 , and the total organic bulk concentration which reacts directly with the ozone, C_{B0} :

$$k_2 = \frac{p_3 \cdot p_4}{C^*} \quad ; \quad C_{B0} = \frac{C^*}{p_4} \quad (10)$$

Then, our model (2)-(6) describes the dynamics of the ozone transfer from the gas to the wastewater coupled with the chemical reaction. The observable state variable of the model reduces only to the normalized ozone gas concentration at the reactor outlet, $x_4(t)$, and from this measurement, we should be able to determine the empirical parameters p_3 and p_4 . From these parameters, the second order rate constant, k_2 , and the initial organic matter reacting with the ozone, C_{B0} , are determined with Eq. (10). For analogy with the concept of the Chemical Oxygen Demand (COD), the calculated concentration C_{B0} may be called the Chemical Ozone Demand (COzD) because accounts for the total organic matter that reacts with the ozone. This magnitude will be useful further on for the reactor design and the economical assessment of the treatment.

3 – RESULTS AND DISCUSSION

3.1 – Effluent Analysis

The analysis of the cytostatics compounds in the water samples of the hospital effluent are compiled in Table II. Only 4 compounds of the 17 analysed were found: irinotecan (IRI), ifosfamide (IF), cyclophosphamide (CP) and capecitabine (CAP). The measured concentrations of the cytostatics decrease along the week, except for IF. This trend is correlated with the days of chemotherapy treatments application. These treatments are usually applied on Day 1, and most of the patients came back to their homes, although some of them remain hospitalised and consequently the concentration diminishes along the week. The water of the first day has the highest cytostatic concentrations identifying IRI, CP and CAP with concentrations of 273, 1187 and 1139 ng L^{-1} . This result suggests that maybe the ozonation of the hospital wastewater should be more severe at the beginning of the week in order to oxidise the larger quantity of cytostatics, but as it will be demonstrated later, the fast kinetic reaction of these

Ozonation of Hospital Raw Wastewater

compounds together with its low concentration will not modify substantially the required ozone dosage for the treatment.

Table II. Concentrations of the four cytostatics compounds found at the hospital effluent throughout five days.

Compound	Concentration (ng/L) ± SD				
	Day 1	Day 2	Day 3	Day 4	Day 5
IRI*	273 ± 72	211 ± 24	82 ± 12	25 ± 10	42 ± 8
IF*	<LOD**	<LOD**	31 ± 7	16 ± 1	<LOD**
CP*	1187 ± 98	616 ± 26	559 ± 36	114 ± 2	137 ± 4
CAP*	1139 ± 197	1037 ± 238	468 ± 28	<LOD**	<LOD**

* IRI: irinotecan hydrochloride trihydrate; IF: ifosfamide; CP: cyclophosphamide; CAP: capecitabine.

** <LOD: Concentration under the limits of detection.

3.2 – Ozone Treatment

Different ozone doses were applied to the hospital raw wastewater in order to evaluate the fate of cytostatic compounds. Three ozone gas concentrations were used at the reactor inlet with 45, 55 and 70 g Nm⁻³. The wastewater sample volume was 0.7 L and the reaction time was fixed to 10 and 20 min. In all cases the gas flow rate was fixed at 1.5 NL min⁻¹, ensuring that the gas-liquid mass transfer coefficient was constant in all the experiments. Additionally, in another series of experiments, the input ozone concentration was kept at 60 g m⁻³, the reaction time fixed at 20 min and different amounts of H₂O₂ were added to the reaction media. The added quantity of H₂O₂ was related to the saturation ozone concentration and was fixed at 1:1, 1:2, 1:0.5 and 1:3 as a [O₃]^{sat}:[H₂O₂] molar ratio. The temperature was kept constant to 20 °C in all the experiments. After the experiments, the sample was aerated to strip the dissolved ozone and to stop the chemical reactions, then the sample was kept refrigerated until just before its analysis. The cytostatic compounds were measured in the treated samples following the procedure described previously (Negreira et al., 2013).

Table III. Operational conditions for ozonation experiments. The ozone saturation concentration is calculated considering the IOA Henry's constant (Bin, 2006). The initial concentration of cyclophosphamide was $[\text{CP}]_0 = 1187 \pm 98$ ng/L. The temperature was 20°C for all experiments.

Run	$[\text{O}_3]_0$ gas (g/m^3)	$[\text{O}_3]^{\text{sat}}$ (mM)	t_{reac} (min)	Initial pH	Final pH	$[\text{O}_3]^{\text{sat}}:\text{H}_2\text{O}_2$	Final [CP] (ng/L)
1	43.9	0.222	10	8.64	8.22	–	29 ± 0.3
2	45.6	0.231	20	8.67	8.17	–	<LOD
3	55.3	0.280	10	8.62	8.11	–	8.5 ± 0.9
4	55.5	0.281	20	8.64	8.20	–	<LOD
5	70.0	0.354	10	8.56	8.18	–	<LOD
6	69.2	0.350	20	8.57	8.24	–	<LOD
7	59.9	0.303	20	8.47	8.10	1:1	<LOD
8	59.3	0.300	20	8.55	8.19	1:2	<LOD
9	59.2	0.299	20	8.48	8.13	1:0.5	<LOD
10	61.0	0.309	20	8.46	8.11	1:3	<LOD

$[\text{O}_3]_0$: ozone gas concentration at the reactor inlet; $[\text{O}_3]^{\text{sat}}$: dissolved ozone saturated concentration; t_{reac} : reaction time; <LOD: under the limit of detection (0.1 ng/L). COT mean value: 87 mg/L

The results of cytostatics analysis show that all target compounds were 100% removed in all the experiments, except cyclophosphamide (CP). This compound was not removed in the two experiments at low ozone gas concentration (45 and 55 g/m^3) and at short reaction time (10 min) and thus, this substance has been used to define the optimal ozone dosage for the cytostatic compounds removal in our hospital wastewater. Table III shows the experimental conditions for each run and the remaining CP concentration after the treatment. The ozone gas concentration at the reactor outlet was continuously measured and it is shown on Fig. 2 and 3 for experiments in absence and presence of H_2O_2 , respectively. The results in Table III show that the CP is readily oxidized by the ozone under the experimental conditions. The elimination yields are 97 and 99% for ozone concentrations of 43.9 and 55.3 g/m^3 , respectively, after 10 min of treatment. Increasing the ozone gas concentration for reaction times of 10 min, increasing the reaction time up to 20 min with any tested ozone gas concentration or using peroxone mixtures ($\text{O}_3:\text{H}_2\text{O}_2$) leads to yields of CP elimination of 100%. The rest of cytostatics are oxidized with faster reaction rates.

Ozonation of Hospital Raw Wastewater

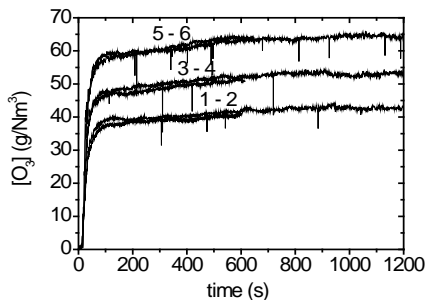


Fig. 2.- Ozone gas traces at the reactor outlet. On the curves are indicated the experiments whose corresponding conditions are shown on Table III.

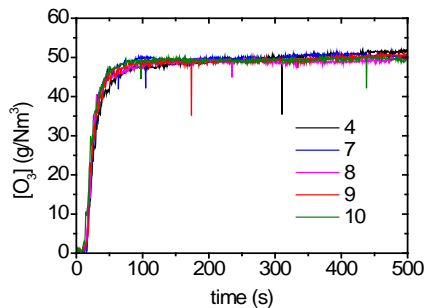


Fig. 3.- Ozone gas traces at the reactor outlet for the $O_3:H_2O_2$ experiments. The peroxide dosages are indicated on Table III. No effect on bulk reaction is observed under these experimental conditions.

3.3 – Kinetic Analysis

The ozone gas traces shown on Figs. 2 and 3 were analysed to obtain relevant kinetic information. For this purpose we use the mathematical model of Eqs. (2)-(6). On the working conditions the gas holdup was $\varepsilon = 0.0735$ and the gas-liquid mass transfer coefficient was $k_{La} = 0.0658 \text{ s}^{-1}$ (Ferre-Aracil et al., 2012). The only unknowns in the model are the second order rate constant, k_2 , and the initial dissolved organic matter, C_{B0} . Because the pair of experiments 1-2, 3-4 and 5-6 only differs on the reaction time and because there is not a significant discrepancy between the successive ones (see Fig. 2), the experimental data used to obtain k_2 and C_{B0} were the experiments #2, #4 and #6. The experiments in presence of H_2O_2 were not considered because there is not an apparent effect of the peroxide concentration on ozone gas consumption (Fig. 3). The results of the model fitting to the data are shown on Fig. 4 and the calculated parameters are collected on Table IV.

Table IV. Model parameters and calculated kinetic rate constant for ozone consumption in hospital wastewater

<i>Run</i>	$p_3 \pm \text{SD} (s^{-1})$	$p_4 \pm \text{SD} (--)$	$k_2 (M^{-1} s^{-1})$	$C_{B0} (mM)$
2	0.050 ± 0.005	0.041 ± 0.003	8.993	5.57
4	0.038 ± 0.005	0.064 ± 0.005	8.760	4.35
6	0.045 ± 0.006	0.057 ± 0.005	7.438	6.06

After the results of the experiments #1 and #3 (see Table III) and assuming pseudo-first order reaction conditions for the ozone because of its molar concentration, the apparent kinetic rate constant for the reaction with the CP is 33.8 and 35.6 $M^{-1} s^{-1}$ respectively. These values just disagree a 5%, which is of the same order of magnitude than the rate constants error and must be considered as a first estimation of the rate constant. Then the observed mean kinetic rate constant for the ozonation of CP is 34.7 $M^{-1} s^{-1}$. This rate constant is one order of magnitude higher than the value reported in the literature (Garcia-Ac et al., 2010; Fernández et al., 2010; Lester et al., 2013) but the discrepancy could be associated to experimental differences and the kinetic model used for the calculations. Assuming that these researchers report a value of 2.8 $M^{-1} s^{-1}$ for the rate constant of CP, taking into account the saturation ozone concentration that we are working, that implies an apparent first order reaction around $10^{-3} s^{-1}$, value which is not compatible with the CP measured decay. Additionally, the rate constant for the reaction between the hydroxyl radical and CP has been determined which is near $1.5 \cdot 10^9 M^{-1} s^{-1}$ (Garcia-Ac et al., 2010; Fernández et al., 2010; Lester et al., 2013). Assuming that the steady state hydroxyl radical concentration in aqueous media is near $10^{-12} M$ (Elovitz and von Gunten, 1999; Gottschalk et al., 2000), the apparent first order reaction rate constant is $1.5 \cdot 10^{-3} s^{-1}$, which is in the same order of magnitude that the direct reaction

and then, it is not possible to distinguish which is the reaction mechanism between the CP and the O_3 .

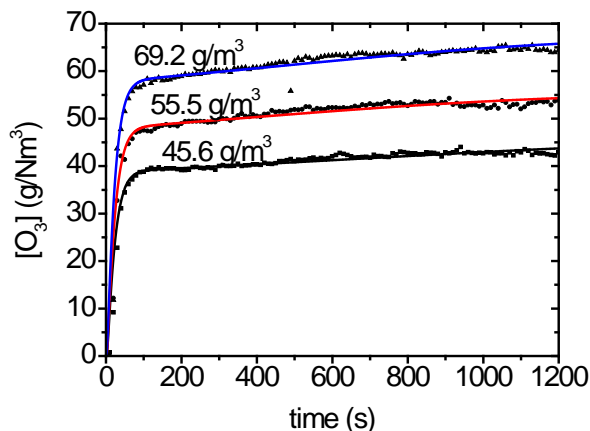


Fig. 4.- Experimental and theoretical ozone gas traces at the reactor outlet for the experiments of Fig. 2. On the curves are the inlet ozone concentration for the experiments 2, 4 and 6 respectively (see Table III). The results of the calculation are shown on Table IV.

On the other hand, the value of C_{B0} should be understood as a measurement of the global concentration of all the substances present in the wastewater, organic or inorganic, that can react with the ozone. The mean value is 5.3 ± 0.9 mM given in molar units because is referred to the ozone saturation concentration which it is expressed in these units, but it is equivalent to an ozone demand of $254.4 \text{ mg-O}_3 \text{ L}^{-1}$. On the other hand, the mean kinetic rate constant considering a second order kinetics between the ozone and all these reacting species is $8.4 \pm 0.8 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$. The magnitude of the rate constant implies that after 20 min of reaction, the 80% of the overall reaction has been completed. This result does not disagree with the reaction yield of the CP because the large amount of organic matter in the Hospital raw wastewater that consumes most of the available ozone is compensated by the fast reaction rate of the CP and then, the

cytostatic compounds can be completely eliminated from the wastewater before the consumption of all the readily oxidizable organic matter.

Several works emphasize the relevance of the nature of the wastewater matrix on the efficiency of the ozone treatment characterized by the BOD₅, COD or TOC of the wastewater (Garcia-Ac et al., 2010; Ikehata et al., 2006; Kovalova et al., 2013; Lester et al., 2013). The determination of the C_{B0} in this work and its meaning is similar to the meaning of the BOD₅ or COD, but in this particular case, C_{B0} means the ozone consumed by the water matrix and then can be understood as an ozone demand of the wastewater as was previously proposed by M. Roustan and H. Debellefontaine (Roustan et al., 1998). The advantage of this Chemical Ozone Demand against BOD₅, COD or TOC is that it provides directly the relevant information needed for ozonation processes which is the ozone requirements to readily oxidize the organic matter in wastewater and then the ozone requirements for the treatment process and then, for the modelling and the economic assessment of the treatment.

3.4 – Economic Assessment

In order to evaluate the economic costs of the wastewater treatment, a similar model to Eqs. (2)-(6) with a constant liquid flow rate input was used. For this purpose it is convenient to define a steady state reactor model open for the liquid and the gas phases in CSTR regime for both phases. In this model no upper and lower mixing chamber were considered because the gas dynamics in this chambers does not affect the value of the steady state concentrations. The equations used for this reactor configuration and used in the economic assessment of the process can be derived as a particular case of eqs. (2)-(6) in their steady state assuming a continuous gas and wastewater input:

Ozonation of Hospital Raw Wastewater

$$0 = \frac{1}{\tau_g} \frac{1-\varepsilon}{\varepsilon} \left(\frac{1}{y_{Ai}} - 1 \right) \left(\frac{1}{1/y_{Ai} - 1} - \frac{z_1}{1/y_{Ai} - z_1} \right) - \frac{R \cdot T}{H} \frac{k_L a}{\varepsilon} (z_1 - z_2) \quad (11)$$

$$0 = -\frac{1}{\tau_w} z_2 + E \frac{k_L a}{1-\varepsilon} \cdot (z_1 - z_2) - k_2 \cdot C_{Bi} \cdot z_2 \cdot (1 - z_3) - k_3 \cdot C_{Ci} \cdot z_2 \cdot (1 - z_4) \quad (12)$$

$$0 = \frac{1}{\tau_w} z_3 - k_2 \cdot C^* \cdot z_2 \cdot (1 - z_3) \quad (13)$$

$$0 = \frac{1}{\tau_w} z_4 - k_3 \cdot C^* \cdot z_2 \cdot (1 - z_4) \quad (14)$$

with the dimensionless concentrations related to their input which are the state variables of our system:

$$z_1 = \frac{y_A}{y_{A0}} \quad z_2 = \frac{C_A}{C^*} \quad z_3 = 1 - \frac{C_B}{C_{Bi}} \quad z_4 = 1 - \frac{C_C}{C_{Ci}} \quad (15)$$

Where C_B and C_C are the organic bulk matter and CP concentrations inside the reactor, respectively. The subscript 'i', if any, refers to the concentration at the input of the reactor. In the model have also been defined the gas and liquid retention times, τ_g and τ_w respectively as the ratio between the reactor volume and the fluid flow rate. for the gas and the liquid phases, which are the operational variables of the proposed reactor:

$$\tau_g = \frac{V}{Q_g} \quad \tau_w = \frac{V}{Q_w} \quad (16)$$

Q_g and Q_w are the gas and wastewater flow rate through the ozonation reactor. These equations are the steady state mass balances of the ozone gas, Eq. (11), the ozone dissolved on wastewater, Eq. (12), and the dissolved organic matter and CP in water, Eqs. (13) and (14) respectively. Because the ozone reacts with the organic dissolved matter simultaneously with the CP and considering that this is the reaction of interest for the economic assessment of the process, it was considered appropriate to define the two rate equations for the organic matter, k_2 , and the CP, k_3 . The value of these

constants were determined in the precedent section as $k_2 = 8.4 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ and $k_3 = 34.7 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$.

The resolution of system (11)-(14) to obtain the steady state concentrations of the chemical species implies the knowledge of the gas hold-up and mass transfer coefficient. For the determination of these two parameters several empirical or semi-empirical equations have been defined for bubble column reactor as a function of operational conditions and reactor configuration (Kantarci et al., 2005). In our case, two generic equations were used to get adequate estimations of ε and $k_L a$ as a function of surface gas velocity in the reactor, V_g . The gas holdup was estimated using the equation of Joshi and Sharma (Eq. (17)), which gives a good initial guess for this parameter in air-water systems (Joshi and Sharma, 1979). The mass transfer coefficient was estimated from the expression of Shah et al. (Eq. (18)) which was proved as a good estimation in air-water systems (Shimizu et al., 2000):

$$\varepsilon = \frac{V_g}{0.3 + 2V_g} \quad (17)$$

$$k_L a = 0.467 \cdot V_g^{0.82} \quad (18)$$

Assuming a cylindrical reactor with a height-to-diameter ratio of $H_R/D_R = 5$, which is a common configuration in this kind of reactors (Kantarci et al., 2005), the gas velocity can be related with the gas and liquid retention times of the reactor, Eqs. (16), giving:

$$V_g = \frac{5}{\tau_g} \sqrt{\frac{4}{5\pi} \tau_w Q_w} \quad (19)$$

Finally, the hydrostatic pressure at the bottom of our bubble column reactor has been considered in our calculations for the evaluation of the operational pressure because it can be expressed as a function of the liquid retention time as:

$$P_T = P_{atm} + \rho_{H_2O} g \sqrt[3]{\frac{100}{\pi} \tau_w Q_w} \quad (20)$$

Ozonation of Hospital Raw Wastewater

For the economic assessment of the wastewater treatment only the operational cost will be considered. The investment, labour or depreciation costs will not be included because is a function of the size of the installation. Here only the operational cost of the treatment related to the wastewater volume will be evaluated. A cost function (21) has been defined depending just on the gas and liquid retention times, considering the oxygen supply and the electrical power costs for the ozone production:

$$Costs(\tau_w, \tau_g) = \frac{\tau_w}{\tau_g} \cdot \frac{P_T}{R \cdot T} \cdot [Mr_{O_2} \cdot Cost_{O_2} + y_{Ai} \cdot Mr_{O_3} \cdot Power_{O_3} \cdot Cost_{elec}] \quad (21)$$

The cost of the oxygen supply was fixed as $Cost_{O_2} = 0.15 \text{ €kg-O}_2$ (Prieto-Rodríguez et al., 2013). The cost of ozone generation was determined considering that the average electrical power consumption of commercial ozone generators is about $Power_{O_3} = 10 \text{ kWh/kg-O}_3^*$. In addition, the electric cost in Eq. (21) was fixed as $Cost_{elec} = 0.13 \text{ €kWh}$. It must be taken into account that in a real installation will be other costs, like maintenance, human resource, etc.

The model (11)-(21) developed for the evaluation of the cost of the wastewater treatment was solved for a wide rank of values of the retention times τ_g and τ_w . The only unknown variables that should be defined as a calculation basis are the wastewater flow rate fixed to $Q_w = 1 \text{ m}^3/\text{h}$ and the CP elimination yield which was fixed to $z_4 = 0.95$. Once defined the values of τ_g and τ_w , the stationary mass balance model (11)-(14) is solved for y_{Ai} , together to the state variables z_1 , z_2 , and z_3 , obtaining thus, the ozone concentration needed for each operation condition. This concentration is plotted against the two retention times in Fig. 5a. This contour plot shows that the needed ozone concentration to fulfil the elimination requirements rises when the liquid retention time or the gas retention time decreases. This plot gives us the physically feasible region of operation because the maximum ozone concentration produced in industrial generators

* Average of data of different ozone generator models obtained from some manufacturers websites on June 2014: www.anseros.de and www.ozonesolutions.com.

is bounded to the lower self-decomposition limit which is 11% in oxygen at 1 atm (Koike et al., 2005). Thus, the maximum ozone concentrations attainable by industrial ozone generators should be below 200 g Nm^{-3} .

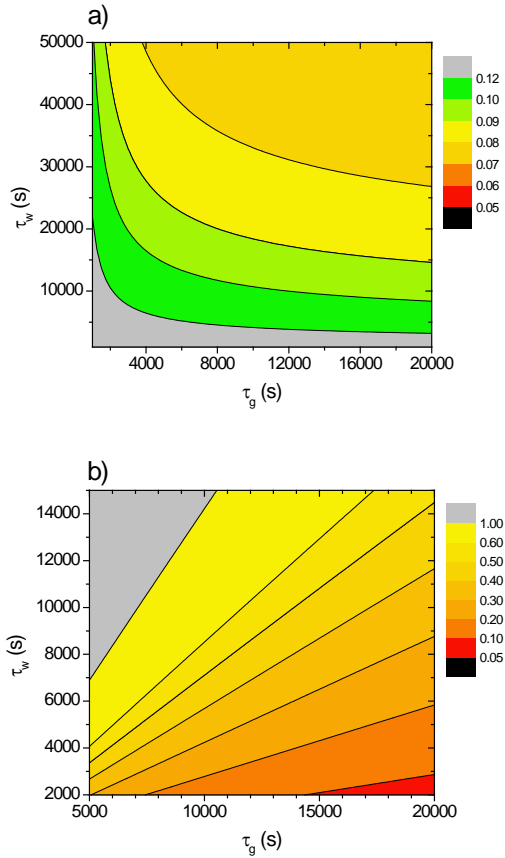


Fig. 5.- a) Ozone concentration requirements, y_{Ai} , to get a 95% of CP removal as a function of τ_g and τ_w . The grey area delimits the unfeasible concentration region. b) Direct treatment costs (€m^{-3}) of the hospital wastewater as a function of τ_g and τ_w .

Once the ozone input concentration is determined, the direct costs (oxygen + electricity) for the wastewater treatment can be estimated with Eq. (21). The results are

Ozonation of Hospital Raw Wastewater

shown in €m^3 on Fig. 5b. Direct costs above 0.5 €m^3 are economically prohibitive and for design purposes we can fix for instance a treatment cost of 0.3 €m^3 . Assuming a hydraulic retention time of 30 min, it gives a volume reactor of 500 L for treating $1 \text{ m}^3/\text{h}$ and an oxygen requirement of 6.7 L/min approximately. These figures are reasonable for this kind of installations, but a deeper economic analysis including the fixed costs will be necessary to calculate the optimum size of the reactor. The Fig. 5b must be assumed just like a map about the operational direct cost of the treatment, and it should be singled out for each particular hospital.

4.- CONCLUSIONS

The direct ozonation of raw hospital wastewater is a technically and economically feasible treatment process for the chemical abatement of particular cytostatic compounds and other dissolved organics present in those waters. The results show that the elimination yield for the CP is 97% and higher for the organics in relatively short reaction times and for ozone gas concentrations in the order of 43.9 g/m^3 . A dynamic model considering a competitive second order kinetics between the organics and CP allows the prediction of the reactor behavior and the economic assessment of the treatment. The concentration of the total dissolved organics is determined from the model and is a measurement of the chemical ozone demand of the wastewater together the kinetic rate constants. Once these constants are determined for specific chemicals and the global organic matter, it is possible to evaluate the economic costs for the ozone treatment which is in the order of 0.3 €m^3 . Here has been considered only the direct operation cost (electricity + O_2) of the installation for a complete removal of the cytostatics in the wastewater and an additional organic matter reduction of 82% must be expected after the treatment.

5.- ACKNOWLEDGEMENTS

J.Ferre-Aracil acknowledges the support of the doctoral fellowship from the Universitat Politècnica de València (UPV-PAID-FPI-2010-04). Y. Valcarcel acknowledges the financial support provided by the Spanish Ministry for Economy and Competitiveness, through the Carlos III Health Institute with the program "Projects on Health Research 2011-2012 FIS (PI11/00180)". N. Negreira, M. López de Alda and D. Barceló acknowledge the financial support by the EU through the EU FP7 projects CytoThreat (265264) and SOLUTIONS (603437), by the Spanish Ministry of Economy and Competitiveness through the project SCARCE (Consolider-Ingenio 2010 CSD2009-00065), and by the Generalitat de Catalunya (Consolidated Research Groups "2014 SGR 418 - Water and Soil Quality Unit" and 2014 SGR 291 - ICRA). Merck is acknowledged for the gift of LC columns.

6.- NOTATION

- $C(t)$ = molar concentration in the liquid phase (mol m^{-3})
 C^* = $y_{A0} \frac{P}{H_{IOA}}$ = saturation concentration in the liquid bulk (mol m^{-3})
 $Cost_{elec}$ = electrical cost (€ kWh^{-1})
 $Cost_{O_2}$ = oxygen supply cost (€ kg^{-1})
 D_R = Reactor diameter (m)
 E = Enhancement factor
 g = gravitational acceleration (9.81 m s^{-2})
 H = Henry constant of ozone ($\text{bar m}^3 \text{ mol}^{-1}$)
 H_R = height of reactor (m)
 k_2 = second order kinetic rate constant between ozone and organic bulk matter ($\text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$)
 k_3 = second order kinetic rate constant between ozone and ciclophosphamide ($\text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$)
 $k_L a$ = volumetric mass transfer coefficient for the gas (s^{-1})
 K = constants of the mathematical model (see Eq. (8))
 Mr = molecular mass (kg mol^{-1})
 p = parameters of the mathematical model (see Eq. (9))
 P = pressure (bar)
 P_{atm} = atmospheric pressure (1 bar)
 P_T = total pressure (bar)
 $Power_{O_3}$ = power consumption of commercial ozone generator per produced ozone (kW h kg^{-1})
 Q_0 = inlet gas flow at experimental temperature and pressure conditions ($\text{m}^3 \text{ s}^{-1}$)
 Q_w = wastewater influent flow ($\text{m}^3 \text{ s}^{-1}$)
 R = universal gas constant ($8.314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$)
 t = time (s)
 T = temperature (K)
 V = volume of the liquid phase in the reactor (m^3)
 V_B = volume of the bottom chamber in the reactor (m^3)
 V_g = superficial gas velocity (m s^{-1})
 V_R = volume of the reactor (m^3)
 x = normalized state variables of dynamic model (see Eq. (7))
 y_{A0}/y_{Ai} = mole fraction in the gas phase at the reactor inlet
 $y_A(t)$ = mole fraction in the gas phase inside of steady state reactor
 $y_{A1}(t)$ = mole fraction in the gas phase at the bottom chamber in the dynamic reactor
 $y_{A2}(t)$ = mole fraction in the gas phase inside of dynamic reactor
 $y_{A3}(t)$ = mole fraction in the gas phase at the dynamic reactor outlet
 z = normalized state variables of steady state model (see Eq. (15))

Greek letters

- ε = reactor gas hold-up
 ρ_{H_2O} = water density (kg m^{-3})
 τ_g = gas retention time of reactor (s)
 τ_w = liquid retention time of reactor (s)

Subscripts and superscripts

0 = reactor inlet (gas phase) and/or initial concentration (liquid phase)

A = substance A transferred from gas to liquid phase, associated to O₃.

B = non-volatile substance B in the liquid phase; associated to organic bulk matter

C = non-volatile substance C in the liquid phase; associated to cyclophosphamide

i = reactor inlet

7.- REFERENCES

- Beltrán, F.J., 2004. Ozone reaction kinetics for water and wastewater systems. CRC, Boca Raton.
- Bin, A.K., 2006. Ozone solubility in liquids. *Ozone-Sci. Eng.* 28, 67–75.
- Buerge, I.J., Buser, H.-R., Poiger, T., Müller, M.D., 2006. Occurrence and Fate of the Cytostatic Drugs Cyclophosphamide and Ifosfamide in Wastewater and Surface Waters. *Environ. Sci. Technol.* 40, 7242–7250.
- Canto, B., Coll, C., Sanchez, E., Cardona, S.C., Navarro-Laboulais, J., 2014. On identifiability for chemical systems from measurable variables. *J. Math. Chem.* 52, 1023–1035. doi:10.1007/s10910-013-0149-4
- Cardona, S.C., López, F., Abad, A., Navarro-Laboulais, J., 2010. On bubble column reactor design for the determination of kinetic rate constants in gas-liquid systems. *Can. J. Chem. Eng.* 88, 491–502.
- Doraswamy, L.K., Sharma, M.M., 1984. Heterogeneous reactions: Analysis examples and reactor design. Vol. 2: Fluid-fluid-solid reactions. John Wiley and Sons, New York.
- Elovitz, M.S., von Gunten, U., 1999. Hydroxyl Radical/Ozone Ratios During Ozonation Processes. I. The Rct Concept. *Ozone Sci. Eng.* 21, 239–260. doi:10.1080/01919519908547239
- Ferrando-Climent, L., Rodríguez-Mozaz, S., Barceló, D., 2014. Incidence of anticancer drugs in an aquatic urban system: From hospital effluents through urban wastewater to natural environment. *Environ. Pollut.* 193, 216–223.
- Ferre-Aracil, J., Cardona, S.C., Navarro-Laboulais, J., 2015. Ozonation Kinetics of Acid Red 27 Azo Dye: A Novel Methodology Based on Artificial Neural Networks for the Determination of Dynamic Kinetic Constants in Bubble Column Reactors. *Chem. Eng. Commun.* 202, 279–293.
- Ferre-Aracil, J., Cardona, S.C., Navarro-Laboulais, J., 2012. Study of mass transfer coefficient obtained by different models based on film theory in an ozonation bubble column. Presented at the 20th International Congress of Chemical and Process Engineering (CHISA 2012) and the 15th Conference on Process Integration, Modelling and Optimisation for Energy Saving and Pollution Reduction PRES 2012, Prague (Czech Republic).
- Ferre-Aracil, J., Cardona, S., López, F., Abad, A., Navarro-Laboulais, J., 2013. Unstationary Film Model for the Determination of Absolute Gas-Liquid Kinetic Rate Constants: Ozonation of Acid Red 27, Acid Orange 7, and Acid Blue 129. *Ozone Sci. Eng.* 35, 423–437.
- Froment, G.F., Bischoff, K.B., 1990. Chemical Reactor Analysis and Design. 2nd Ed. John Wiley & Sons, New York.
- García-Ac, A., Broséus, R., Vincent, S., Barbeau, B., Prévost, M., Sauvé, S., 2010. Oxidation kinetics of cyclophosphamide and methotrexate by ozone in drinking water. *Chemosphere* 79, 1056–1063.
- Gottschalk, C., Libra, J.A., Saupé, A., 2000. Ozonation of water and wastewater. A practical guide to Understanding ozone and its application. Wiley-VCH, Weinheim.
- Ikehata, K., Jodeiri Naghashkar, N., Gamal El-Din, M., 2006. Degradation of aqueous pharmaceuticals by ozonation and advanced oxidation processes: a review. *Ozone Sci. Eng.* 28, 353–414.
- Joshi, J., Sharma, M., 1979. A circulation cell model for bubble columns. *Chem. Eng. Res. Des.* 57, 244–251.

- Kantarci, N., Borak, F., Ulgen, K.O., 2005. Bubble column reactors. *Process Biochem.* 40, 2263–2283.
- Koike, K., Nifuku, M., Izumi, K., Nakamura, S., Fujiwara, S., Horiguchi, S., 2005. Explosion properties of highly concentrated ozone gas. *J. Loss Prev. Process Ind.* 18, 465–468.
- Kovalova, L., Siegrist, H., Von Gunten, U., Eugster, J., Hagenbuch, M., Wittmer, A., Moser, R., McArdell, C.S., 2013. Elimination of Micropollutants during Post-Treatment of Hospital Wastewater with Powdered Activated Carbon, Ozone, and UV. *Environ. Sci. Technol.* 47, 7899–7908.
- L. A. Fernández, C. Hernández, M. Bataller, E. Véliz, A. López, O. Ledea, S. Padrón, 2010. Cyclophosphamide degradation by advanced oxidation processes. *Cyclophosphamide Degrad. Adv. Oxid. Process.* 24, 174–180. doi:10.1111/j.1747-6593.2009.00169.x
- Lin, A.Y.-C., Hsueh, J.H.-F., Hong, P.A., 2015. Removal of antineoplastic drugs cyclophosphamide, ifosfamide, and 5-fluorouracil and a vasodilator drug pentoxifylline from wastewaters by ozonation. *Environ. Sci. Pollut. Res.* 22, 508–515.
- Mauer, C., Beier, S., Pinnekamp, J., 2013. Separate treatment of hospital wastewater: Mass balances, energy consumption and economic efficiency. Presented at the Micropol & Ecohazard Conference, Zürich.
- Michael C Dodd, Steffen Zuleeg, Urs von Gunten, Wouter Pronk, 2008. Ozonation of Source-Separated Urine for Resource Recovery and Waste Minimization: Process Modeling, Reaction Chemistry, and Operational Considerations. *Ozonation Source-Separated Urine Resour. Recovery Waste Minimization Process Model. React. Chem. Oper. Consid.* 42. doi:10.1021/es800560r
- Navarro-Laboulais, J., Cardona, S.C., Torregrosa, J.I., Abad, A., Lopez, F., 2008. Practical identifiability analysis in dynamic gas-liquid reactors optimal experimental design for mass-transfer parameters determination. *Comput. Chem. Eng.* 32, 2382–2394. doi:10.1016/j.compchemeng.2007.12.004
- Navarro-Laboulais, J., Cardona, S.C., Torregrosa, J.I., Abad, A., Lopez, F., 2006. Structural identifiability analysis of the dynamic gas-liquid film model. *Aiche J.* 52, 2851–2863. doi:10.1002/aic.10901
- Negreira, N., López de Alda, M., Barceló, D., 2014. Cytostatic drugs and metabolites in municipal and hospital wastewaters in Spain: Filtration, occurrence, and environmental risk. *Sci. Total Environ.* 497, 68–77.
- Negreira, N., López de Alda, M., Barceló, D., 2013. On-line solid phase extraction–liquid chromatography–tandem mass spectrometry for the determination of 17 cytostatics and metabolites in waste, surface and ground water samples. *J. Chromatogr. A* 1280, 64–74.
- Nielsen, U., Hastrup, C., Klausen, M., Pedersen, B., Kristensen, G., Jansen, J., Bak, S., Turk, J., 2013. Removal of APIs and bacteria from hospital wastewater by MBR plus O₃, O₃+H₂O₂, PAC or ClO₂. *Water Sci. Technol.* 67, 854–862.
- Prieto-Rodríguez, L., Oller, I., Klammerth, N., Agüera, A., Rodríguez, E., Malato, S., 2013. Application of solar AOPs and ozonation for elimination of micropollutants in municipal wastewater treatment plant effluents. *Water Res.* 47, 1521–1528.
- Putschew, A., Stieber, M., Jekel, M., 2013. Reductive and oxidative treatment of pharmaceuticals and diagnostic agents – kinetic studies and verification of transformation products. Presented at the Micropol & Ecohazard Conference, Zürich.

Ozonation of Hospital Raw Wastewater

- P Verlicchi, A Galletti, M Petrovic, D Barceló, 2010. Hospital effluents as a source of emerging pollutants: An overview of micropollutants and sustainable treatment options. *Hosp. Effl. Source Emerg. Pollut. Overv. Micropollutants Sustain. Treat. Options* 389, 416–428. doi:10.1016/j.jhydrol.2010.06.005
- Rawlings, J.B., Ekerdt, J.G., 2002. *Chemical reactor analysis and design fundamentals*. Nob Hill Pub., Madison.
- Roustan, M., Debellefontaine, H., Do-Quang, Z., Duguet, J.-P., 1998. Development of a Method for the Determination of Ozone Demand of a Water. *Ozone Sci. Eng.* 20, 513–520. doi:10.1080/01919519809480338
- S.C. Cardona, F. López, A. Abad, J. Navarro-Laboulais, 2010. Unstationary Film Model for Complex Reaction Mechanism. Parameter Identification and Sensitivity Analysis in Ozone Reactions. Presented at the IOA-EA3G Conference. *Ozone & related oxidants*, Geneva (Switzerland).
- Shimizu, K., Takada, S., Minekawa, K., Kawase, Y., 2000. Phenomenological model for bubble column reactors: prediction of gas hold-ups and volumetric mass transfer coefficients. *Chem. Eng. J.* 78, 21–28.
- Steger-Hartmann, T., Kümmerer, K., Hartmann, A., 1997. Biological Degradation of Cyclophosphamide and Its Occurrence in Sewage Water. *Ecotoxicol. Environ. Saf.* 36, 174–179.
- Verlicchi, P., Aukidy, M.A., Galletti, A., Petrovic, M., Barceló, D., 2012. Hospital effluent: Investigation of the concentrations and distribution of pharmaceuticals and environmental risk assessment. *Sci. Total Environ.* 430, 109–118. doi:10.1016/j.scitotenv.2012.04.055
- Yaal Lester, Dror Avisar, Hadas Mamane, 2013. Ozone Degradation of Cyclophosphamide – Effect of Alkalinity and Key Effluent Organic Matter Constituents. *Ozone Degrad. Cyclophosphamide – Eff. Alkalinity Key Effl. Org. Matter Const.* 35, 125–133. doi:10.1080/01919512.2013.761107
- Yunho Lee, Lubomira Kovalova, Christa S McArdell, Urs von Gunten, 2014. Prediction of micropollutant elimination during ozonation of a hospital wastewater effluent. *Predict. Micropollutant Elimin. Ozonation Hosp. Wastewater Effl.* 64, 134–148. doi:10.1016/j.watres.2014.06.027
- Zhang, J., Chang, V.W., Giannis, A., Wang, J.-Y., 2013. Removal of cytostatic drugs from aquatic environment: a review. *Sci. Total Environ.* 445, 281–298.

Capítulo 13

Discusión General de los Resultados

La presente tesis doctoral ha pretendido realizar una contribución al conocimiento de la ozonización de aguas y la modelización de los reactores donde se aplica con el fin de mejorar y facilitar el diseño y control de estos sistemas. En este sentido se plantearon diferentes diseños experimentales, modelos matemáticos y herramientas numéricas. A continuación se discuten en detalle los principales resultados obtenidos en este trabajo.

Determinación del coeficiente de extinción molar del ozono

El estudio de la concentración de ozono disuelto por diferentes metodologías analíticas ofrece un nuevo valor del coeficiente de extinción molar para el ozono. Este valor es de $3840 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$, mientras que en la bibliografía suele encontrarse valores entre 2900 y $3300 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$. Sin embargo, cabe señalar que los métodos de determinación de ozono en fase líquida suelen estar asociados a diferentes incertidumbres. En primer lugar las yodometrías para la determinación de la concentración de ozono presentan un alto grado de incertidumbre debido a que la estequiometría no es conocida completamente. La determinación mediante la metodología del índigo presenta como inconveniente que la concentración del trisulfonato de índigo es aproximada. Además, si se tiene en cuenta el método normalizado de Bader y Hoigné, cabe tener en cuenta que para evaluar sus medidas de decoloración del índigo compararon con medidas de absorbancia teniendo en cuenta un coeficiente de extinción molar del ozono de $2900 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ (Bader y J. Hoigné 1982), valor del que no se sabe su certeza. Por otra parte, las medidas con Fe (II) pueden ser más certeras, pues el reactivo utilizado (FeSO_4) puede estandarizarse fácilmente con permanganato potásico, que a su vez puede titularse con oxalato sódico. De hecho

los trabajos que se encuentran en bibliografía utilizando el Fe (II) para determinar la concentración de ozono son los que presentan mayores valores del coeficiente de extinción molar, en torno a $3300 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ (E. Hart, K. Sehested y Holoman 1983).

Por otra parte, el diseño experimental llevado a cabo para determinar la absorbancia de ozono in situ permite que no se produzcan pérdidas de ozono por desorción o autodescomposición en la toma de muestras. Esto se traduce en que el coeficiente de extinción molar determinado en este caso puede ser mayor que el determinado en otras condiciones menos controladas.

Determinación de la solubilidad del ozono en agua

La solubilidad de ozono se ha estudiado en unas condiciones de alta velocidad de transferencia gas-líquido. De este modo se consigue que la transferencia de materia del ozono de la fase gas a la fase líquida sea mucho más rápida que la velocidad de autodescomposición, al menos a pH ácido y neutro. De este modo se comprueba que la solubilidad del ozono no depende del pH. Este aspecto ya lo defendía Kosak-Channing y Helz (1983) argumentando que la constante de Henry de una molécula débilmente solvatada y no hidrolizable, como es el ozono, debe ser independiente del pH a temperatura y fuerza iónica constantes.

La dependencia de la constante de solubilidad (constante de Bunsen en este trabajo) frente a la temperatura se ha comparado con resultados de la bibliografía. Se ha comprobado que una gran parte de los resultados observados en la bibliografía son análogos a los resultados aquí presentados, como puede observarse en la figura 13.1. Los errores asociados a la manipulación de las muestras, donde el ozono puede desorberse y descomponerse, se trasladan como una disminución de la solubilidad medida. Es decir, como un aumento de la constante de Henry o la de Bunsen, ya que son proporcionales. En consecuencia, se recalcularon los coeficientes de la expresión de la constante de Henry considerada por la IOA, según la expresión $H_0 = a \exp(bT_C)$, siendo $a = 1.801 \pm 0.014$ y $b = 0.0277 \pm 0.0003$.

Estudio cinético de la descomposición del ozono

Tal como se ha descrito a lo largo de esta tesis, el proceso químico de autodescomposición del ozono no se encuentra descrito completamente por la comunidad científica. Los diferentes mecanismos de reacción, las velocidades de cada una de estas etapas, la dependencia del pH y otros catalizadores y los procesos de transferencia de materia asociados dificultan la determinación de las velocidades de reacción y del propio mecanismo de reacción.

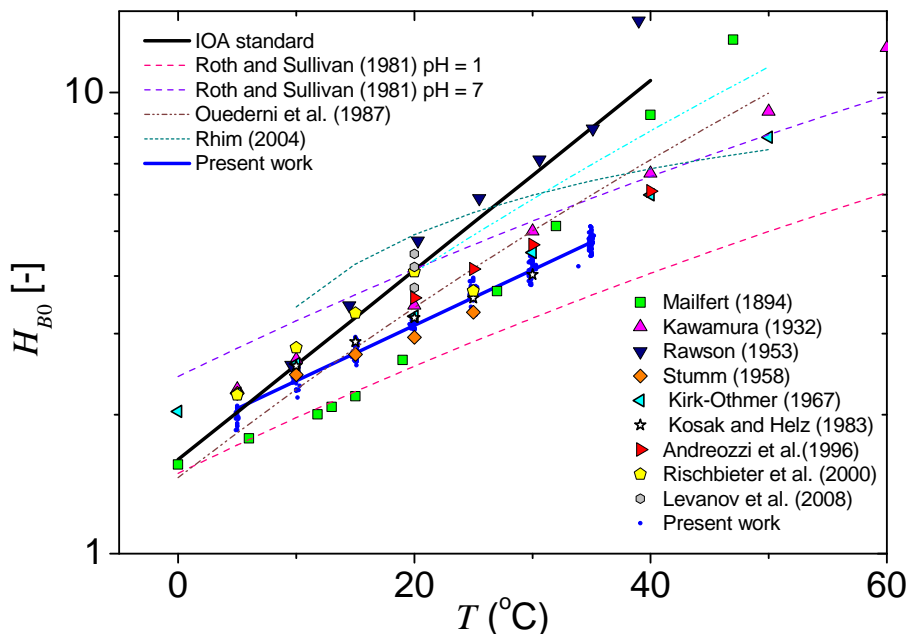


Figura 13.1: Recopilación de valores del coeficiente de Bunsen en función de la temperatura para el sistema ozono agua (Ferre-Aracil, S. Cardona y Navarro-Laboulais 2015a).

En este caso se ha estudiado este proceso en un reactor discontinuo para evitar los procesos de absorción y desorción de ozono. Además, el tamaño del reactor es suficiente para asegurar que el material de las paredes no interfiere catalizando la reacción, como sí puede ocurrir en celdas de flujo detenido. Los resultados muestran una fuerte dependencia con el pH, ya que se observa que el orden de reacción aumenta hasta orden 2 a pH neutro y después desciende hasta orden 1.5 a pH = 10. Para valores de pH menores que 4, el orden medido es 0 debido a la lentitud de la reacción.

Mediante el análisis de sensibilidad del modelo matemático de descomposición se comprueba que, en las condiciones de trabajo utilizadas, únicamente se pueden calcular 3 constantes cinéticas, que son las únicas sensibles teniendo en cuenta las variables de operación observables disponibles. Se comprueba que en estas condiciones los valores de la bibliografía de estas constantes cinéticas no reproducen los datos experimentales con el modelo planteado. Por ello se recalculan sus valores mediante ajuste a los datos experimentales. Los resultados muestran la dependencia con el pH de las constantes cinéticas, justificando el cambio de orden de reacción a pH neutro.

Adicionalmente, se comprueba que los fosfatos no tiene un efecto de inhibición en la reacción de descomposición del ozono. En cambio, la fuerza iónica sí que tiene una influencia en la cinética aparente de la reacción como predice al teoría de Brønsted-Debye-Hückel.

Determinación de constantes cinéticas con el modelo de reactor de burbujeo de película no estacionaria

La utilización de un modelo de película no estacionaria, como el desarrollado en esta tesis, permite ciertas ventajas frente a los tratamientos clásicos de las reacciones gas-líquido. Por una parte, cabe destacar que la mayoría de estudios cinéticos se llevan a cabo en condiciones no estacionarias, de manera que el factor de mejora y el número de Hatta varían con el tiempo. Sin embargo, muchos de estos estudios consideran un valor aproximado constante de estos parámetros para todo el experimento. Con el modelo utilizado, se prescinde de estos parámetros tradicionales y se evita esta problemática.

Otra opción para enfocar el estado no estacionario con el modelo clásico, que hace uso del factor de mejora, es calcular éste para cada instante de la evolución de la reacción. Esto se realiza en el estudio (Ferre-Aracil, S. Cardona y Navarro-Laboulais 2014) que se adjunta en el Capítulo C de los Anexos. Este estudio demuestra que los resultados de este modelo y el de película no estacionaria son análogos, tal como muestran las simulaciones de ambos modelos para las mismas condiciones de operación que se muestran en la figura 13.2. Sin embargo, el modelo de película no estacionaria resulta muy versátil para utilizar otros esquemas reactivos más complejos, incluso se puede automatizar la escritura de las ecuaciones del modelo en función de la matriz estequiométrica. Por contra, con un modelo tradicional debería hacerse uso adicionalmente de la ecuación para el cálculo de Hatta correspondiente a cada esquema reactivo.

Por otra parte, cabe destacar que los resultados obtenidos de los valores de las constantes cinéticas de la reacción entre el ozono y los colorantes azo muestran valores con diferentes órdenes de magnitud frente a otros estudios, tal como se recopila en la Tabla II del Capítulo 11. Esta discrepancia puede deberse a que las constantes cinéticas de bibliografía se determinaron haciendo uso del factor de mejora que puede sobreestimar el valor de la constante cinética estimada. Además, como se cita en el texto, valores tan altos de la constante cinética implican que la velocidad de la reacción estaría controlada por la difusión (Espenson 1995), lo cual es típico de reacciones radicalarias pero no de reacciones directas del ozono.

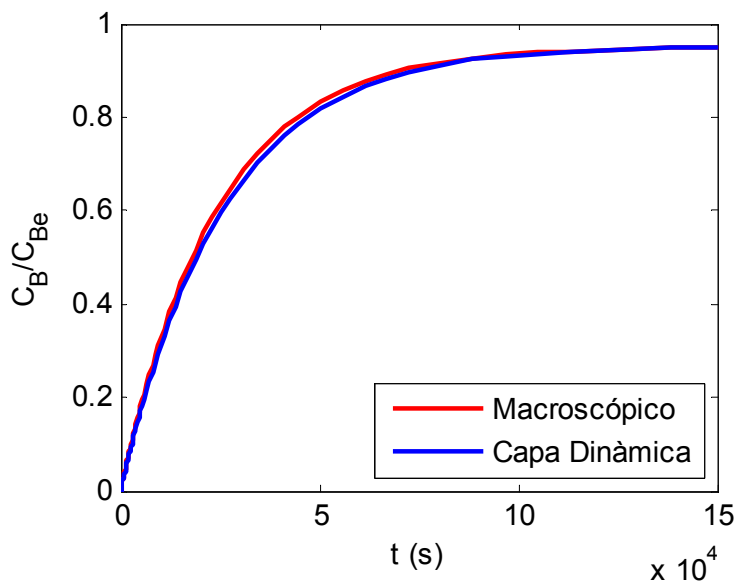


Figura 13.2: Simulaciones del modelo microscópico de película dinámica y del modelo macroscópico que hace uso del factor de mejora (Ferre-Aracil, S. Cardona y Navarro-Laboulais 2014).

Metodología de preoptimización con redes neuronales artificiales

El algoritmo desarrollado que utiliza redes neuronales artificiales para estimar parámetros en modelos dinámicos se ha aplicado con resultados satisfactorios. Esta metodología resulta interesante para poder iniciar algoritmos de optimización tradicionales en casos donde se desconoce completamente los valores óptimos. Se ha comprobado que un algoritmo de optimización tradicional como Levenberg-Marquardt puede no converger introduciendo valores relativamente cercanos cuando se pretenden obtener dos parámetros al mismo tiempo. Obviamente, estos procedimientos se complican para casos con mayor número de parámetros a determinar. Es aquí donde el algoritmo desarrollado puede resultar muy interesante para ayudar en el proceso de optimización.

Eliminación de compuestos citostáticos en aguas hospitalarias

El estudio sobre las aguas residuales hospitalarias demuestra que aparecen compuestos antineoplásicos en estas aguas residuales. Es conocido que este tipo de compuestos es refractario a los tratamientos de aguas tradicionales, por lo que requieren procesos específicos para su eliminación. Por ello, la aplicación de un tratamiento adecuado para eliminar estos compuestos en este punto es interesante para que el proceso sea más efectivo y viable. En este caso se aplicó un tratamiento de ozonización, demostrando su efectividad en la eliminación de los compuestos analizados.

En las pruebas de ozonización se registró la evolución de la concentración del ozono en fase gas a la salida del reactor y se dispone de las concentraciones inicial y final de uno de los compuestos estudiados. Estos resultados permiten la obtención de la constante cinética del proceso. La información experimental disponible es escasa para analizar el sistema reactivo que tiene lugar entre el ozono y el resto de compuestos oxidables por éste. Por este motivo, se utiliza el modelo matemático macroscópico de transferencia de fase, del que se obtiene la demanda de ozono de estas aguas, así como las constantes cinéticas de las reacciones entre el ozono y el compuesto citostático seguido (ciclofosfamida) o toda la materia degradable por el ozono. Además, estos datos se utilizan para estimar los costes de operación de aplicar este tratamiento a un agua como la analizada, siendo de 0.3 €m^{-3} . Este valor resulta bastante económico debido a que se ha considerado que el agua se trataría directamente con ozono, ya que lo habitual sería aplicar tratamientos primarios y secundarios ordinarios y utilizar el ozono como un tratamiento terciario. De este modo la demanda de ozono sería mucho menor, ya que en el agua únicamente permanecerían las sustancias no biodegradables.

Capítulo 14

Conclusiones

A lo largo de la tesis doctoral se han extraído algunas conclusiones principales que se enumeran a continuación:

- El modelo matemático de un reactor de burbujeo basado en la teoría de la doble capa no estacionaria presenta como principal ventaja que la escala de tiempos es la misma para las velocidades de reacción, la velocidad de transferencia de materia y los aspectos hidrodinámicos.
- El modelo macroscópico de transferencia de fase en determinadas condiciones reproduce al modelo microscópico de película. Sin embargo, el modelo microscópico permite incorporar cualquier esquema reactivo de forma rápida y sencilla. En cambio, los modelos macroscópicos precisan de un número de Hatta y factor de mejora diferentes en función de los regímenes cinéticos.
- El análisis de sensibilidad del modelo microscópico de película demuestra que la constante cinética del modelo es el parámetro más influyente en las variables observables, por ello es determinable a partir de los datos experimentales.
- Se han utilizado redes neuronales artificiales como método de ajuste no paramétrico para hacer uso de los resultados de dos parámetros físicos del reactor de burbujeo, como son la fracción de gas y el coeficiente de transferencia de materia, en función de diferentes variables de operación.
- La utilización del algoritmo basado en redes neuronales artificiales desarrollado permite estimar los parámetros o constantes cinéticas de modelos matemáticos de ecuaciones diferenciales ordinarias no lineales mediante ajuste

a datos experimentales sin necesidad de valores de inicio. Esta metodología permite estimar adecuadamente valores que pueden servir de inicio para metodologías de optimización tradicionales para recalcularlos con mayor precisión.

- El orden de reacción determinado en la descomposición del ozono es 1 a pH inferior a 4, después aumenta hasta orden 2 a pH neutro y desciende de nuevo a 1.5 para pHs entre 9 y 11. Se demuestra que el orden de la reacción por debajo de $\text{pH} = 4$ es 1, pero se comporta como 0 por la lentitud de la reacción.
- La aplicación del análisis de sensibilidad al modelo de descomposición desarrollado demuestra que pueden determinarse un máximo de 3 constantes cinéticas a partir de los datos experimentales disponibles.
- Las medidas de absorbancia de ozono disuelto realizadas mediante diferentes metodologías de análisis como el método estándar del índigo, la yodometría y la oxidación de Fe (II) concluyen que el coeficiente de absorción molar del ozono en fase acuosa es de $\epsilon = 3840 \pm 109 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ a 258 nm.
- La determinación de la solubilidad del ozono en agua en condiciones de alta transferencia de materia gas-líquido demuestra que el pH no afecta a la constante de Henry. En cambio ésta sí que aumenta con la temperatura de forma exponencial, de manera que se ha recalculado la expresión del coeficiente de Bunsen en función de la temperatura ofrecida por la IOA. Los resultados obtenidos, así como la nueva expresión, están más acorde con la mayoría de resultados publicados.
- El ozono es una técnica efectiva para la eliminación de compuestos citostáticos en aguas residuales hospitalarias. Por tanto, la aplicación de esta tecnología en las aguas residuales a la salida del hospital resulta viable técnica y económicamente.

Nomenclatura

δ	Espesor de la interfase [m]
ϵ	Coefficiente de extinción molar [$M^{-1} s^{-1}$]
γ	Coefficiente de actividad del soluto
$\hat{\mathbf{x}}$	Vector de variables experimentales
λ_{LM}	Factor de amortiguamiento del algoritmo Levenberg-Marquardt
\mathbf{I}	Matriz identidad
\mathbf{J}	Matriz Jacobiana
\mathbf{p}	Vector de parámetros
\mathbf{S}	Matriz de Sensibilidad
\mathbf{T}	Vector de tiempos de referencia
\mathbf{x}	Vector de variables teóricas
\mathcal{H}	Constante de Henry [bar]
\mathcal{H}_0	Constante de Henry para el agua pura [bar])
\mathcal{H}_e	Constante de Henry [bar]
μ	Viscosidad dinámica [$kg\ m^{-1}\ s^{-1}$]
ν	Número de variables observables
Φ	Función objetivo de los algoritmos de optimización

Ψ	Función de distribución de tiempos de contacto según la teoría de superficie renovable
ρ	Densidad [g m^{-3}]
σ	Tensión superficial [N m^{-1}]
σ_{ef}	Sección eficaz de absorción [cm^2]
\square^*	Referido a la concentración en el seno de la fase líquida en equilibrio con la fase gas
\square^b	Referido al seno de la fase líquida
\square^g	Referido a la fase gas
\square_e	Corriente de entrada
\square_F	Referido a la mezcla gas-líquido
\square_G	Referido a la fase gas
\square_g	Referido a la fase gas
\square_i	Referido a la interfase
\square_L	Referido a la fase líquida
\square_s	Corriente de salida
θ	Tiempo de contacto según la teoría de la penetración de Higbie [s]
ε_G	Fracción de gas en la mezcla gas-líquido del reactor [-]
a	Área específica interfacial gas-líquido referida al volumen total de fluido del reactor [$\text{m}^2 \text{m}^{-3}$ ó m^{-1}]
C	Concentración de un compuesto en fase líquida [mol L^{-1}]
D	Coefficiente de difusión [$\text{m}^2 \text{s}^{-1}$]
d_o	Diámetro del orificio del difusor [m]
d_p	Diámetro de poro de una placa porosa [m]
d_s	Diámetro de la placa de un difusor poroso [m]
E	Factor de mejora
E°	Potencial estándar de reducción [V]
E_i	Factor de mejora para una reacción infinitamente rápida

F	Flujo molar [mol s^{-1}]
f	Función de transferencia entre las neuronas
f_{indigo}	Coefficiente del método del índigo para la determinación de la concentración de ozono (ver Ecuación 1.3)
g	Aceleración de la gravedad [9.81 m s^{-2}]
h	Espaciado del film del líquido tras la discretización
h_j	Parámetro específico del ion j (ver Ecuación 1.6)
h_T	Parámetro específico del sistema ozono/agua j (ver Ecuación 1.6)
$h_{G,0}$	Parámetro específico del sistema ozono/agua j (ver Ecuación 1.6)
Ha	Módulo de Hatta
I	Fuerza iónica [mol L^{-1}]
k	Constante cinética
K_a	Constante de disociación ácida
k_G	Constantes de transferencia de materia de la fase gas [m s^{-1}]
k_L	Constantes de transferencia de materia de la fase líquida [m s^{-1}]
k_{La}	Coefficiente volumétrico de transferencia de materia [s^{-1}]
k_{gi}	Constante cinética de la etapa de reacción i según el modelo de descomposición generalizado
k_{di}	Constante cinética de la etapa i del modelo de descomposición MLNvS
L	Longitud del reactor [m]
l	Paso óptico (cm)
L_0	Nivel de líquido en el reactor cuando no pasa gas [m]
L_G	Nivel de fluido en el reactor a determinado caudal de gas [m]
M_r	Masa molecular [g mol^{-1}]
MSE_T	Error cuadrático medio de una red neuronal entrenada (ver Ecuación 5.17)
n	Orden de reacción
N_A	Número de Avogadro
n_i	Número de moles de i [mol]

n_{datos}	Número de observaciones experimentales de una variable observable
P	Presión [bar]
p	Presión parcial [bar]
P_B	Presión de la cámara de mezcla inferior del reactor [bar]
p_{di}	Parámetro i del modelo de descomposición MLNvS
Q_g	Caudal de gas [$m^3 s^{-1}$]
Q_o	Caudal de gas a través de cada orificio en una placa perforada o a través de cada capilar [$m^3 s^{-1}$]
R	Constante de los gases ideales [$8.314 \times 10^{-5} m^3 bar K^{-1} mol^{-1}$]
R_T	Coefficiente de regresión de una red neuronal entrenada (ver Ecuación 5.16)
S	Superficie de intercambio gas-líquido [m^2]
s	Velocidad de renovación de los elementos de volumen (teoría de superficie renovable)
T	Temperatura [K]
t	Tiempo [s]
t_B	Temperatura de la cámara de mezcla inferior del reactor [K]
T_C	Temperatura [°C]
V	Volumen [m^3]
v	Velocidad lineal [$m s^{-1}$]
V_B	Volumen de la cámara de mezcla inferior del reactor [m^3]
V_C	Volumen de la cámara superior del reactor [m^3]
v_G	Velocidad superficial del gas respecto del área del difusor [$m s^{-1}$]
w	Peso sináptico de las conexiones de las neuronas
x	Fracción molar o concentración normalizada [-]
x_{di}	Variable de estado i del modelo de descomposición MLNvS
y	Fracción molar [-]
z	Eje espacial en el sentido de la difusión [m]
[X]	Concentración del compuesto X

AO7	Acid Orange 7
AOP	Proceso de Oxidación Avanzada
AR27	Acid Red 27 (Amaranto)
CDE	Compuesto Disruptor Endocrino
CP	Ciclofosfamida
DQO	Demanda Química de Oxígeno
EDAR	Estación Depuradora de Aguas Residuales
EDARU	Estación Depuradora de Aguas Residuales Urbanas
GN	Gauss-Newton
IF	Ifosmafida
IOA	Asociación Internacional del Ozono
LM	Levenberg-Marquardt
MET	Metotrexato
MSE	Error cuadrático medio
NTP	Condiciones normales de presión y temperatura
RNA	Red Neuronal Artificial
TAM	Tamoxifen
VC	Volumen de control

Bibliografía

- Adams, G.E., J.W. Boag y B.D. Michael (1966). «Transient species produced in irradiated water and aqueous solutions containing oxygen». En: Proceedings of the Royal Society of London A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences. Vol. 289. The Royal Society, págs. 321-341 (vid. pág. 96).
- Akita, Kiyomi y Fumitake Yoshida (1974). «Bubble size, interfacial area, and liquid-phase mass transfer coefficient in bubble columns». En: *Industrial & Engineering Chemistry Process Design and Development* 13.1, págs. 84-91 (vid. pág. 50).
- Alder, Marilyn Grace y George Richard Hill (1950). «The Kinetics and Mechanism of Hydroxide Ion Catalyzed Ozone Decomposition in Aqueous Solution¹». En: *Journal of the American Chemical Society* 72.5, págs. 1884-1886 (vid. págs. 33, 84).
- Andreozzi, R. y col. (1999). «Advanced oxidation processes (AOP) for water purification and recovery». En: *Catalysis Today* 53.1, págs. 51-59 (vid. págs. 19, 40).
- Anglada, Josep M. y col. (2012). «Is the HO₄⁻ Anion a Key Species in the Aqueous-Phase Decomposition of Ozone?» En: *Chemistry-A European Journal* 18.42, págs. 13435-13445 (vid. pág. 88).
- Anjaneyulu, Y., N. Sreedhara Chary y D. Samuel Suman Raj (2005). «Decolorization of industrial effluents-available methods and emerging technologies-a review». En: *Reviews in Environmental Science and Bio/Technology* 4.4, págs. 245-273 (vid. págs. 8, 21).

- APHA, AWWA y WPCF (1989). *Standard methods for the examination of water and wastewater*. 17.^a ed. (vid. págs. 31, 32).
- AWWRF (1991). *Ozone in water treatment: Application and engineering*. Ed. por B. Langlais, D.A. Reckhow y D.R. Brink. Chelsea: Lewis Publisher (vid. págs. 14, 30, 34).
- Azzopardi, B. y col. (2011). *Hydrodynamics of Gas-Liquid Reactors: Normal Operation and Upset Conditions*. Wiley (vid. págs. 41, 42).
- Bader, H. y J. Hoigné (1981). «Determination of ozone in water by the indigo method». En: *Water Research* 15.4, págs. 449-456 (vid. pág. 31).
- (1982). «Determination of ozone in water by the indigo method: a submitted standard method». En: *Ozone: Science & Engineering* 4, págs. 169-176 (vid. págs. 31, 32, 126, 127, 351).
- Bader, H., V Sturzenegger y J Hoigné (1988). «Photometric method for the determination of low concentrations of hydrogen peroxide by the peroxidase catalyzed oxidation of N, N-diethyl-p-phenylenediamine (DPD)». En: *Water Research* 22.9, págs. 1109-1115 (vid. pág. 130).
- Bailey, P.S., ed. (1972). *Ozone Reactions with Organic Compounds*. Vol. 112. Advances in Chemistry 112. American Chemical Society (vid. pág. 37).
- Barceló, D. (2003). «Emerging pollutants in water analysis». En: *TrAC Trends in Analytical Chemistry* 22.10, págs. xiv-xvi (vid. págs. 4, 6).
- Becerril, José (2009). «Contaminantes emergentes en el agua». En: *Revista Digital Universitaria* 10.8, págs. 1-7 (vid. pág. 4).
- Beltrán, F.J. (2004). *Ozone reaction kinetics for water and wastewater systems*. Boca Raton: CRC (vid. págs. 38, 39, 59-61, 85, 86).
- Bergman, Ake y col. (2013). *State of the science of endocrine disrupting chemicals 2012: an assessment of the state of the science of endocrine disruptors prepared by a group of experts for the United Nations Environment Programme and World Health Organization*. World Health Organization (vid. pág. 7).
- Bergshoeff, Gijsbertus y col. (1984). «Spectrophotometric Determination of Ozone in Air with Indigo Disulphonate». En: *Analyst* 109, págs. 1165-1169 (vid. pág. 32).

- Besse, Jean-Philippe, Jean-François Latour y Jeanne Garric (2012). «Anticancer drugs in surface waters: What can we say about the occurrence and environmental significance of cytotoxic, cytostatic and endocrine therapy drugs?». En: *Environment International* 39.1, págs. 73-86 (vid. págs. 10, 11, 13).
- Bezbarua, B. K. y D. A. Reckhow (2004). «Modification of the standard neutral ozone decomposition model». En: *Ozone-Science & Engineering* 26.4. WOS:000223689700002, págs. 345-357 (vid. págs. 86, 87).
- Bielski, B.H.J. y col. (1985). «Reactivity of HO₂/O₂ radicals in aqueous solution». En: *Journal of Physical & Chemical Reference Data* 14, págs. 1041-1100 (vid. págs. 86, 96).
- Bin, Andrzej K. (2006). «Ozone solubility in liquids». En: *Ozone: Science & Engineering* 28.2, págs. 67-75 (vid. págs. 34, 36).
- Birdsall, C.M., A.C. Jenkins y Edward Spadinger (1952). «Iodometric determination of ozone». En: *Analytical Chemistry* 24.4, págs. 662-664 (vid. pág. 33).
- Bishop, C.M. (1995). *Neural networks for pattern recognition*. 1.^a ed. Oxford: Clarendon Press (vid. pág. 104).
- Böhme, Arnd (1999). «Ozone Technology of German Industrial Enterprises». En: *Ozone: Science & Engineering* 21.2, págs. 163-176 (vid. pág. 14).
- Bolong, N. y col. (2009). «A review of the effects of emerging contaminants in wastewater and options for their removal». En: *Desalination* 239.1, págs. 229-246 (vid. pág. 7).
- Boorman, Gary A (1999). «Drinking water disinfection byproducts: review and approach to toxicity evaluation». En: *Environmental Health Perspectives* 107 (Suppl 1), pág. 207 (vid. págs. 6, 16, 17).
- Boyd, Alan W., Clive Willis y Ronald Cyr (1970). «New determination of stoichiometry of the iodometric method for ozone analysis at pH 7.0». En: *Analytical Chemistry* 42.6, págs. 670-672 (vid. págs. 31, 33).
- Buchanan, Ian y col. (2010). «Pesticides and herbicides». En: *Water Environment Research* 82.10, págs. 1594-1693 (vid. pág. 5).
- Buerge, Ignaz J. y col. (2006). «Occurrence and Fate of the Cytostatic Drugs Cyclophosphamide and Ifosfamide in Wastewater and Surface Waters». En: *Environmental Science & Technology* 40.23, págs. 7242-7250 (vid. pág. 23).

- Bühler, R.E., J. Staehelin y J. Hoigné (1984). «Ozone decomposition in water studied by pulse radiolysis. 1. Perhydroxyl (HO₂)/hydroperoxide (O₂-) and HO₃/O₃-as intermediates». En: *Journal of Physical Chemistry* 88.12, págs. 2560-2564 (vid. págs. 85, 96).
- Burke, R. W. y R. Mavrodineanu (1977). *Certification and use of acidic potassium dichromate solutions as an ultraviolet absorbance standard SRM 935*. U.S. Dept. of Commerce, National Bureau of Standards. 164 págs. (vid. pág. 123).
- Burke, R.W. y R. Mavrodineanu (1976). «Acidic potassium dichromate solutions as ultraviolet absorbance standards». En: *Journal of Research of the National Bureau of Standards-A. Physics and Chemistry* 80A.4, págs. 631-636 (vid. pág. 123).
- Burkhardt-Holm, Patricia (2010). «Endocrine disruptors and water quality: a state-of-the-art review». En: *Water Resources Development* 26.3, págs. 477-493 (vid. pág. 7).
- Burns, D. Thorburn (1997). «Early problems in the analysis and the determination of ozone». En: *Fresenius journal of analytical chemistry* 357.2, págs. 178-183 (vid. pág. 31).
- Buxton, George V. y col. (1988). «Critical review of rate constants for reactions of hydrated electrons, hydrogen atoms and hydroxyl radicals». En: *Phys. Chem. Ref. Data* 17, págs. 513-886 (vid. págs. 86, 96).
- Cantó, B., S.C. Cardona y col. (2012). «Dynamic optimization of a gas-liquid reactor». En: *Journal of Mathematical Chemistry* 50.2, págs. 381-393 (vid. pág. 93).
- Cantó, B., C. Coll y col. (2014). «On identifiability for chemical systems from measurable variables». En: *Journal of Mathematical Chemistry* 52.4, págs. 1023-1035 (vid. pág. 93).
- Cardona, S.C. y col. (2010). «On bubble column reactor design for the determination of kinetic rate constants in gas-liquid systems». En: *Canadian Journal of Chemical Engineering* 88.4, págs. 491-502 (vid. págs. 61, 66).
- Chang, Chung Shih y Gary T. Rochelle (1982). «Mass transfer enhanced by equilibrium reactions». En: *Industrial & Engineering Chemistry Fundamentals* 21.4, págs. 379-385 (vid. pág. 55).

- Chelkowska, K. y col. (1992). «Numerical Simulations of Aqueous Ozone Decomposition». En: *Ozone: Science & Engineering* 14.1, págs. 33-49 (vid. pág. 86).
- Chiou, C.F., B.J. Marinas y J.Q. Adams (1995). «Modified indigo method for gaseous and aqueous ozone analyses». En: *Ozone: Science & Engineering* 17.3, págs. 329-344 (vid. pág. 32).
- Clark, Theotis y col. (2000). «A new application of UV-ozone treatment in the preparation of substrate-supported, mesoporous thin films». En: *Chemistry of materials* 12.12, págs. 3879-3884 (vid. pág. 25).
- Conesa, J.A. y R. Font (2002). *Reactores heterogéneos*. San Vicent del Raspeig: Universidad de Alicante (vid. pág. 59).
- Confuorto, Nicholas y Jeffrey Sexton (2007). «Wet Scrubbing Based NOx Control Using LoTOx Technology - First Commercial FCC Start-up Experience». En: Proceedings of NPRA 2007 Environmental Conference, págs. 24-25 (vid. pág. 26).
- Constantinides, Alkis y Navid Mostoufi (1999). *Numerical Methods for Chemical Engineers with MATLAB Applications*. 1.^a ed. New Jersey: Prentice Hall PTR (vid. pág. 102).
- Cook, Gerhard A. y col. (1956). «Explosion Limits of Ozone-Oxygen Mixtures». En: *Industrial & Engineering Chemistry* 48.4, págs. 736-741 (vid. pág. 30).
- Copperthwaite, Richard G. y col. (1986). «Regeneration of pentasil zeolite catalysts using ozone and oxygen». En: *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions 1: Physical Chemistry in Condensed Phases* 82.3, págs. 1007-1017 (vid. pág. 26).
- Covaci, Adrian y col. (2011). «Novel brominated flame retardants: a review of their analysis, environmental fate and behaviour». En: *Environment international* 37.2, págs. 532-556 (vid. pág. 6).
- Crank, J. (1979). *The Mathematics of Diffusion*. Oxford science publications. Clarendon Press (vid. pág. 52).
- Cruz-Morató, Carles y col. (2014). «Hospital wastewater treatment by fungal bioreactor: Removal efficiency for pharmaceuticals and endocrine disruptor compounds». En: *Science of The Total Environment* 493, págs. 365-376 (vid. pág. 23).

- Danckwerts, P.V. (1951). «Significance of liquid-film coefficients in gas absorption». En: *Industrial & Engineering Chemistry* 43.6, págs. 1460-1467 (vid. pág. 54).
- (1953). «Continuous flow systems». En: *Chemical Engineering Science* 2.1, págs. 1-13 (vid. pág. 51).
- (1970). *Gas-Liquid Reactions*. 1.^a ed. New York: McGraw-Hill (vid. págs. 52, 60).
- Das, A.K. y P.K. Das (2009). «Bubble Evolution through a Submerged Orifice Using Smoothed Particle Hydrodynamics: Effect of Different Thermophysical Properties». En: *Industrial & Engineering Chemistry Research* 48.18, págs. 8726-8735 (vid. pág. 50).
- Daumont, D. y col. (1992). «Ozone UV spectroscopy I: Absorption cross-sections at room temperature». En: *Journal of Atmospheric Chemistry* 15.2, págs. 145-155 (vid. pág. 31).
- Deckwer, W.D. (1992). *Bubble column reactors*. Wiley New York (vid. págs. 41, 42, 48, 50, 51).
- Deckwer, W.D. y A. Schumpe (1993). «Improved tools for bubble column reactor design and scale-up». En: *Chemical Engineering Science* 48.5, págs. 889-911 (vid. pág. 42).
- Deckwer, Wolf-Dieter y col. (1980). «Hydrodynamic properties of the Fischer-Tropsch slurry process». En: *Industrial & Engineering Chemistry Process Design and Development* 19.4, págs. 699-708 (vid. pág. 46).
- DeMore, William B y Odell Raper (1964). «Hartley band extinction coefficients of ozone in the gas phase and in liquid nitrogen, carbon monoxide, and argon». En: *The Journal of Physical Chemistry* 68.2, págs. 412-414 (vid. pág. 31).
- Dodd, Michael C., Hans-Peter E. Kohler y Urs von Gunten (2009). «Oxidation of Antibacterial Compounds by Ozone and Hydroxyl Radical: Elimination of Biological Activity during Aqueous Ozonation Processes». En: *Environmental Science & Technology* 43.7, págs. 2498-2504 (vid. pág. 4).
- Doraiswamy, L.K. y M.M. Sharma (1984). *Heterogeneous reactions: Analysis examples and reactor design. Vol. 2: Fluid-fluid-solid reactions*. New York: John Wiley y Sons (vid. págs. 59, 60).

- Dote, Y. y S.J. Ovaska (2001). «Industrial applications of soft computing: a review». En: *Proceedings of the IEEE* 89.9, págs. 1243-1265 (vid. pág. 106).
- Dudukovic, Milorad P (2010). «Reaction engineering: Status and future challenges». En: *Chemical Engineering Science* 65.1, págs. 3-11 (vid. pág. 2).
- Elovitz, Michael S, Urs von Gunten y Hans-Peter Kaiser (2000). «Hydroxyl radical/ozone ratios during ozonation processes. II. The effect of temperature, pH, alkalinity, and DOM properties». En: *Ozone: science & engineering* 22.2, págs. 123-150 (vid. pág. 84).
- Engdahl, Anders y Bengt Nelander (2002). «The vibrational spectrum of H₂O₃». En: *Science* 295.5554, págs. 482-483 (vid. pág. 88).
- Englezos, P. y N. Kalogerakis (2001). *Applied parameter estimation for chemical engineers*. 1.^a ed. New York: Marcel Dekker (vid. pág. 101).
- Escher, Beate I. y col. (2011). «Environmental toxicology and risk assessment of pharmaceuticals from hospital wastewater». En: *Water Research* 45.1, págs. 75-92 (vid. pág. 12).
- Espenson, James H (1995). *Chemical kinetics and reaction mechanisms*. 2.^a ed. New York: McGraw-Hill (vid. pág. 354).
- Fábián, I. (2006). «Reactive intermediates in aqueous ozone decomposition: A mechanistic approach». En: *Pure and applied chemistry* 78.8, págs. 1559-1570 (vid. págs. 86, 87, 93).
- FDA, US Food {and} Drug Administration (2000). *Ozone as an Antimicrobial Agent for the Treatment, Storage and Processing of Foods in Gas and Aqueous Phases* (vid. pág. 27).
- Felix, Erika P. y col. (2011). «A new fluorescence method for determination of ozone in ambient air». En: *Microchemical Journal* 99, págs. 530-534 (vid. págs. 32, 128).
- Ferre-Aracil, J., S. C. Cardona y J. Navarro-Laboulais (2014). «Ozonation Kinetics of Acid Red 27 Azo Dye: A Novel Methodology Based on Artificial Neural Networks for the Determination of Dynamic Kinetic Constants in Bubble Column Reactors». En: *Chemical Engineering Communications* 202.3, págs. 279-293 (vid. págs. 107, 113).

- Ferre-Aracil, J., S.C. Cardona, F. López y col. (2013). «Unstationary Film Model for the Determination of Absolute Gas-Liquid Kinetic Rate Constants: Ozonation of Acid Red 27, Acid Orange 7, and Acid Blue 129». En: *Ozone: Science & Engineering* 35.6, págs. 423-437 (vid. pág. 71).
- Ferre-Aracil, J., S.C. Cardona y J. Navarro-Laboulais (2013). «Utilización de redes neuronales en cinética química». En: *Mathematical modeling of biological processes in the Institute of Complex Systems*. Valencia (vid. pág. 107).
- (2014). «Modelos dinámicos generalizados para reactores gas-líquido. Análisis de modelos microscópicos de película y macroscópicos de flujo». En: *II Congreso Creando Sinergias*. Alcoy (vid. págs. 354, 355).
- (2015a). «Determination of Ozone Henry's Constant using different analytical methodologies». En: *22nd IOA World Congress and Exhibition*. Barcelona (vid. págs. 32, 34, 353).
- (2015b). «Kinetic Study of Ozone Decay in Homogeneous Phosphate Buffered Medium». En: *Ozone: Science & Engineering* 37, págs. 330-342 (vid. pág. 89).
- Ferre-Aracil, J., V. Flores-Payán y col. (2015). «Sensitivity analysis of aqueous ozone decay model and recalibration of kinetic rate constants». En: *7th European Meeting on Chemical Industry and Environment (EMChIE)*. Tarragona (vid. pág. 94).
- Fiorentino, Antonio y col. (2003). «Environmental Effects Caused by Olive Mill Wastewaters: Toxicity Comparison of Low-Molecular-Weight Phenol Components». En: *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 51.4, págs. 1005-1009 (vid. pág. 8).
- Flamm, Daniel L. (1977). «Analysis of ozone at low concentrations with boric acid buffered potassium iodide». En: *Environmental Science & Technology* 11.10, págs. 978-983 (vid. pág. 33).
- Forgacs, Esther, Tibor Cserhati y Gyula Oros (2004). «Removal of synthetic dyes from wastewaters: a review». En: *Environment international* 30.7, págs. 953-971 (vid. págs. 8, 9, 21).
- Forni, L., D. Bahnemann y Edwin J. Hart (1982). «Mechanism of the hydroxide ion-initiated decomposition of ozone in aqueous solution». En: *The Journal of Physical Chemistry* 86.2, págs. 255-259 (vid. págs. 84, 85).

- Froment, G.F. y K.B. Bischoff (1990). *Chemical reactor analysis and design*. 3.^a ed. Wiley New York (vid. pág. 52).
- Gandhi, Ankit B y col. (2009). «Development of Unified Correlations for Volumetric Mass-Transfer Coefficient and Effective Interfacial Area in Bubble Column Reactors for Various Gas- Liquid Systems Using Support Vector Regression». En: *Industrial & Engineering Chemistry Research* 48.9, págs. 4216-4236 (vid. pág. 57).
- García-Ac, Araceli y col. (2010). «Oxidation kinetics of cyclophosphamide and methotrexate by ozone in drinking water». En: *Chemosphere* 79.11, págs. 1056-1063 (vid. pág. 23).
- García-Ruiz, José M y col. (2011). «Mediterranean water resources in a global change scenario». En: *Earth-Science Reviews* 105.3, págs. 121-139 (vid. pág. 3).
- Gardoni, D, A Vailati y R Canziani (2012). «Decay of Ozone in Water: A Review». En: *Ozone: Science & Engineering* 34.4, págs. 233-242 (vid. págs. 84, 86, 87, 94, 96, 136).
- Gavril, Mihaela y Peter V Hodson (2007). «Investigation of the Toxicity of the Products of Decoloration of Amaranth by». En: *Journal of environmental quality* 36.6, págs. 1591-1598 (vid. pág. 9).
- Gerlach, D. y col. (2007). «Numerical simulation of periodic bubble formation at a submerged orifice with constant gas flow rate». En: *Chemical Engineering Science* 62.7, págs. 2109-2125 (vid. pág. 50).
- Gill, E. Kerry y Keith J. Laidler (1959). «The vibration and decomposition of the ozone molecule». En: *Transactions of the Faraday Society* 55, págs. 753-759 (vid. pág. 29).
- Giuliani, Francesca y col. (1996). «Detection of genotoxic activity in native hospital waste water by the umuC test». En: *Mutation Research/Genetic Toxicology* 368.1, págs. 49-57 (vid. págs. 10, 11).
- Glasscock, D.A. y G.T. Rochelle (1989). «Numerical simulation of theories for gas absorption with chemical reaction». En: *AIChE Journal* 35.8, págs. 1271-1281 (vid. págs. 52, 55).
- Glaze, William H (1987). «Drinking-water treatment with ozone». En: *Environmental science & technology* 21.3, págs. 224-230 (vid. pág. 17).

- Glaze, William H., Joon-Wun Kang y Douglas H. Chapin (1987). «The Chemistry of Water Treatment Processes Involving Ozone, Hydrogen Peroxide and Ultraviolet Radiation». En: *Ozone: Science & Engineering* 9.4, págs. 335-352 (vid. pág. 87).
- Gobierno, Presidencia del (1985). *Real Decreto 168/1985, de 6 de febrero, por el que se aprueba la Reglamentación Técnico-Sanitaria sobre Condiciones Generales de Almacenamiento Frigorífico de Alimentos y Productos Alimentarios* (vid. pág. 27).
- Gomella, C (1967). «Diffusion de l'ozone dans l'eau». En: *La Houille Blanche* 4, págs. 439-448 (vid. pág. 29).
- Gordon, Gilbert y Bernard Bubnis (2002). «Residual ozone measurement: Indigo sensitivity coefficient adjustment». En: *Ozone: science & engineering* 24.1, págs. 17-28 (vid. pág. 33).
- Gordon, Gilbert, Renee D Gauw y col. (2000). «Using indigo absorbance: to calculate the indigo sensitivity coefficient». En: 92.12, págs. 96-100 (vid. pág. 32).
- Gordon, G. y col. (1988). «Current State-Of-The-Art Measurements Of Ozone In The Gas Phase And In Solution». En: *Ozone: Science & Engineering* 10, págs. 353-366 (vid. pág. 34).
- Gottardi, Waldemar (1998). «Redox-potentiometric/titrimetric analysis of aqueous iodine solutions». En: *Fresenius' journal of analytical chemistry* 362.3, págs. 263-269 (vid. pág. 33).
- Gottschalk, C., J.A. Libra y A. Saupe (2000). *Ozonation of water and waste water*. 1st. Wiley Online Library (vid. págs. 17, 29).
- Grunwell, Joyce y col. (1983). «A Detailed Comprison of Analytical Methods for Residual Ozone Measurement». En: *Ozone: Science & Engineering* 5, págs. 203-223 (vid. págs. 33, 34).
- Gupta, Prashant P y col. (2009). «Development of Correlations for Overall Gas Hold-up, Volumetric Mass Transfer Coefficient, and Effective Interfacial Area in Bubble Column Reactors Using Hybrid Genetic Algorithm-Support Vector Regression Technique: Viscous Newtonian and Non-Newtonian Liquids». En: *Industrial & Engineering Chemistry Research* 48.21, págs. 9631-9654 (vid. págs. 48, 57).

- Gupta, V. K. y col. (2006). «Removal and Recovery of the Hazardous Azo Dye Acid Orange 7 through Adsorption over Waste Materials: Bottom Ash and De-Oiled Soya». En: *Industrial & Engineering Chemistry Research* 45.4, págs. 1446-1453 (vid. pág. 9).
- Gurol, Md y Pc Singer (1982). «Kinetics of Ozone Decomposition - a Dynamic Approach». En: *Environmental Science & Technology* 16.7. WOS:A1982NV53900011, págs. 377-383 (vid. pág. 84).
- Harris, D.C. (2007). *Análisis químico cuantitativo*. 3rd. Barcelona: Reverté. 361 págs. (vid. pág. 33).
- Hart, E.J., K. Sehested y J. Holoman (1983). «Molar absorptivities of ultraviolet and visible bands of ozone in aqueous solutions». En: *Analytical Chemistry* 55.1, págs. 46-49 (vid. págs. 33, 352).
- Harvey Jr, Aubrey E, JOHN A Smart y ES Amis (1955). «Simultaneous spectrophotometric determination of iron (II) and total iron with 1, 10-phenanthroline». En: *Analytical Chemistry* 27.1, págs. 26-29 (vid. pág. 129).
- Higbie, Ralph (1935). «The rate of absorption of a pure gas into still liquid during short periods of exposure». En: *Transactions of the American Institute of Chemical Engineers* 31, págs. 365-389 (vid. pág. 54).
- Hikita, H. y col. (1980). «Gas hold-up in bubble columns». En: *The Chemical Engineering Journal* 20.1, págs. 59-67 (vid. pág. 48).
- Himmelblau, David M. (2008). «Accounts of experiences in the application of artificial neural networks in chemical engineering». En: *Industrial & Engineering Chemistry Research* 47.16, págs. 5782-5796 (vid. pág. 107).
- Hoigné, J y H. Bader (1983). «Rate constants of reactions of ozone with organic and inorganic compounds in water-I: Non-dissociating organic compounds». En: *Water Research* 17.2, págs. 173-183 (vid. pág. 37).
- Hollman, David S y Henry F Schaefer III (2012). «In search of the next Holy Grail of polyoxide chemistry: Explicitly correlated ab initio full quartic force fields for HOOH, HOOOH, HOOOOH, and their isotopologues». En: *The Journal of chemical physics* 136.8, pág. 084302 (vid. pág. 88).
- Hornik, M.K. y H. White (1989). «Multilayer feedforward networks are universal approximators». En: *Neural networks* 2.5, págs. 359-366 (vid. págs. 104, 107, 108).

- Hsu, Yung-Chien y col. (2002). «Ozone transfer into water in a gas-inducing reactor». En: *Industrial & engineering chemistry research* 41.1, págs. 120-127 (vid. pág. 84).
- Ignatiev, AN, AN Pryakhin y VV Lunin (2008). «Numerical simulation of the kinetics of ozone decomposition in an aqueous solution». En: *Russian chemical bulletin* 57.6, págs. 1172-1178 (vid. pág. 86).
- Ikehata, Keisuke y Mohamed Gamal El-Din (2004). «Degradation of recalcitrant surfactants in wastewater by ozonation and advanced oxidation processes: a review». En: *Ozone: science & engineering* 26.4, págs. 327-343 (vid. págs. 4, 6, 20).
- (2005a). «Aqueous Pesticide Degradation by Ozonation and Ozone-Based Advanced Oxidation Processes: A Review (Part I)». En: *Ozone: Science & Engineering* 27.2, págs. 83-114 (vid. pág. 20).
- (2005b). «Aqueous Pesticide Degradation by Ozonation and Ozone-Based Advanced Oxidation Processes: A Review (Part II)». En: *Ozone: Science & Engineering* 27.3, págs. 173-202 (vid. pág. 20).
- Ikehata, Keisuke, Mohamed Gamal El-Din y Shane A Snyder (2008). «Ozonation and advanced oxidation treatment of emerging organic pollutants in water and wastewater». En: *Ozone: Science and Engineering* 30.1, págs. 21-26 (vid. págs. 5, 6, 20).
- Ikehata, Keisuke, Naeimeh Jodeiri Naghashkar y Mohamed Gamal El-Din (2006). «Degradation of aqueous pharmaceuticals by ozonation and advanced oxidation processes: a review». En: *Ozone: Science and Engineering* 28.6, págs. 353-414 (vid. págs. 5, 20).
- Institute for Prospective Technological Studies, Sustainable Production {and} Consumption Unit European IPPC Bureau (2013). *Best Available Techniques Reference Document for the Pulp and Paper Industry* (vid. pág. 26).
- International Programme on Chemical Safety e Instituto Nacional de Seguridad e Higiene en el Trabajo (2009). *Fichas Internacionales de Seguridad Química - Ozono* (vid. pág. 30).
- Jamialahmadi, M. y col. (2001). «Study of Bubble Formation Under Constant Flow Conditions». En: *Chemical Engineering Research & Design* 79.5, págs. 523-532 (vid. pág. 50).

- Jiang, Jia-Qian, Z. Zhou y V.K. Sharma (2013). «Occurrence, transportation, monitoring and treatment of emerging micro-pollutants in waste water - A review from global views». En: *Microchemical Journal* 110, págs. 292-300 (vid. pág. 20).
- Jönsson, Ann-Sofi, Anna-Karin Nordin y Ola Wallberg (2008). «Concentration and purification of lignin in hardwood kraft pulping liquor by ultrafiltration and nanofiltration». En: *Chemical Engineering Research and Design* 86.11, págs. 1271-1280 (vid. pág. 8).
- Joshi, JB y LK Doraiswamy (2008). «Chemical Reaction Engineering». En: *Albright's Chemical Engineering Handbook*. Ed. por L.F. Albright. Boca Raton: Taylor y Francis Group (vid. págs. 59, 60).
- Joshi, JB y MM Sharma (1979). «A circulation cell model for bubble columns». En: *Chemical Engineering Research and Design* 57, págs. 244-251 (vid. pág. 48).
- Kang, Y. y col. (1999). «Diagnosis of bubble distribution and mass transfer in pressurized bubble columns with viscous liquid medium». En: *Chemical Engineering Science* 54.21, págs. 4887-4893 (vid. pág. 57).
- Kantarci, N., F. Borak y K.O. Ulgen (2005). «Bubble column reactors». En: *Process Biochemistry* 40.7, págs. 2263-2283 (vid. págs. 42, 46, 48, 57).
- Kavlock, Robert J y col. (1996). «Research needs for the risk assessment of health and environmental effects of endocrine disruptors: a report of the US EPA-sponsored workshop». En: *Environmental health perspectives* 104 (Suppl 4), pág. 715 (vid. pág. 7).
- Kazakis, NA, AA Mouza y SV Paras (2008). «Experimental study of bubble formation at metal porous spargers: effect of liquid properties and sparger characteristics on the initial bubble size distribution». En: *Chemical Engineering Journal* 137.2, págs. 265-281 (vid. pág. 51).
- Kiffmeyer, Thekla y col. (1998). «Trace enrichment, chromatographic separation and biodegradation of cytostatic compounds in surface water». En: *Fresenius' journal of analytical chemistry* 361.2, págs. 185-191 (vid. pág. 23).
- Kilpatrick, Mary L., Claude C. Herrick y Martin Kilpatrick (1956). «The Decomposition of Ozone in Aqueous Solution». En: *Journal of the American Chemical Society* 78.9, págs. 1784-1789 (vid. págs. 84, 123).

- King, CJ (1966). «Turbulent Liquid Phase Mass Transfer at Free Gas-Liquid Interface». En: *Industrial & Engineering Chemistry Fundamentals* 5.1, págs. 1-8 (vid. pág. 55).
- Knackmuss, Hans-Joachim (1996). «Basic knowledge and perspectives of bio-elimination of xenobiotic compounds». En: *Journal of Biotechnology* 51.3, págs. 287-295 (vid. pág. 9).
- Koide, Kozo y col. (1968). «Bubbles generated from porous plate». En: *Journal of Chemical Engineering of Japan* 1.1, págs. 51-56 (vid. pág. 51).
- Koike, Kunihiro y col. (2005). «Explosion properties of highly concentrated ozone gas». En: *Journal of Loss Prevention in the Process Industries* 18.4, págs. 465-468 (vid. pág. 30).
- Kong, Sung-Ho, Choong-Il Kwon y Moo-Hoon Kim (2003). «Ozone kinetics and diesel decomposition by ozonation in groundwater». En: *Korean Journal of Chemical Engineering* 20.2, págs. 293-299 (vid. pág. 84).
- Kopczynski, Stanley L. y Joseph J. Bufalini (1971). «Stoichiometry of iodometric analyses of ozone at pH 7.0». En: *Analytical Chemistry* 43.8, págs. 1126-1127 (vid. pág. 33).
- Kosaka, Koji y col. (1998). «Comparison among the methods for hydrogen peroxide measurements to evaluate advanced oxidation processes: application of a spectrophotometric method using copper (II) ion and 2, 9-dimethyl-1, 10-phenanthroline». En: *Environmental science & technology* 32.23, págs. 3821-3824 (vid. pág. 130).
- Kosak-Channing, L.F. y G.R. Helz (1983). «Solubility of ozone in aqueous solutions of 0-0.6 M ionic strength at 5-30. degree. C». En: *Environmental Science & Technology* 17.3, págs. 145-149 (vid. pág. 352).
- Kovalova, Lubomira y col. (2013). «Elimination of Micropollutants during Post-Treatment of Hospital Wastewater with Powdered Activated Carbon, Ozone, and UV». En: *Environmental science & technology* 47.14, págs. 7899-7908 (vid. pág. 23).
- Kozhevnikov, Ivan V, Stephen Holmes y MRH Siddiqui (2001). «Coking and regeneration of H3PW12O40/SiO2 catalysts». En: *Applied Catalysis A: General* 214.1, págs. 47-58 (vid. pág. 26).

- Kulkarni, Amol A y Jyeshtharaj B Joshi (2005). «Bubble formation and bubble rise velocity in gas-liquid systems: A review». En: *Industrial & Engineering Chemistry Research* 44.16, págs. 5873-5931 (vid. pág. 50).
- Kumar, Sailesh B, Davood Moslemian y Milorad P Dudukovic (1997). «Gas-holdup measurements in bubble columns using computed tomography». En: *AIChE Journal* 43.6, págs. 1414-1425 (vid. pág. 48).
- Kuo, Chiang-Hai y col. (1999). «Kinetics and mechanism of the reaction between ozone and hydrogen peroxide in aqueous solutions». En: *The Canadian Journal of Chemical Engineering* 77.3, págs. 473-482 (vid. pág. 86).
- Kuznetsova, A y col. (2001). «Making superior corrosion resistant aluminum oxide films using ozone-electrochemical and electron microscopy studies». En: *Journal of Vacuum Science & Technology A* 19.4, págs. 1971-1976 (vid. pág. 26).
- Law, Robin J y col. (2006). «Levels and trends of brominated flame retardants in the European environment». En: *Chemosphere* 64.2, págs. 187-208 (vid. pág. 6).
- Le Paulouë, J. y B. Langlais (1999). «State-of-the-Art of Ozonation in France». En: *Ozone: Science & Engineering* 21.2, págs. 153-162 (vid. pág. 14).
- Lesko, Timothy M, AJ Colussi y Michael R Hoffmann (2004). «Hydrogen isotope effects and mechanism of aqueous ozone and peroxone decompositions». En: *Journal of the American Chemical Society* 126.13, págs. 4432-4436 (vid. pág. 86).
- Levenspiel, Octave (2006). *Chemical Reaction Engineering*. 3.^a ed. Wiley India Pvt. Limited (vid. pág. 58).
- Lewis, W.K. y W.G. Whitman (1924). «Principles of Gas Absorption». En: *Industrial & Engineering Chemistry* 16.12, págs. 1215-1220 (vid. pág. 52).
- Li, Jun Wen y col. (1996). «Trihalomethanes formation in water treated with chlorine dioxide». En: *Water Research* 30.10, págs. 2371-2376 (vid. pág. 16).
- Loimer, T., G. Machu y U. Schaffinger (2004). «Inviscid bubble formation on porous plates and sieve plates». En: *Chemical Engineering Science* 59.4, págs. 809-818 (vid. pág. 51).

- López, A. y col. (2004). «Oxidation pathways for ozonation of azo dyes in a semi-batch reactor: a kinetic parameters approach». En: *Environmental technology* 25.3, págs. 311-321 (vid. pág. 60).
- López-López, A., J.S. Pic y H. Debellesfontaine (2007). «Ozonation of azo dye in a semi-batch reactor: A determination of the molecular and radical contributions». En: *Chemosphere* 66.11, págs. 2120-2126 (vid. págs. 84, 136).
- López-López, Alberto (2004). «Étude du transfert et de la réactivité de l'ozone appliqués au traitement des eaux résiduaires de l'industrie textile». Tesis doct. Institut National des Sciences Appliquées de Toulouse (vid. págs. 38, 39).
- López-López, A y col. (2007). «Influence of t-butanol and of pH on hydrodynamic and mass transfer parameters in an ozonation process». En: *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification* 46.7, págs. 649-655 (vid. pág. 136).
- Lovato, María Eugenia, Carlos A Martín y Alberto E Cassano (2009). «A reaction kinetic model for ozone decomposition in aqueous media valid for neutral and acidic pH». En: *Chemical Engineering Journal* 146.3, págs. 486-497 (vid. pág. 86).
- Masschelein, W. (1998). «Measurement of high ozone concentrations in gases by KI titration and monitoring by UV-absorption». En: *Ozone: Science & Engineering* 20.6, págs. 489-494 (vid. pág. 33).
- Mauer, C., S. Beier y J. Pinnekamp (2013). «Separate treatment of hospital wastewater: Mass balances, energy consumption and economic efficiency». En: Micropol & Ecohazard Conference. Zürich (vid. pág. 23).
- Mauersberger, K. y col. (1986). «Measurement of the ozone absorption cross-section at the 253.7 nm mercury line». En: *Geophysical Research Letters* 13.7, págs. 671-673 (vid. pág. 31).
- Meldon, Jerry H, Olanrewajo O Olawoyin y Diego Bonanno (2007). «Analysis of mass transfer with reversible chemical reaction». En: *Industrial & Engineering Chemistry Research* 46.19, págs. 6140-6146 (vid. pág. 55).
- Merényi, Gábor y col. (2010a). «Reaction of Ozone with Hydrogen Peroxide (Peroxone Process): A Revision of Current Mechanistic Concepts Based on Thermokinetic and Quantum-Chemical Considerations». En: *Environmental science & technology* 44.9, págs. 3505-3507 (vid. págs. 88, 89).

-
- (2010b). «The Reaction of Ozone with the Hydroxide Ion: Mechanistic Considerations Based on Thermokinetic and Quantum Chemical Calculations and the Role of HO₄⁻ in Superoxide Dismutation». En: *Chemistry-A European Journal* 16.4, págs. 1372-1377 (vid. págs. 88, 89).
- Meyer, J y K Bester (2004). «Organophosphate flame retardants and plasticisers in wastewater treatment plants». En: *Journal of Environmental Monitoring* 6.7, págs. 599-605 (vid. pág. 6).
- Mizuno, T., H. Tsuno y H. Yamada (2007). «Development of ozone self-decomposition model for engineering design». En: *Ozone: Science & Engineering* 29.1, págs. 55-63 (vid. págs. 86, 94).
- Molina, L.T. y M.J. Molina (1986). «Absolute absorption cross sections of ozone in the 185- to 350-nm wavelength range». En: *Journal of Geophysical Research: Atmospheres* 91 (D13), págs. 14501-14508 (vid. pág. 31).
- Mompelat, S., B. Le Bot y O. Thomas (2009). «Occurrence and fate of pharmaceutical products and by-products, from resource to drinking water». En: *Pharmaceutical products in the environment: trends toward lowering presence and impact* 35.5, págs. 803-814 (vid. pág. 11).
- Morsi, B.I. y O.M. Basha (2015). «Mass Transfer in Multiphase Systems». En: *Mass Transfer - Advancement in Process Modelling*. Ed. por M. Solecki. Solecki (vid. pág. 58).
- Navarro-Laboulais, J. y col. (2006). «Structural identifiability analysis of the dynamic gas-liquid film model». En: *AIChE Journal* 52.8, págs. 2851-2863 (vid. pág. 66).
- (2008). «Practical identifiability analysis in dynamic gas-liquid reactors: Optimal experimental design for mass-transfer parameters determination». En: *Computers & Chemical Engineering* 32.10, págs. 2382-2394 (vid. págs. 61, 66).
- Negreira, Noelia, Miren López de Alda y D. Barceló (2013). «On-line solid phase extraction-liquid chromatography-tandem mass spectrometry for the determination of 17 cytostatics and metabolites in waste, surface and ground water samples». En: *Journal of Chromatography A* 1280, págs. 64-74 (vid. pág. 138).
- Nemes, Attila, István Fábíán y Gilbert Gordon (2000). «Experimental Aspects of Mechanistic Studies on Aqueous Ozone Decomposition in Alkaline Solution». En: *Ozone: Science & Engineering* 22.3, págs. 287-304 (vid. pág. 86).

- Nielsen, U. y col. (2013). «Removal of pharmaceuticals from hospital wastewater by MBR followed by ozone, ozone + H₂O₂ and GAC - Preliminary studies to a full scale plant». En: *Micropol & Ecohazard Conference*. Zürich (vid. págs. 14, 23).
- Nyffeler, Paul T y col. (2004). «Dihydrogen trioxide (H₂O₃) is generated during the thermal reaction between hydrogen peroxide and ozone». En: *Angewandte Chemie International Edition* 43.35, págs. 4656-4659 (vid. pág. 88).
- Oller, I, S Malato y JA Sánchez-Pérez (2011). «Combination of advanced oxidation processes and biological treatments for wastewater decontamination - a review». En: *Science of the total environment* 409.20, págs. 4141-4166 (vid. págs. 4, 5, 8, 19).
- Orias, Frédéric e Yves Perrodin (2013). «Characterisation of the ecotoxicity of hospital effluents: A review». En: *Science of The Total Environment* 454-455, págs. 250-276 (vid. págs. 11, 12).
- Orphal, J. (2003). «A critical review of the absorption cross-sections of O₃ and NO₂ in the ultraviolet and visible». En: *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 157.2, págs. 185-209 (vid. págs. 31, 124).
- Pal, Amrita y col. (2010). «Impacts of emerging organic contaminants on freshwater resources: Review of recent occurrences, sources, fate and effects». En: *Science of The Total Environment* 408.24, págs. 6062-6069 (vid. pág. 3).
- Parry, Edward P. y Don H. Hern (1973). «Stoichiometry of ozone-iodide reaction. Significance of iodate formation». En: *Environmental Science & Technology* 7.1, págs. 65-66 (vid. pág. 33).
- Paul, Etienne y Hubert Debellefontaine (2007). «Reduction of Excess Sludge Produced by Biological Treatment Processes: Effect of Ozonation on Biomass and on Sludge». En: *Ozone: Science & Engineering* 29.6, págs. 415-427 (vid. pág. 18).
- Pearce, CI, JR Lloyd y JT Guthrie (2003). «The removal of colour from textile wastewater using whole bacterial cells: a review». En: *Dyes and pigments* 58.3, págs. 179-196 (vid. págs. 9, 21).
- Pérez Rey, Rafael y col. (1999). «Ozonation of Cytostatics in Water Medium. Nitrogen Bases.» En: *Ozone: Science & Engineering* 21.1, págs. 69-77 (vid. pág. 23).

- Peterson, R.E. (1953). «Improved Spectrophotometric Procedure for Determination of Serum Iron Using 4,7-Diphenyl-1,10-phenanthroline». En: *Analytical Chemistry* 25.9, págs. 1337-1339 (vid. pág. 129).
- Pirdashti, Mohsen y col. (2013). «Artificial neural networks: applications in chemical engineering». En: *Reviews in Chemical Engineering* 29.4, págs. 205-239 (vid. pág. 107).
- Plesnicar, B. (2005). «Progress in the chemistry of dihydrogen trioxide (HOOH)». En: *Acta Chim. Slov* 52, págs. 1-12 (vid. pág. 88).
- Presidencia, Ministerio de la (2003). *Real Decreto 140/2003, de 7 de febrero, por el que se establecen los criterios sanitarios de la calidad del agua de consumo humano* (vid. pág. 16).
- (2010). *Real Decreto 1799/2010, de 30 de diciembre, por el que se regula el proceso de elaboración y comercialización de aguas preparadas envasadas para el consumo humano*. (Vid. pág. 16).
- Do-Quang, Zdravka y Michel Roustan (2003). «Utilisation de l'ozone pour l'oxydation et la désinfection des eaux». En: Roustan, Michel. *Transferts gaz-liquide dans les procédés de traitement des eaux et des effluents gazeux*. Collection Génie des procédés de l'environnement. Paris: Tec & Doc Lavoisier, págs. 589-622 (vid. pág. 38).
- Rabitz, H., M. Kramer y D. Dacol (1983). «Sensitivity analysis in chemical kinetics». En: *Annual review of physical chemistry* 34.1, págs. 419-461 (vid. pág. 98).
- Rakness, K. y col. (1996). «Guideline for measurement of ozone concentration in the process gas from an ozone generator». En: *Ozone: Science & Engineering* 18, págs. 209-229 (vid. pág. 34).
- Rapp, Thomas y Udo Wiesmann (2007). «Ozonation of CI Reactive Black 5 and Indigo». En: *Ozone: Science and Engineering* 29.6, págs. 493-502 (vid. pág. 60).
- Rawlings, James Blake y John G. Ekerdt (2002). *Chemical reactor analysis and design fundamentals*. Madison: Nob Hill Pub. (vid. pág. 91).
- Rice, Rip G. (1999). «Ozone in the United States of America - State Of The Art». En: *Ozone: Science & Engineering* 21.2, págs. 99-118 (vid. págs. 14, 15).

- Rice, Rip G. (2002). «Century 21 - Pregnant with ozone». En: *Ozone: science & engineering* 24.1, págs. 1-15 (vid. págs. 25-27).
- Rice, Rip G. y Marc DeBrum (2011). *The Ozone laundry handbook*. Lulu (vid. pág. 27).
- Rice, Rip G., Marc DeBrum y col. (2009). «The Ozone Laundry Handbook: A Comprehensive Guide for the Proper Application of Ozone in the Commercial Laundry Industry». En: *Ozone: Science & Engineering* 31.5, págs. 339-347 (vid. pág. 27).
- Richardson, Susan D. y Cristina Postigo (2012). «Drinking water disinfection by-products». En: *Emerging Organic Contaminants and Human Health*. Ed. por D. Barceló. Springer, págs. 93-137 (vid. págs. 6, 16).
- Richardson, Susan D. y Thomas A. Ternes (2005). «Water analysis: emerging contaminants and current issues». En: *Analytical Chemistry* 77.12, págs. 3807-3838 (vid. pág. 4).
- Ried, A., J. Mielcke y A. Wieland (2009). «The Potential Use of Ozone in Municipal Wastewater». En: *Ozone: Science & Engineering* 31.6, págs. 415-421 (vid. pág. 18).
- Ripley, B.D. (1996). *Pattern recognition and neural networks*. 1.^a ed. Cambridge: Cambridge University Press (vid. pág. 104).
- Rischbieter, E., H. Stein y A. Schumpe (2000). «Ozone solubilities in water and aqueous salt solutions». En: *Journal of Chemical & Engineering Data* 45.2, págs. 338-340 (vid. pág. 35).
- Robinson, Tim y col. (2001). «Remediation of dyes in textile effluent: a critical review on current treatment technologies with a proposed alternative». En: *Bioresource technology* 77.3, págs. 247-255 (vid. pág. 21).
- Rowney, Nicole C., Andrew C. Johnson y Richard J. Williams (2009). «Cytotoxic drugs in drinking water: A prediction and risk assessment exercise for the thames catchment in the United Kingdom». En: *Environmental Toxicology and Chemistry* 28.12, págs. 2733-2743 (vid. pág. 12).
- Rubin, Mordecai B. (2001). «The history of ozone. The Schönbein period, 1839-1868». En: *Bull. Hist. Chem* 26.1, págs. 40-56 (vid. págs. 29, 31).

- (2002). «The history of ozone. II. 1869-1899». En: *Bull. Hist. Chem* 27.2, pág. 81 (vid. pág. 31).
- Rumelhart, D.E., G.E. Hintont y R.J. Williams (1986). «Learning representations by back-propagating errors». En: *Nature* 323.6088, págs. 533-536 (vid. págs. 104, 108).
- Saltelli, A. y col. (2005). «Sensitivity analysis for chemical models». En: *Chemical Reviews* 105.7, págs. 2811-2828 (vid. pág. 98).
- Saltzman, Bernard E. y Nathan Gilbert (1959). «Iodometric microdetermination of organic oxidants and ozone. Resolution of mixtures by kinetic colorimetry». En: *Analytical Chemistry* 31.11, págs. 1914-1920 (vid. pág. 33).
- Sanidad y Consumo, Ministerio de (2003). *Real Decreto 865/2003, de 4 de julio, por el que se establecen los criterios higiénico-sanitarios para la prevención y control de la legionelosis*. (Vid. pág. 16).
- Santamaría, J. (1999). *Ingeniería de reactores*. Ciencias Químicas/Editorial Síntesis Series. Síntesis (vid. págs. 41, 57, 69).
- Sauter, J. (1926). *Die Grössenbestimmung der im Gemischnebel von Verbrennungskraftmaschinen vorhandenen Brennstoffteilchen*. Forschungsarbeiten auf dem Gebiete des Ingenieurwesens. VDI-Verlag (vid. pág. 49).
- Schärer, Michael (2013). «Micropollutants in municipal wastewater - from science to policy». En: Micropol & Ecohazard Conference. Zürich (vid. pág. 14).
- Schick, R., I. Strasser y H.H. Stabel (1997). «Fluorometric determination of low concentrations of H₂O₂ in water: Comparison with two other methods and application to environmental samples and drinking-water treatment». En: *Water Research* 31.6, págs. 1371-1378 (vid. pág. 130).
- Sehested, Knud, Ole L. Rasmussen y Hugo Fricke (1968). «Rate constants of OH with HO₂, O₂⁻, and H₂O₂⁺ from hydrogen peroxide formation in pulse-irradiated oxygenated water». En: *The Journal of Physical Chemistry* 72.2, págs. 626-631 (vid. pág. 96).
- Sehested, Knud y col. (1982). «Ultraviolet spectrum and decay of the ozonide ion radical, O₃⁻, in strong alkaline solution». En: *The Journal of Physical Chemistry* 86.11, págs. 2066-2069 (vid. pág. 96).

- Sehested, Knud y col. (1984). «A pulse radiolytic study of the reaction hydroxyl+ ozone in aqueous medium». En: *The Journal of Physical Chemistry* 88.18, págs. 4144-4147 (vid. pág. 96).
- Sehested, Knud y col. (1992). «Decomposition of ozone in aqueous acetic acid solutions (pH 0-4)». En: *The Journal of Physical Chemistry* 96.2, págs. 1005-1009 (vid. págs. 94, 96).
- (1998). «On the mechanism of the decomposition of acidic O₃ solutions, thermally or H₂O₂-initiated». En: *The Journal of Physical Chemistry A* 102.16, págs. 2667-2672 (vid. pág. 86).
- Sein, Myint Myint y col. (2007). «No marked kinetic isotope effect in the peroxone (H₂O₂/D₂O₂+O₃) reaction: Mechanistic consequences». En: *Chemphyschem* 8.14. WOS:000250253500003, págs. 2065-2067 (vid. págs. 94, 96).
- Shah, Y.T. y col. (1982). «Design parameters estimations for bubble column reactors». En: *AIChE Journal* 28.3, págs. 353-379 (vid. pág. 46).
- Skalný, J.D. y col. (2002). «The Effect of Gaseous Diluents on Ozone Generation from Oxygen». En: *Ozone: Science & Engineering* 24.1, págs. 29-37 (vid. pág. 15).
- Slokar, Y. March y A. Majcen Le Marechal (1998). «Methods of decoloration of textile wastewaters». En: *Dyes and pigments* 37.4, págs. 335-356 (vid. pág. 21).
- Smith, Jeffrey S. y col. (1996). «Bubble column reactors for wastewater treatment. 2. The effect of sparger design on sublation column hydrodynamics in the homogeneous flow regime». En: *Industrial & engineering chemistry research* 35.5, págs. 1700-1710 (vid. pág. 50).
- Sotelo, J.L. y col. (1987). «Ozone decomposition in water: kinetic study». En: *Industrial & engineering chemistry research* 26.1, págs. 39-43 (vid. pág. 84).
- (1989). «Henry's law constant for the ozone-water system». En: *Water Research* 23.10, págs. 1239-1246 (vid. pág. 84).
- Stahelin, J., R.E. Bühler y J. Hoigné (1984). «Ozone decomposition in water studied by pulse radiolysis. 2. Hydroxyl and hydrogen tetroxide (HO₄) as chain intermediates». En: *The Journal of Physical Chemistry* 88.24, págs. 5999-6004 (vid. págs. 85, 94).

- Staehelin, J. y J. Hoigné (1982). «Decomposition of ozone in water: rate of initiation by hydroxide ions and hydrogen peroxide». En: *Environmental Science & Technology* 16.10, págs. 676-681 (vid. págs. 85, 94, 96).
- Steger-Hartmann, T., K. Kümmerer y A. Hartmann (1997). «Biological Degradation of Cyclophosphamide and Its Occurrence in Sewage Water». En: *Ecotoxicology and Environmental Safety* 36.2, págs. 174-179 (vid. pág. 23).
- Steger-Hartmann, T., K. Kümmerer y J. Schecker (1996). «Trace analysis of the antineoplastics ifosfamide and cyclophosphamide in sewage water by two-step solid-phase extraction and gas chromatography-mass spectrometry». En: *Journal of Chromatography A* 726.1, págs. 179-184 (vid. págs. 12, 23).
- Straka, M.R., G. Gordon y G.E. Pacey (1985). «Residual aqueous ozone determination by gas diffusion flow injection analysis». En: *Analytical Chemistry* 57.9, págs. 1799-1803 (vid. pág. 34).
- Streng, A.G. (1961). «Tables of ozone properties». En: *Journal of Chemical & Engineering Data* 6.3, págs. 431-436 (vid. págs. 29, 30).
- Strickland, Anthony F. y Warren S. Perkins (1995). «Decolorization of continuous dyeing wastewater by ozonation». En: *Textile chemist and colorist* 27.5, págs. 11-15 (vid. pág. 9).
- Sullivan, D.E. y col. (1980). «Analysis of Ozone in Aqueous Solutions Using a Modified Iodometric Technique With As (III)». En: *Ozone: Science & Engineering* (vid. pág. 33).
- Sumathi, S. y P. Surekha (2010). *Computational intelligence paradigms: Theory and Applications using MATLAB*. 1.^a ed. Boca Raton: Taylor y Francis Group (vid. pág. 108).
- Suppan, Paul (1990). «Invited review solvatochromic shifts: the influence of the medium on the energy of electronic states». En: *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 50.3, págs. 293-330 (vid. pág. 123).
- Tomiyasu, H., H. Fukutomi y G. Gordon (1985). «Kinetics and mechanism of ozone decomposition in basic aqueous solution». En: *Inorganic Chemistry* 24.19, págs. 2962-2966 (vid. págs. 84, 85).
- Tomiyasu, H. y G. Gordon (1984). «Colorimetric determination of ozone in water based on reaction with bis (terpyridine) iron (II)». En: *Analytical Chemistry* 56.4, págs. 752-754 (vid. pág. 34).

- Trapote, J.A. (2013). *Depuración y regeneración de aguas residuales urbanas*. Universidad de Alicante. 8 págs. (vid. pág. 16).
- Umar, Muhammad y col. (2013). «Application of ozone for the removal of bisphenol A from water and wastewater - a review». En: *Chemosphere* 90.8, págs. 2197-2207 (vid. pág. 6).
- Van Krevelen, D.W. y P.J. Hoftijzer (1948). «Kinetics of gas-liquid reactions part I. General theory». En: *Recueil des travaux chimiques des Pays-Bas* 67.7, págs. 563-586 (vid. pág. 58).
- Verlicchi, P., M. Al Aukidy y E. Zambello (2012). «Occurrence of pharmaceutical compounds in urban wastewater: removal, mass load and environmental risk after a secondary treatment: a review». En: *Science of the Total Environment* 429, págs. 123-155 (vid. pág. 11).
- Von Gunten, Urs (2003a). «Ozonation of drinking water: Part I. Oxidation kinetics and product formation». En: *Water research* 37.7, págs. 1443-1467 (vid. pág. 17).
- (2003b). «Ozonation of drinking water: Part II. Disinfection and by-product formation in presence of bromide, iodide or chlorine». En: *Water Research* 37.7, págs. 1469-1487 (vid. pág. 17).
- Von Sonntag, Clemens y Urs Von Gunten (2012). *Chemistry of Ozone in Water and Wastewater Treatment: From Basic Principles to Applications*. 1st. London: IWA Publishing. 11-12 (vid. pág. 31).
- Wagner, R. y W. Ruck (1984). «Determination of hydrogen peroxide and other peroxy compounds». En: *Z. Wasser-Abwasser-Forsch* 17, págs. 262-267 (vid. págs. 129, 130).
- Wang, Jinfu y Horst Langemann (1994a). «Unsteady two-film model for mass transfer». En: *Chemical engineering & technology* 17.4, págs. 280-284 (vid. pág. 55).
- (1994b). «Unsteady two-film model for mass transfer accompanied by chemical reaction». En: *Chemical engineering science* 49.20, págs. 3457-3463 (vid. pág. 55).
- Webb, Simon y col. (2003). «Indirect human exposure to pharmaceuticals via drinking water». En: *Hot Spot Pollutants: Pharmaceuticals in the Environment* 142.3, págs. 157-167 (vid. pág. 12).

- Weisenberger, S. y A. Schumpe (1996). «Estimation of gas solubilities in salt solutions at temperatures from 273 K to 363 K». En: *AIChE Journal* 42.1, págs. 298-300 (vid. pág. 35).
- Weiss, Joseph (1935a). «Investigations on the radical HO₂ in solution». En: *Trans. Faraday Soc.* 31, págs. 668-681 (vid. pág. 84).
- (1935b). «The catalytic decomposition of hydrogen peroxide on different metals». En: *Transactions of the Faraday Society* 31, págs. 1547-1557 (vid. pág. 84).
- Wentworth, Paul y col. (2001). «Antibody catalysis of the oxidation of water». En: *Science* 293.5536, págs. 1806-1811 (vid. pág. 88).
- Westerhoff, P. y col. (1997). «Applications of Ozone Decomposition Models». En: *Ozone: Science & Engineering* 19.1, págs. 55-73 (vid. pág. 86).
- Winkelmann, J. (2007). *Gases in Gases, Liquids and Their Mixtures*. Diffusion in Gases, Liquids and Electrolytes. Springer (vid. pág. 30).
- Xie, Yi, Michael R. McDonald y Dale W. Margerum (1999). «Mechanism of the Reaction between Iodate and Iodide Ions in Acid Solutions (Dushman Reaction)». En: *Inorganic Chemistry* 38.17, págs. 3938-3940 (vid. pág. 128).
- Xu, Xin y William A. Goddard (2002). «Peroxo chemistry: formation of H₂O₃ and ring-(HO₂)(HO₃) from O₃/H₂O₂». En: *Proceedings of the National Academy of Sciences* 99.24, págs. 15308-15312 (vid. pág. 88).
- Yasunaga, N. y col. (2006). «New approach for optimization of ozone-hydrogen peroxide water treatment». En: *Ozone: Science and Engineering* 28.2, págs. 95-103 (vid. pág. 86).
- Yeramian, AA, JC Gottifredi y JJ Ronco (1970). «Mass transfer with homogeneous second order irreversible reaction a note on an explicit expression for the reaction factor». En: *Chemical Engineering Science* 25.10, págs. 1622-1625 (vid. pág. 69).

Apéndice **A**

Autorización de Reproducción de Publicaciones

A continuación se adjuntan las autorizaciones para la reproducción de las publicaciones utilizadas en esta tesis según el siguiente orden:

- Publicaciones en la revista Ozone: Science and Engineering
- Publicación en la revista Chemical Engineering Communications
- Publicación en la editorial Elsevier (Science of the Total Environment) obtenido de la dirección <https://s100.copyright.com/CustomAdmin/PLF.jsp?ref=86dd0959-30db-42ff-b24b-86fe4aa3aa22> .



Permissions

T & F Reference Number: P040116-04

4/1/2016

Jesús Ferre Aracil

PhD student

Institute for Industrial, Radiophysical and Environmental Safety (ISIRYM)

Universitat Politècnica de València

Escuela Politécnica Superior de Alcoi

Laboratory C2L1

Plaza Ferrándiz y Carbonell, s/n, 03801, Alcoi (Alicante)

Spain

jeferar@upv.es

Dear Mr. Aracil,

We are in receipt of your request to reproduce your articles

Ferre-Aracil, J., Cardona, S. C., & Navarro-Laboulais, J. (2015)
Determination and validation of Henry's Constant for Ozone in Phosphate Buffers using different analytical methodologies

Ozone: Science & Engineering 37 (2): 106–118.

DOI: 10.1080/01919512.2014.927323

Ferre-Aracil, J., Cardona, S. C., & Navarro-Laboulais, J. (2015)
Kinetic Study of Ozone Decay in Homogeneous Phosphate Buffered Medium

Ozone: Science & Engineering 37(4): 330–342.

DOI: 10.1080/01919512.2014.998756

Ferre-Aracil, J., Cardona, S., López, F., Abad, A., & Navarro-Laboulais, J. (2013)
Unstationary Film Model for the Determination of Absolute Gas-Liquid Kinetic Rate Constants:

Ozonation of Acid Red 27, Acid Orange 7, and Acid Blue 129

Ozone: Science & Engineering 35 (6): 423–437

DOI: 10.1080/01919512.2013.815104

for use in your forthcoming dissertation

You retain the right as author to post your Accepted Manuscripts on your departmental or personal website with the following acknowledgment:

"This is an Accepted Manuscript of an article published in *Ozone: Science & Engineering* online [July 24, 2013], available online: <http://www.tandfonline.com/doi/full/10.1080/01919512.2013.815104>

"This is an Accepted Manuscript of an article published in *Ozone: Science & Engineering* online [July 23, 2014], available online: <http://www.tandfonline.com/doi/full/10.1080/01919512.2014.927323>

"This is an Accepted Manuscript of an article published in *Ozone: Science & Engineering* online [February 2, 2015], available online: <http://www.tandfonline.com/doi/full/10.1080/01919512.2014.998756>



Permission is granted to reproduce all editions in print and electronic.

We will be pleased to grant you permission free of charge on the condition that:

This permission is for non-exclusive English world rights.

This permission does not cover any third party copyrighted work which may appear in the material requested.

Full acknowledgement must be included showing article title, author, and full Journal title, reprinted by permission of the International Ozone Association (<http://www.ioa-paq.org>)

Thank you very much for your interest in Taylor & Francis publications. Should you have any questions or require further assistance, please feel free to contact me directly.

Sincerely,

Mary Ann Muller

Permissions Coordinator

Telephone: 215.606.4334

E-mail: maryann.muller@taylorandfrancis.com



Permissions

T & F Reference Number: P040616-03

4/6/2016

Jesús Ferre Aracil

PhD student

Institute for Industrial, Radiophysical and Environmental Safety (ISIRYM)

Universitat Politècnica de València

Escuela Politécnica Superior de Alcoi

Laboratory C2L1

Plaza Ferrándiz y Carbonell, s/n, 03801, Alcoi (Alicante)

Spain

jeferar@upv.es

Dear Mr. Aracil,

We are in receipt of your request to reproduce your article

Ferre-Aracil, J., Cardona, S. C., & Navarro-Laboulais, J. (2015)
Ozonation Kinetics of Acid Red 27 Azo Dye: A Novel Methodology Based on Artificial Neural
Networks for the Determination of Dynamic Kinetic Constants in Bubble Column Reactors
Chemical Engineering Communications, 202 (3): 279–293.
DOI: 10.1080/00986445.2013.841146

for use in your forthcoming dissertation

You retain the right as author to post your Accepted Manuscripts on your departmental or personal website with the following acknowledgment: "This is an Accepted Manuscript of an article published in *Chemical Engineering Communications* online [June 4, 2014], available online: <http://www.tandfonline.com/doi/full/10.1080/00986445.2013.841146>

Permission is granted to reproduce all editions in print and electronic **in a secure, password-protected intranet site only.**

We will be pleased to grant you permission free of charge on the condition that:

This permission is for non-exclusive English world rights.

This permission does not cover any third party copyrighted work which may appear in the material requested.

Full acknowledgement must be included showing article title, author, and full Journal title, reprinted by permission Taylor & Francis LLC, (<http://www.tandfonline.com>)

Thank you very much for your interest in Taylor & Francis publications. Should you have any questions or require further assistance, please feel free to contact me directly.

Sincerely,

Mary Ann Muller

Permissions Coordinator

Telephone: 215.606.4334

E-mail: maryann.muller@taylorandfrancis.com

530 Walnut Street, Suite 850, Philadelphia, PA 19106 • Phone: 215-625-8900 • Fax: 215-207-0050
Web: www.tandfonline.com

**ELSEVIER LICENSE
TERMS AND CONDITIONS**

Oct 05, 2016

This Agreement between Jesus Ferre ("You") and Elsevier ("Elsevier") consists of your license details and the terms and conditions provided by Elsevier and Copyright Clearance Center.

License Number	3843821029547
License date	Apr 07, 2016
Licensed Content Publisher	Elsevier
Licensed Content Publication	Science of The Total Environment
Licensed Content Title	Ozonation of hospital raw wastewaters for cytostatic compounds removal. Kinetic modelling and economic assessment of the process
Licensed Content Author	J. Ferre-Aracil, Y. Valcárcel, N. Negreira, M. López de Alda, D. Barceló, S.C. Cardona, J. Navarro-Laboulais
Licensed Content Date	15 June 2016
Licensed Content Volume Number	556
Licensed Content Issue Number	n/a
Start Page	70
End Page	79
Type of Use	reuse in a thesis/dissertation
Portion	full article
Format	print
Are you the author of this Elsevier article?	Yes
Will you be translating?	No
Order reference number	
Title of your thesis/dissertation	Diseño de Reactores de Burbujeo para el Tratamiento de Aguas. Residuales mediante Ozono Caracterización Física, Análisis Cinético y Optimización con Redes Neuronales Artificiales
Expected completion date	Oct 2016
Estimated size (number of pages)	250
Elsevier VAT number	GB 494 6272 12
Requestor Location	Jesus Ferre-Aracil c/ Cocentaina, 1, 1º B

Banyeres de Mariola, Alicante 03450

	Spain Attn: Jesus Ferre-Aracil
Customer VAT ID	ESQ4618002B
Billing Type	Invoice
Billing Address	Jesus Ferre-Aracil c/ Cocentina, 1, 1º B Banyeres de Mariola, Spain 03450 Attn: Jesus Ferre-Aracil
Total	0.00 EUR
Total	0.00 EUR
Terms and Conditions	

INTRODUCTION

1. The publisher for this copyrighted material is Elsevier. By clicking "accept" in connection with completing this licensing transaction, you agree that the following terms and conditions apply to this transaction (along with the Billing and Payment terms and conditions established by Copyright Clearance Center, Inc. ("CCC"), at the time that you opened your Rightslink account and that are available at any time at <http://myaccount.copyright.com>).

GENERAL TERMS

2. Elsevier hereby grants you permission to reproduce the aforementioned material subject to the terms and conditions indicated.

3. Acknowledgement: If any part of the material to be used (for example, figures) has appeared in our publication with credit or acknowledgement to another source, permission must also be sought from that source. If such permission is not obtained then that material may not be included in your publication/copies. Suitable acknowledgement to the source must be made, either as a footnote or in a reference list at the end of your publication, as follows:

"Reprinted from Publication title, Vol /edition number, Author(s), Title of article / title of chapter, Pages No., Copyright (Year), with permission from Elsevier [OR APPLICABLE SOCIETY COPYRIGHT OWNER]." Also Lancet special credit - "Reprinted from The Lancet, Vol. number, Author(s), Title of article, Pages No., Copyright (Year), with permission from Elsevier."

4. Reproduction of this material is confined to the purpose and/or media for which permission is hereby given.

5. Altering/Modifying Material: Not Permitted. However figures and illustrations may be altered/adapted minimally to serve your work. Any other abbreviations, additions, deletions and/or any other alterations shall be made only with prior written authorization of Elsevier Ltd. (Please contact Elsevier at permissions@elsevier.com)

6. If the permission fee for the requested use of our material is waived in this instance, please be advised that your future requests for Elsevier materials may attract a fee.

7. Reservation of Rights: Publisher reserves all rights not specifically granted in the combination of (i) the license details provided by you and accepted in the course of this licensing transaction, (ii) these terms and conditions and (iii) CCC's Billing and Payment terms and conditions.

8. License Contingent Upon Payment: While you may exercise the rights licensed immediately upon issuance of the license at the end of the licensing process for the transaction, provided that you have disclosed complete and accurate details of your proposed

use, no license is finally effective unless and until full payment is received from you (either by publisher or by CCC) as provided in CCC's Billing and Payment terms and conditions. If full payment is not received on a timely basis, then any license preliminarily granted shall be deemed automatically revoked and shall be void as if never granted. Further, in the event that you breach any of these terms and conditions or any of CCC's Billing and Payment terms and conditions, the license is automatically revoked and shall be void as if never granted. Use of materials as described in a revoked license, as well as any use of the materials beyond the scope of an unrevoked license, may constitute copyright infringement and publisher reserves the right to take any and all action to protect its copyright in the materials.

9. Warranties: Publisher makes no representations or warranties with respect to the licensed material.

10. Indemnity: You hereby indemnify and agree to hold harmless publisher and CCC, and their respective officers, directors, employees and agents, from and against any and all claims arising out of your use of the licensed material other than as specifically authorized pursuant to this license.

11. No Transfer of License: This license is personal to you and may not be sublicensed, assigned, or transferred by you to any other person without publisher's written permission.

12. No Amendment Except in Writing: This license may not be amended except in a writing signed by both parties (or, in the case of publisher, by CCC on publisher's behalf).

13. Objection to Contrary Terms: Publisher hereby objects to any terms contained in any purchase order, acknowledgment, check endorsement or other writing prepared by you, which terms are inconsistent with these terms and conditions or CCC's Billing and Payment terms and conditions. These terms and conditions, together with CCC's Billing and Payment terms and conditions (which are incorporated herein), comprise the entire agreement between you and publisher (and CCC) concerning this licensing transaction. In the event of any conflict between your obligations established by these terms and conditions and those established by CCC's Billing and Payment terms and conditions, these terms and conditions shall control.

14. Revocation: Elsevier or Copyright Clearance Center may deny the permissions described in this License at their sole discretion, for any reason or no reason, with a full refund payable to you. Notice of such denial will be made using the contact information provided by you. Failure to receive such notice will not alter or invalidate the denial. In no event will Elsevier or Copyright Clearance Center be responsible or liable for any costs, expenses or damage incurred by you as a result of a denial of your permission request, other than a refund of the amount(s) paid by you to Elsevier and/or Copyright Clearance Center for denied permissions.

LIMITED LICENSE

The following terms and conditions apply only to specific license types:

15. **Translation:** This permission is granted for non-exclusive world **English** rights only unless your license was granted for translation rights. If you licensed translation rights you may only translate this content into the languages you requested. A professional translator must perform all translations and reproduce the content word for word preserving the integrity of the article.

16. **Posting licensed content on any Website:** The following terms and conditions apply as follows: Licensing material from an Elsevier journal: All content posted to the web site must maintain the copyright information line on the bottom of each image; A hyper-text must be included to the Homepage of the journal from which you are licensing at <http://www.sciencedirect.com/science/journal/xxxxx> or the Elsevier homepage for books at

<http://www.elsevier.com>; Central Storage: This license does not include permission for a scanned version of the material to be stored in a central repository such as that provided by Heron/XanEdu.

Licensing material from an Elsevier book: A hyper-text link must be included to the Elsevier homepage at <http://www.elsevier.com>. All content posted to the web site must maintain the copyright information line on the bottom of each image.

Posting licensed content on Electronic reserve: In addition to the above the following clauses are applicable: The web site must be password-protected and made available only to bona fide students registered on a relevant course. This permission is granted for 1 year only. You may obtain a new license for future website posting.

17. For journal authors: the following clauses are applicable in addition to the above:

Preprints:

A preprint is an author's own write-up of research results and analysis, it has not been peer-reviewed, nor has it had any other value added to it by a publisher (such as formatting, copyright, technical enhancement etc.).

Authors can share their preprints anywhere at any time. Preprints should not be added to or enhanced in any way in order to appear more like, or to substitute for, the final versions of articles however authors can update their preprints on arXiv or RePEc with their Accepted Author Manuscript (see below).

If accepted for publication, we encourage authors to link from the preprint to their formal publication via its DOI. Millions of researchers have access to the formal publications on ScienceDirect, and so links will help users to find, access, cite and use the best available version. Please note that Cell Press, The Lancet and some society-owned have different preprint policies. Information on these policies is available on the journal homepage.

Accepted Author Manuscripts: An accepted author manuscript is the manuscript of an article that has been accepted for publication and which typically includes author-incorporated changes suggested during submission, peer review and editor-author communications.

Authors can share their accepted author manuscript:

- immediately
 - o via their non-commercial person homepage or blog
 - o by updating a preprint in arXiv or RePEc with the accepted manuscript
 - o via their research institute or institutional repository for internal institutional uses or as part of an invitation-only research collaboration work-group
 - o directly by providing copies to their students or to research collaborators for their personal use
 - o for private scholarly sharing as part of an invitation-only work group on commercial sites with which Elsevier has an agreement
- after the embargo period
 - o via non-commercial hosting platforms such as their institutional repository
 - o via commercial sites with which Elsevier has an agreement

In all cases accepted manuscripts should:

- link to the formal publication via its DOI
- bear a CC-BY-NC-ND license - this is easy to do

-
- if aggregated with other manuscripts, for example in a repository or other site, be shared in alignment with our hosting policy not be added to or enhanced in any way to appear more like, or to substitute for, the published journal article.

Published journal article (JPA): A published journal article (PJA) is the definitive final record of published research that appears or will appear in the journal and embodies all value-adding publishing activities including peer review co-ordination, copy-editing, formatting, (if relevant) pagination and online enrichment.

Policies for sharing publishing journal articles differ for subscription and gold open access articles:

Subscription Articles: If you are an author, please share a link to your article rather than the full-text. Millions of researchers have access to the formal publications on ScienceDirect, and so links will help your users to find, access, cite, and use the best available version. Theses and dissertations which contain embedded PJAs as part of the formal submission can be posted publicly by the awarding institution with DOI links back to the formal publications on ScienceDirect.

If you are affiliated with a library that subscribes to ScienceDirect you have additional private sharing rights for others' research accessed under that agreement. This includes use for classroom teaching and internal training at the institution (including use in course packs and courseware programs), and inclusion of the article for grant funding purposes.

Gold Open Access Articles: May be shared according to the author-selected end-user license and should contain a [CrossMark logo](#), the end user license, and a DOI link to the formal publication on ScienceDirect.

Please refer to Elsevier's [posting policy](#) for further information.

18. **For book authors** the following clauses are applicable in addition to the above: Authors are permitted to place a brief summary of their work online only. You are not allowed to download and post the published electronic version of your chapter, nor may you scan the printed edition to create an electronic version. **Posting to a repository:** Authors are permitted to post a summary of their chapter only in their institution's repository.

19. **Thesis/Dissertation:** If your license is for use in a thesis/dissertation your thesis may be submitted to your institution in either print or electronic form. Should your thesis be published commercially, please reapply for permission. These requirements include permission for the Library and Archives of Canada to supply single copies, on demand, of the complete thesis and include permission for Proquest/UMI to supply single copies, on demand, of the complete thesis. Should your thesis be published commercially, please reapply for permission. Theses and dissertations which contain embedded PJAs as part of the formal submission can be posted publicly by the awarding institution with DOI links back to the formal publications on ScienceDirect.

Elsevier Open Access Terms and Conditions

You can publish open access with Elsevier in hundreds of open access journals or in nearly 2000 established subscription journals that support open access publishing. Permitted third party re-use of these open access articles is defined by the author's choice of Creative Commons user license. See our [open access license policy](#) for more information.

Terms & Conditions applicable to all Open Access articles published with Elsevier:

Any reuse of the article must not represent the author as endorsing the adaptation of the article nor should the article be modified in such a way as to damage the author's honour or reputation. If any changes have been made, such changes must be clearly indicated.

The author(s) must be appropriately credited and we ask that you include the end user license and a DOI link to the formal publication on ScienceDirect.

If any part of the material to be used (for example, figures) has appeared in our publication with credit or acknowledgement to another source it is the responsibility of the user to ensure their reuse complies with the terms and conditions determined by the rights holder.

Additional Terms & Conditions applicable to each Creative Commons user license:

CC BY: The CC-BY license allows users to copy, to create extracts, abstracts and new works from the Article, to alter and revise the Article and to make commercial use of the Article (including reuse and/or resale of the Article by commercial entities), provided the user gives appropriate credit (with a link to the formal publication through the relevant DOI), provides a link to the license, indicates if changes were made and the licensor is not represented as endorsing the use made of the work. The full details of the license are available at <http://creativecommons.org/licenses/by/4.0>.

CC BY NC SA: The CC BY-NC-SA license allows users to copy, to create extracts, abstracts and new works from the Article, to alter and revise the Article, provided this is not done for commercial purposes, and that the user gives appropriate credit (with a link to the formal publication through the relevant DOI), provides a link to the license, indicates if changes were made and the licensor is not represented as endorsing the use made of the work. Further, any new works must be made available on the same conditions. The full details of the license are available at <http://creativecommons.org/licenses/by-nc-sa/4.0>.

CC BY NC ND: The CC BY-NC-ND license allows users to copy and distribute the Article, provided this is not done for commercial purposes and further does not permit distribution of the Article if it is changed or edited in any way, and provided the user gives appropriate credit (with a link to the formal publication through the relevant DOI), provides a link to the license, and that the licensor is not represented as endorsing the use made of the work. The full details of the license are available at <http://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/4.0>. Any commercial reuse of Open Access articles published with a CC BY NC SA or CC BY NC ND license requires permission from Elsevier and will be subject to a fee.

Commercial reuse includes:

- Associating advertising with the full text of the Article
- Charging fees for document delivery or access
- Article aggregation
- Systematic distribution via e-mail lists or share buttons

Posting or linking by commercial companies for use by customers of those companies.

20. Other Conditions:

v1.8

Questions? customercare@copyright.com or +1-855-239-3415 (toll free in the US) or +1-978-646-2777.

Apéndice **B**

Desarrollo del Modelo de Descomposición de Ozono MLNvS

En este anexo se desarrolla en detalle el modelo matemático de descomposición del ozono descrito en la subsección 4.2.1 del modelo reactivo MLNvS. Según este modelo se obtiene la matriz estequiométrica Ecuación 4.3:

$$\mathbf{M} = \begin{matrix} & \text{O}_3 & \text{HO}_2^- & \text{O}_2 & \text{HO}_2^\bullet & \text{O}_3^{\bullet-} & \text{HO}^\bullet \\ \begin{matrix} r_{d1} \\ r_{d2} \\ r_{d3} \\ r_{d4} \\ r_{d5} \\ r_{d6} \\ r_{d7} \end{matrix} & \begin{pmatrix} -1 & 1 & 1 & 0 & 0 & 0 \\ -1 & -1 & 2 & 0 & 0 & 0 \\ -1 & -1 & 0 & 1 & 1 & 0 \\ 0 & 1 & 1 & -2 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 & -1 & 1 \\ -1 & 0 & 1 & 1 & 0 & -1 \\ 0 & -1 & 0 & 1 & 0 & -1 \end{pmatrix} \end{matrix} \quad (\text{B.1})$$

La matriz estequiométrica está relacionada con la ecuación global de velocidad de cada sustancia (R) según:

$$\mathbf{R} = \mathbf{M}^T \mathbf{r} \quad (\text{B.2})$$

donde \mathbf{r} es el vector de las etapas individuales de reacción.

A partir de la matriz estequiométrica y considerando la hipótesis de estado estacionario para las tres especies radicales HO_2^\bullet , $\text{O}_3^{\bullet-}$ y HO^\bullet , se obtiene el siguiente

sistema de ecuaciones diferenciales para un **reactor discontinuo de tanque agitado**:

$$\begin{aligned}
 \frac{dz_{d1}}{dt} &= -k'_{d1} [\text{OH}^-] z_{d1} - k'_{d2} z_{d1} z_{d2} - k'_{d3} z_{d1} z_{d2} - k'_{d6} z_{d1} z_{d6} \\
 \frac{dz_{d2}}{dt} &= k'_{d1} [\text{OH}^-] z_{d1} - k'_{d2} z_{d1} z_{d2} - k'_{d3} z_{d1} z_{d2} + k'_{d4} z_{d4}^2 - k'_{d7} z_{d2} z_{d6} \\
 \frac{dz_{d3}}{dt} &= -k'_{d1} [\text{OH}^-] z_{d1} + 2k'_{d2} z_{d1} z_{d2} + k'_{d4} z_{d4}^2 + k'_{d5} z_{d5} + k'_{d6} z_{d1} z_{d6} \quad (\text{B.3}) \\
 0 &= k'_{d3} z_{d1} z_{d2} - 2k'_{d4} z_{d4}^2 + k'_{d6} z_{d1} z_{d6} + k'_{d7} z_{d2} z_{d6} \\
 0 &= k'_{d3} z_{d1} z_{d2} - k'_{d5} z_{d5} \\
 0 &= k'_{d5} z_{d5} - k'_{d6} z_{d1} z_{d6} - k'_{d7} z_{d2} z_{d6}
 \end{aligned}$$

siendo $z_{d1} = [\text{O}_3]$, $z_{d2} = [\text{HO}_2^-]$, $z_{d3} = [\text{O}_2]$, $z_{d4} = [\text{HO}_2^\bullet]$, $z_{d5} = [\text{O}_3^\bullet]$ y $z_{d6} = [\text{HO}^\bullet]$.

De la quinta ecuación se deduce que:

$$k'_{d5} z_{d5} = k'_{d3} z_{d1} z_{d2} \quad (\text{B.4})$$

Consecuentemente de la sexta ecuación:

$$z_{d6} = \frac{k'_{d3} z_{d1} z_{d2}}{k'_{d6} z_{d1} + k'_{d7} z_{d2}} \quad (\text{B.5})$$

Si se tiene en cuenta la Ecuación B.5 la cuarta ecuación se anula, ya que es combinación lineal de la quinta y la sexta (el rango de la matriz es 5). De este modo el sistema de ecuaciones diferenciales queda como:

$$\begin{aligned}
 \frac{dz_{d1}}{dt} &= -k'_{d1} [\text{OH}^-] z_{d1} - k'_{d2} z_{d1} z_{d2} - k'_{d3} z_{d1} z_{d2} - k'_{d6} z_{d1} \frac{k'_{d3} z_{d1} z_{d2}}{k'_{d6} z_{d1} + k'_{d7} z_{d2}} \\
 \frac{dz_{d2}}{dt} &= k'_{d1} [\text{OH}^-] z_{d1} - k'_{d2} z_{d1} z_{d2} - k'_{d3} z_{d1} z_{d2} - k'_{d7} z_{d2} \frac{k'_{d3} z_{d1} z_{d2}}{k'_{d6} z_{d1} + k'_{d7} z_{d2}} \\
 \frac{dz_{d3}}{dt} &= -k'_{d1} [\text{OH}^-] z_{d1} + 2k'_{d2} z_{d1} z_{d2} + k'_{d3} z_{d1} z_{d2} + k'_{d6} z_{d1} \frac{k'_{d3} z_{d1} z_{d2}}{k'_{d6} z_{d1} + k'_{d7} z_{d2}} \quad (\text{B.6})
 \end{aligned}$$

Se adimensionalizan las variables de estado según:

$$x_{d1} = \frac{[\text{O}_3]}{[\text{O}_3]_0} \quad x_{d2} = \frac{[\text{HO}_2^-]}{[\text{O}_3]_0} \quad x_{d3} = \frac{[\text{O}_2]}{[\text{O}_3]_0} \quad (\text{B.7})$$

De este modo y reordenando las variables se obtiene el sistema de ecuaciones diferenciales del modelo MLNvS:

$$\begin{aligned} \frac{dx_{d1}}{dt} &= -k'_{d1} [\text{OH}^-] x_{d1} - (k'_{d2} + k'_{d3}) [\text{O}_3]_0 (1 - x_{d2}) x_{d1} - \frac{k'_{d3} k'_{d6} [\text{O}_3]_0 x_{d1}^2 (1 - x_{d2})}{k'_{d6} x_{d1} + k'_{d7} (1 - x_{d2})} \\ \frac{dx_{d2}}{dt} &= -k'_{d1} [\text{OH}^-] x_{d1} + k'_{d2} [\text{O}_3]_0 (1 - x_{d2}) x_{d1} + \frac{k'_{d3} k'_{d7} [\text{O}_3]_0 x_{d1} (1 - x_{d2})^2}{k'_{d6} x_{d1} + k'_{d7} (1 - x_{d2})} \\ \frac{dx_{d3}}{dt} &= k'_{d1} [\text{OH}^-] x_{d1} + 2(k'_{d2} + k'_{d3}) [\text{O}_3]_0 (1 - x_{d2}) x_{d1} + \frac{k'_{d3} k'_{d6} [\text{O}_3]_0 x_{d1}^2 (1 - x_{d2})}{k'_{d6} x_{d1} + k'_{d7} (1 - x_{d2})} \end{aligned} \quad (\text{B.8})$$

cuyas condiciones iniciales serán $x_{d1} = 1$ y x_{d2} y x_{d3} en función de las concentraciones iniciales de cada situación a estudio.

Estudio Comparativo de dos Modelos Matemáticos de un Reactor de Burbujeo

A continuación se adjunta el trabajo presentado en el II Congreso I+D+i Campus de Alcoy “Creando Sinergias”. En este trabajo se analizan a modo de comparación los dos modelos descritos en el Capítulo 3. Ambos modelos se simulan y se ajustan a datos experimentales para calcular la constante cinética de una reacción de segundo orden. A continuación se destacan los datos de esta contribución:

- Título del capítulo: Modelos dinámicos generalizados para reactores gas-líquido. Análisis de modelos microscópicos de película y macroscópicos de flujo.
- Autores: J. Ferre-Aracil, S. C. Cardona, J. Navarro-Laboulais
- Congreso: II Congreso I+D+i. Campus de Alcoy “Creando Sinergias”
- Fecha: Noviembre 2014
- ISBN: 978-84-942655-2-5

Modelos dinámicos generalizados para reactores gas-líquido. Análisis de modelos microscópicos de película y macroscópicos de flujo

J. Ferre-Aracil, S.C. Cardona, J. Navarro-Laboulais

Instituto de Seguridad Industrial, Radiofísica y Medioambiental (ISIRYM),
Departamento de Ingeniería Química y Nuclear, Universitat Politècnica de València
Plaza Ferrándiz y Carbonell s/n, Alcoi, (Alicante)
e-mail: jnavarla@iqn.upv.es

RESUMEN

En este trabajo se analiza un modelo macroscópico de fase y un modelo microscópico de película para un reactor gas-líquido. Ambos modelos se desarrollan y se aplican a una situación experimental correspondiente a la degradación de un colorante mediante ozono. Los resultados muestran que ambos modelos reproducen de manera muy similar los datos experimentales. Además, mediante ajuste a los datos se estima la constante cinética cuyo valor es similar entre los dos modelos.

INTRODUCCIÓN

La modelización de procesos químicos es necesaria para el correcto diseño, escalado y control de los mismos. En el caso de los reactores gas-líquido este hecho se hace más patente debido a la combinación de los procesos de transferencia de materia, la hidrodinámica de ambas fases y las reacciones químicas. Las teorías clásicas definen diferentes regímenes cinéticos con el fin de simplificar el proceso de modelado. Sin embargo, en transitorios o en reactores no estacionarios el régimen cinético cambiará con el tiempo, por lo que es necesario definir la dinámica de estos sistemas.

MODELOS MATEMÁTICOS Y MÉTODOS NUMÉRICOS

Se han utilizado dos modelos matemáticos diferentes para un reactor gas-líquido como el mostrado en la Figura. 1. El compuesto A entra en la fase gas y se transfiere a la fase líquida donde reacciona mediante una reacción de 2º orden con el compuesto B, que se encuentra en una concentración inicial en el líquido, C_{B0} . Además, se asume como hipótesis que el gas se comporta de forma ideal, que hay mezcla completa en las dos fases y que la resistencia a la transferencia en la fase gas es despreciable. Ambos modelos se han implementado y resuelto en Matlab 2013b.

El primer modelo matemático consiste en un modelo macroscópico de flujo, que se basa en la definición del factor de mejora, E , como la relación entre el flujo de transferencia a través de la interfase cuando hay reacción química frente a cuando no la hay, para una misma fuerza impulsora. Por tanto, el término de transferencia de materia se definirá por el producto del coeficiente de transferencia de materia, $k_L a$, y E . Si se normalizan las concentraciones en fase líquida según la Eq. (1), el modelo se describe por la Eq. (2), donde se incluyen los balances de materia para A en fase gas y líquida y para B en fase líquida.

$$z_A(t) = \frac{H_A C_A^b(t)}{y_{A0} P_T}; \quad z_B(t) = \frac{C_B^b(t)}{C_{B0}} \quad (1)$$

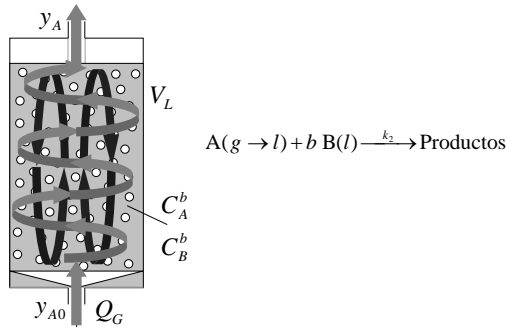


Figura 1. Esquema del reactor gas-líquido y la reacción de segundo orden que se considera.

$$\left. \begin{aligned} \frac{dy_A(t)}{dt} &= \frac{Q_G}{V_L} \frac{1-\varepsilon}{\varepsilon} (1-y_{A0}) \left(\frac{y_{A0}}{1-y_{A0}} - \frac{y_A(t)}{1-y_A(t)} \right) - \frac{R \cdot T}{P_T \cdot \varepsilon} \frac{E k_L a}{H_A} (y_A(t) - y_{A0} \cdot z_A(t)) \\ \frac{dz_A(t)}{dt} &= E \cdot \frac{k_L a}{1-\varepsilon} \left(\frac{H_A C_{Ai}}{y_{A0} P_T} - z_A(t) \right) - k_2 C_{Be} z_A(t) z_B(t) \\ \frac{dz_B(t)}{dt} &= -k_2 \frac{y_{A0} P_T}{H_A} z_A(t) z_B(t) \end{aligned} \right\} (2)$$

Para el cálculo del factor de mejora se utilizará la ecuación de Yeramian y cols. [1]. Esta ecuación es función del módulo de Hatta, Ha , y del factor de mejora a velocidad infinita, E_i , que precisa de la concentración en la interfase, C_{Ai} , cuyo cálculo implica hacer uso de E . Por tanto, E se calcula mediante un proceso iterativo como el de la Figura 2 que se inicia con el valor de Ha [2].

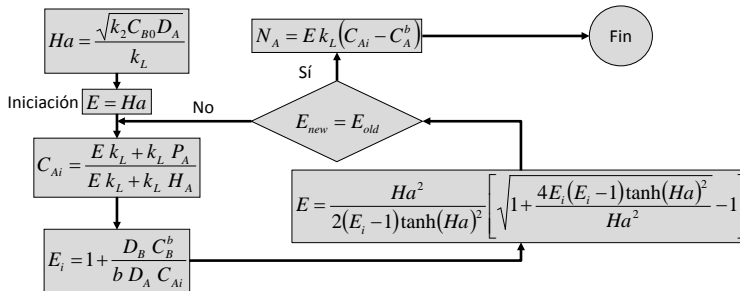


Figura 2. Esquema para el cálculo del factor de mejora, E .

El otro modelo es un modelo microscópico de película de líquido, el cual se considera como una capa de difusión. En la Eq. (3) se muestran las ecuaciones resultantes de realizar los balances de materia de A en la fase gas y de A y B en la película de difusión y en el seno del líquido. Se aplica el método de líneas en la película de líquido

para discretizar las derivadas espaciales correspondientes a los términos de difusión [3-6]. De este modo se obtiene un sistema de EDOs que se resuelve numéricamente.

$$\left. \begin{aligned} \frac{y_A(t)}{dt} &= \frac{Q_0}{V_L} \frac{1-\varepsilon}{\varepsilon} (1-y_{A0}) \left(\frac{y_{A0}}{1-y_{A0}} - \frac{y_A(t)}{1-y_A(t)} \right) - \frac{R \cdot T}{P_T \cdot \varepsilon} D_A a \left(\frac{\partial C_A(z,t)}{\partial z} \right)_{z=0} \\ \frac{\partial C_i}{\partial t} &= D_i \frac{\partial^2 C_i(z,t)}{\partial z^2} - k_2 C_A(z,t) C_B(z,t) \quad i = A, B \\ \frac{\partial C_i^b(t)}{\partial t} &= -D_i \frac{a}{(1-\varepsilon)} \left(\frac{\partial C_i(z,t)}{\partial z} \right)_{z=\delta} - k_2 C_A^b(t) C_B^b(t) \quad i = A, B \end{aligned} \right\} \quad (3)$$

Se calcula, a posteriori, el factor de mejora a partir de los datos de simulación de la película de líquido. Para ello, a cada instante de tiempo, se calcula la derivada del perfil de concentración de A en la interfase con el gas y se divide por la pendiente de la recta que une las concentraciones en los extremos de dicho perfil de concentraciones. De este modo se calcula la relación entre el flux con reacción y sin reacción para una misma fuerza impulsora.

RESULTADOS

Para comprobar los modelos se utilizan datos experimentales de la degradación de un colorante azo, Acid Red 27 (AR27), en medio acuoso mediante ozono. Los experimentos se realizan en la planta piloto descrita en [5,6] en un reactor de 1 L. El reactor contiene una pequeña cámara de gas previa al reactor y la cámara de gas que queda en la parte superior, por ello se consideran dos ecuaciones adicionales para modelar la hidrodinámica del gas [5,6]. Durante la degradación del AR27 se mide la absorbancia del mismo a 520 nm y la concentración de ozono a la salida del reactor. Sobre estos datos se realiza un ajuste de los modelos matemáticos para calcular la constante cinética k_2 . Para ello se utiliza la función *lsqnonlin* de Matlab.

Se analizan diferentes experimentos en los que se varía la concentración inicial del colorante ($[AR27]_0$) y la concentración de entrada del ozono ($[O_3]_{in}$). Los resultados de la constante cinética obtenida en cada caso se muestran en la Tabla 1. Como se puede observar los valores obtenidos usando uno u otro modelo son muy similares, lo que indica que ambos modelos son análogos para este caso. Por otra parte, en la Figura 3 se muestra como ejemplo uno de los casos ajustados, donde se observa que ambos modelos se superponen y reproducen adecuadamente los datos experimentales.

Tabla 1. Valores de la constante cinética, k_2 , obtenidos por cada modelo en cada experimento en $M^{-1} s^{-1}$.

$[Ar27]_0$ (M)	$[O_3]_{in}$ (g m ⁻³)	Modelo Macroscópico	Modelo de Capa Dinámica
$3 \cdot 10^{-5}$	52.3	2760	2499
$5 \cdot 10^{-5}$	53	2095	1925
$5 \cdot 10^{-5}$	53	2095	1925
$5 \cdot 10^{-5}$	64.6	1950	1782
$5 \cdot 10^{-5}$	74.9	1930	1703
$7 \cdot 10^{-5}$	54.1	1898	1753

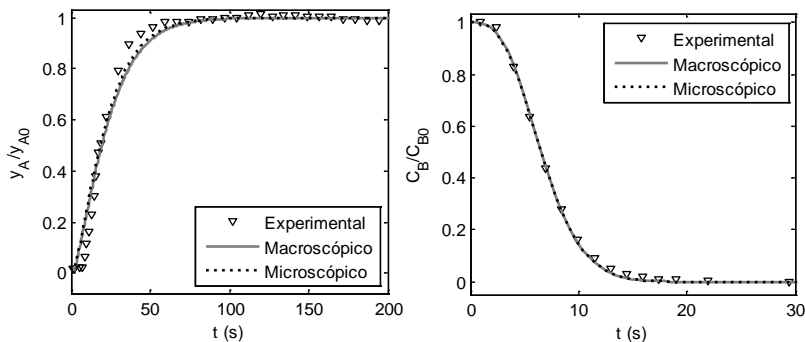


Figura 3. Resultados experimentales de la concentración normalizada de ozono en fase gas a la salida del reactor (y_A/y_{A0}) y de la concentración normalizada del colorante (C_B/C_{B0}), junto a las simulaciones de los dos modelos con el valor de k_2 estimado.

CONCLUSIONES

En este trabajo se han analizado dos modelos matemáticos diferentes que reproducen las observaciones experimentales y obtienen evoluciones temporales similares en el caso de una cinética de segundo orden. El modelo microscópico de película permite determinar los perfiles de concentraciones en la película de líquido. Además, este modelo presenta la ventaja de que puede adaptarse fácilmente a mecanismos de reacción complejos, mientras que el modelo macroscópico de flujo precisa de la ecuación para el cálculo de Hatta que es diferente para cada mecanismo de reacción.

AGRADECIMIENTOS

Los autores desean agradecer al Programa de Ayudas de Investigación y Desarrollo (PAID) de la Universitat Politècnica de València (UPV-PAID-FPI-2010-04).

REFERENCIAS

- [1] Yeramian, A.A., Gottifredi J.C., Ronco, J.J., Chem. Eng. Sci. 25 (10), 1622-1625 (1970).
- [2] Santamaría J., Ingeniería de Reactores, ed. Síntesis (1999).
- [3] Navarro-Laboulais J., Cardona S.C., Torregrosa J.I., Abad A., López F., AIChE J., 52 (8), 2851-2863 (2006).
- [4] Navarro-Laboulais J., Cardona S.C., Torregrosa J.I., Abad A., López F., Comput. Chem. Eng., 32, 2382-2394 (2008).
- [5] Cardona S.C., López F., Abad A., Navarro-Laboulais J., Can. J. Chem. Eng., 88, 491-502 (2010).
- [6] Ferre-Aracil J Cardona S.C., López F., Abad A., Navarro-Laboulais J., Ozone-Sci Eng., 35, 423-437 (2013).