



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO**  
PROGRAMA DE MAESTRÍA Y DOCTORADO EN INGENIERÍA  
AMBIENTAL-AGUA

DEGRADACIÓN DE FENOL POR FOTO-FENTON MODIFICADO

TESIS  
QUE PARA OPTAR POR EL GRADO DE:  
MAESTRO EN INGENIERÍA

PRESENTA:  
I.B.I. CARLOS PÉREZ PLIEGO DEL CASTILLO

TUTOR PRINCIPAL  
DR. PANDIYAN THANGARASU  
FACULTAD DE QUÍMICA, UNAM

COMITÉ TUTOR  
DRA. PETYA MIJAYLOVA NACHEVA  
INSTITUTO MEXICANO DE TECNOLOGÍA DEL AGUA  
DRA. ROSA MARÍA RAMIREZ ZAMORA  
INSTITUTO DE INGENIERÍA, UNAM  
DRA. GEORGINA FERNÁNDEZ VILLAGOMEZ  
FACULTAD DE INGENIERÍA, UNAM  
DRA. MARÍA TERESA ORTA LEDEZMA  
INSTITUTO DE INGENIERÍA, UNAM

CIUDAD UNIVERSITARIA, CIUDAD DE MÉXICO NOVIEMBRE 2019



Universidad Nacional  
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

**Biblioteca Central**



**UNAM – Dirección General de Bibliotecas**  
**Tesis Digitales**  
**Restricciones de uso**

**DERECHOS RESERVADOS ©**  
**PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL**

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

**JURADO ASIGNADO:**

Presidente: Dra. Petya Mijailova Nacheva  
Secretario: Dra. Rosa María Ramírez Zamora  
Vocal: Dr. Pandiyan Sarasvathi Tharangasu  
1<sup>er</sup> Suplente Dra. Georgina Fernández Villagomez  
2<sup>do</sup> Suplente Dra. María Teresa Orta Ledesma

Lugar donde se realizó la tesis:

**FACULTAD DE QUÍMICA, UNAM**

**TUTOR DE TESIS:  
DR. PANDIYAN S. THARANGASU**

-----  
FIRMA

MÉXICO, D. F. NOVIEMBRE 2019

## **Agradecimientos**

A la Universidad Nacional Autónoma de México por todo lo aprendido dentro y fuera de sus aulas.

Al Dr. Pandiyan Thangarasu por su ayuda y amistad.

A mi esposa María Antonieta por todos los momentos de los últimos años.

A mis hijos Iker e Ismael por ser el motor que me ayuda a esforzarme cada día más.

A mis padres, Victoria y Ruffo, por todo su apoyo y amor a lo largo de los años.

A mis hermanos, Victoria y Ruffo, por su cariño.

A mi suegro Carlos por su paciencia y ayuda.

A mis compañeros de laboratorio por sus consejos para este trabajo.

A todos mis amigos y seres queridos por estar siempre cuando se necesitan.

## RESUMEN

Uno de los contaminantes más comunes en las aguas industriales es el fenol y sus derivados que se requieren remover debido a su toxicidad, alta demanda de oxígeno y baja biodegradabilidad. Existen varias tecnologías para el tratamiento de estos compuestos entre los que se encuentran los Proceso de Oxidación Avanzada (POA) El reactivo de Fenton ( $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$ ) ha demostrado ser efectivo para degradar compuestos orgánicos, sin embargo, su efectividad solo se lleva a cabo a bajos valores de pH (3-4). Al aplicar luz UV o incluso visible, lo cual se denomina Foto-Fenton, la eficiencia de la reacción se eleva considerablemente, ya que la radiación proporciona la energía para que se lleve a cabo la fotólisis de los complejos de  $\text{Fe}^{3+}$ , lo que lleva a que se regenere a  $\text{Fe}^{2+}$  y más radicales OH. En la reacción de Fenton modificada un agente quelante se combina con  $\text{Fe}^{2+}$  o  $\text{Fe}^{3+}$  para hacer un complejo estable metal-quelante lo que minimizando el consumo de hierro soluble evitando su precipitación y se tiene cierto control en la formación de radicales OH. En este estudio para el reactivo de Fenton y Foto-Fenton modificado se ha propuesto el uso de ligantes ( $[\text{FeL}]^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$ ; donde  $L=2,2':6,2''$ -Terpiridina,  $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ ). Los resultados mostraron que los ligantes tienen un papel importante en la oxidación de  $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ , así mismo, el reactivo de Fenton y foto-Fenton modificado puede usarse tanto en condiciones ácidas como neutras (pH 3-7), mientras el reactivo de Fenton solo trabaja a pH ácidos.

Se aplicó un diseño experimental central compuesto  $2^k$  en la degradación de fenol en el que las variables fueron las dosis de  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2$  y pH. Se obtuvieron ecuaciones cuadráticas en las gráficas de superficie de respuesta utilizando el programa Design Expert. Las cinéticas químicas permitieron obtener modelos matemáticos de primer orden, cuando se aplica luz UV pueden ser de primer y segundo orden. Los porcentajes de remoción de fenol fueron mayores al 80%. Utilizando luz UV y los ligantes a pH mayores de 5 se tiene una remoción de fenol mayor al 50% en 90 minutos, aunque se requiere una mayor cantidad de reactivos.

## ABSTRACT

One of the most common pollutants in industrial wastewaters are the phenolic compounds that are required to be removed due to their toxicity, high oxygen demand and low biodegradability. There are several types of treatment technologies for the treatment of these compounds among them are the Advanced Oxidation Processes (AOP's). Fenton's reagent ( $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$ ) is an AOP that has been shown to be effective in degrading organic compounds, however, the main disadvantage is its pH dependency to achieve the best degradation efficiency (optimum pH value is 3). The Fenton process that takes place in presence of UV light or visible light, called the Photo-Fenton process, rises considerably the efficiency of the reaction, since the radiation provides the energy for the photolysis of the  $\text{Fe}^{3+}$  complexes to take place, which leads to that regenerates to  $\text{Fe}^{2+}$  and more  $\cdot\text{OH}$  radicals. In the modified Fenton reaction, a chelating agent is combined with  $\text{Fe}^{2+}$  or  $\text{Fe}^{3+}$  to make a stable metal-chelating complex which minimizes the consumption of soluble iron avoiding its precipitation and has some control in the formation of OH radicals. The modified Fenton and photo-Fenton reagent in this study has proposed the use of ligands ( $[\text{FeL}]^{2+} / \text{H}_2\text{O}_2$ ; where  $L = 2,2':6,2''\text{-Terpyridine}$ ,  $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ ) The results showed that these ligands have an important role in the oxidation of  $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ , likewise, the modified Fenton and photo-Fenton reagents can be used both in acid and neutral conditions (pH 3-7), while the Fenton reagent only works at acidic pH.

A central composite design was used to explore the influence of operational variables such as pH, initial concentration of  $\text{H}_2\text{O}_2$  and  $\text{Fe}^{2+}$  and quadratic equations were obtained using response surface plots. Chemical kinetics allowed to obtain first order equations and when UV light was applied first and second order equations suggesting a mixed type (pseudo first order). Phenol removal rate was greater than 80% in most cases. Phenol degradation greater than 50% using UV light and ligands was obtained at pH >5, although using higher doses of reagents.

## Contenido

<b>1. INTRODUCCIÓN</b> .....	<b>1</b>
1.1 Justificación .....	3
1.2 Hipótesis.....	5
1.3 Objetivos.....	5
1.3.1 Objetivo General .....	5
1.3.2 Objetivos Específicos .....	5
<b>2 MARCO TEÓRICO</b> .....	<b>6</b>
2.1 Usos del Agua.....	6
2.2 Tipos de Aguas residuales .....	8
2.3 Compuestos fenólicos.....	9
2.4 Compuestos fenólicos en el ambiente.....	11
2.5 Toxicidad de los fenoles .....	12
2.6 Métodos de tratamiento de las aguas residuales .....	13
2.6.1 Métodos físicos o no destructivos.....	13
2.6.2 Métodos Químicos .....	15
2.6.3 Procesos de Oxidación Avanzada (POA).....	19
2.6.3.1 Procesos basados en ozono.....	24
2.6.3.2 Procesos con calor.....	25
2.6.3.3 Procesos fotoquímicos.....	26
2.6.3.4 Procesos de alta energía .....	29
2.6.3.5 Procesos con peróxido de hidrógeno (H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ).....	29
2.6.3.5.1 Reactivo de Fenton.....	30
2.6.3.5.2 Reactivo de foto-Fenton.....	33
2.6.3.5.3 Reactivo de Fenton modificado (Compuestos de hierro/H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ).....	35
<b>3. METODOLOGÍA</b> .....	<b>38</b>
3.1 Reactivos y equipos.....	38
3.2 Síntesis de los complejos [Fe(terpy) <sub>2</sub> ]Br <sub>2</sub> ·4H <sub>2</sub> O y [Fe(terpy)Cl <sub>3</sub> ].....	39
3.3 Diagrama de flujo de la experimentación.....	40
3.4 Degradación de fenol por el reactivo de Fenton y Fenton modificado.....	40
3.4.1 Método fotométrico directo para la determinación de fenoles .....	42
3.5 Diseño de Experimentos .....	43

3.6	Cinética Química .....	46
<b>4.</b>	<b>RESULTADOS Y ANÁLISIS .....</b>	<b>48</b>
4.1	Caracterización de los complejos [Fe(terpy) <sub>2</sub> ]Br <sub>2</sub> ·4H <sub>2</sub> O y [Fe(terpy)Cl <sub>3</sub> ]... ..	48
4.2	Degradación de Fenol.....	48
4.2.1	Degradación de fenol por el reactivo de Fenton (Fe <sup>2+</sup> /H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ) .....	49
4.2.2	Degradación de fenol por el reactivo de foto-Fenton (Fe <sup>2+</sup> /H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /UV).....	51
4.2.3	Degradación de fenol por el reactivo de Fenton modificado ([Fe(terpy)Cl <sub>3</sub> ]/H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ) .....	54
4.2.4	Degradación de fenol por el reactivo de foto-Fenton modificado ([Fe(terpy)Cl <sub>3</sub> ]/H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /UV) .....	59
4.2.5	Degradación de fenol por el reactivo de Fenton modificado (K <sub>3</sub> [Fe(CN) <sub>6</sub> ]/H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ) .....	61
4.2.6	Degradación de fenol por el reactivo de foto-Fenton modificado (K <sub>3</sub> Fe(CN) <sub>6</sub> /H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /UV) .....	64
4.3	Cinética Química .....	67
4.3.1	Cinética de degradación de fenol del reactivo de Fenton (Fe <sup>2+</sup> /H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ) y foto- Fenton (Fe <sup>2+</sup> /H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /UV).....	67
4.3.2	Cinética de degradación de fenol con el reactivo de Fenton modificado [Fe(terpy)Cl <sub>3</sub> ]/H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> y [Fe(terpy)Cl <sub>3</sub> ]/H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /UV .....	70
4.3.3	Cinética de degradación de fenol con el reactivo de Fenton modificado K <sub>3</sub> [Fe(CN) <sub>6</sub> ]/H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> y K <sub>3</sub> [Fe(CN) <sub>6</sub> ]/H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /UV .....	74
4.3.4	Cinéticas a pH 7.0 .....	78
<b>5.</b>	<b>CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES .....</b>	<b>80</b>
5.1	Conclusiones.....	80
5.2	Recomendaciones.....	81
<b>6.</b>	<b>REFERENCIAS.....</b>	<b>83</b>
A.	Anexo 1 .....	<b>I</b>
B.	Anexo 2 .....	<b>VII</b>
C.	Anexo 3 .....	<b>IX</b>
D.	Anexo 4 .....	<b>XIII</b>

## Índice de figuras

<b>Figura 1.1</b>	Fuentes de agua como porcentaje del total de suministro. ....	1
<b>Figura 1.2</b>	Estructura de la terpiridina y del ferricianuro. ....	4
<b>Figura 2.1</b>	Estructura del fenol. ....	10
<b>Figura 2.2</b>	Clasificación de los Procesos de Oxidación Avanzada. ....	24
<b>Figura 2.3</b>	Vía de reacción de foto-Fenton. ....	34
<b>Figura 2.4</b>	Posible mecanismo de reacción de Fenton modificado. ....	36
<b>Figura 2.5</b>	Posibles especies transitorias en la reacción de $\text{Fe}^{2+}$ y $\text{H}_2\text{O}_2$ . ....	37
<b>Figura 3.1</b>	Diagrama de flujo de la experimentación. ....	40
<b>Figura 3.2</b>	Reactor de experimentación: ....	41
<b>Figura 3.3</b>	Reacción de la 4-aminoantipirina con fenol. ....	43
<b>Figura 3.4</b>	Diseño central compuesto. ....	44
<b>Figura 4.1</b>	Gráfica de superficie de respuesta de Fe vs $\text{H}_2\text{O}_2$ a pH=4.0 ....	50
<b>Figura 4.2</b>	Gráfica de superficie de respuesta de Fe vs pH a $[\text{H}_2\text{O}_2] = 9.0 \text{ mM}$ ....	51
<b>Figura 4.3</b>	Gráfica de superficie de respuesta entre $\text{H}_2\text{O}_2$ y pH con $[\text{Fe}^{2+}] = 0.09 \text{ mM}$ ....	51
<b>Figura 4.4</b>	Gráfica de superficie de respuesta para foto-fenton entre $\text{Fe}^{2+}$ y $\text{H}_2\text{O}_2$ . ....	53
<b>Figura 4.5</b>	Representación de superficie de respuesta para foto-Fenton entre $\text{Fe}^{2+}$ y pH. ....	53
<b>Figura 4.6</b>	Grafica de superficie de respuesta entre $\text{H}_2\text{O}_2$ y pH con $[\text{Fe}^{2+}] = 0.09 \text{ mM}$ . ....	54
<b>Figura 4.7</b>	Degradación de fenol con monoterpiridina y bisterpiridina. ....	55
<b>Figura 4.8</b>	Gráfica de superficie de respuesta de $\text{Fe}(\text{terpy})^{3+}$ y $\text{H}_2\text{O}_2$ a pH=4.0 ....	57
<b>Figura 4.9</b>	Gráfica de superficie de respuesta de $\text{Fe}(\text{terpy})^{3+}$ y pH ....	58
<b>Figura 4.10</b>	Gráfica de superficie de respuesta de $\text{H}_2\text{O}_2$ y pH ....	58
<b>Figura 4.11</b>	Gráfica de superficie de respuesta de $\text{Fe}(\text{terpy})^{3+}$ y $\text{H}_2\text{O}_2$ / UV a pH=4.0 ....	60
<b>Figura 4.12</b>	Gráfica de superficie de respuesta de $\text{Fe}(\text{terpy})^{3+}$ y pH con luz UV ....	60
<b>Figura 4.13</b>	Gráfica de superficie de respuesta de $\text{H}_2\text{O}_2$ y pH con luz UV ....	61
<b>Figura 4.14</b>	Gráfica de superficie de respuesta de $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ y $\text{H}_2\text{O}_2$ a pH de 3.6. ....	63
<b>Figura 4.15</b>	Gráfica de superficie de respuesta de $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ y pH ....	63
<b>Figura 4.16</b>	Gráfica de superficie de respuesta de $\text{H}_2\text{O}_2$ y pH ....	64
<b>Figura 4.17</b>	Gráfica de superficie de respuesta de $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ y $\text{H}_2\text{O}_2$ ....	65
<b>Figura 4.18</b>	Gráfica de superficie de respuesta de $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ y pH ....	66
<b>Figura 4.19</b>	Gráfica de superficie de respuesta de $\text{H}_2\text{O}_2$ y pH con luz UV. ....	66
<b>Figura 4.20</b>	Degradación de Fenol con $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$ . ....	68
<b>Figura 4.21</b>	Gráfica de $-\ln[\text{fenol}]$ vs tiempo. ....	68
<b>Figura 4.22</b>	Degradación de Fenol por foto-Fenton. ....	69
<b>Figura 4.23</b>	Gráfica de $-\ln[\text{fenol}]$ vs tiempo para k de primer orden ....	69
<b>Figura 4.24</b>	Gráfica de $1/C-1/C_0$ vs tiempo para sacar la k de segundo orden. ....	70
<b>Figura 4.25</b>	Gráfica de degradación de fenol por $[\text{Fe}(\text{terpy})\text{Cl}_3]/\text{H}_2\text{O}_2$ ....	71
<b>Figura 4.26</b>	Cinética de degradación de fenol de primer orden con $[\text{Fe}(\text{terpy})\text{Cl}_3]/\text{H}_2\text{O}_2$ . ....	72
<b>Figura 4.27</b>	Gráfica de $1/[\text{fenol}]-1/[\text{fenol inicial}]$ vs tiempo ....	72
<b>Figura 4.28</b>	Gráfica de la degradación de fenol por $[\text{Fe}(\text{terpy})\text{Cl}_3]/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ . ....	73
<b>Figura 4.29</b>	Gráfica de los primeros minutos del $-\ln[\text{fenol}]$ vs tiempo ....	73
<b>Figura 4.30</b>	Gráfica de $1/C-1/C_0$ vs tiempo para k de segundo orden ....	74
<b>Figura 4.31</b>	Degradación de fenol por $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6/\text{H}_2\text{O}_2$ . ....	75
<b>Figura 4.32</b>	Gráfica del $-\ln[C/C_0]$ vs tiempo para calcular la k de primer orden. ....	76
<b>Figura 4.33</b>	Degradación de fenol por $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ . ....	76
<b>Figura 4.34</b>	Gráfica del $-\ln[\text{fenol}]$ vs tiempo para calcular k de primer orden. ....	77
<b>Figura 4.35</b>	Gráfica de $(1/C-1/C_0)$ vs tiempo para calcular la k de segundo orden. ....	77

<b>Figura 4.36</b> Degradación de Fenol a pH 7.....	78
<b>Figura A.1</b> Cristales de $K_3[Fe(C_2O_4)_3]$ .....	II
<b>Figura A.2</b> Curva de calibración para la determinación del ( $\cdot$ ) del $Fe^{2+}$ .....	III
<b>Figura A.3</b> Obtención de la constante de proporcionalidad entre absorbancia y tiempo... V	
<b>Figura B.1</b> Análisis elemental de $[Fe(terpy)_2]Br_2 \cdot 4H_2O$ .....	VII
<b>Figura B.2</b> Análisis elemental de $[Fe(terpy)Cl_3]$ .....	VIII
<b>Figura C.1</b> Gráfica de C-C0 vs tiempo para calcular k de orden cero.....	X
<b>Figura C.2</b> Gráfico de $-\ln[C/C_0]$ vs tiempo para calcular k de primer orden.....	XI
<b>Figura C.3</b> Gráfica de $1/C-1/C_0$ vs tiempo para calcular la k de segundo orden. ....	XI
<b>Figura C.4</b> Espectro de absorción de la degradación de fenol .....	XII
<b>Figura D.1</b> Reactor fotoquímico. ....	XIII
<b>Figura D.2</b> Vista superior del reactor en operación. ....	XIII
<b>Figura D.3</b> Solución de fenol después de 90 minutos de reacción. ....	XIV
<b>Figura D.4</b> Degradación de fenol por el método colorimétrico de la 4-aminoantipirina. ....	XIV

## Índice de tablas

<b>Tabla 2.1</b> Composición típica de las aguas residuales domésticas.....	9
<b>Tabla 2.2.</b> Potenciales de reducción de algunos oxidantes en medio ácido.....	20
<b>Tabla 2.3</b> Compuestos orgánicos susceptibles de ser oxidados por los radicales $\cdot OH$ .....	21
<b>Tabla 2.4.</b> Plantas instaladas a nivel industrial que usan procesos de oxidación avanzada (POA).....	22
<b>Tabla 3.1</b> Reactivos utilizados en la experimentación. ....	38
<b>Tabla 3.2</b> Diseño Central Compuesto con las variables codificadas de cada experimento. ....	45
<b>Tabla 3.3</b> Formas de la ley de velocidad para los diferentes ordenes de reacción. ....	47
<b>Tabla 4.1</b> Composición química calculada y obtenida del complejo de los complejos $[Fe(terpy)_2]Br_2 \cdot 4H_2O$ y $[Fe(terpy)Cl_3]$ . ....	48
<b>Tabla 4.2</b> Resultados con el reactivo de Fenton ( $Fe^{2+}/H_2O_2$ ). ....	50
<b>Tabla 4.3</b> Resultados con el reactivo de foto-Fenton ( $Fe^{2+}/H_2O_2/UV$ ). ....	52
<b>Tabla 4.4</b> Resultados con el reactivo de terpiridina. ....	56
<b>Tabla 4.5</b> Resultados con el reactivo de foto-terpiridina. ....	59
<b>Tabla 4.6</b> Resultados con el reactivo de Fenton modificado ( $K_3[Fe(CN)_6]/H_2O_2$ ).....	62
<b>Tabla 4.7</b> Resultados con el reactivo de Fenton modificado ( $K_3[Fe(CN)_6]/H_2O_2/UV$ ). ....	65
<b>Tabla 4.8</b> Datos de cinética química del reactivo de Fenton y foto-Fenton.....	67
<b>Tabla 4.9</b> Datos de cinética química del reactivo de $[Fe(terpy)Cl_3]/H_2O_2$ y $[Fe(terpy)Cl_3]/H_2O_2/UV$ .....	71
<b>Tabla 4.10</b> Datos de cinética química del reactivo de $K_3[Fe(CN)_6]/H_2O_2$ y $K_3[Fe(CN)_6]/H_2O_2/UV$ .....	75
<b>Tabla A.1</b> Valores de Absorbancia vs $[Fe(phen)_3]$ .....	III
<b>Tabla A.2</b> Valores de D.O. vs tiempo de irradiación del actinómetro. ....	IV
<b>Tabla C.1</b> Formas de la ley de velocidad para los diferentes ordenes de reacción. ....	IX
<b>Tabla C.2</b> Degradación de fenol por $K_3[Fe(CN)_6]/H_2O_2/UV$ .....	IX
<b>Tabla C.3</b> Cálculo de k por el método integral. ....	X

# 1. INTRODUCCIÓN

El agua cubre cerca del 71% de la superficie del planeta Tierra; sin embargo, la mayor parte es agua salobre y aproximadamente un 2.8% es agua dulce, de la cual el 78% se encuentra en forma de hielo en los casquetes polares y el 22% se encuentra en lagos, ríos y lagunas, mientras que sólo el 0.6% es accesible para consumo humano (figura 1.1). Se usa agua para casi todas las actividades como producción de alimentos, en la mayoría de las industrias y para generar energía, ocasionando que exista una gran demanda por este recurso y que no siempre es posible satisfacerla al no haber disponibilidad (Jiménez, 2001).



**Figura 1.1** Fuentes de agua como porcentaje del total de suministro.

Tomado de Henry y Heinke, 1989.

Además, el desarrollo de los pueblos está estrechamente vinculado con el agua ya que es un factor importante en el establecimiento de ciudades o industrias. Durante el último siglo la población mundial se ha cuadruplicado de 1600 millones en 1900 a más de 7600 millones de personas en 2018, mientras que el consumo de agua se ha sextuplicado. Esto ha traído como consecuencia que en el siglo XX la mitad de los humedales se hayan perdido y que algunos ríos no lleguen al mar. En cuanto a agua potable más de 2000 millones de personas viven en países que sufren fuerte escasez y 4000 millones viven en países con una grave escasez por lo menos un

mes al año. En 2015 solo dos de cada cinco personas tuvieron acceso a servicios de saneamiento y 2300 millones carecen de servicios básicos de drenaje (UNESCO, 2019). En México cerca de 6.5 millones carecen de agua potable y 12 millones no cuentan con servicio de alcantarillado, en un futuro puede existir una situación crítica de desabasto (Conagua, 2018).

En el año 2000 se adoptó la Declaración del Milenio de las Naciones Unidas por 189 países miembros, en donde se señala que para el año 2015 se debía reducir a la mitad el porcentaje de personas que carezcan de acceso sostenible a agua potable y a servicios básicos de saneamiento. En el año 2015, el 29% de la población no contaba con suministros de agua potable gestionados de manera segura y el 59% de las aguas residuales reciben un tratamiento seguro (ONU, 2008 y 2018).

La actividad industrial ha traído como consecuencia un incremento de sustancias tóxicas y poco biodegradables, como plaguicidas, herbicidas, fenoles, dioxinas, entre otros. Muchos de estos compuestos están en forma de corrientes acuosas, que contienen concentraciones bajas para que se puedan recuperar, pero lo suficientemente elevadas para constituir una fuente de contaminación importante. La Ley General del Equilibrio Ecológico y Protección al Ambiente (LGEEPA, 2018) en su artículo 3 fracción VII define a un contaminante como toda materia o energía en cualesquiera de sus estados físicos, que, al incorporarse o actuar en la atmósfera, agua, suelo, flora, fauna o cualquier elemento natural, altere o modifique su composición y condición natural.

Las aguas de uso doméstico se pueden tratar eficientemente por métodos convencionales siendo los biológicos los más ampliamente utilizados. Estos métodos no son suficientes para descontaminar aguas industriales y para solventar el problema se están siguiendo dos estrategias (Malato *et al.*, 2002):

- Tratamiento de aguas potables, superficiales y subterráneas. La descontaminación se realiza mediante procedimientos que combinan coagulación y floculación, filtración y esterilización.
- Tratamiento de aguas residuales con compuestos no biodegradables; entre estos tratamientos están los métodos catalíticos y fotoquímicos que se han denominado POA (Procesos de Oxidación Avanzada).

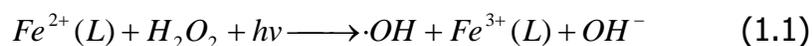
## 1.1 Justificación

Una gran cantidad de compuestos aromáticos son descargados continuamente al medio ambiente sin un tratamiento adecuado. La mayoría de estos compuestos son resistentes a tratamientos químicos y biológicos convencionales, por lo que es necesario desarrollar otros métodos y tecnologías que permitan tratar este tipo de compuestos indeseables en el agua transformándolos en sustancias fácilmente biodegradables. Los Procesos de Oxidación Avanzada (POA) son una alternativa para el tratamiento de estos compuestos (Deng y Zhao, 2015, Esplugas *et al.*, 2002, Luna *et al.*, 2006, Martínez y López, 2001). Los POA generan radicales hidroxilo que pueden oxidar diversos contaminantes debido a su alta reactividad. Sin embargo, estos radicales  $\cdot\text{OH}$  tienen la desventaja de tener un tiempo de vida corto ya que reaccionan con cualquier molécula y muchos se pierden en reacciones indeseables (Luna *et al.*, 2006). El reactivo de Fenton es una de las tecnologías más útiles para el tratamiento de residuos peligrosos, tiene las ventajas de no requerir equipos especiales, fácil de operar, no genera residuos, y los costos del tratamiento de aguas con este reactivo se ha encontrado que es de los más baratos comparados con otros procesos de oxidación avanzada (Goi y Trapido, 2002; Gogate y Pandit, 2004a). Sin embargo, este proceso tiene las desventajas que solo trabaja a pH ácidos y se requiere una adición continua de reactivos. Por lo tanto, el reactivo de Fenton requiere modificaciones para evitar estas desventajas, una forma es mediante el uso de moléculas (quelantes) que estabilicen los estados de oxidación del hierro,

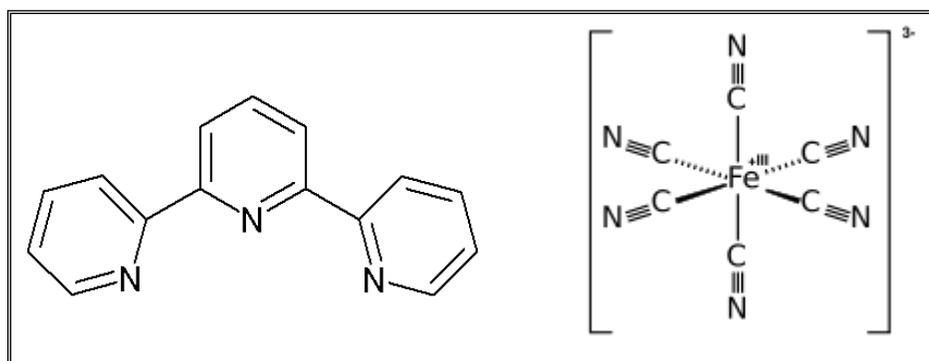
permitiendo generar radicales  $\cdot\text{OH}$  más eficientemente para degradar a los contaminantes. Si a este proceso se le aplica luz tiene la ventaja de generar una mayor cantidad de radicales hidroxilo. El efecto de la radiación en la tasa de degradación se debe a la foto-reducción de  $\text{Fe}^{3+}$  a  $\text{Fe}^{2+}$  lo cual produce más radicales  $\cdot\text{OH}$  y regenera los iones de  $\text{Fe}^{2+}$  más rápidamente que pueden reaccionar con más moléculas de  $\text{H}_2\text{O}_2$ .

El presente trabajo propone aplicar el reactivo de Foto-Fenton modificado a aguas con fenoles a nivel laboratorio para así tener una alternativa en el tratamiento de este tipo de compuestos.

Para la reacción de Fenton modificado se emplearon la terpiridina y el ferricianuro de potasio, permitiendo conocer su capacidad de oxidación a los fenoles (figura 1.2).



L=terpiridina,  $(\text{CN}^-)_6$



**Figura 1.2** Estructura de la terpiridina y del ferricianuro.

Tomado de Basolo F. y Johnson R. 1964 y Potts, *et al.*, 1990.

## **1.2 Hipótesis**

Se espera que la reacción de Foto-Fenton modificado sea más eficiente que Fenton normal a diferentes intervalos de pH.

## **1.3 Objetivos**

### **1.3.1 Objetivo General**

Evaluar la degradación de fenol por foto-Fenton modificado comparado con el reactivo de Fenton a nivel laboratorio.

### **1.3.2 Objetivos Específicos**

- Analizar el efecto de los complejos de hierro considerando la degradación de Fenol.
- Determinar el comportamiento del reactivo de Foto-Fenton modificado, a través de la degradación de fenol.
- Comparar la eficiencia de degradación de fenol utilizando el reactivo de Fenton, foto-Fenton y dos compuestos.
- Determinar las condiciones óptimas de degradación de fenol utilizando un diseño estadístico de experimentos considerando dos compuestos de hierro y luz UV.

## 2 MARCO TEÓRICO

---

El uso del agua se ha incrementado aproximadamente 1% por año desde 1980, debido al crecimiento demográfico, desarrollo económico y cambios en los hábitos de consumo. Se espera que la demanda de agua siga incrementándose un 20 a 30% de su nivel actual hasta el año de 2050, debido a un incremento de uso doméstico e industrial. En el mundo más de 2000 millones de personas viven en países con un alto estrés hídrico y 4000 millones tienen severa escasez de agua por lo menos un mes al año (UNESCO,2019).

En el año 2018 en México, el 95.3% de la población tiene acceso a agua potable y el 92% tenía cobertura de alcantarillado. La disponibilidad media por persona que resulta de dividir el valor nacional de disponibilidad natural media total entre el número de habitantes fue de 1978 m<sup>3</sup>/hab/año. Cabe señalar que además de que la disponibilidad media ha bajado los últimos años, muchos ríos y cuerpos de agua están muy contaminados como es la cuenca del río Lerma, el Balsas y las del Valle de México. (Conagua,2018)

La mayoría de las grandes ciudades se abastecen de agua superficial como subterránea que se bombea y distribuye a través de redes. En las zonas rurales en muchos casos la gente va a los pozos a recolectar el agua o a través de otros sistemas como quioscos, vendedores o pipas (Unesco,2019). Otras fuentes de agua potable son cuerpos de aguas superficiales, presas y agua desalinizada.

### 2.1 Usos del Agua

Los usos consuntivos son aquellos que hay pérdidas volumétricas de agua, entre las que se incluyen los usos industriales, agrícola y domésticos. En los usos no

consuntivos, la cantidad de agua que sale es la misma que entra en el proceso, entre estos usos están las hidroeléctricas y termoeléctricas, la acuicultura y la navegación.

En los países desarrollados el 59% del consumo total del agua se destina para usos industriales, 30% para uso agrícola y 11% para uso doméstico (Rodríguez *et al.*, 2006), siendo el sector productivo el que más contamina. En México el 76% del agua se utiliza para fines agrícolas, 14.4% para abastecimiento público, 4.9% para la industria (principalmente la petrolera, azucarera, química y papelera) y 4.7% para energía eléctrica (excluyendo hidroeléctricas). Así mismo, una gran cantidad de agua para abastecimiento público se pierde en fugas y tomas clandestinas. En los países desarrollados se generan más del 80% de los residuos peligrosos mientras que en los países emergentes más del 70% de los residuos industriales se vierten sin tratar a los cuerpos de agua, contaminando los recursos hídricos disponibles. En México para el año 2018 se tenían 2526 plantas de tratamiento municipales y 3025 plantas de tratamiento industriales que trataban 135 m<sup>3</sup>/s y 83.7 m<sup>3</sup>/s, respectivamente. Sin embargo, solo se trata el 63.01% de las aguas residuales y 38.37% de las aguas industriales (Conagua, 2018), aunque la mayoría de las plantas de tratamiento sólo tienen un tratamiento primario y/o secundario.

El grado de presión sobre el agua es el porcentaje que representa para usos consuntivos respecto a la disponibilidad en una determinada zona o cuenca. Si el porcentaje es mayor al 40% existe una fuerte presión sobre el recurso. En México el grado de presión es de 19.5% aunque en algunas regiones es mayor al 75%, como son las cuencas de Baja California, Noroeste, Rio Bravo y de 141.4% en el caso de la cuenca de Aguas del Valle de México (Conagua, 2018).

El uso doméstico del agua y la actividad industrial generan grandes cantidades de aguas residuales que ocasionan graves daños al medio ambiente si no son tratadas adecuadamente (Pera-Titus *et al.*, 2004). Además, es necesario restituir esta agua para otros usos por lo que es esencial su purificación. Las investigaciones en

potabilización del agua han crecido significativamente en las últimas décadas, tanto de aguas residuales como en aguas subterráneas y de mar (desalinización), por lo que dependiendo del uso que del agua el tratamiento será diferente, por ejemplo, si se quiere un agua muy pura se utilizan diferentes operaciones hasta ósmosis inversa, en cambio si se quiere para uso agrícola no se requieren tantos tratamientos. Es muy importante caracterizar el agua a tratar antes de cualquier operación.

## **2.2 Tipos de Aguas residuales**

Las aguas residuales se clasifican en municipales, industriales, domésticas y agrícolas (Al Momani, 2003; Romero, 2004).

*Domésticas:* - son aquellas procedentes de zonas de vivienda, edificios comerciales y de servicios generales principalmente por el metabolismo humano y las actividades domésticas. En la tabla 2.1 se muestra la composición de las aguas residuales domésticas.

*Municipales:* - Son residuos líquidos de casas y establecimientos comerciales transportados por el alcantarillado de una ciudad o población

*Industriales:* - son las aguas vertidas desde locales utilizados para efectuar cualquier actividad comercial o industria. Su composición es variable dependiendo de cada industria.

Los clorofenoles constituyen un grupo particular de contaminantes tóxicos prioritarios ya que son tóxicos, poco biodegradables y difícil de remover del medio ambiente. Los compuestos fenólicos son empleados en diversas industrias como la petroquímica, farmacéutica, papelera, textil, metalúrgica, de plásticos, etc., y muchos de los efluentes de estas industrias son descargados al medio ambiente sin

ningún control. Se les puede encontrar en aguas residuales y subterráneas, suelos y en la cadena trófica produciendo daños al ambiente aún a concentraciones menores a 0.1µg/L (ATSDR,1999; 2008).

**Tabla 2.1** Composición típica de las aguas residuales domésticas.

Fuente: Romero, 2004.

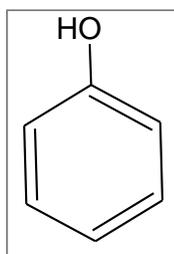
<b>Parámetro</b>	<b>Magnitud</b>
Sólidos totales	720 mg/L
Sólidos disueltos	500 mg/L
Sólidos disueltos volátiles	200 mg/L
Sólidos suspendidos	220 mg/L
Sólidos suspendidos volátiles	165mg/L
Sólidos sedimentables	10mg/L
DBO	220 mg/L
COT	160mg/L
DQO	500 mg/L
Nitrógeno total	40 mg/L-N
Nitrógeno orgánico	15 mg/L-N
Nitrógeno amoniacal	25 mg/L-N
Nitritos	0 mg/L-N
Nitratos	0 mg/L-N
Fósforo total	8 mg/L-P
Cloruros	50 mg/L-Cl
Alcalinidad	100 mg/L-CaCO <sub>3</sub>
Grasas	100 mg/L

### **2.3 Compuestos fenólicos**

El fenol (figura 2.1) es un derivado del benceno también conocido como ácido félico, ácido carbólico o hidroxibenceno. Es una materia prima que sirve para la fabricación de numerosos compuestos como el bisfenol, la anilina, la caprolactama, la ciclohexanona, materiales utilizados en la fabricación de adhesivos y plásticos, tintes, pigmentos y medicamentos, sin embargo, su mayor aplicación es en la síntesis de

resinas fenólicas. En la naturaleza sólo se puede encontrar en la descomposición de restos orgánicos, en el proceso de obtención de aceites y por la combustión de la madera. Se produce principalmente por la oxidación de cumeno obteniéndose acetona y fenol. Los principales tipos de fenoles con aplicación industrial son los cresoles, los nitrofenoles y los clorofenoles (Mejía 2004, ATSDR,2008).

Los cresoles o metilfenoles se obtienen del alquitrán de hulla y se hallan en efluentes de la industria petrolera, textil y cosmética. Se utilizan como antisépticos, desinfectantes, en la fabricación de colorantes, surfactantes, detergentes, disolventes, preservadores de la madera, en la elaboración de resinas sintéticas, pinturas y productos agrícolas.



**Figura 2.1** Estructura del fenol.

Los nitrofenoles principales son el 2-nitrofenol y el 4-nitrofenol. Se usan como desinfectantes, pinturas y pigmentos, productos de caucho, para oscurecer el cuero y como medicamentos (ATSDR, 1992).

Los derivados clorados del fenol no se producen naturalmente por lo que su presencia en el ambiente se deriva de la actividad humana. Los clorofenoles se obtienen por cloración directa del fenol con cloro gaseoso y para los que tenga por lo menos un cloro en posición meta se producen por otros métodos como hidrólisis o sulfonación (OMS,1989). Son un grupo de 19 compuestos que se utilizan como preservadores de madera, pintura, fibras vegetales y cuero, así como desinfectantes, además de diversos procesos industriales como intermediarios o como materia prima

de herbicidas, funguicidas y plaguicidas, medicamentos y colorantes. También pueden generarse como subproductos durante la incineración de desechos, el blanqueado de pulpa de madera para la producción de papel, y en la cloración de agua potable. Entre los más importantes podemos mencionar al 2-4 diclorofenol empleado en la producción del herbicida llamado ácido 2,4 diclorofenoxiacético; y el pentaclorofenol usado como preservativo de la madera y bactericida, prohibidos en varios países por sus efectos negativos al medio ambiente. El p-clorofenol se utiliza para extraer sulfuros y compuestos de nitrógeno del carbono, además de ser un intermediario en la síntesis de compuestos más complejos.

La presencia de los fenoles y clorofenoles en el agua, donde llegan la mayoría de estos compuestos, se origina por descargas de efluentes industriales, por plaguicidas y el uso de cloro como desinfectante ya que el fenol es altamente reactivo con el cloro. Los fenoles son solubles en diversos grados en el agua. El fenol y los clorofenoles pueden ser degradados al ser expuestos a la luz solar, aunque algunos subproductos como las dioxinas y furanos son más tóxicos que los clorofenoles, además se eliminan por biodegradación y volatilización. La adsorción de los clorofenoles en partículas en suspensión determina la cantidad y tipo de clorofenoles en el agua dificultando su degradación. El pH y la temperatura también afectan en la degradación (ATSDR, 1999).

## **2.4 Compuestos fenólicos en el ambiente**

Los fenoles se encuentran en el ambiente principalmente por las descargas de aguas residuales industriales, en la degradación de algunos plaguicidas, en la cloración de aguas y en la quema de combustibles fósiles, madera y tabaco.

Los nitrofenoles y clorofenoles se liberan al medio ambiente como producto de la degradación de plaguicidas como el paratión. La mayoría de los clorofenoles entran en contacto con la naturaleza mediante descargas de aguas industriales, lixiviados

de madera tratada, como contaminantes de plaguicidas y como resultado de la cloración del agua para desinfección. Un número considerable de clorofenoles se forman en la incineración de residuos. Los clorofenoles ingresan a la atmósfera debido a su volatilidad y se incrementa con el aumento de temperatura. En este medio la luz solar contribuye a su oxidación que puede ser catalizada por impurezas. Concentraciones muy altas de fenol pueden ser explosivas (ATSDR, 1992; 2008).

Los compuestos fenólicos se adhieren al suelo y a sedimentos en el fondo de lagos, arroyos y ríos. La persistencia de los fenoles depende de las características del suelo (los suelos ácidos adsorben fuertemente mientras que en los suelos alcalinos la adsorción es mínima). Además de la adsorción y desorción juegan un papel importante en el suelo las vías rápidas de percolación (ATSDR 2008).

## **2.5 Toxicidad de los fenoles**

Una sustancia es tóxica si tiene el potencial de causar la muerte, lesiones graves, o efectos perjudiciales para la salud del ser humano si se ingiere, inhala o si entra en contacto con la piel.

Los compuestos fenólicos se absorben por todas las vías de exposición. Una vez dentro se distribuyen rápidamente a todos los tejidos dependiendo del flujo sanguíneo (ASTDR,2008). A bajas concentraciones los compuestos fenólicos irritan los ojos y las vías respiratorias. Son altamente irritantes a la piel. Aproximadamente el 80% de los clorofenoles son expulsados por los riñones sin haber sufrido ninguna transformación. A altas concentraciones producen convulsiones, lesiones en el hígado y el sistema inmunológico y en algunos casos de exposición aguda o crónica la muerte. El fenol se metaboliza formando conjugados del ácido glucorónico y sulfatos, aunque ocasionalmente se hidroxilan en hidroquinona y catecol. El fenol y sus conjugados se excretan en la orina.

La toxicidad de los clorofenoles depende de su grado de cloración, de la posición de los átomos de cloro y de la pureza de la muestra. El pentaclorofenol es el más tóxico de los clorofenoles, aunque en experimentos con ratones no se ha podido comprobar si es cancerígeno, posiblemente sea cancerígeno por las impurezas que contiene. La mayoría de los fenoles son posibles cancerígenos y en algunos casos, quien se ha expuesto a los clorofenoles por un período largo de tiempo, ha desarrollado sarcomas y linfomas (Salkinoja-Salonen, *et al.*, 1995).

## **2.6 Métodos de tratamiento de las aguas residuales**

Los tratamientos de las aguas deben garantizar la eliminación o recuperación de los compuestos en el grado requerido por la legislación vigente. El nivel máximo del contaminante puede conseguirse mediante la utilización de diversas técnicas tanto destructivas como no destructivas.

La aplicación de un método depende de la concentración del contaminante y del caudal del efluente (Andreozzi *et al.*, 1999).

### **2.6.1 Métodos físicos o no destructivos**

Los compuestos fenólicos son altamente tóxicos, refractarios y poco biodegradables. Entre los métodos de degradación de los compuestos fenólicos están los tratamientos biológicos, físicos, químicos y los procesos de oxidación avanzada (POA). Las operaciones físicas para el tratamiento de las aguas residuales son procesos no destructivos en donde se recupera y reutilizan los compuestos fenólicos (Mejía, 2004).

**Filtración:** - Operación en la que se hace pasar agua por un medio poroso con el objetivo de retener la mayor cantidad posible de materia en suspensión. Es una

operación muy utilizada para agua potable. Generalmente se usan filtros de arena, aunque en aguas industriales también se utiliza Tierra de diatomeas. Existen filtros por gravedad o a presión. En la actualidad estos métodos están siendo desplazados por membranas como es el caso de la ultrafiltración, nanofiltración y ósmosis inversa.

**Adsorción:** -Un proceso mediante el cual se extrae materia de una fase y se concentra sobre la superficie de otra (generalmente sólida) En la adsorción se utilizan materiales porosos como son resinas o carbón activado que tienen una alta área superficial donde se adsorben los contaminantes. Entre los factores que afectan la adsorción están la solubilidad, el peso molecular y la polaridad. El carbón activado es el material que más se utiliza por ser muy efectivo en la remoción de contaminantes orgánicos (Ilisz, *et al.*, 2002), sin embargo, el carbón activado es caro regenerarlo, además de que es poco selectivo y una parte se pierde en cada ciclo. En últimos años, se han estudiado otros materiales como resinas sintéticas y arcillas para reducir los inconvenientes del carbón activado. Se utiliza para concentraciones bajas de contaminantes.

**Extracción con solventes;** - Es un método en el que se separan compuestos basado en su solubilidad en dos líquidos inmiscibles. Se utiliza cuando los efluentes contienen una elevada concentración del contaminante. Los compuestos fenólicos se pueden recuperar por extracción de disolventes lo que tiene un beneficio económico y reduciendo su concentración a la salida del efluente, generalmente se utilizan dos disolventes uno polar para extraer los fenoles y otro no polar para recuperar el primer disolvente (Greminger, *et al.*, 1982). Cabe aclarar que en los procesos físicos se necesita un tratamiento posterior para remover a los contaminantes ya que sólo pasan de una fase a otra.

## 2.6.2 Métodos Químicos

Son métodos que degradan los contaminantes en moléculas más sencillas o hasta dióxido de carbono y agua.

**Intercambio Iónico:** - Es una reacción química reversible en el que se remueven iones selectivamente del agua, como nitratos y la dureza del agua. Tiene las ventajas de que son equipos muy versátiles cuando se trabaja bajas concentraciones, las resinas tienen altas capacidades de tratamiento y son muy estables (Rodríguez *et al.*, 2006). Entre las limitantes están los sólidos suspendidos y el pH.

**Procesos electroquímicos:** - Se utiliza una corriente eléctrica a través del agua que contiene un electrolito provocando reacciones de oxidación-reducción en el cátodo como en el ánodo. El uso de cloro o hipoclorito generado anódicamente para destruir contaminantes se conoce desde hace tiempo. Esta técnica puede oxidar muchos contaminantes orgánicos e inorgánicos a una concentración alta de cloro, sin embargo, si se tiene una concentración baja de cloruros una gran cantidad debe añadirse. Además, se pueden formar intermediarios clorados que son más tóxicos que los contaminantes originales, por lo que es muy limitado su uso a gran escala (Chen y Hung, 2007). En ciertos compuestos como Cu-EDTA se ha sugerido la utilización de electro-Fenton junto con electrocoagulación para remover los iones de cobre del agua residual (Guan *et al* 2018).

Se utilizan dos técnicas electroquímicas para tratamiento de aguas, la oxidación anódica en la que se genera una transferencia de electrones en el ánodo o se genera un agente oxidante Se aplica para el tratamiento de cianuros, colorantes y algunos compuestos orgánicos. La reducción catódica se utiliza para la recuperación de metales que se depositan sobre el cátodo. Los metales recuperados pueden tener una alta pureza. Es una técnica cara, el mecanismo en el agua es complejo y a veces se tiene que adicionar sales para tener una buena conductividad, por lo que no es utilizada a nivel industrial (Rodriguez, 2003; Rodríguez, *et al*, 2006,)

**Tratamientos Biológicos:** - Se utilizan microorganismos o partes de seres vivos para llevar a cabo la eliminación de contaminantes en el agua. Son muy utilizados en las plantas de tratamiento para aguas residuales domésticas, en donde la materia orgánica es la fuente de energía y carbono, dependiendo de las características del agua se necesitan otros nutrientes como nitrógeno y fósforo. Cuando se tienen compuestos recalcitrantes o tóxicos para los microorganismos. En función de las características del agua y del tipo de microorganismos se usan tratamientos aerobios (con oxígeno) o anaerobios (sin oxígeno) o ambos. Entre los tratamientos aerobios están los lodos activados, las lagunas de aireación, biodiscos y filtros percoladores. Los procesos anaerobios tienen una alta eficacia de los sistemas, bajo consumo de energía y una baja producción de lodos, sin embargo, tienen las desventajas de una baja efectividad en la eliminación de contaminantes y patógenos, generación de malos olores, muchas veces requiere un posterior tratamiento del efluente y requiere de largos periodos. Entre los reactores anaerobios están los de flujo ascendente (UASB) y lechos fluidizados (Rodríguez, *et al*, 2006, Romero, 2004).

Los procesos biológicos son considerados como una de las mejores técnicas para tratar compuestos orgánicos por sus condiciones de operación y bajos costos, sin embargo, no son eficientes en la remoción de compuestos aromáticos a altas concentraciones, ya que requieren tiempos de residencia largos para que los microorganismos puedan degradar a los compuestos fenólicos, además en muchos casos, la eficiencia de degradación para moléculas aromáticas es baja. A concentraciones de 50 mg/l de fenol se inhibe la reproducción de los microorganismos y a concentraciones mayores a 1g/l se destruye la flora y fauna de las plantas de tratamiento (Autenreith *et al.*, 1991). Actualmente se están haciendo estudios con células inmovilizadas que pueden trabajar a concentraciones mayores (Mohanty S y Jena H 2017, Liu et al 2009, Bayramoglu y Anca, 2007, Caza 1999).

**Incineración:** - Consiste en la oxidación térmica de los compuestos orgánicos a CO<sub>2</sub> y agua. Se emplea para efluentes con altas concentraciones de contaminantes

y bajas concentración de agua, metales y otros compuestos inorgánicos. Se reduce la masa y volumen a veces hasta 90%. Requiere de una eficiencia mayor al 99.99% Es una de las formas más comunes de eliminar los compuestos fenólicos. Tiene altos costos, en ocasiones es necesario adicionar un disolvente combustible si la capacidad calorífica es baja y la negativa percepción ecológica dificultan su operación. Además, en el caso de compuestos clorados se generan emisiones de compuestos peligrosos como dibenzodioxinas y dibenzofuranos, (Pera Titus, *et al.*, 2004).

***Oxidación química:*** - Es un proceso en el que la valencia de un elemento, compuesto o ion aumenta para convertirlo en uno inofensivo, biodegradable o menos dañino. En los procesos de oxidación química se busca que los contaminantes se transformen en compuestos inofensivos, aumentar la biodegradabilidad o que se puedan eliminar en tratamientos posteriores. La reducción al contrario tiene pocas aplicaciones salvo del cromo hexavalente a cromo trivalente. Los agentes oxidantes empleados no deben producir residuos tóxicos, tengan un manejo sencillo y que no interfieran en otros procesos. Los oxidantes más comúnmente utilizados están (Tünay *et al* 2010, Medialdea *et al* 2005, Gogate y Pandit a):

- *Cloro:* - se usa mucho para desinfectar el agua. Es un oxidante fuerte, barato y fácil de utilizar. Se debe determinar la dosis de cloro y el tiempo de contacto. Se usa el cloro gas o el hipoclorito de sodio. Tiene entre sus inconvenientes su poca selectividad, se requieren grandes cantidades y se forman productos organoclorados (Tünay *et al*, 2010; Jolley y Carpenter, 1982)
- *Permanganato de potasio* (KMnO<sub>4</sub>): - Es un oxidante fuerte que se puede utilizar en varios pH, se ha utilizado en el tratamiento de aguas para el control y eliminación de olores, eliminación de grasas, tratamiento de agua para riego agrícola y como tratamiento preventivo. Tiene como desventaja el costo del reactivo y que se forma dióxido de manganeso en la oxidación el cual precipita y es necesario eliminarlo lo que implica un costo extra. Cuando se combina

con peroximonosulfato (PMS) se generan radicales  $\cdot\text{OH}$  y  $\text{SO}_4^{\cdot-}$ , por lo que se considera un proceso de oxidación avanzada (AOP). Esta combinación se ha usado en años recientes para degradar benceno, aminas, olefinas y el colorante naranja ácido 7 (Medialdea y Arnaiz 2005, Wang,2019).

- *Oxígeno*: - Se usa para oxidar algunos compuestos como azufre y para control de olores. Se requieren temperaturas y presiones altas para que reaccionen los compuestos orgánicos con el oxígeno. Requiere de grandes inversiones en instalaciones, aunque el proceso es relativamente barato (Tünay, *et al* 2010).
- *Peróxido de Hidrógeno ( $\text{H}_2\text{O}_2$ )*: - Es un oxidante fuerte, relativamente barato, fácil de manejar, soluble en agua y no produce subproductos tóxicos. Tiene muchas aplicaciones en la industria textil, petroquímica, minera y en la elaboración de productos de consumo como detergentes. Desde hace 30 años tiene varios usos en el área ambiental como para control de olores, control de la corrosión, reducción de la DBO o DQO, oxidación de compuestos orgánicos e inorgánicos, reducción de toxicidad y como desinfectante. Además, se utiliza para mejorar otros procesos de las plantas de tratamiento como en la floculación y en la adsorción (Gogate y Pandit 2004 a).
- *Ozono*: - Es un fuerte oxidante que al igual que el oxígeno y el peróxido de hidrógeno no introduce moléculas extrañas al medio. Se usa para eliminar olor, color, sabor, compuestos orgánicos. Es muy eficiente en la eliminación de colorantes de la industria textil, además se usa en las plantas potabilizadoras en la desinfección como sustituto de cloro. Tiene una baja solubilidad en agua, es inestable por lo que tiene que producirse continuamente. En agua puede considerarse como un proceso de oxidación

avanzada ya que se generan radicales hidroxilo. Se necesitan equipos especiales y los costos son altos (Domenech *et al* 2001, Gogate y Pandit, 2004a).

En años recientes se han investigado nuevas tecnologías para el tratamiento de aguas con contaminantes que no se puedan tratar con las tecnologías anteriores o en los que se generen compuestos más tóxicos que el compuesto inicial. Entre estas nuevas tecnologías se encuentran los llamados procesos de oxidación avanzada (POA).

### **2.6.3 Procesos de Oxidación Avanzada (POA)**

Los Procesos o Tecnologías de Oxidación Avanzada (POA o TOA) se basan en procesos fisicoquímicos capaces de producir cambios profundos en la estructura de los contaminantes. El concepto fue establecido por Glaze y colaboradores en 1987 quienes los definieron como aquellos que involucran la generación y uso de especies transitorias con un alto poder oxidante como el radical hidroxilo ( $\cdot\text{OH}$ ) Los radicales hidroxilo tienen una alta reactividad ( $E^0=2.8\text{V}$ ), no son selectivos, muy inestables y se deben generar continuamente por medio de reacciones químicas y fotoquímicas. Este radical puede ser generado por varios medios y es altamente efectivo para la oxidación de varios compuestos principalmente por abstracción de hidrógeno y por adición electrofílica a dobles enlaces generando radicales orgánicos libres ( $\text{R}\cdot$ ). Los radicales hidroxilo se generan naturalmente en la atmósfera formándose entre una molécula de agua y un átomo de oxígeno excitado al descomponerse el ozono por la luz solar. El radical hidroxilo degrada a la mayoría de las moléculas oxidables que llegan a la atmósfera. (Spiro y Stigliani, 2004). Algunas POA recurren a reductores químicos que permiten realizar transformaciones en contaminantes tóxicos poco susceptibles a la oxidación como iones metálicos o compuestos halogenados. Los procesos de oxidación avanzada (POA) son óptimos para compuestos recalcitrantes, tóxicos y no biodegradables por su gran potencial para oxidar numerosos

compuestos orgánicos. La mayoría de los POA se pueden aplicar al tratamiento de aguas generalmente en pequeña o mediana escala. Los métodos pueden usarse solos o combinados con otros procesos convencionales, pudiendo ser aplicados también a contaminantes de aire y suelos (tabla 2.2)

**Tabla 2.2.** Potenciales de reducción de algunos oxidantes en medio ácido

Fuente: Pera-Titus *et al.*, 2004.

Oxidante	Potencial de reducción (V/ ENH)
Flúor (F <sub>2</sub> )	3.03
<b>Radical Hidroxilo (·OH)</b>	<b>2.80</b>
Oxígeno atómico	2.42
Ozono (O <sub>3</sub> )	2.07
Peróxido de hidrógeno (H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> )	1.77
Permanganato de Potasio (KmnO <sub>4</sub> )	1.67
Ácido hipobromoso (HbrO)	1.59
Dióxido de Cloro (ClO <sub>2</sub> )	1.50
Ácido Hipocloroso (HclO)	1.49
Cloro (Cl <sub>2</sub> )	1.36
Bromo (Br <sub>2</sub> )	1.09

ENH=Electrodo Normal de Hidrógeno

Las principales ventajas de las POA respecto a los métodos tradicionales son:

- Transforman los contaminantes orgánicos en compuestos menos tóxicos y más biodegradables, en muchos casos hasta su mineralización. Los compuestos inorgánicos se degradan a CO<sub>2</sub> y iones como cloruros y nitratos.
- Se pueden llevar a cabo en condiciones de temperatura y presión normales.
- Tienen una reactividad no selectiva con la mayoría de los compuestos orgánicos.
- No generan subproductos o se forman en baja concentración.
- Sirven para tratar concentraciones muy pequeñas (ppb).
- Consumen menos energía que otros procesos como la incineración.
- Sirven como pretratamiento para un tratamiento biológico.
- Útiles para contaminantes refractarios que no se pueden tratar con otros métodos.

- Generalmente no producen lodos, exceptuando aquellos procesos en los que se le adicionan reactivos como el de Fenton.
- Eliminan efectos sobre la salud de desinfectantes y oxidantes residuales como el cloro.

En la de degradación de contaminantes por POA (tabla 2.3) se generan compuestos hidroxilados y carbonílicos, teniéndose al final de la reacción ácidos orgánicos de bajo peso molecular (Hirvonen *et al.*, 2000). Una mineralización completa hasta dióxido de carbono y productos inorgánicos necesitan tiempos prolongados, aunque la vida media del contaminante sea corta. Los productos de la degradación generalmente son compuestos de bajo peso molecular que deben ser más biodegradables y menos tóxicos que los compuestos originales, sin embargo, en algunos casos se han reportado productos intermedios más tóxicos por que se deben hacer estudios antes de descargar estos efluentes.

**Tabla 2.3** Compuestos orgánicos susceptibles de ser oxidados por los radicales ·OH.  
Fuente: Martínez y López, 2001.

Ácidos	Fórmico, glucónico, láctico, málico, propiónico, tartárico
Alcoholes	Etanol, metanol, bencílico, ter-butanol, isopropanol, propilendiol, glicerol, etilenglicol.
Cetonas	Dihidroxicetona, metil etil cetona
Aldehídos	Formaldehído, acetaldehído, benzaldehído, glioxal, tricloroacetaldehido.
Compuestos aromáticos	Benceno, clorobenceno, clorofenoles, fenol, hidroquinona, tolueno, xileno, trinitrotolueno.
Aminas	Anilina, aminas cíclicas, dietilamina, dimetilformamida, EDTA, propanodiamina.
Colorantes	Antraquinona, azo y diazo.
Éteres	Tetrahidrofurano

La principal desventaja de los POA es su elevado costo por los reactivos como peróxido de hidrógeno (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) y el ozono (O<sub>3</sub>) o de energía en el caso de los procesos

fotoquímicos (Esplugas *et al.*, 2002; Pérez *et al.*, 2002). Además, sólo se pueden aplicar a aguas residuales con un contenido orgánico inferior a algunos gramos por litro de DQO, aguas con mayor contenido deberán ser pretratadas por otras técnicas.

Actualmente, muy pocos procesos se han instalado a nivel industrial a excepción del ozono con sus variaciones, el reactivo de Fenton, UV con peróxido de hidrógeno y dióxido de titanio (tabla 2.4)

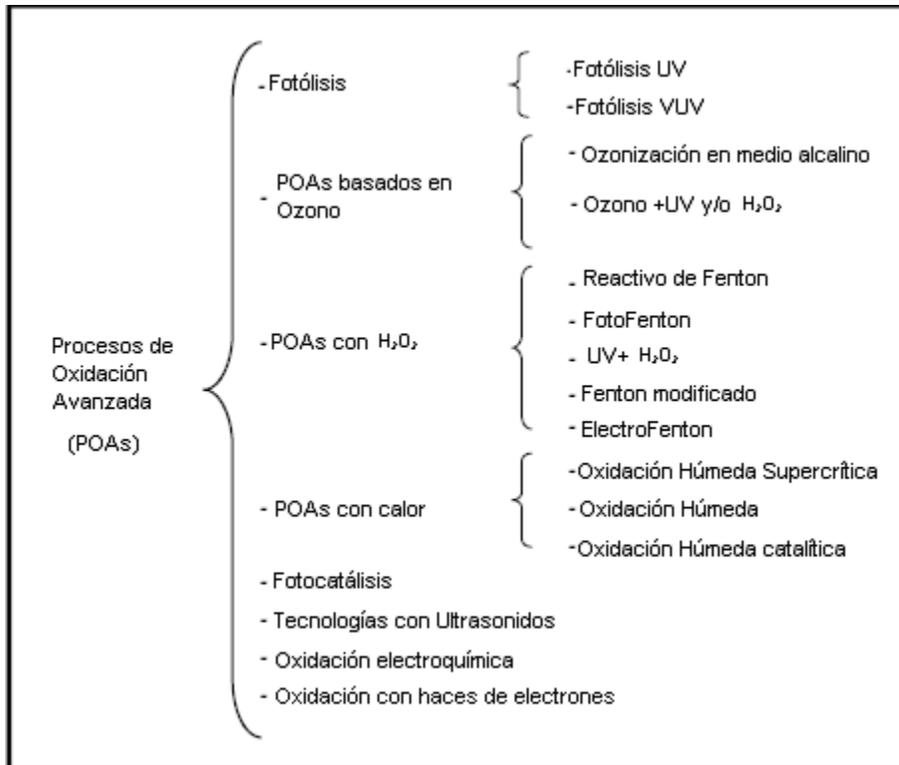
**Tabla 2.4.** Plantas instaladas a nivel industrial que usan procesos de oxidación avanzada (POA).

Adaptado de Stefan, 2018.

Tecnología	Empresa	Plantas de tratamiento
UV/H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	Trojan Technologies	<p>Líder en el mundo en equipos de UV con más de 10,000 instalaciones. Entre sus plantas están:</p> <p>Planta desinfección UV en Cosala, Jalisco. México de 40 L/s.</p> <p>Planta de tratamiento UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> en Cornwall, Canadá de 1,150 L/s.</p> <p>Planta de UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> en Adijk, Países Bajos de 1,110 L/s</p> <p>Planta de UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> en Lincoln, Reino Unido para un flujo de 230 L/s.</p>
	Calgon Carbon Corp	<p>Empresa que se ha dedicado principalmente a vender productos de carbón activado, aunque desde la década de 1990 ha incursionado en el tratamiento con UV y H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>.</p>
O <sub>3</sub> /H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	Xylem Corporation	<p>Consortio de empresas para el tratamiento, transporte y monitoreo del agua para diferentes usos, entre las que empresas están Goulds, YSI y Flygt.</p> <p>Sung Nam en Corea del Sur planta de O<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> con un flujo de 9550 L/s.</p>

<b>Tecnología</b>	<b>Empresa</b>	<b>Plantas de tratamiento</b>
Fenton	USP Technologies	<p>Empresa que se dedica a vender tecnologías de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> para tratamiento químico de plantas municipales e industriales. Entre sus productos se encuentra una tecnología Fenton que ellos llaman Pri-Tech ®. Entre sus plantas se encuentran:</p> <p>California Water Pollution Control Plant, planta de 5700 L/s.</p> <p>Planta en Luisiana de 2.52 L/s</p> <p>Refinería en el Sureste de E.U.A de 1 L/s</p>
	Lenntech	Empresa que vende principalmente equipos para el tratamiento de aguas
	Enviolet	Empresa alemana que vende equipos con tecnología UV a nivel industrial con varias plantas de Foto-Fenton.
Fotocatálisis	Plantas Piloto	<p>Las plantas piloto más grandes se encuentran en Sandía, Nuevo México, EUA. Y la Planta solar de Almería en España</p> <p>Degussa P-25 es el producto fotocatalítico que más se usa.</p>

En la figura 2.2 se muestra una clasificación de los POA, existen otras tecnologías que pueden incluirse también entre los procesos de oxidación avanzada como oxidación con K<sub>2</sub>FeO<sub>4</sub> (Fe(VI)) o con barreras permeables reactivas de Fe metálico (ZVI, Fe cerovalente), sin embargo, no se les incluye en los POA porque no producen radicales hidroxilo.

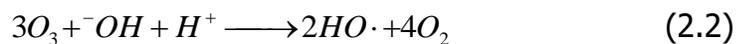


**Figura 2.2** Clasificación de los Procesos de Oxidación Avanzada.

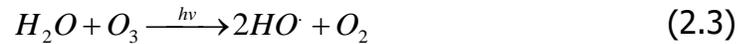
(adaptado de Bacardit 2007<sup>a</sup>).

### 2.6.3.1 Procesos basados en ozono

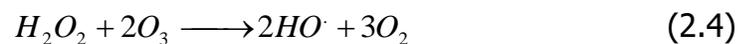
***Ozonización en medio alcalino;*** -A pH altos la velocidad de descomposición del ozono en agua aumenta, por ejemplo, a pH 10.0 la vida media del ozono es de menos de un minuto. La oxidación de los compuestos orgánicos se produce por la vía directa, entre el ozono y la molécula; y la vía indirecta en donde los radicales hidroxilo actúan como oxidantes, en estas condiciones tres moléculas de ozono producen dos radicales hidroxilo (Deng y Zhao, 2015)



***O<sub>3</sub>/UV, O<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> y O<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV;*** - Son métodos efectivos para oxidar y destruir contaminantes orgánicos del agua. El ozono se irradia con luz UV, generalmente, a una longitud de onda de 253.7 nm



La adición de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> acelera la descomposición del ozono resultando en una mayor cantidad de radicales hidroxilo; tiene las ventajas de poder realizarse a pH neutro y trabajar con aguas turbias sin ningún problema (Rodríguez, 2003)



Cuando se utiliza O<sub>3</sub>/UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> el Carbono Orgánico Total (COT) disminuye considerablemente (Rodríguez, 2003). Tiene un alto costo debido a la generación del ozono y la radiación UV.

### **2.6.3.2 Procesos con calor**

***Oxidación húmeda (WO):*** - La materia orgánica se oxida con oxígeno disuelto procedente de aire o puro a elevadas temperaturas y presiones. Las reacciones ocurren vía radicales libres formados a partir del oxígeno que reaccionan con la materia orgánica (Rodríguez *et al.*, 2006). Una característica de los procesos de oxidación húmeda es la formación de ácidos carboxílicos como productos finales. Si se tienen concentraciones bajas de contaminante se puede usar como pretratamiento para una biodegradación. En general, la temperatura del proceso oscila entre 150 y 350°C, con una presión de operación de 20 a 200 bares. Se utiliza para corrientes de 500 a 15000 ppm de DQO, volviéndose autocatalítica con 20g/l de DQO.

***Oxidación húmeda catalítica (CWO):*** - Se utilizan catalizadores cuando se requiere que la tasa de mineralización sea alta. Los catalizadores aceleran las velocidades de reacción de los compuestos orgánicos e inorgánicos. El catalizador

hace que la temperatura y presión sean menores que la oxidación húmeda. Se utilizan metales u óxidos metálicos en sistemas homogéneos o heterogéneos. Se trabajan a presiones de 1 a 5 mPa y temperaturas de 120 a 250°C (Bhargava, *et al.*, 2006). En algunos casos el catalizador no es muy estable, sólo se recomienda a concentraciones muy elevadas de contaminantes porque es una técnica muy cara comparada con otros procesos de oxidación avanzada.

***Oxidación húmeda supercrítica (SWO):*** -Cuanto se utiliza agua en su punto crítico (647K y 22Mpa) desaparecen las fases por lo que no existe la interfase gas líquido como en las oxidaciones anteriores. Se tienen velocidades de oxidación elevadas y temperaturas entre 400 a 650°C con tiempos de residencia muy cortos (30-90s). Se pueden tratar efluentes muy diversos, pero se requieren presiones muy elevadas, equipos especiales para evitar la corrosión, además de que muchas sales se depositan en los reactores ocasionando un mayor desgaste y taponamiento. Los compuestos que contienen nitrógeno son difíciles de mineralizar. El pH puede tener un efecto considerable en el grado de oxidación de los compuestos (Rodríguez, *et al.*, 2006).

### **2.6.3.3 Procesos fotoquímicos**

Los métodos fotoquímicos para la degradación de contaminantes disueltos en agua se basan en proporcionar energía a los compuestos en forma de radiación, que es absorbida por las distintas moléculas para alcanzar estados excitados (Cáceres, 2001). La energía radiante es absorbida por las moléculas en forma de fotones. Los métodos basados en la acción de la luz utilizan normalmente radiación ultravioleta (UV) debido a la mayor energía de sus fotones (Cáceres,2001).

$$E_{\lambda} = \frac{hc}{\lambda} \quad (2.5)$$

Donde  $E_{\lambda}$  es la energía de un fotón asociada a su longitud de onda ( $\lambda$ ) de la radiación,  $h$  es la constante de Planck y  $c$  es la velocidad de la luz. Se deben tomar en cuenta la capacidad de los compuestos a degradar de absorber radiación a la longitud de onda incidente, el rendimiento cuántico ( $\phi$ ), que es la relación entre el número de moléculas que reaccionan y el número de fotones absorbidos; y la estabilidad de los productos de fotodegradación.

Entre las ventajas de los procesos fotocatalíticos están (Doménech *et al*/2001):

- En algunos casos es posible utilizar los procesos fotocatalíticos directos, sin la adición de reactivos químicos.
- Evita el uso de  $O_3$  o reduce su proporción, con la reducción de costos, riesgos para la salud y preocupaciones ambientales.
- Aumenta la velocidad de reacción en comparación con la misma técnica en ausencia de luz.
- Evitan cambios de pH drásticos.
- Aumenta la flexibilidad del sistema ya que se pueden variar los oxidantes y condiciones de operación.

**Fotólisis,** -Se ha propuesto el uso de luz UV para la eliminación de contaminantes, sin embargo, tiene muchos inconvenientes su uso como son que el compuesto orgánico a tratar debe absorber la luz junto con otros contaminantes presentes, el contaminante produce otros compuestos más difíciles de degradar, además de que muchas reacciones son muy lentas (Rodríguez, 2003).

Se han utilizado lámparas de baja presión de mercurio que emiten a 253.7 nm comprobándose que no se pueden utilizar solas, aunque son muy eficientes en la desinfección del agua. Las lámparas de mediana y alta presión tienen un espectro de emisión más amplio (254-400 nm). Se pueden producir radicales hidroxilo por la fotólisis del agua



Esta reacción es una fuente pobre de producción de radicales; en el medio gran cantidad de intermediarios absorben parte de la radiación generada lo que hace menos eficiente el proceso. Sólo sirve para una baja concentración de contaminantes. Tiene altos costos y muchas reacciones son lentas.

La fotólisis ultravioleta de vacío (VUV) consiste en reacciones que se llevan bajo radiación UV de 140 a 200 nm. En estas longitudes de onda ocurre una fotólisis de los compuestos orgánicos y la formación de radicales libres (González *et al.*, 2004).

**Fotocatálisis ( $O_3/TiO_2/UV$  y  $H_2O_2/TiO_2/UV$ );** -La fotocatalisis heterogénea se basa en la fotoexcitación de un semiconductor sólido utilizando luz UV en presencia de oxígeno. Es heterogénea porque existen dos fases en el sistema, sólido y líquido. La radiación provoca la excitación de los electrones de la banda de valencia hacia su banda de conducción dejando huecos de electrones en la superficie del semiconductor. Se han propuesto varios semiconductores, pero el dióxido de titanio en su forma de anatasa presenta mayores ventajas como alta estabilidad, buen desempeño y bajo costo. (Andreozzi *et al.*, 1999). El dióxido de titanio puede ser activado hasta los 380 nm por lo que la luz solar puede ser una buena opción.

Se obtienen mejores resultados a pH ligeramente ácidos y con otros generadores de hidroxilos. (Rodríguez *et al.*, 2006) pudiéndose obtener mineralizaciones completas de los contaminantes a temperatura y presiones ambiente (Gogate y Pandit 2004<sup>a</sup>). La actividad fotocatalítica del titanio se incrementa tratándolo con ácido sulfúrico o aumentando su fuerza catiónica con platino. Se ha utilizado con éxito en la degradación de plaguicidas, fenoles, productos organoclorados y productos farmacéuticos. A nivel industrial se tienen problemas como irradiar uniformemente toda la superficie del catalizador con la misma intensidad, se necesita recuperar el catalizador, la materia orgánica hace que baje su eficiencia.

#### 2.6.3.4 Procesos de alta energía

***O<sub>3</sub>/Ultrasonidos y H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/Ultrasonidos:*** - Los ultrasonidos generan microburbujas que crecen a un punto crítico hasta que colapsan liberando energía en forma de calor en un intervalo pequeño de tiempo (Gogate y Pandit, 2004<sup>a</sup>). Las burbujas pueden alcanzar temperaturas mayores a 5000°C y presiones de más de 1000 bares. A estas condiciones el agua se descompone homolíticamente formando radicales hidroxilo e hidrógeno (Kidak e Ince., 2006).



Los radicales pueden recombinarse o reaccionar con sustancias presentes en el medio de reacción. Entre mayor es la frecuencia mayor eficiencia tienen los ultrasonidos. La generación de radicales se facilita con ozono o H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> peróxido de hidrógeno en el medio. Es una técnica costosa que todavía no tiene ninguna aplicación industrial.

***Haces de electrones:*** - Esta tecnología usa la interacción de electrones acelerados con átomos o moléculas de gases, líquidos y sólidos. Con estas interacciones se producen iones, moléculas excitadas y radicales libres. Los radicales libres reaccionan con los compuestos orgánicos. Es muy buena para desinfección, no genera residuos. Se puede usar como pretratamiento previo a una degradación biológica (Han *et al.*, 2005)

#### 2.6.3.5 Procesos con peróxido de hidrógeno (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>)

***UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>.***-Se irradia la solución con el contaminante con H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> con luz UV a longitudes de onda menores a 280nm produciéndose 2 radicales hidroxilo por cada fotón absorbido (Andreozzi *et al.*, 1999)



La mayor desventaja de este proceso se debe al pequeño coeficiente de extinción molar del  $H_2O_2$ , el cual es de  $18.6 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$  a 254 nm, por lo que sólo una pequeña parte de la radiación es aprovechada, además de que muchos compuestos pueden también absorber la luz UV.

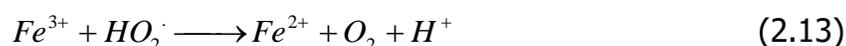
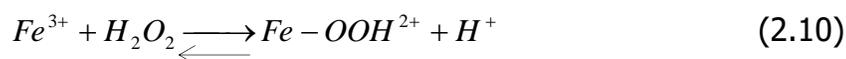
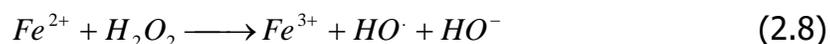
#### **2.6.3.5.1 Reactivo de Fenton**

En 1894 Henry J. Fenton descubrió que el peróxido de hidrógeno se activaba con sales de hierro (II) para oxidar ácido tartárico (Fenton, 1894). Desde entonces se ha tenido un gran interés en estas reacciones por su importancia en diversos campos como la biología, química, síntesis y en el tratamiento de residuos peligrosos (Pignatello *et al.*, 2006).

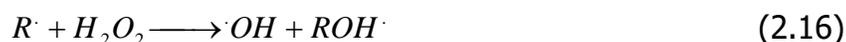
En 1934, Haber y Weiss propusieron que el oxidante generado en la reacción de Fenton es el radical hidroxilo, uno de los oxidantes más fuertes. Posteriormente, en 1951 Barb y colaboradores revisaron y ampliaron el mecanismo propuesto por Haber y Weiss en lo que se conoce como la reacción en cadena clásica del reactivo de Fenton.

Comparado con otros oxidantes, los compuestos del reactivo de Fenton y tipo Fenton son baratos, seguros, fáciles de manejar y los productos de su descomposición son ambientalmente amigables (Kavitha y Palanivelu, 2004; Zazo *et al.*, 2005).

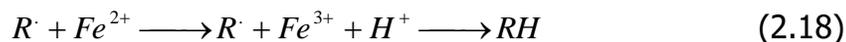
A  $\text{pH} < 3.0$  la reacción es autocatalítica ya que el  $\text{Fe}^{2+}$  descompone  $\text{H}_2\text{O}_2$  a través de un mecanismo en cadena (Pignatello, 1992; Pignatello *et al.*, 1999; Chamarro *et al.*, 2001):



Las reacciones de oxidación con radicales  $\cdot OH$  se llevan a cabo mediante adición del radical a enlaces dobles o múltiples, abstracción de hidrógeno y por transferencia electrónica. En presencia de compuestos orgánicos los radicales hidroxilo forman radicales orgánicos (Gallard y de Laat, 2001):



Los radicales  $R\cdot$  pueden oxidarse por el hierro (III) regenerando el hierro (II):



Los radicales  $\cdot OH$  pueden ser consumidos mediante las reacciones (Maciel *et al.*, 2004):



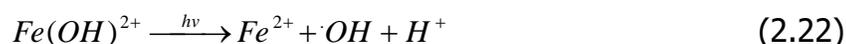
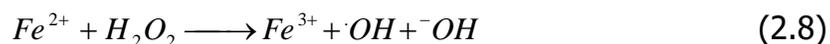
Los radicales  $HO_2\cdot$  tienen una reactividad baja comparada con los radicales hidroxilo, aunque se pueden formar radicales superóxido ( $O_2\cdot^-$ ) que también son capaces de oxidar compuestos orgánicos.

El reactivo de Fenton se lleva a cabo a pH ácidos 3.0~5.0. Por arriba de pH 5.0 la concentración de hierro en disolución disminuye debido a la formación de hidróxidos insolubles (Kwon *et al.*, 1999; Pignatello, 2006). Por debajo de un pH de 2.5 la eficiencia disminuye debido a la formación del complejo hexaacuo  $[\text{Fe}^{2+}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ . Cuando se parte de  $\text{Fe}^{3+}$  (reacciones tipo Fenton) primero reacciona con el peróxido para formar  $\text{Fe}^{2+}$  (reacciones 2.10 y 2.11). Estas reacciones son más lentas que la reacción de  $\text{Fe}^{2+}$  con peróxido (reacción 2.8) (Chen y Pignatello, 1997), por lo que se requiere más tiempo para degradar los contaminantes.

El reactivo de Fenton se aplica a una gran variedad de contaminantes, presentes en aguas residuales industriales, como los fenoles, el formaldehído, los plaguicidas, los productos químicos (Pignatello *et al.*, 2006), contaminantes emergentes de la industria farmacéutica como Piroxicam (Gutiérrez *et al.*, 2019) así como en el tratamiento de suelos contaminados (Pignatello *et al.*, 2006), donde se utilizan para la degradación orgánica del agente contaminador, en la reducción de la toxicidad, disminución de la relación DBO/DQO, así como para la eliminación de olor y de color. Son muy pocos los reactivos que no pueden ser atacados por este reactivo como la acetona, ácido oxálico y parafinas. Así mismo, se han utilizado otros metales de transición como el cobre, manganeso, cobalto. El reactivo de Fenton a nivel industrial requiere baja inversión de capital, el lodo producido es química inerte, es fácil de operar, se usan reactivos relativamente baratos. Sin embargo, tiene costos adicionales de los compuestos químicos, problemas de corrosión en los equipos, se necesita neutralizar los efluentes posteriormente, a nivel industrial el peróxido de hidrógeno puede ser peligroso y se requieren varios pasos para recuperar el hierro.

### 2.6.3.5.2 Reactivo de foto-Fenton

El efecto de la radiación en la tasa de degradación se debe a la foto-reducción de Fe (III) a Fe (II), lo cual produce más radicales  $\cdot OH$  y regenera los iones de Fe (II) más rápidamente que pueden reaccionar con más moléculas de  $H_2O_2$ . El mecanismo exacto es muy complicado y no se ha entendido completamente. La foto-reducción de Fe (III) se lleva a cabo por la siguiente reacción:

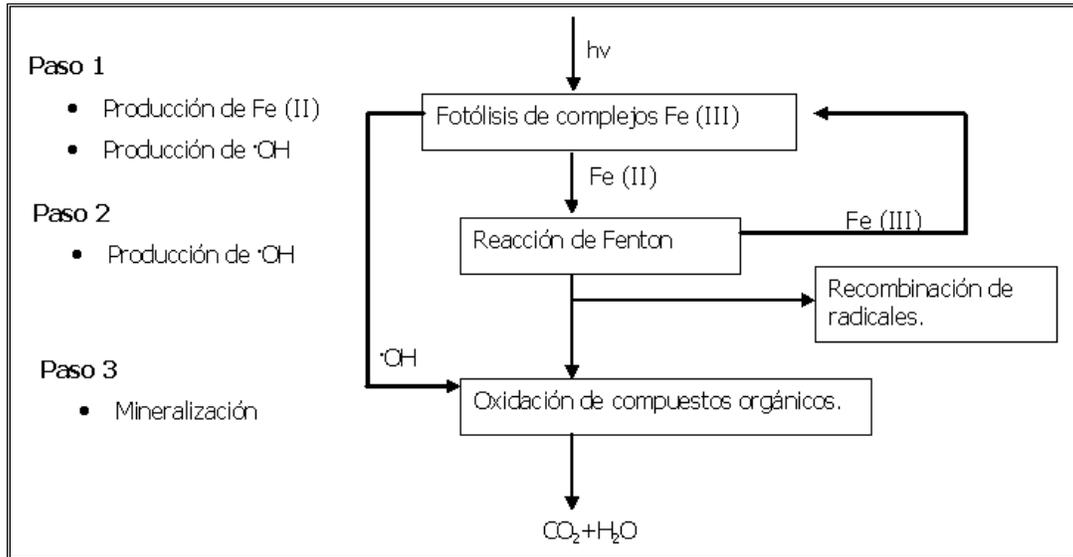
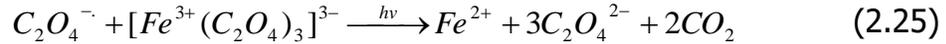
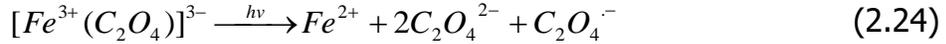


El peróxido de hidrógeno también reacciona con la luz ( $\lambda < 300\text{nm}$ ) para producir radicales hidroxilo.



Con el reactivo de foto-Fenton es posible alcanzar una mineralización completa del contaminante. En general se emplea radiación de 250 a 400 nm aunque se ha observado su eficiencia hasta 550 nm (Sun y Pignatello, 1993b)

El proceso de foto-Fenton se ve mejorado con ciertos ligantes, por ejemplo, los complejos férricos con carboxilatos son fotorreactivos y su fotólisis conduce a la reducción de hierro y al desprendimiento de dióxido de carbono. El compuesto más utilizado es el ferrioxalato. El coeficiente de extinción molar de los complejos de  $Fe^{3+}$  y de oxalato es mayor al del complejo  $Fe(OH)^{2+}$ , por lo que se tiene un mejor rendimiento en la fotorregeneración del  $Fe^{2+}$  con este ligante (Torrades *et al.*, 2003). Estos complejos son capaces de absorber luz visible con lo que se podría usar la luz solar.



**Figura 2.3** Vía de reacción de foto-Fenton.  
Fuente: Gogate y Pandit, 2004b.

El proceso de foto-Fenton (figura 2.3) aparte de generar una mayor cantidad de radicales hidroxilo permite un intervalo de longitudes de onda de 250 hasta 500nm, aumenta la velocidad de reacción, se usa una menor cantidad de hierro comparado con el reactivo de Fenton normal, se puede usar luz solar para que sea más barato el proceso, la eficiencia de iones de hierro (III) es mejor en la mayoría de los casos que el hierro (II) (Gogate y Pandit 2004b). Al igual que el reactivo de Fenton se requieren pH ácidos, tiene un alto costo energético. Los aniones inorgánicos como los carbonatos, sulfatos y cloruros influyen en las reacciones formando complejos con el hierro afectando su reactividad, o pueden reaccionar con los radicales hidroxilo formando iones menos reactivos (de Laat *et al.*, 2004).

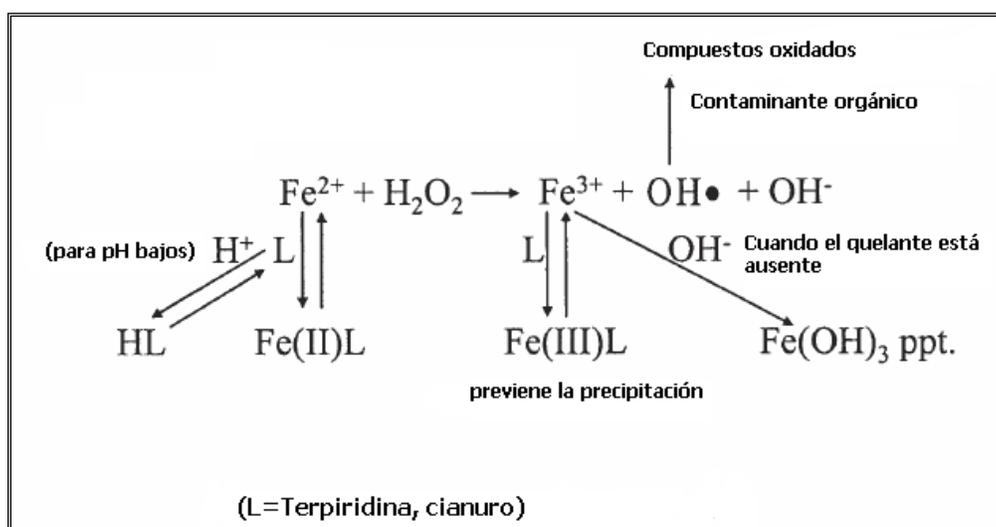
### **2.6.3.5.3 Reactivo de Fenton modificado (Compuestos de hierro/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>)**

El reactivo de Fenton tiene la limitante de que se requieren pH bajos por la especiación del hierro formando hidróxidos, así mismo, la tasa de degradación del peróxido de hidrógeno es rápida. Se han tratado de mejorar el proceso de Fenton normal usando otros catalizadores como óxidos de hierro (Andreozzi *et al.*, 1999), catalizadores heterogéneos como goetita (Sánchez-Sánchez *et al.*, 2007), fotocatalizadores soportados (Calleja *et al.*, 2005), la utilización de ácidos orgánicos para mejorar la producción de radicales hidroxilo (Ferraz *et al.*, 2007), y la utilización de complejos de hierro (Li *et al.*, 2005, Bianchi, 2003 Qin *et al.* 2015) lo que se ha denominado Fenton modificado. En años recientes, se han utilizado ligantes que se degradan junto con el compuesto a tratar (Qin *et al.*, 2015; Huang *et al.*, 2013) y utilizando así mismo, además del hierro otros metales como manganeso (Li *et al.*, 2016) y cobalto (Li *et al.*, 2017).

Los iones de hierro (II) y (III) casi siempre están unidos a otras moléculas afectando sus propiedades de oxidación-reducción. La reactividad de estos complejos frente al peróxido de hidrógeno varía dependiendo de su potencial de oxidación (Bossmann, 2004). Se han investigado la remoción de contaminantes principalmente aromáticos con distintas moléculas para formar complejos estables para controlar la reacción y por lo tanto incrementar la efectividad de la degradación de los compuestos fenólicos a diferentes pH. Estos complejos (hierro +ligante o quelante), evitan que el hierro precipite en medios no ácidos (Zhang y Zhou, 2019, Li *et al.*, 2005) manteniéndolos en solución. Aunque existen pocos estudios con ligantes de Fenton a diferentes pH, algunos de los complejos probados funcionan a pH neutros (Zhang y Zhou 2019, Sun y Pignatello, 1992; Sun y Pignatello, 1993<sup>a</sup>; Ahuja *et al.*, 2007, Li *et al.*, 2005) lo que puede ser una buena opción al tratamiento de Fenton clásico.

Entre los ligantes inorgánicos empleados están los fosfatos, óxidos de hierro y entre los orgánicos están el ácido etilendiaminotetraacético (EDTA), el ácido dietilentriaminopentaacético (DTPA), ácido dipicolínico (DPA) (Ramos *et al* 2015) y porfirinas (Zhang y Zhou, 2019, Mwebi,2005).

Una posible ruta que sigue el hierro cuando se le agrega un ligante es el que se muestra en la figura 2.4. En estos estudios con complejos de hierro algunos investigadores (Sawyer *et al.*, 1996; Bianchi *et al.*, 2003) han establecido que el mecanismo de Fenton no es por radicales libres sino por oxocomplejos de hierro de alta valencia ya que los productos intermedios no son los que se formarían con radicales hidroxilo.

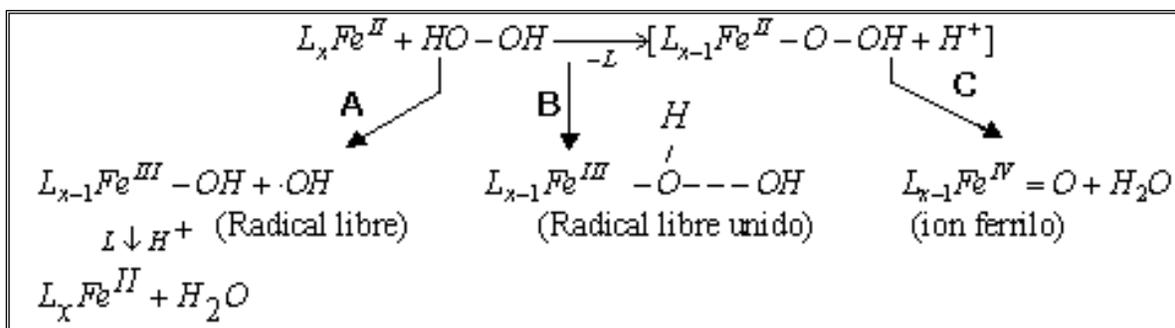


**Figura 2.4** Posible mecanismo de reacción de Fenton modificado.  
Tomado de Li *et al.*, 2005.

El mecanismo de reacción ha sido debatido ampliamente en los últimos años, ya que mientras muchos artículos mencionan la formación de radicales OH (Walling 1975; Pignatello, 1992; Pignatello *et al.*,1999), otros artículos sugieren que el mecanismo de reacción es la formación de complejos oxo metálicos ( $\text{Fe}^{\text{IV}}=\text{O}$ ) (Sawyer, *et al.*,1996, Bianchi *et al.*, 2003; Bernd, 2003).



Lo más probable es que se den los 2 mecanismos, aunque predomina uno en ciertas condiciones. Según Gozzo (2001) dependiendo de la naturaleza del ligante, del solvente y del compuesto a oxidar, la reacción entre Fe (II) con H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> forma por lo menos a 3 especies intermedias (figura 2.5). La ruta A es la del reactivo de Fenton por radicales libres, en donde se forman radical ·OH que actúa como oxidante. La ruta B parece ser que es la que se da cuando el hierro está coordinado con quelantes como el EDTA en donde el radical ·OH no está libre sino unido a algún complejo. En algunos casos es el responsable de la oxidación de los sustratos como cuando el Fe<sup>2+</sup> está coordinado con iones fosfato. En la ruta C) se forman compuestos de alta valencia de hierro como el ion ferrilo, este ion es muy inestable, aunque en ciertas circunstancias puede ser la especie oxidante.



**Figura 2.5** Posibles especies transitorias en la reacción de Fe<sup>2+</sup> y H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>.  
Fuente: Gozzo, 2001.

## 3. METODOLOGÍA

### 3.1 Reactivos y equipos

Todos los reactivos utilizados fueron grado reactivo sin ninguna purificación adicional, se muestran en la tabla 3.1.

**Tabla 3.1** Reactivos utilizados en la experimentación.

Reactivo	Fórmula	Vendedor
1,10- Fenantrolina 99%	$C_{12}H_8N_2 \cdot H_2O$	Sigma-Aldrich
2,2':6,2''-Terpiridina 98%	$C_{15}H_{11}N_3$	Sigma-Aldrich
4-aminoantipirina	$C_{11}H_{13}N_3O$	Sigma
Ácido sulfúrico	$H_2SO_4$	J.T. Baker
Acetato de sodio	$CH_3COONa \cdot 3H_2O$	Merck
Bromuro de hierro (II)	$FeBr_2$	Aldrich
Cloruro de hierro (III) anhidro	$FeCl_3$	Sigma
Etanol	$CH_3CH_2OH$	Analytica
Éter etílico	$C_4H_{10}O$	J.T. Baker
Fenol	$C_6H_5OH$	J.T. Baker
Ferricianuro de potasio	$K_3[Fe(CN)_6]$	Sigma-Aldrich
Fosfato de potasio monobásico	$KH_2PO_4$	J.T. Baker
Fosfato dibasico de potasio	$K_2HPO_4$	Sigma-Aldrich
Hidróxido de amonio	$NH_4OH$	Sigma-Aldrich
Hidróxido de sodio	$NaOH$	Analytica
Metanol	$CH_3OH$	Sigma-Aldrich
Oxalato de potasio	$K_2C_2O_4 \cdot H_2O$	Merck
Peróxido de hidrógeno 30%	$H_2O_2$	Reproquifin
Sulfato de hierro (II)	$FeSO_4 \cdot 7H_2O$	Fluka

- Espectrómetro UV/Vis modelo lambda 2 marca Perkin Elmer que se usó para la determinación de fenol por el método de la 4-aminoantipirina.
- Potenciómetro marca Oakton modelo 1100, usado para las determinaciones de pH.

- Balanza analítica Explorer Pro Ohaus utilizada para pesar los diferentes reactivos sólidos usados en la experimentación.
- Rotaevaporador modelo R-205 marca Büchi usado en la síntesis del compuesto  $[\text{Fe}(\text{terpy})_2]\text{Br}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ .

### 3.2 Síntesis de los complejos $[\text{Fe}(\text{terpy})_2]\text{Br}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ y $[\text{Fe}(\text{terpy})\text{Cl}_3]$

El complejo  $[\text{Fe}(\text{terpy})_2]\text{Br}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  se sintetizó utilizando un procedimiento similar al reportado en literatura (Huang y Qian, 2008), se pesaron 107.83 mg. (0.5mmol) de  $\text{FeBr}_2$  en 30 ml de metanol. Esta solución se agregó a una solución de 233.28 mg. De terpiridina (1mmol) en 30 ml de metanol. Se dejó en reflujo por 2 horas, obteniéndose una solución violeta intenso. Se evaporó el solvente en el rotaevaporador y se le agregó pequeños volúmenes de éter. Posteriormente se filtró en un embudo Büchner y se dejó secar a vacío. Obteniéndose un rendimiento de 84%. Al realizar los experimentos con fenol se comprobó que 2 moléculas de terpiridina estabilizan fuerte al hierro, no permitiendo su oxidación de  $\text{Fe}^{2+}$  a  $\text{Fe}^{3+}$  (Constable E.C., 1986). Así mismo, cuando se utilizan dosis altas de este complejo interfiere con el método de la 4-aminoantipirina por lo que se decidió sintetizar mejor el complejo de hierro con una molécula de terpiridina.

El compuesto con fórmula  $[\text{Fe}(\text{terpy})\text{Cl}_3]$  se preparó agregando 0.11g (0.49mmol) de terpiridina en 40 ml de acetonitrilo a una solución de 0.08g (0.49mmol) de  $\text{FeCl}_3$  anhidro (Cotton *et al.*, 2002). Se dejó en reflujo por 2 horas y posteriormente se filtró en un embudo Büchner. Se obtuvieron cristales amarillo intenso con un rendimiento del 93%. Ambos complejos se determinaron por Análisis Elemental en la Unidad de Servicios de Apoyo a la investigación (USAI) de la Facultad de Química de la UNAM.

### 3.3 Diagrama de flujo de la experimentación

En la figura 3.1 se muestra el diagrama general que se siguió en el proceso de este estudio para la degradación de fenol con Fenton y Fenton modificado.

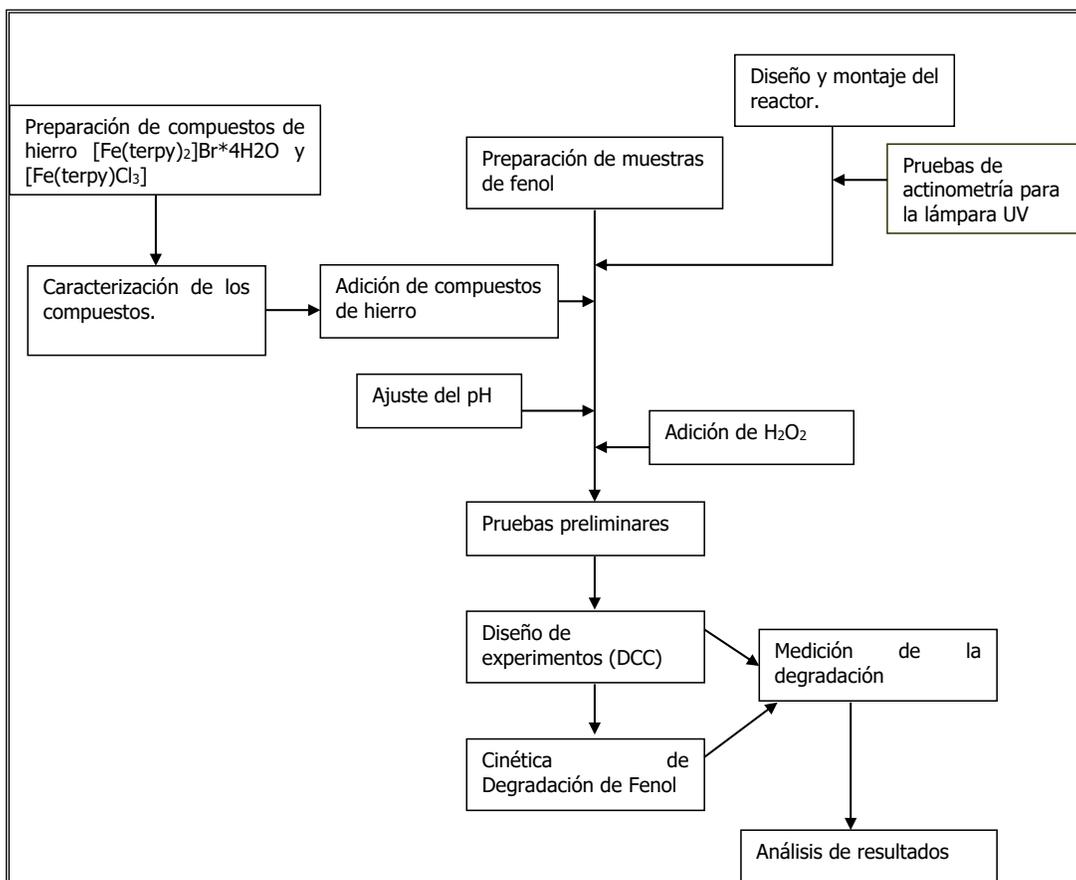


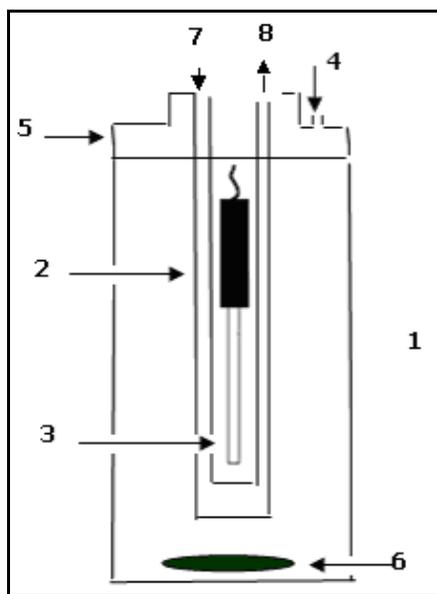
Figura 3.1 Diagrama de flujo de la experimentación.

### 3.4 Degradación de fenol por el reactivo de Fenton y Fenton modificado

Los experimentos se realizaron a temperatura ambiente y por duplicado utilizando una concentración de Fenol en los experimentos de  $1.0 \times 10^{-3}$  M (94.11 mg/L). Las pruebas sin luz UV se realizaron en matraces Erlenmeyer con un volumen de 100ml.

Las pruebas con luz UV se realizaron en un reactor de cuarzo con un volumen de 2.0 litros, en las que se utilizó una lámpara de mercurio de 12.0 W de tipo inmersión

de baja presión que irradia principalmente a una longitud de onda de 254 nm marca Ace Glass Instruments (figura 3.2) El valor del flux de fotones fue de  $3.908 \times 10^{18}$  quanta/seg calculado por actinometría con ferrioxalato de potasio (Anexo 1).



**Figura 3.2** Reactor de experimentación:

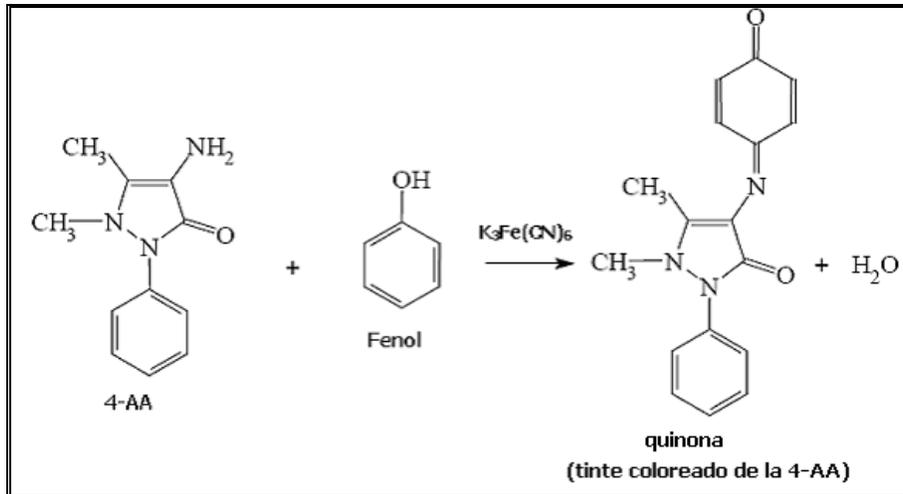
1 reactor de cuarzo; 2 Camisa de cuarzo de refrigeración de la lámpara; 3 Lámpara de UV; 4 Toma de muestra, 5 Tapa del reactor; 6 agitador magnético; 7 y 8 circuito de refrigeración de la lámpara.

El volumen de cada corrida (100 ml o 2.0L) se obtuvo añadiendo cada reactivo más agua destilada para completar el volumen. Se preparó la mezcla añadiendo fenol, el hierro y el peróxido de hidrógeno en ese orden. Se utilizaron 3 compuestos de hierro:  $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$  y  $[\text{Fe}(\text{terpy})\text{Cl}_3]$ . El pH se ajustó con  $\text{H}_2\text{SO}_4$  o  $\text{NaOH}$  0.1M después de adicionar el fenol y los compuestos de hierro, el tiempo de cada reacción fue de 30 minutos para el reactivo de Fenton y todos los experimentos con luz UV, 90 minutos para el caso de la terpiridina y 120 minutos para el  $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ , después del tiempo la reacción se detuvo con metanol 0.1M.

### 3.4.1 Método fotométrico directo para la determinación de fenoles

Las muestras de fenoles se analizaron con el método fotométrico directo con 4-aminoantipirina (APHA, 1992). El principio del método es: el fenol, los fenoles sustituidos en *orto*, *meta* y bajo condiciones apropiadas los fenoles sustituidos en *para* en el que los sustituyentes sean grupos carboxilo, halógeno, metoxilo o ácido sulfónico reaccionan con la 4-aminoantipirina a un pH de  $7.9 \pm 0.1$  (antes el método indicaba a pH de  $10 \pm 0.2$  sin embargo, algunos sustituyentes en posición *para* reaccionan mejor a pH de 7.9 dando un tinte coloreado (figura 3.3). El método no determina fenoles *para* sustituidos en que los grupos sean alquilo, arilo, nitro, benzoilo, nitroso y aldehído. Se deben eliminar los agentes oxidantes como cloro con sulfato ferroso en exceso. Los compuestos de azufre deben eliminarse acidificando la muestra a pH 4.0 con  $H_3PO_4$  y aireando.

El procedimiento de la 4-AA por el método fotométrico directo que se utilizó fue el siguiente: Se preparó el blanco, la muestra los patrones de fenol que contengan 0.1, 0.2, 0.3, 0.4, 0.5 y 0.6 mg de fenol por cada 100 ml. Se les añadió 2.5 ml de una solución de  $NH_4OH$  al 0.5 N y se ajustó el pH a  $7.9 \pm 0.1$  con una solución tampón de fosfatos (104.5g de  $K_2HPO_4$  y 72.3g de  $KH_2PO_4$  en 1L de agua). Posteriormente se les agregó 1.0 ml de una solución de 4-antipirina (2.0 g en 100ml de agua) y 1.0 ml de solución de  $K_3Fe(CN)_6$  (8.0 g en 100 ml de agua). Se pasa a una celda fotométrica y se lee a 500nm en un espectrofotómetro (figura C.4)



**Figura 3.3** Reacción de la 4-aminoantipirina con fenol.

Fuente: Fiamegos *et al* 2002.

### 3.5 Diseño de Experimentos

Las técnicas estadísticas del diseño experimental se basan en la investigación empírica que trata de indagar cómo ciertas variables o factores actúan sobre una variable respuesta registrada tras el experimento. Los objetivos de un diseño de experimentos son:

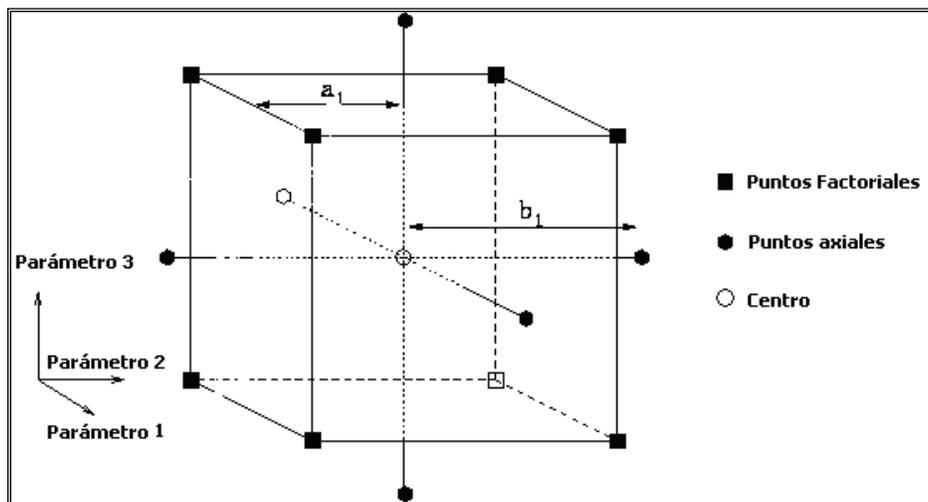
- Proporcionar la máxima cantidad de información del problema de referencia
- Proporcionar la máxima cantidad de información al menor costo.

En los diseños de experimentos se planea el experimento para recabar datos adecuados que pueden utilizarse con métodos estadísticos que den conclusiones válidas y objetivas (Montgomery, 2006). Con el enfoque estadístico del diseño de experimentos se pueden obtener conclusiones significativas de los datos. Si se tienen datos que puedan tener errores experimentales, la metodología estadística es el mejor enfoque objetivo de análisis. En un problema experimental se tienen dos aspectos: el diseño de experimentos que permitirá obtener respuestas a las hipótesis planteadas que sean lo menos ambiguas y con un menor error experimental; y el

análisis de los datos que indique lo que puede deducirse de la hipótesis (Box *et al.*, 1999; Montgomery, 2006).

El diseño de experimentos debe ser lo más simple posible y se deben hacer las investigaciones lo más eficientemente posible, se deben determinar las variables que tienen más influencia sobre la respuesta. Los diseños centrales compuestos o Box-Wilson, son diseños rotables de 2 o más factores en que la variabilidad de las predicciones depende de su distancia al origen del diseño transmitiendo idéntica información sobre la variable dependiente ya que el error es el mismo. Los diseños centrales compuestos se componen de:

- Un diseño factorial  $2^k$  con puntos centrales añadidos
- Puntos axiales que siempre son el doble que los factores en el diseño.
- Un punto central que puede contener uno o varios puntos factoriales más uno o varios puntos de estrella (figura 3.4).



**Figura 3.4** Diseño central compuesto.

Las variables que se tomaron en cuenta en este trabajo fueron dosis de hierro, dosis de peróxido de hidrógeno y pH, manteniendo a las demás variables constantes. El pH se monitoreó durante toda la reacción ajustándolo con  $H_2SO_4$  o  $NaOH$  0.1 M.

Los datos iniciales fueron tomados de pruebas en el laboratorio y de la literatura (Pignatello, 2006; Gogate y Pandit, 2004<sup>a</sup>; Pera Titus *et al.*, 2004). Las corridas del modelo central compuesto para cada condición se realizaron al azar para disminuir los efectos de factores que no están incluidos en el estudio, en particular los efectos que son dependientes del tiempo (tabla 3.2).

**Tabla 3.2** Diseño Central Compuesto con las variables codificadas de cada experimento.

Numero de corrida	$Fe^{2+}$	$H_2O_2$	$pH$
1	-1	-1	-1
2	+1	-1	-1
3	-1	+1	-1
4	+1	+1	-1
5	-1	-1	+1
6	+1	-1	+1
7	-1	+1	+1
8	+1	+1	+1
9	0	0	$(-\alpha)$
10	0	0	$(+\alpha)$
11	0	$(-\alpha)$	0
12	0	$(+\alpha)$	0
13	$(-\alpha)$	0	0
14	$(+\alpha)$	0	0
15	0	0	0
16	0	0	0

Para obtener las ecuaciones cuadráticas y las gráficas de superficie de respuesta de cada experimento se utilizó el programa Design-Expert 11 de la empresa State-Ease.

### 3.6 Cinética Química

La cinética es el campo de la química que estudia las velocidades de reacción y los factores que influyen en los procesos químicos tales como presión, temperatura y la naturaleza del medio de reacción.

La velocidad de reacción es la masa en moles de un producto formado o reactivo consumido por unidad de tiempo. En la mayoría de las reacciones el efecto de la concentración de cada reactivo se debe determinar experimentalmente lo que conduce a la ley de la velocidad para cada reactivo:

$$\text{Velocidad} = k[A]^x \quad (3.1)$$

Donde  $k$  es una constante de proporcionalidad,  $[A]$  es la concentración molar del reactivo y  $x$  es el orden de reacción. Se puede estudiar experimentalmente la velocidad de reacción bajo condiciones en las que los demás reactivos no cambien apreciablemente.

$$r_A = -d[A]/dt = k[A]^x \quad (3.2)$$

En la tabla 3.3 se muestran las formas diferenciales e integradas de la velocidad de reacción. Para determinar el orden de reacción existen varios procedimientos, como son el método integral, el diferencial y gráfico en donde una línea recta con un coeficiente de correlación  $R^2$  cercano a uno será el orden de reacción de la reacción estudiada.

Con base al diseño de experimentos se obtuvieron las mejores condiciones de degradación de Fenol para cada complejo. Así mismo, se corrieron a  $\text{pH}=7.0$  para observar la degradación de fenol a un  $\text{pH}$  neutro.

**Tabla 3.3** Formas de la ley de velocidad para los diferentes ordenes de reacción.

<b>Orden de la reacción</b>	<b>Ley de velocidad en forma diferenciada</b>	<b>Ley de velocidad en forma integrada</b>	<b>Gráfica Forma integrada</b>	<b>Pendiente</b>	<b>Unidades de la constante</b>
0	$-d[A] / dt = k$	$[A] = [A]_0 - kt$	$[A]$ vs $t$	$-k$	$\text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$
1	$-d[A] / dt = k [A]$	$[A] = [A]_0 e^{-kt}$	$\ln[A]$ vs $t$	$-k$	$\text{s}^{-1}$
2	$-d[A] / dt = k [A]^2$	$1 / [A] = 1 / [A]_0 + kt$	$1 / [A]$ vs $t$	$k$	$\text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$

## 4. RESULTADOS Y ANÁLISIS

### 4.1 Caracterización de los complejos $[\text{Fe}(\text{terpy})_2]\text{Br}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ y $[\text{Fe}(\text{terpy})\text{Cl}_3]$ .

Se sintetizó el complejo de bisterpiridina utilizando bromuro de hierro(II) y terpiridina y su análisis elemental coincide con el complejo  $[\text{Fe}(\text{terpy})_2]\text{Br}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ , que es la fórmula con la que se ha sintetizado anteriormente (Morgan y Burstall, 1937). Una vez que se realizaron las pruebas preliminares en la degradación de fenol se decidió sintetizar el complejo con la monoterpiridina con fórmula  $[\text{Fe}(\text{terpy})\text{Cl}_3]$  (tabla 4.1)

**Tabla 4.1** Composición química calculada y obtenida del complejo de los complejos  $[\text{Fe}(\text{terpy})_2]\text{Br}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  y  $[\text{Fe}(\text{terpy})\text{Cl}_3]$ .

Elemento	$[\text{Fe}(\text{terpy})_2]\text{Br}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$		$[\text{Fe}(\text{terpy})\text{Cl}_3]$	
	Porcentaje experimental	Porcentaje teórico	Porcentaje experimental	Porcentaje teórico
C	47.01	47.77	45.86	45.55
H	3.83	4.01	3.01	2.81
N	10.84	11.14	10.47	10.63

### 4.2 Degradación de Fenol

En todos los casos se observó una mejor degradación utilizando luz UV comparado con los experimentos sin luz UV pudiéndose usar una cantidad menor de hierro en todos los casos y de  $\text{H}_2\text{O}_2$  en algunos casos. La ecuación obtenida fue cuadrática en todos los casos ya que después de compararse con otros modelos utilizando el programa Design Expert, la ecuación cuadrática siempre tuvo un  $R^2$  mayor y menor desviación estándar.

#### **4.2.1 Degradación de fenol por el reactivo de Fenton ( $Fe^{2+}/H_2O_2$ )**

Los valores codificados y reales del modelo central compuesto junto con el porcentaje de remoción de fenol para el reactivo de Fenton sin luz UV se muestran en la tabla 4.2. En la tabla se puede observar, que se tiene una remoción alta en la mayoría de los casos a pH de 3.0 y 4.0 lo que indica que a estos pH el reactivo de Fenton es muy bueno para la remoción de fenol, aún a valores bajos de reactivos. Así mismo, se tiene remoción alta a pH 5.0 sólo a dosis altas de hierro y  $H_2O_2$ . Cuando el valor de pH es menor de 3.0 y mayor a 5.0 las remociones de fenol son muy bajas.

Analizando los datos con el programa Design-Expert se tiene un modelo cuadrático con la siguiente ecuación para los valores codificados:

$$Y=95.84+12.62x_1+17.29x_2-11.06x_3-1.74x_1x_2+1.74x_1x_3+11.61x_2x_3-7.93x_1^2-3.57x_2^2-20.64x_3^2$$

Con los valores utilizados la ecuación resultante es:

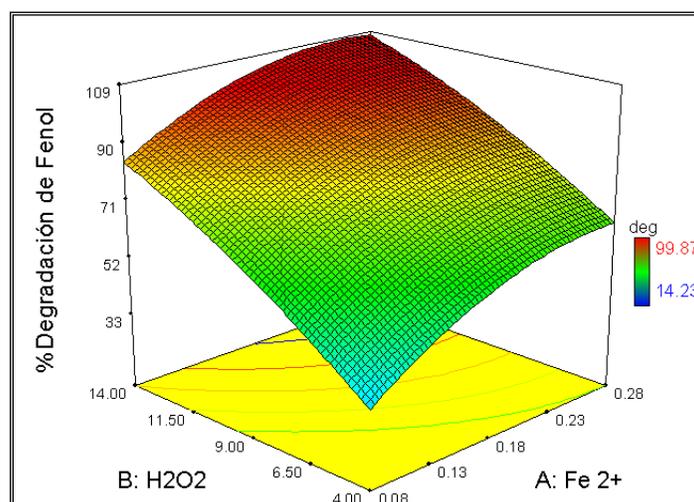
$$Y=95.84+12.62 Fe+17.29 H_2O_2-11.06 pH-1.74 Fe^{2+} * H_2O_2+1.74Fe^{2+}* pH +11.61 H_2O_2 * pH-7.93 Fe^2-3.57 H_2O_2^2-20.64 pH^2$$

En las figuras 4.1 a 4.3 se muestran las gráficas de superficie de respuesta manteniendo el valor del parámetro que no aparece en su valor central.

En la figura 4.1 se puede apreciar que a una alta dosis de  $H_2O_2$ , aún a bajas concentraciones de  $Fe^{2+}$  se tiene una degradación alta de fenol. Así mismo, a una concentración baja de  $H_2O_2$  se tiene una degradación superior al 85%, sin embargo, cuando se tienen dosis bajas de  $H_2O_2$  y  $Fe^{2+}$  a pH mayores de 4 se observa una degradación baja de fenol.

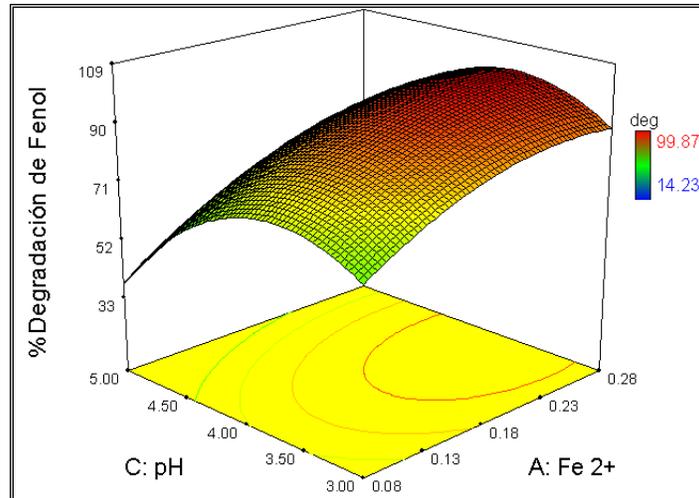
**Tabla 4.2** Resultados con el reactivo de Fenton ( $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$ ).

Numero de experimento	Variables codificadas			Variables reales			Respuesta
N	X <sub>1</sub> Fe	X <sub>2</sub> H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	X <sub>3</sub> pH	Fe <sup>2+</sup> (mM)	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (mM)	pH	%degradación de Fenol
1	-1	-1	-1	0.075	4.00	3.0	85.95
2	1	-1	-1	0.285	4.00	3.0	88.83
3	-1	1	-1	0.075	14.00	3.0	97.87
4	1	1	-1	0.285	14.00	3.0	98.73
5	-1	-1	1	0.075	4.00	5.0	22.80
6	1	-1	1	0.285	4.00	5.0	39.34
7	-1	1	1	0.075	14.00	5.0	85.15
8	1	1	1	0.285	14.00	5.0	89.01
9	(-α)	0	0	0.003	9.00	4.0	18.25
10	(+α)	0	0	0.357	9.00	4.0	99.57
11	0	(-α)	0	0.180	0.59	4.0	38.62
12	0	(+α)	0	0.180	17.41	4.0	99.87
13	0	0	(-α)	0.180	9.00	2.32	38.36
14	0	0	(+α)	0.180	9.00	5.68	13.53
15	0	0	0	0.180	9.00	4.0	98.13
16	0	0	0	0.180	9.00	4.0	99.20



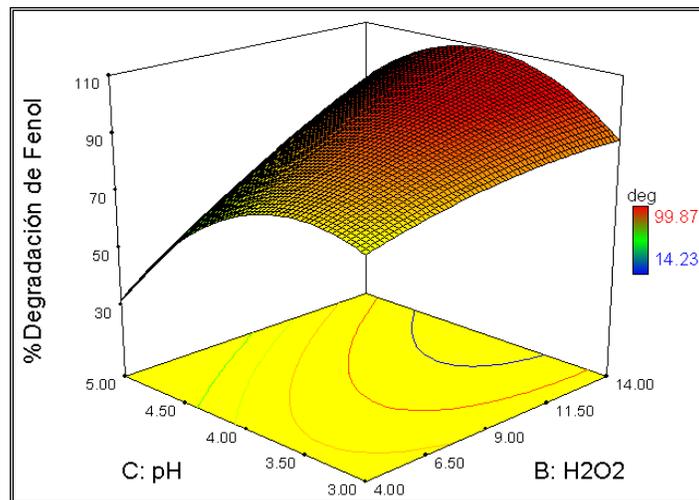
**Figura 4.1** Gráfica de superficie de respuesta de Fe vs H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> a pH=4.0

En la figura 4.2 se observa que la degradación de fenol el pH es muy importante, en valores ácidos de 3.0-4.0 se tiene una muy buena degradación, sin embargo, a valores más bajos o superiores la degradación disminuye considerablemente.



**Figura 4.2** Gráfica de superficie de respuesta de Fe vs pH a  $[H_2O_2] = 9.0$  mM

En la gráfica entre  $H_2O_2$  y pH (figura 4.3) se observa que existe una mayor degradación a pH bajos y dosis mayores a la mitad de la estequiométrica de  $H_2O_2$  (7.0 mM) con la dosis de  $Fe^{2+}$  y el tiempo de reacción manejados en este estudio.



**Figura 4.3** Gráfica de superficie de respuesta entre  $H_2O_2$  y pH con  $[Fe^{2+}] = 0.09$  mM

#### **4.2.2 Degradación de fenol por el reactivo de foto-Fenton ( $Fe^{2+}/H_2O_2/UV$ )**

En la tabla 4.3 se muestran los valores de las variables y el porcentaje de remoción para el reactivo de foto-Fenton. Se utilizó la mitad de la concentración de hierro según lo recomendado por Kavitha y Palanivelu (2002). Como se observa se tienen

valores muy parecidos al reactivo de Fenton aunque se tienen valores superiores cuando se tiene una concentración baja de hierro y a valores superiores e inferiores de pH, esto se puede explicar por el efecto de la luz UV que genera radicales  $\cdot\text{OH}$  al reaccionar con el  $\text{H}_2\text{O}_2$ . Cabe señalar que con una dosis alta de peróxido (mayor a la estequiométrica) se tiene una degradación alta de fenol con luz UV utilizando una concentración baja de hierro (tabla 4.3).

**Tabla 4.3** Resultados con el reactivo de foto-Fenton ( $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ ).

Numero de experimento	Variables codificadas			Variables reales			Respuesta
	X <sub>1</sub> Fe <sup>2+</sup>	X <sub>2</sub> H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	X <sub>3</sub> pH	Fe <sup>2+</sup> (mM)	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (mM)	pH	
1	-1	-1	-1	0.038	4.00	3.0	88.57
2	1	-1	-1	0.143	4.00	3.0	96.76
3	-1	1	-1	0.038	14.00	3.0	93.49
4	1	1	-1	0.143	14.00	3.0	99.89
5	-1	-1	1	0.038	4.00	5.0	42.85
6	1	-1	1	0.143	4.00	5.0	57.77
7	-1	1	1	0.038	14.00	5.0	74.19
8	1	1	1	0.143	14.00	5.0	88.36
9	(-α)	0	0	0.002	9.00	4.0	57.99
10	(+α)	0	0	0.178	9.00	4.0	99.74
11	0	(-α)	0	0.090	0.59	4.0	41.26
12	0	(+α)	0	0.090	17.41	4.0	99.77
13	0	0	(-α)	0.090	9.00	2.32	46.91
14	0	0	(+α)	0.090	9.00	5.68	61.11
15	0	0	0	0.090	9.00	4.0	98.32
16	0	0	0	0.090	9.00	4.0	97.89

La ecuación usando un modelo cuadrático con valores codificados es:

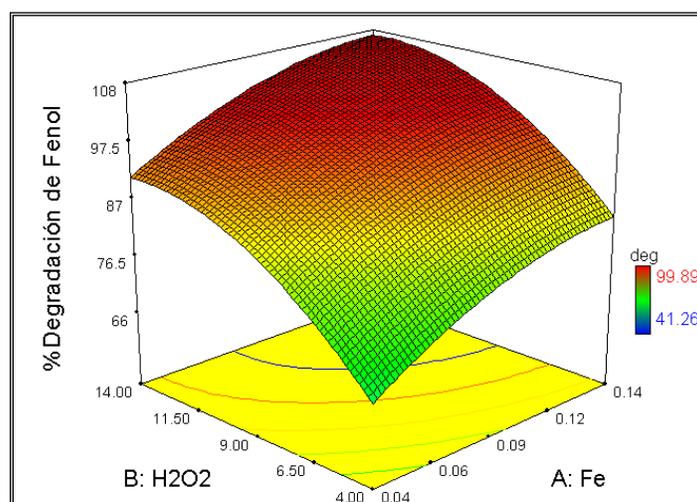
$$Y=96.73+8.34x_1+12.33x_2-6.71x_3-0.32x_1x_2+1.81x_1x_3+6.73x_2x_3-3.48x_1^2-6.43x_2^2-12.26x_3^2$$

Con los valores utilizados la ecuación resultante es:

$$Y= 96.73+8.34\text{Fe} +12.32\text{H}_2\text{O}_2-6.71\text{pH}-0.32 \text{Fe}*\text{H}_2\text{O}_2+1.81\text{Fe}*p\text{H}+6.73\text{H}_2\text{O}_2*p\text{H}-3.47 \text{Fe}^2 -6.42\text{H}_2\text{O}_2^2 -12.26 \text{pH}^2$$

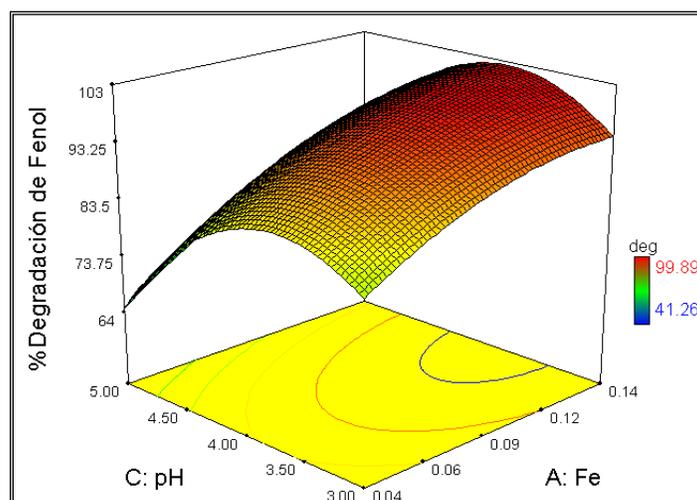
En las figuras 4.4 a 4.6 se muestran las gráficas de superficie de respuesta manteniendo el valor del parámetro que no aparece en su valor intermedio (valor

central). En la figura 4.4 se puede apreciar que al igual que el reactivo de Fenton sin luz UV se obtiene una degradación de casi el 100% usando los valores centrales utilizados en este trabajo ( $\text{Fe}^{2+} = 0.09 \text{ mM}$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2 = 9.0 \text{ mM}$ ). El modelo empleado predice una degradación menor a la real cuando a valores bajos de  $\text{Fe}^{2+}$  y  $\text{H}_2\text{O}_2$ , ya que a valores de pH 3.0-4.0 la degradación es muy alta aun usando valores bajos de los reactivos.



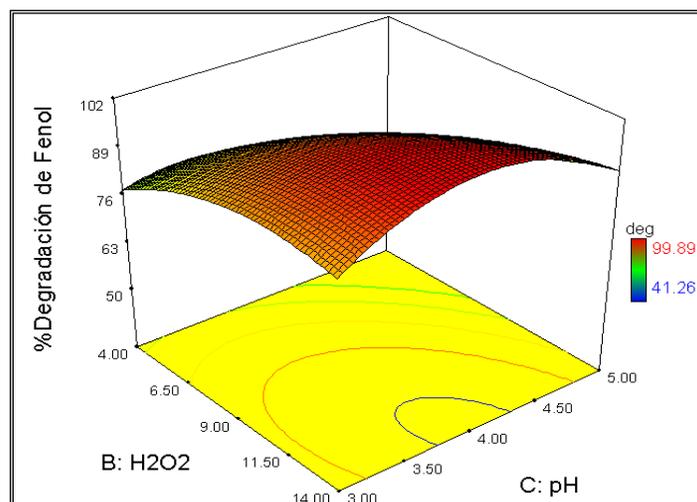
**Figura 4.4** Gráfica de superficie de respuesta para foto-fenton entre  $\text{Fe}^{2+}$  y  $\text{H}_2\text{O}_2$  a pH=4.0

En la figura 4.5 se observa que la reacción es dependiente del pH aunque el efecto de la luz UV tiene un efecto positivo en la degradación de fenol obteniéndose una degradación mayor al 40% en todos los casos.



**Figura 4.5** Gráfica de superficie de respuesta para foto-Fenton entre  $\text{Fe}^{2+}$  y pH con  $[\text{H}_2\text{O}_2] = 9.0 \text{ mM}$

Cuando se grafica la relación entre  $\text{H}_2\text{O}_2$  y pH (figura 4.6) existe una degradación alta a pH de 3.0-4.0, aunque a valores altos de  $\text{Fe}^{2+}$  y  $\text{H}_2\text{O}_2$  se obtiene una remoción mayor al 74%, usando tiempos mayores se pueden obtener degradaciones completas de fenol.

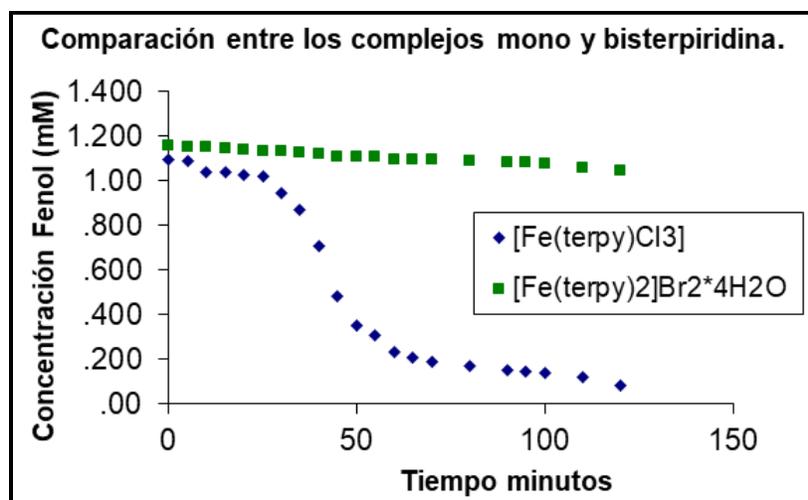


**Figura 4.6** Grafica de superficie de respuesta entre  $\text{H}_2\text{O}_2$  y pH con  $[\text{Fe}^{2+}] = 0.09 \text{ mM}$

#### **4.2.3 Degradación de fenol por el reactivo de Fenton modificado ( $[\text{Fe}(\text{terpy})\text{Cl}_3]/\text{H}_2\text{O}_2$ )**

Con el complejo  $[\text{Fe}(\text{terpy})\text{Cl}_3]$  se obtiene una mayor degradación de fenol que con el complejo  $[\text{Fe}(\text{terpy})_2]\text{Br}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  (figura 4.7). En el complejo mono ( $[\text{Fe}(\text{terpy})\text{Cl}_3]$ ) se observan 3 etapas en la degradación de fenol. En los primeros 30 minutos existe una fase lag donde existe poca degradación de fenol, esto puede deberse a que el complejo es de  $\text{Fe}^{3+}$  y se reduce lentamente a  $\text{Fe}^{2+}$  por el  $\text{H}_2\text{O}_2$ . Cabe aclarar que cuando se utiliza  $\text{Fe}^{3+}$  en el reactivo de Fenton se aprecia esta fase lag aproximadamente igual por 30 minutos bajo las condiciones en que se realizaron los experimentos. En la segunda etapa se producen muchos radicales libres habiendo una degradación rápida de fenol ( $>80\%$ ) hasta los 60 minutos. En la tercera fase la concentración de fenol disminuye más lentamente posiblemente porque existe una competencia por los radicales  $\cdot\text{OH}$  entre el fenol y los compuestos orgánicos

intermedios (De *et al.*, 1997), otra posibilidad es que la relación  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}$  disminuye por lo que se produce una menor cantidad de radicales  $\cdot\text{OH}$  (Ahuja *et al.*, 2007).



**Figura 4.7** Degradación de fenol con monoterpiridina y bisterpiridina. Ambos a una concentración de 0.055 mM,  $\text{H}_2\text{O}_2=14.0$  mM y  $\text{pH}=3.0$ .

En el caso del complejo bis ( $[\text{Fe}(\text{terpy})_2]\text{Br}_2\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ) existió una degradación mínima de fenol (<10%) en 2 horas bajo las mismas condiciones ( $\text{Fe}=0.055\text{mM}$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2=14.0\text{mM}$ ,  $\text{pH}=3.0$ ) que el complejo mono, esto puede deberse a que una relación mayor de ligante/hierro ocasiona una degradación menor de fenol como se ha comprobado en otros compuestos (Ahuja *et al.*, 2007; Li *et al.*, 2005) y a que se tenga una mayor estabilización del estado de oxidación del hierro modificando el ciclo redox. Se probó aumentar la concentración del complejo de bisterpiridina, sin embargo, a dosis altas interfiere con el método de determinación de 4-aminoantipirina y a bajas concentraciones se requieren dosis muy altas de  $\text{H}_2\text{O}_2$  para tener una degradación alta de fenol.

En la degradación de fenol con el reactivo  $[\text{Fe}(\text{terpy})\text{Cl}_3]$  sin luz UV se utilizó una mayor cantidad de  $\text{H}_2\text{O}_2$  comparado con el reactivo de Fenton para tener una remoción adecuada de fenol. El tiempo de cada prueba fue de 90 minutos ya que

aunque a pH de 3.0 se tienen remociones altas a los 30 minutos a pH de 5.0 se obtuvieron bajas degradaciones de fenol (tabla 4.4).

**Tabla 4.4** Resultados con el reactivo de terpiridina.

Numero de experimento	Variables codificadas			Variables reales			Respuesta
	X <sub>1</sub> Fe	X <sub>2</sub> H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	X <sub>3</sub> pH	Fe <sup>2+</sup> (mM)	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (mM)	pH	%degradación de Fenol
1	-1	-1	-1	0.055	14.00	3.0	87.56
2	1	-1	-1	0.200	14.00	3.0	79.97
3	-1	1	-1	0.055	35.00	3.0	94.79
4	1	1	-1	0.200	35.00	3.0	91.14
5	-1	-1	1	0.055	14.00	5.0	65.91
6	1	-1	1	0.200	14.00	5.0	68.97
7	-1	1	1	0.055	35.00	5.0	87.65
8	1	1	1	0.200	35.00	5.0	84.48
9	(-α)	0	0	0.006	24.50	4.0	69.29
10	(+α)	0	0	0.249	24.50	4.0	91.07
11	0	(-α)	0	0.128	6.84	4.0	82.77
12	0	(+α)	0	0.128	42.16	4.0	98.81
13	0	0	(-α)	0.128	24.50	2.32	39.69
14	0	0	(+α)	0.128	24.50	5.68	54.42
15	0	0	0	0.128	24.50	4.0	94.24
16	0	0	0	0.128	24.50	4.0	95.21

La ecuación usando un modelo cuadrático con valores codificados es

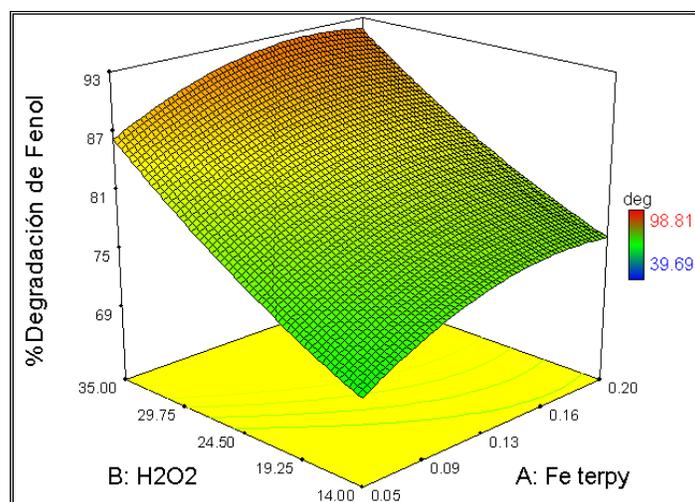
$$Y=93.64+1.85x_1+6.05x_2-1.59x_3-0.29x_1x_2+1.39x_1x_3+2.36x_2x_3-2.53x_1^2+1.22x_2^2-14.24x_3^2$$

Con los valores utilizados la ecuación resultante es:

$$Y= 93.84+1.85 [\text{Fe(terpy)}] +6.05 \text{ H}_2\text{O}_2-1.58 \text{ pH}- 0.28[\text{Fe(terpy)}]*\text{H}_2\text{O}_2 +1.39[\text{Fe(terpy)}]*\text{pH}+2.35\text{H}_2\text{O}_2*\text{pH}-2.53[\text{Fe(terpy)}]^2 +1.22 \text{ H}_2\text{O}_2^2 -14.23 \text{ pH}^2$$

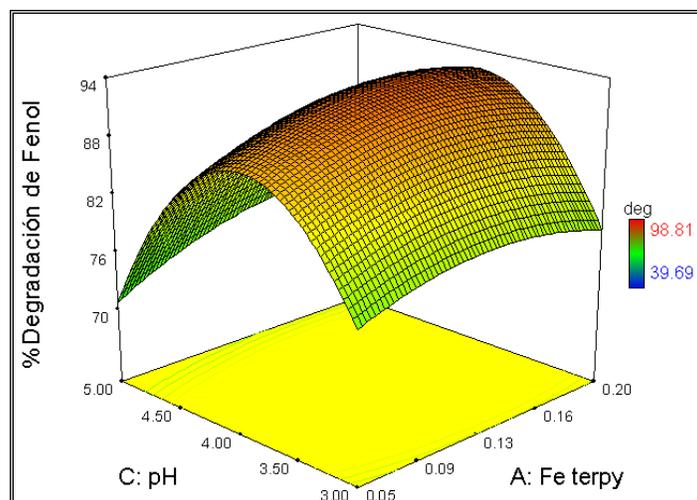
En las figuras 4.8 a 4.10, se muestran las gráficas de superficie de respuesta manteniendo el valor del factor que no aparece en su punto central. Utilizando la terpiridina se obtuvieron remociones de fenol menores que el reactivo de Fenton, aunque a pH 5.0 la remoción fue mayor a dosis bajas de reactivos. Cabe señalar que dosis altas de [Fe(terpy)Cl<sub>3</sub>] en la mayoría de los casos tuvo una degradación menor

que usando los valores bajos, esto se atribuye a que los complejos son de color e interfieren con el método de la 4-aminoantipirina.



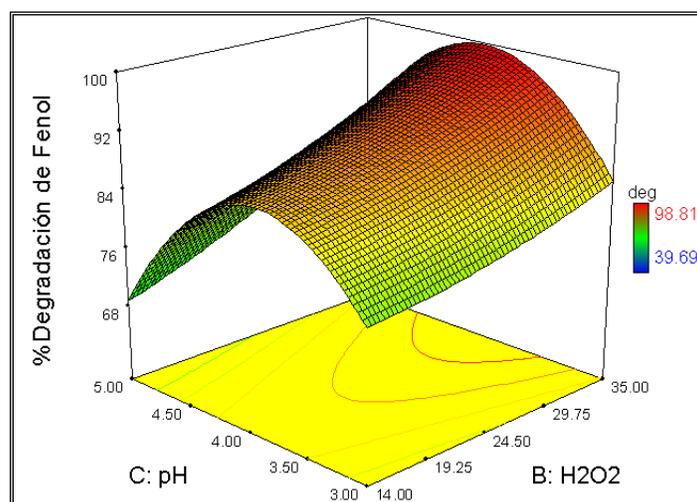
**Figura 4.8** Gráfica de superficie de respuesta de  $\text{Fe}(\text{terpy})^{3+}$  y  $\text{H}_2\text{O}_2$  a  $\text{pH}=4.0$

En la figura 4.9, dosis de  $[\text{Fe}(\text{terpy})\text{Cl}_3]$  vs  $\text{pH}$ , se aprecia que a  $\text{pH}$  de 3.0 y de 5.0 se obtienen degradaciones menores de fenol que a  $\text{pH}$  4.0, aunque existe una igual o mayor degradación a  $\text{pH}$  5.0 que el reactivo de Fenton. A valores de  $\text{pH}$  3.0 con valores bajos de reactivos se obtuvo una degradación de aproximadamente el 80%, es posible que se tengan estos valores porque se agregó  $\text{H}_2\text{SO}_4$  para obtener este  $\text{pH}$ , en otros estudios (Pignatello, 1992, de Laat *et al.*, 2004, Benitez *et al.*, 2000) se ha reportado que los iones sulfato reducen la eficiencia del proceso ya que forman complejos estables con el hierro.



**Figura 4.9** Gráfica de superficie de respuesta de  $\text{Fe(terpy)}^{3+}$  y pH a una  $[\text{H}_2\text{O}_2]$  de 24.5 mM

En la gráfica de  $\text{H}_2\text{O}_2$  y pH (figura 4.10) se observa que la mayor degradación de fenol es cuando se tienen valores altos de  $\text{H}_2\text{O}_2$  a pH de 3.5 a 4.0, estos valores de  $\text{H}_2\text{O}_2$  son superiores a lo requerido por el reactivo de Fenton, posiblemente debido a que el uso de terpiridina hace más lenta la producción de radicales  $\cdot\text{OH}$  (reacción 2.7).



**Figura 4.10** Gráfica de superficie de respuesta de  $\text{H}_2\text{O}_2$  y pH con  $[\text{Fe(terpy)}^{3+}]$  de 0.128 mM.

#### 4.2.4 Degradación de fenol por el reactivo de foto-Fenton modificado ([Fe(terpy)Cl<sub>3</sub>]/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV)

Al igual que en el reactivo de foto-Fenton se usó la mitad de la concentración del complejo de hierro [Fe(terpy)Cl<sub>3</sub>], una dosis menor de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> y un tiempo de 30 minutos. Como se observa en la tabla 4.5, se tienen valores mayores al 50% en casi todos los casos, se tiene una mayor remoción de fenol si se utilizan tiempos mayores.

**Tabla 4.5** Resultados con el reactivo de foto-terpiridina.

Numero de experimento	Variables codificadas			Variables reales			Respuesta
	X <sub>1</sub> Fe	X <sub>2</sub> H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	X <sub>3</sub> pH	Fe <sup>2+</sup> (mM)	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (mM)	pH	%degradación de Fenol
1	-1	-1	-1	0.028	7.00	3.0	86.31
2	1	-1	-1	0.100	7.00	3.0	82.15
3	-1	1	-1	0.028	21.00	3.0	95.56
4	1	1	-1	0.100	21.00	3.0	95.68
5	-1	-1	1	0.028	7.00	5.0	71.98
6	1	-1	1	0.100	7.00	5.0	65.51
7	-1	1	1	0.028	21.00	5.0	75.23
8	1	1	1	0.100	21.00	5.0	66.25
9	(-α)	0	0	0.003	14.00	4.0	69.09
10	(+α)	0	0	0.125	14.00	4.0	92.97
11	0	(-α)	0	0.064	2.23	4.0	50.29
12	0	(+α)	0	0.064	25.77	4.0	96.42
13	0	0	(-α)	0.064	14.00	2.32	78.48
14	0	0	(+α)	0.064	14.00	5.68	48.63
15	0	0	0	0.064	14.00	4.0	96.19
16	0	0	0	0.064	14.00	4.0	98.80

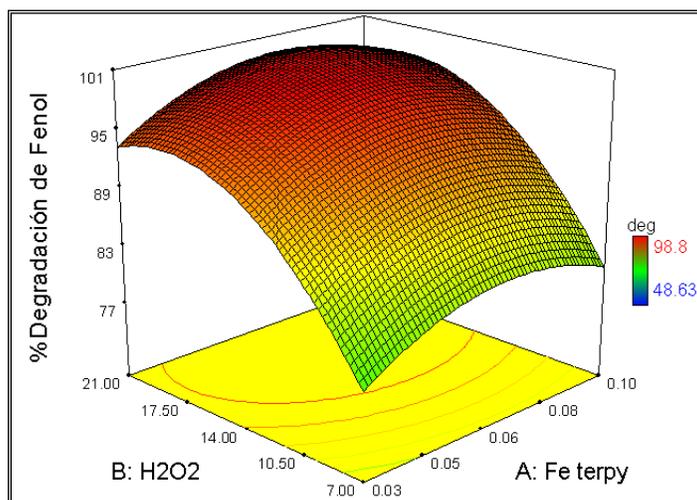
La ecuación usando un modelo cuadrático con valores codificados es

$$Y = 96.66 + 1.51x_1 + 7.64x_2 - 9.59x_3 + 0.22x_1x_2 - 1.43x_1x_3 - 2.35x_2x_3 - 3.80x_1^2 - 6.51x_2^2 - 9.97x_3^2$$

Con los valores utilizados la ecuación resultante es:

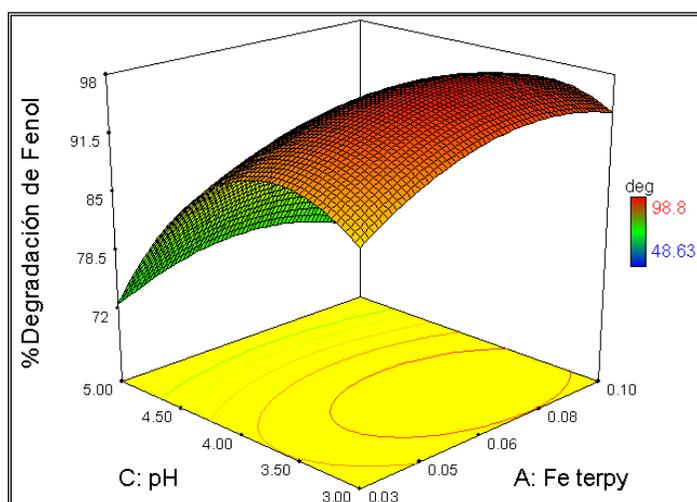
$$Y = 96.66 + 1.51 [\text{Fe(terpy)}] + 7.64\text{H}_2\text{O}_2 - 9.59 \text{pH} + 0.22 [\text{Fe(terpy)}] * \text{H}_2\text{O}_2 - 1.43 [\text{Fe(terpy)}] * \text{pH} - 2.34\text{H}_2\text{O}_2 * \text{pH} - 3.80[\text{Fe(terpy)}]^2 - 6.51 \text{H}_2\text{O}_2^2 - 9.97 \text{pH}^2$$

En las figuras 4.11 a 4.13, se muestran las gráficas de superficie de respuesta manteniendo el valor del factor que no aparece en su punto central. En la figura 22 se observa que se requiere una relación estequiométrica o mayor de  $\text{H}_2\text{O}_2$  para tener una degradación completa de fenol utilizando dosis bajas de  $[\text{Fe}(\text{terpy})\text{Cl}_3]$ .



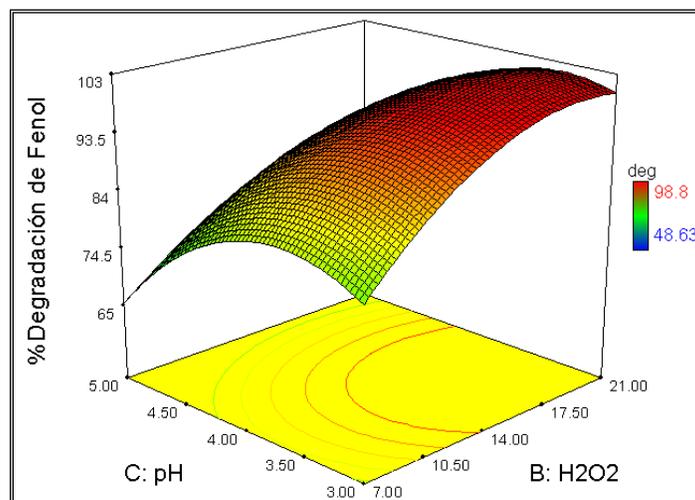
**Figura 4.11** Gráfica de superficie de respuesta de  $\text{Fe}(\text{terpy})^{3+}$  y  $\text{H}_2\text{O}_2$  / UV a  $\text{pH}=4.0$

En la gráfica de dosis de  $[\text{Fe}(\text{terpy})\text{Cl}_3]$  contra  $\text{pH}$  (figura 4.12) se observa que la mayor degradación es a  $\text{pH}$  3.0-4.0, a  $\text{pH}$  de 5.0 se obtuvieron degradaciones menores al 75% aunque si se deja una hora o más es posible una remoción mayor al 95%.



**Figura 4.12** Gráfica de superficie de respuesta de  $\text{Fe}(\text{terpy})^{3+}$  y  $\text{pH}$  con luz UV a  $[\text{H}_2\text{O}_2]$  de 24.5 mM

En la gráfica de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> contra pH (figura 4.13) se tiene una mayor degradación de fenol a dosis altas de peróxido y pH de 3.0-4.0. La luz UV hace que sea muy parecido a la degradación por el reactivo de foto-Fenton, utilizando una dosis similar de reactivos.



**Figura 4.13** Gráfica de superficie de respuesta de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> y pH con luz UV a una concentración de [Fe(terpy)Cl<sub>3</sub>] de 0.128 mM.

#### 4.2.5 Degradación de fenol por el reactivo de Fenton modificado (K<sub>3</sub>[Fe(CN)<sub>6</sub>]/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>)

En el caso del ferricianuro sin luz UV se utilizó una dosis alta de reactivos, ya que con dosis menores se tenía muy poca degradación. El pH más alto fue de 4.2 porque a mayor pH la reacción es muy lenta y casi no existe degradación, así mismo, el tiempo de reacción fue de 120 minutos (tabla 4.6)

La ecuación usando un modelo cuadrático con valores codificados es:

$$Y = 89.09 + 1.56x_1 + 0.97x_2 - 18.08x_3 + 1.69x_1x_2 - 0.021x_1x_3 + 0.81x_2x_3 - 4.39x_1^2 - 2.67x_2^2 - 5.17x_3^2$$

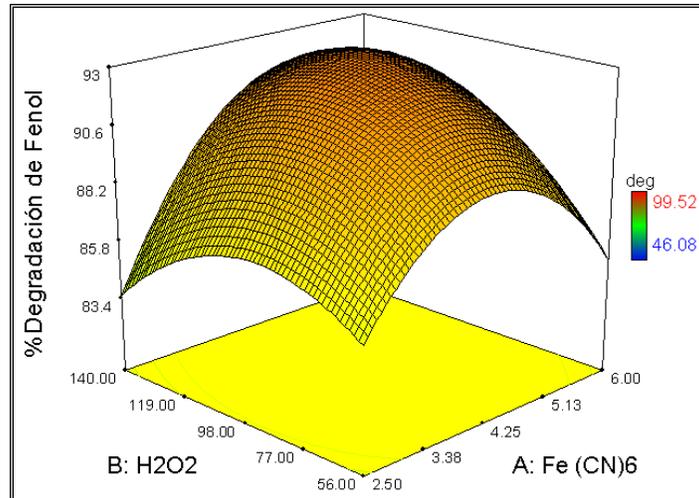
Con los valores utilizados la ecuación resultante es:

$$Y = 89.09 + 1.56 \text{ Fe(CN)}_6^{3-} + 0.97\text{H}_2\text{O}_2 - 18.08 \text{ pH} + 1.69\text{Fe(CN)}_6^{3-} * \text{H}_2\text{O}_2 - 0.020\text{Fe(CN)}_6^{3-} * \text{pH} + 0.81\text{H}_2\text{O}_2 * \text{pH} - 4.39 \text{ Fe(CN)}_6^{3-}^2 - 2.67\text{H}_2\text{O}_2^2 - 5.17 \text{ pH}^2$$

**Tabla 4.6** Resultados con el reactivo de Fenton modificado ( $K_3[Fe(CN)_6]/H_2O_2$ )

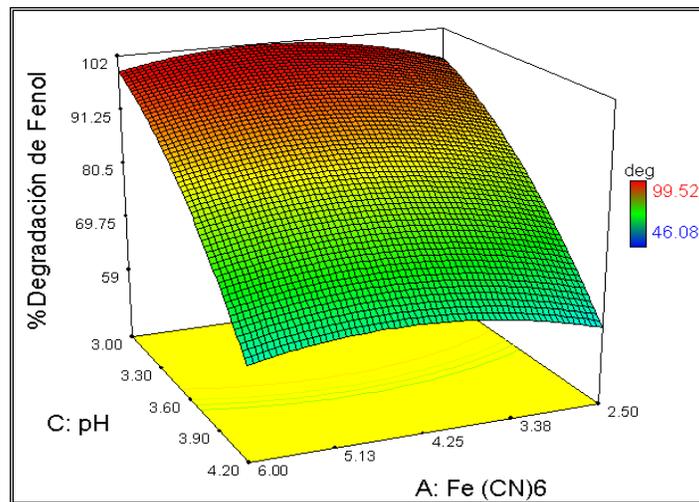
Numero de experimento	Variables codificadas			Variables reales			Respuesta
	X <sub>1</sub> Fe(CN) <sub>6</sub> <sup>3-</sup>	X <sub>2</sub> H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	X <sub>3</sub> pH	Fe(CN) <sub>6</sub> <sup>3-</sup> (mM)	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (mM)	pH	%degradación de Fenol
1	-1	-1	-1	2.5	56.0	3.0	96.63
2	1	-1	-1	6.0	56.0	3.0	99.52
3	-1	1	-1	2.5	140.0	3.0	95.82
4	1	1	-1	6.0	140.0	3.0	98.74
5	-1	-1	1	2.5	56.0	4.2	59.17
6	1	-1	1	6.0	56.0	4.2	55.23
7	-1	1	1	2.5	140.0	4.2	54.85
8	1	1	1	6.0	140.0	4.2	64.43
9	(-α)	0	0	1.30	98.0	3.6	72.06
10	(+α)	0	0	7.19	98.0	3.6	77.93
11	0	(-α)	0	4.25	27.36	3.6	76.89
12	0	(+α)	0	4.25	168.63	3.6	82.83
13	0	0	(-α)	4.25	98.0	2.59	99.49
14	0	0	(+α)	4.25	98.0	4.60	46.08
15	0	0	0	4.25	98.0	3.6	90.71
16	0	0	0	4.25	98.0	3.6	88.05

En las figuras 4.14 a 4.17 se muestran la relación de las variables utilizando el valor central de la variable que no aparece. La gráfica de  $K_3[Fe(CN)_6]$  (figura 4.14) contra  $H_2O_2$  indica que se tiene una remoción mayor al 82% de fenol a pH de 3.6 con los valores centrales y con los valores altos utilizados de  $H_2O_2$ . A pH de 3 usando valores bajos se tiene una remoción cercana al 100%, sin embargo, la reacción es extremadamente sensible a cambios de pH.



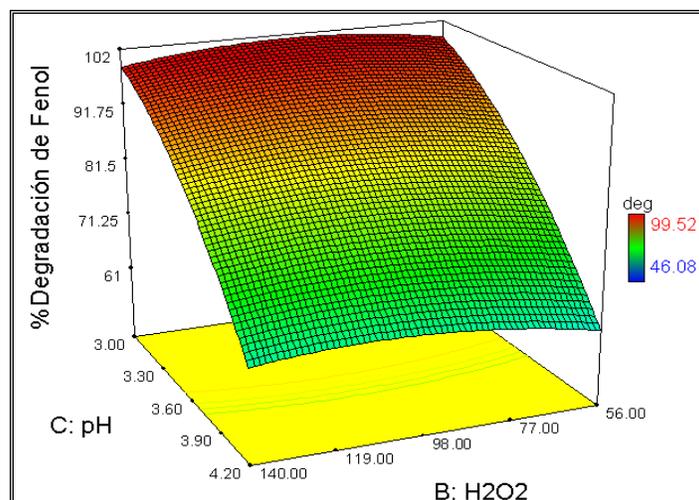
**Figura 4.14** Gráfica de superficie de respuesta de  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ - y  $\text{H}_2\text{O}_2$  a pH de 3.6

En la figura 4.15 se observa que el pH es un factor muy importante cuando se utiliza  $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ , aun usando valores altos de hierro la degradación es apenas superior al 50% en dos horas a un pH de 4.2.



**Figura 4.15** Gráfica de superficie de respuesta de  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ - y pH con  $[\text{H}_2\text{O}_2] = 98 \text{ mM}$

Así mismo, por más que se aumente la dosis de  $\text{H}_2\text{O}_2$  cuando se tienen pH mayores a 3.5 la degradación de fenol disminuye considerablemente (figura 4.16).



**Figura 4.16** Gráfica de superficie de respuesta de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> y pH concentración de [Fe(CN)<sub>6</sub>]<sup>3-</sup> de 4.25 mM

#### 4.2.6 Degradación de fenol por el reactivo de foto-Fenton modificado (K<sub>3</sub>Fe(CN)<sub>6</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV)

En este caso los valores de las variables fueron casi iguales a fotoFenton a excepción del pH que se conservaron los mismos valores que cuando se utilizó K<sub>3</sub>Fe(CN)<sub>6</sub> sin luz UV ya que el pH influye considerablemente cuando se utiliza este compuesto (tabla 4.7).

La ecuación usando un modelo cuadrático con valores codificados es:

$$Y = 97.74 + 7.35x_1 + 10.61x_2 - 8.05x_3 - 0.17x_1x_2 + 0.020x_1x_3 + 1.15x_2x_3 - 5.16x_1^2 - 6.12x_2^2 - 9.41x_3^2$$

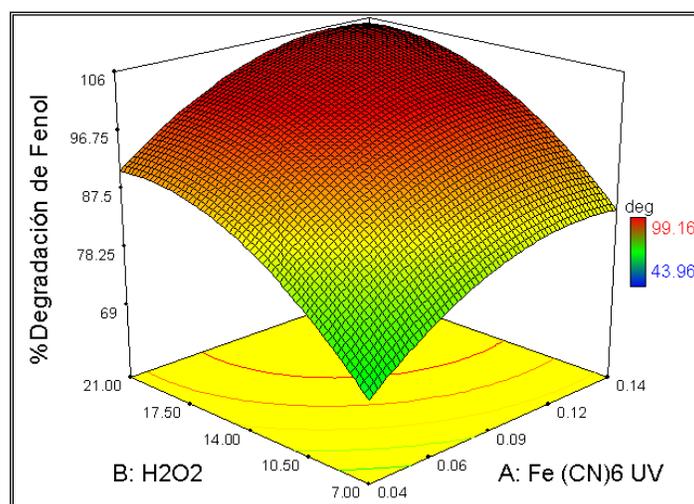
Con los valores utilizados la ecuación resultante es:

$$Y = 97.74 + 7.35 [\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-} + 10.61\text{H}_2\text{O}_2 - 8.05\text{pH} - 0.17 [\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-} * \text{H}_2\text{O}_2 + 0.020 [\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-} * \text{pH} + 1.15 \text{H}_2\text{O}_2 * \text{pH} - 5.16 [\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}{}^2 - 6.12 \text{H}_2\text{O}_2^2 - 9.41\text{pH}^2$$

En las figuras 4.17 a 4.19 se muestran las gráficas de superficie de respuesta que muestran la relación de las variables utilizadas. En la gráfica de K<sub>3</sub>Fe(CN)<sub>6</sub> vs H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (figura 4.17) se aprecia que a valores bajos se tiene una degradación menor al 75% a pH de 3.6 aunque utilizando los valores centrales o superiores se tiene una remoción de fenol cercana al 100% en 30 minutos.

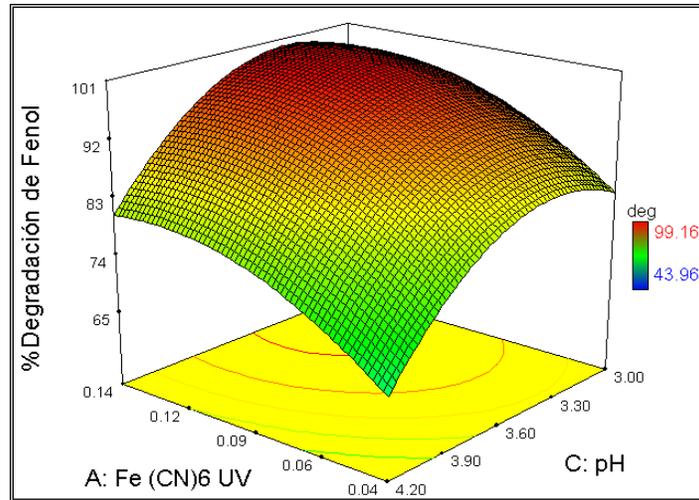
**Tabla 4.7** Resultados con el reactivo de Fenton modificado ( $K_3[Fe(CN)_6]/H_2O_2/UV$ ).

Numero de experimento	Variables codificadas			Variables reales			Respuesta
N	X <sub>1</sub> Fe(CN) <sub>6</sub> <sup>3-</sup>	X <sub>2</sub> H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	X <sub>3</sub> pH	Fe(CN) <sub>6</sub> <sup>3-</sup> (mM)	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (mM)	pH	%degradación de Fenol
1	-1	-1	-1	0.038	7.0	3.0	78.73
2	1	-1	-1	0.142	7.0	3.0	83.96
3	-1	1	-1	0.038	21.0	3.0	90.37
4	1	1	-1	0.142	21.0	3.0	96.71
5	-1	-1	1	0.038	7.0	4.2	64.84
6	1	-1	1	0.142	7.0	4.2	71.95
7	-1	1	1	0.038	21.0	4.2	82.86
8	1	1	1	0.142	21.0	4.2	87.48
9	(-α)	0	0	0.003	14.0	3.6	53.09
10	(+α)	0	0	0.178	14.0	3.6	98.93
11	0	(-α)	0	0.090	2.22	3.6	47.42
12	0	(+α)	0	0.090	25.77	3.6	99.14
13	0	0	(-α)	0.090	14.0	2.59	83.98
14	0	0	(+α)	0.090	14.0	4.60	43.96
15	0	0	0	0.090	14.0	3.6	98.78
16	0	0	0	0.090	14.0	3.6	99.16



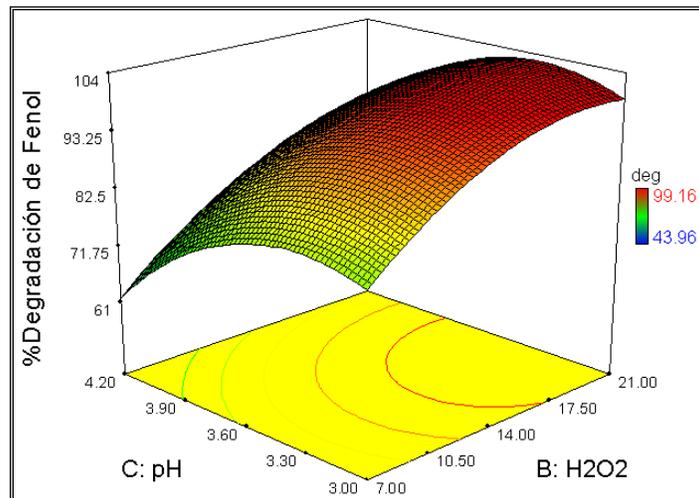
**Figura 4.17** Gráfica de superficie de respuesta de  $[Fe(CN)_6]^{3-}$  y  $H_2O_2$  con luz UV a pH de 3.6

La gráfica de  $K_3[Fe(CN)_6]$  contra pH es muy similar a la anterior aunque se tiene una mayor curvatura cuando el pH es de 4.2, como ya se indicó al utilizar el  $K_3[Fe(CN)_6]$  la reacción se hace más lenta después de pH 3.5 (figura 4.18).



**Figura 4.18** Gráfica de superficie de respuesta de  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$  y pH con luz UV a una concentración de  $\text{H}_2\text{O}_2=14.0$  mM

Cuando se compara la dosis de  $\text{H}_2\text{O}_2$  contra pH (figura 4.19) a una concentración estequiométrica o mayor de  $\text{H}_2\text{O}_2$  ( $>14.0$  mM) y dosis mayores a  $0.090$  mM de  $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  se tiene una degradación de fenol superior al 90% a pH de 3.0-3.5, aún a pH superiores se tiene una remoción mayor al 80% en la mayoría de los casos, lo que indica que la luz aumenta la velocidad de degradación de fenol en comparación del sistema que no se utilizó la luz.



**Figura 4.19** Gráfica de superficie de respuesta de  $\text{H}_2\text{O}_2$  y pH con luz UV  $[[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}]$  de  $4.25$  mM

### 4.3 Cinética Química

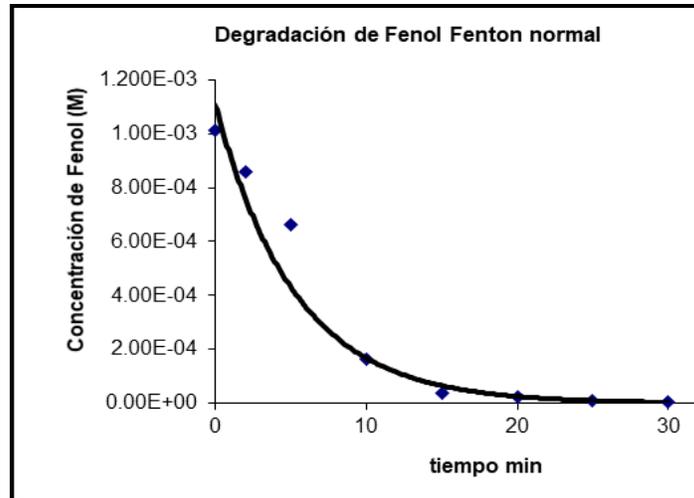
Se llevó a cabo la cinética de fenol utilizando los valores en los que se obtuvo mayor degradación y menor dosis de reactivos en cada experimento. Se analizaron los resultados utilizando ecuaciones cinéticas de primer y segundo orden.

#### 4.3.1 Cinética de degradación de fenol del reactivo de Fenton ( $Fe^{2+}/H_2O_2$ ) y foto-Fenton ( $Fe^{2+}/H_2O_2/UV$ )

Analizando la degradación de fenol por el reactivo de Fenton se observa una oxidación rápida en los primeros 15 minutos con una degradación superior al 95% (figura 4.20), que puede ser más que suficiente en algunos casos o como un pretratamiento antes de un proceso biológico (tabla 4.8).

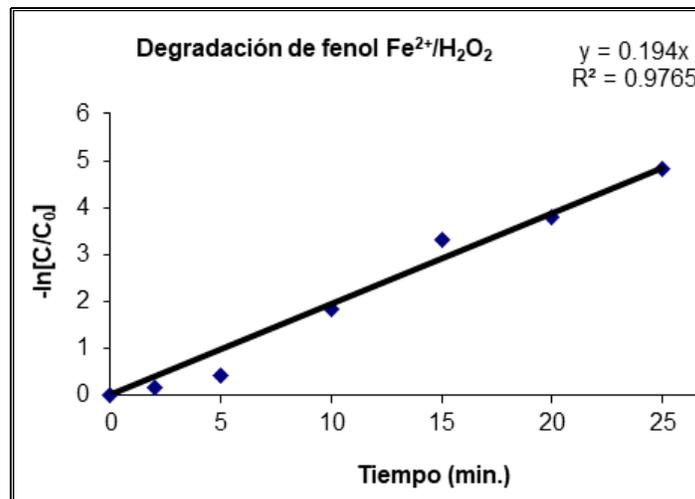
**Tabla 4.8** Datos de cinética química del reactivo de Fenton y foto-Fenton.

$Fe^{2+}/H_2O_2$ $Fe^{2+}=0.18 \text{ mM } H_2O_2=9.0 \text{ mM } pH=4$			$Fe^{2+}/H_2O_2/UV$ $Fe^{2+}=0.09 \text{ mM } H_2O_2=9.0 \text{ mM } pH=4$		
Tiempo	Concentración de fenol (M)	% Degradación	Tiempo	Concentración de fenol (M)	% Degradación
0	$1.01 \times 10^{-3}$	0	0	$1.0532 \times 10^{-3}$	0
2	$8.89 \times 10^{-4}$	15.40	2	$6.20 \times 10^{-4}$	42.73
5	$6.64 \times 10^{-4}$	34.41	5	$2.74 \times 10^{-4}$	74.70
10	$1.64 \times 10^{-4}$	83.75	10	$9.93 \times 10^{-5}$	90.83
15	$3.36 \times 10^{-5}$	96.38	15	$4.76 \times 10^{-5}$	95.60
20	$2.25 \times 10^{-5}$	97.78	20	$2.28 \times 10^{-5}$	97.89
25	$8.02 \times 10^{-6}$	99.20	25	$1.76 \times 10^{-5}$	98.37
30	$6.17 \times 10^{-6}$	99.39	30	$8.9 \times 10^{-6}$	99.18
	$K_1$	$1.976 \times 10^1 \text{ min}^{-1}$		$k_1$	$1.91 \times 10^1 \text{ min}^{-1}$
				$k_2$	$1.68 \times 10^3 \text{ M}^{-1} \text{ min}^{-1}$



**Figura 4.20** Degradación de Fenol con  $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$

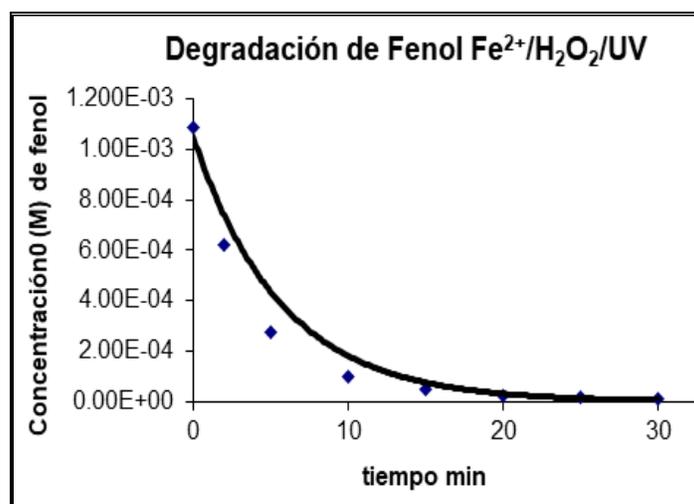
Se estudió su comportamiento cinético, calculando las constantes por el método integral y gráfico, dando mejores resultados una cinética de primer orden ( $k=19.76 \text{ min}^{-1}$  y  $20.57 \text{ min}^{-1}$ , respectivamente con un  $R^2$  de 0.98 (figura 4.21).



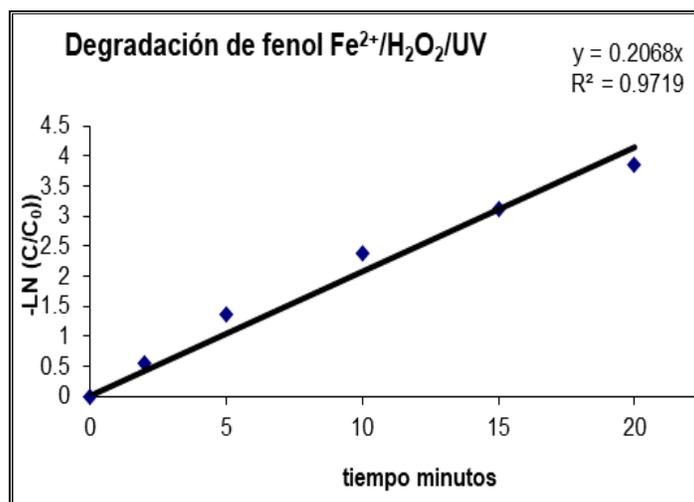
**Figura 4.21** Gráfica de  $-\ln [\text{fenol}]$  vs tiempo.

En el proceso de foto-Fenton ( $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ ) se tiene una degradación más rápida que en el reactivo de Fenton en los primeros minutos (figura 4.22), sin embargo, el efecto de la luz UV no es considerable en este sistema midiendo sólo la degradación de fenol, ya que en ambos sistemas se tiene una degradación mayor al 95% en 15

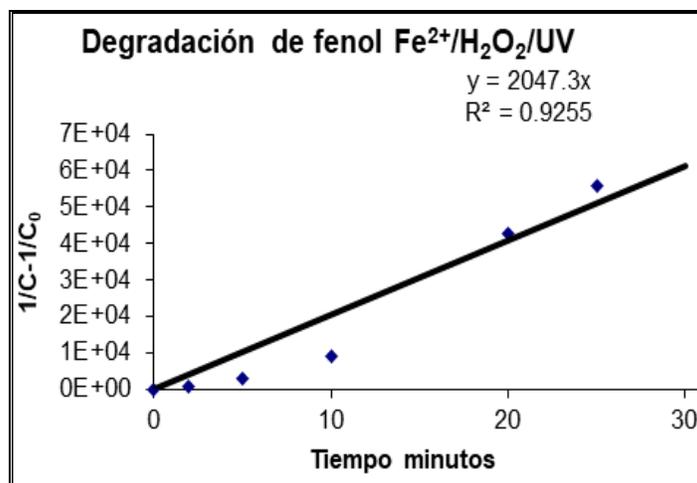
minutos. En el reactivo de foto-Fenton se observa una degradación rápida del fenol con una  $k$  de primer orden hasta el minuto 20 de  $19.1 \text{ min}^{-1}$  con una  $R^2$  de 0.97 (figura 4.23), pero la reacción completa en 30 minutos también puede ser de segundo orden con una  $k$  de  $1.68 \times 10^4 \text{ M}^{-1} \text{ min}^{-1}$  con un  $R^2$  de 0.92 (figura 4.24), sugiriendo que se podría tener ambos tipos de orden en la reacción fotoquímica, esto indica que la reacción de foto-Fenton sigue un orden mixto de degradación.



**Figura 4.22** Degradación de Fenol por foto-Fenton.



**Figura 4.23** Gráfica de  $-\ln[\text{fenol}]$  vs tiempo para  $k$  de primer orden



**Figura 4.24** Gráfica de  $1/C-1/C_0$  vs tiempo para sacar la  $k$  de segundo orden.

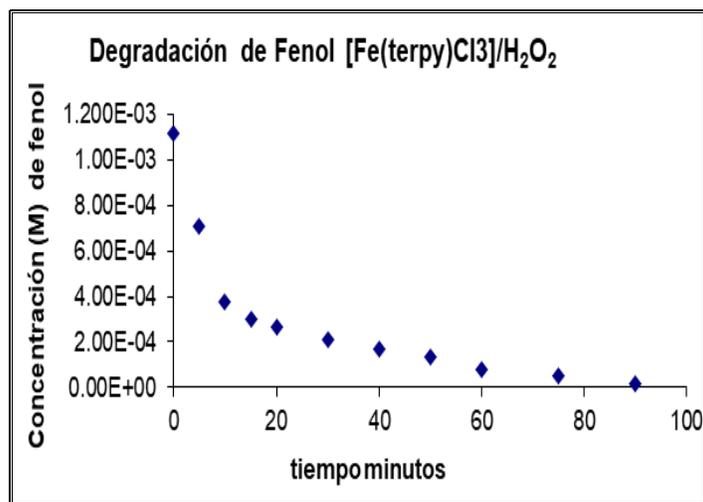
#### **4.3.2 Cinética de degradación de fenol con el reactivo de Fenton modificado $[Fe(terpy)Cl_3]/H_2O_2$ y $[Fe(terpy)Cl_3]/H_2O_2/UV$**

En la tabla 4.9 se muestran los datos de las cinéticas del sistema  $[Fe(terpy)Cl_3]/H_2O_2$  con y sin luz UV. El tiempo de degradación de fenol y la dosis de reactivos es menor cuando se aplica luz.

Como se observa en la gráfica de degradación de fenol  $[Fe(terpy)Cl_3]/H_2O_2$  (figura 4.25), cuando se tienen los valores centrales y altos utilizados en este trabajo no existe una fase lag como a concentraciones menores, sin embargo, si existen la segunda etapa de rápida degradación de fenol los primeros 15 minutos (>73%) y la tercera fase donde la concentración de fenol disminuye más lentamente (25%) en los restantes 75 minutos. Como ya se mencionó esto se pueda deber a que existe una competencia por los radicales  $\cdot OH$  entre el fenol y los compuestos orgánicos intermedios o porque el Fe forma complejos estables con algún intermediario.

**Tabla 4.9** Datos de cinética química del reactivo de [Fe(terpy)Cl<sub>3</sub>]/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> y [Fe(terpy)Cl<sub>3</sub>]/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV

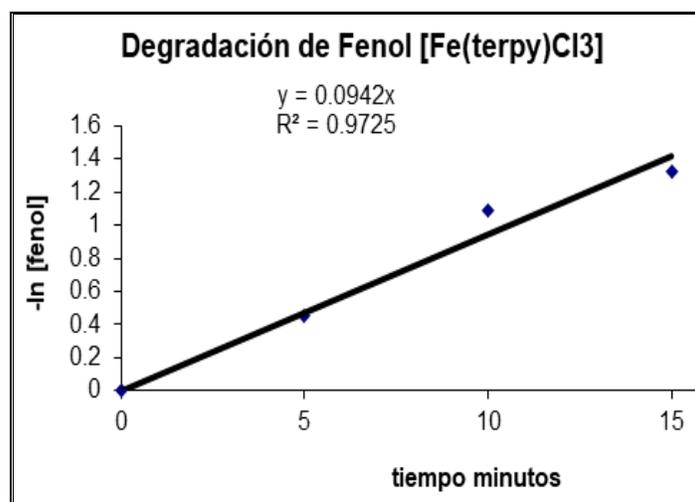
[Fe(terpy)Cl <sub>3</sub> ]/H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> Fe <sup>2+</sup> =0.128mM H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> =24.5mM pH=4			[Fe(terpy)Cl <sub>3</sub> ]/H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /UV Fe <sup>2+</sup> =0.064mM H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> =14.0mM pH=4		
Tiempo	Concentración de fenol (M)	% Degradación	Tiempo	Concentración de fenol (M)	% Degradación
0	1.1x10 <sup>-3</sup>	0.0	0	9.95x10 <sup>-4</sup>	0.0
5	7.06x10 <sup>-4</sup>	36.57	2	4.63x10 <sup>-4</sup>	53.41
10	3.75x10 <sup>-4</sup>	66.28	5	1.884x10 <sup>-4</sup>	81.07
15	2.97x10 <sup>-4</sup>	73.31	10	1.12x10 <sup>-4</sup>	88.74
20	2.67x10 <sup>-4</sup>	75.95	15	7.723 x10 <sup>-5</sup>	92.24
30	2.08x10 <sup>-4</sup>	81.29	20	5.529 x10 <sup>-5</sup>	94.44
40	1.70x10 <sup>-4</sup>	84.73	25	3.366x10 <sup>-5</sup>	96.61
50	1.34x10 <sup>-4</sup>	87.95	30	1.511x10 <sup>-5</sup>	98.48
60	7.91x10 <sup>-5</sup>	92.89			
75	3.50x10 <sup>-5</sup>	95.25		k <sub>2</sub>	972.7 M <sup>-1</sup> min <sup>-1</sup>
90	1.82x10 <sup>-5</sup>	98.36			
	k <sub>2</sub>	145.97 M <sup>-1</sup> min <sup>-1</sup>			



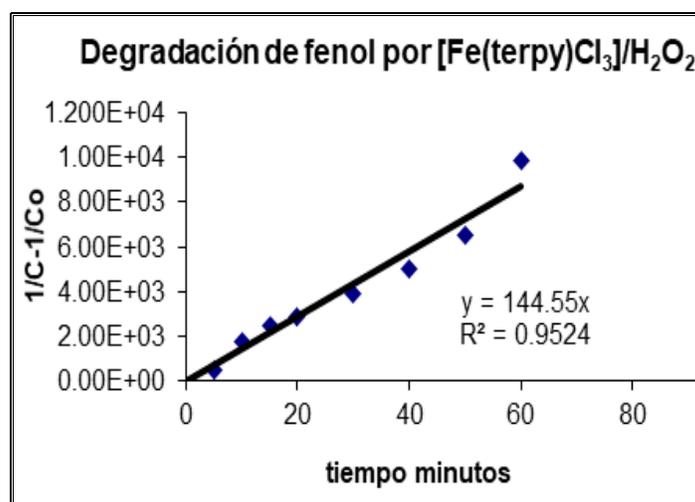
**Figura 4.25** Gráfica de degradación de fenol por [Fe(terpy)Cl<sub>3</sub>]/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>.

Analizando el orden de reacción, en los primeros 15 minutos es de primer orden con una k de 0.094 min<sup>-1</sup> (figura 4.26), sin embargo, la cinética completa se comporta

mejor como de 2do con una  $k=131.85 \text{ M}^{-1}\text{min}^{-1}$  (figura 4.27), esto quiere decir que como en el caso del reactivo de foto-Fenton se tiene al principio una reacción de primer orden y posteriormente de segundo, existiendo un orden mixto de reacción.



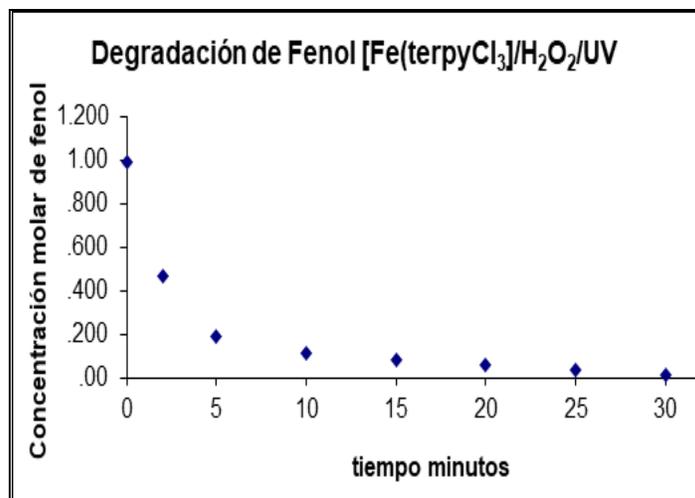
**Figura 4.26** Cinética de degradación de fenol de primer orden con [Fe(terpy)Cl<sub>3</sub>]/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>



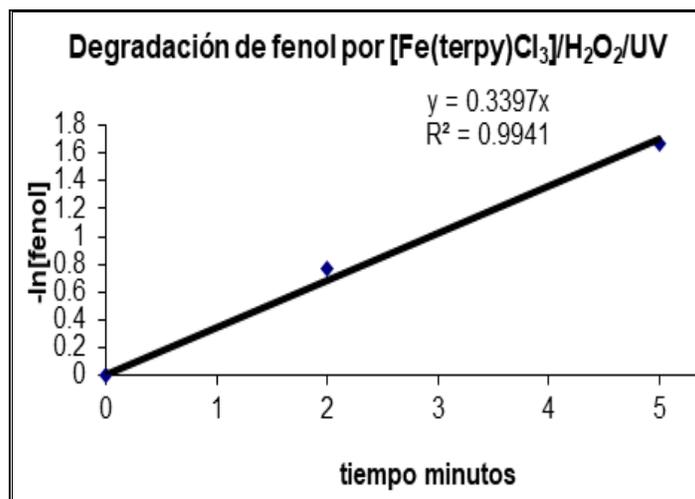
**Figura 4.27** Gráfica de  $1/[\text{fenol}]-1/[\text{fenol inicial}]$  vs tiempo para sacar  $k$  de segundo orden.

Cuando se aplica luz UV se obtiene cinética similar a cuando no se le aplica la luz usando dosis menores de [Fe(terpy)Cl<sub>3</sub>] y H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (figura 4.28). Los primeros 5 minutos son de 1er orden con una  $k=0.33 \text{ min}^{-1}$  (figura 4.29), sin embargo, la cinética

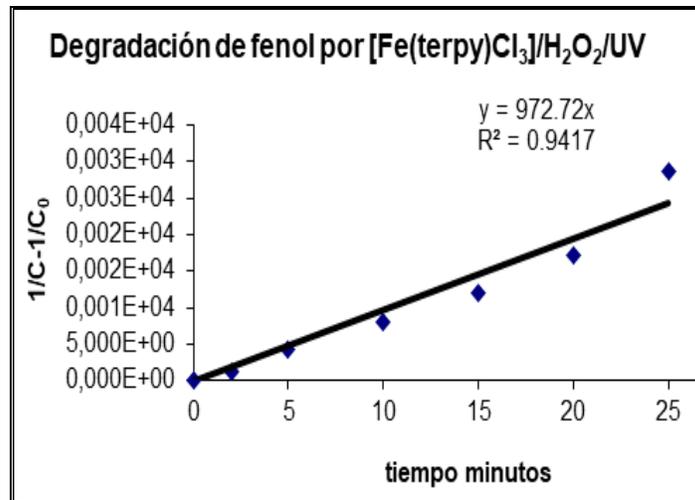
completa se ajusta mejor a una de segundo orden con  $k=1028 \text{ M}^{-1}\text{min}^{-1}$  (figura 4.30).



**Figura 4.28** Gráfica de la degradación de fenol por [Fe(terpy)Cl<sub>3</sub>]/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV.



**Figura 4.29** Gráfica de los primeros minutos del  $-\ln [\text{fenol}]$  vs tiempo



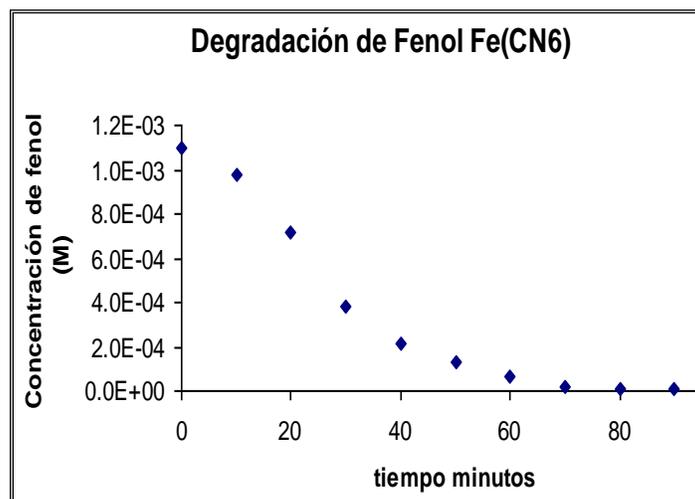
**Figura 4.30** Gráfica de  $1/C-1/C_0$  vs tiempo para  $k$  de segundo orden

### **4.3.3 Cinética de degradación de fenol con el reactivo de Fenton modificado $K_3[Fe(CN)_6]/H_2O_2$ y $K_3[Fe(CN)_6]/H_2O_2/UV$**

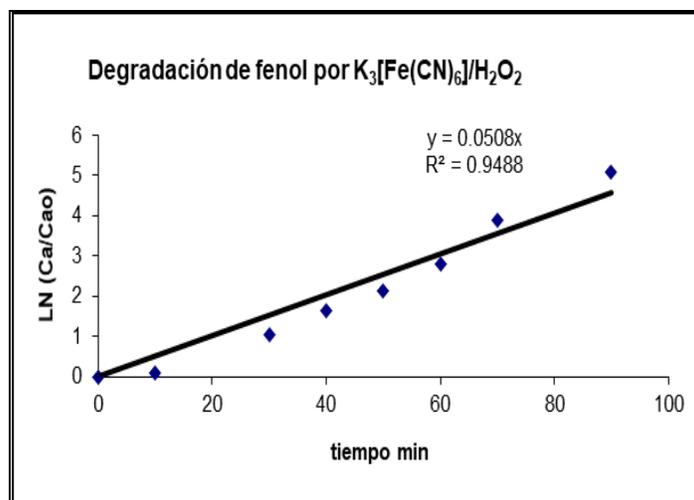
En el proceso de degradación de fenol por el reactivo de Fenton modificado ( $K_3[Fe(CN)_6]/H_2O_2$ ) se tiene una degradación lenta (figura 4.31), aunque cuando se llevaron a cabo las cinéticas a  $pH=3.0$  su degradación fue más rápida que a otros  $pH$ . Utilizando los valores bajos de  $K_3[Fe(CN)_6]$  y de  $H_2O_2$ , se obtuvo un porcentaje de remoción de fenol mayor al 90% en una hora, siendo más lenta la velocidad de degradación los restantes 30 minutos, esto se puede deber, como en se mencionó en la degradación por  $[Fe(terpy)Cl_3]/H_2O_2$  a que existe una competencia por los radicales  $\cdot OH$  entre el fenol y los compuestos orgánicos intermedios. La cinética fue de primer orden con una  $k=0.41 \text{ min}^{-1}$ , con un  $R^2$  de 0.95 (tabla 4.10 y figura 4.32).

**Tabla 4.10** Datos de cinética química del reactivo de  $K_3[Fe(CN)_6]/H_2O_2$  y  $K_3[Fe(CN)_6]/H_2O_2/UV$

$K_3Fe(CN)_6/H_2O_2$ $Fe^{2+}=2.5\text{ mM } H_2O_2=56.0\text{ mM } pH=3$			$K_3Fe(CN)_6/H_2O_2/UV$ $Fe^{2+}=0.090\text{ mM } H_2O_2=14.0\text{ mM } pH=3.6$		
Tiempo	Concentración de fenol (M)	% Degradación	Tiempo	Concentración de fenol (M)	% Degradación
0	$1.09 \times 10^{-3}$	0.00	0	$1.03 \times 10^{-3}$	0.00
10	$9.80 \times 10^{-4}$	10.85	2	$9.48 \times 10^{-4}$	8.03
20	$7.19 \times 10^{-4}$	34.60	5	$8.10 \times 10^{-4}$	21.47
30	$3.85 \times 10^{-4}$	64.95	10	$6.03 \times 10^{-4}$	41.54
40	$2.09 \times 10^{-4}$	80.96	15	$4.66 \times 10^{-4}$	54.75
50	$1.29 \times 10^{-4}$	88.19	20	$3.09 \times 10^{-4}$	69.98
60	$6.71 \times 10^{-5}$	93.90	25	$1.43 \times 10^{-4}$	86.07
70	$2.25 \times 10^{-5}$	97.95	30	$2.59 \times 10^{-5}$	97.48
80	$7.87 \times 10^{-6}$	99.28			
90	$6.75 \times 10^{-6}$	99.39		$k_1$	$0.065\text{ min}^{-1}$
				$k_2$	$99.17\text{ M}^{-1}\text{ min}^{-1}$
	$k_1$	$0.041\text{ min}^{-1}$			

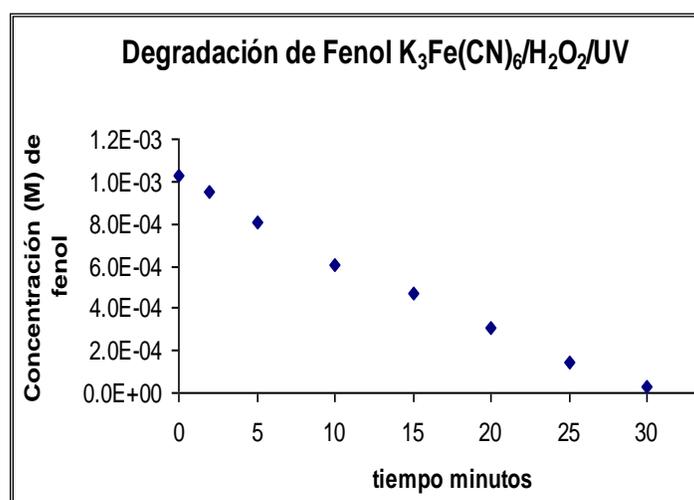


**Figura 4.31** Degradación de fenol por  $K_3Fe(CN)_6 / H_2O_2$



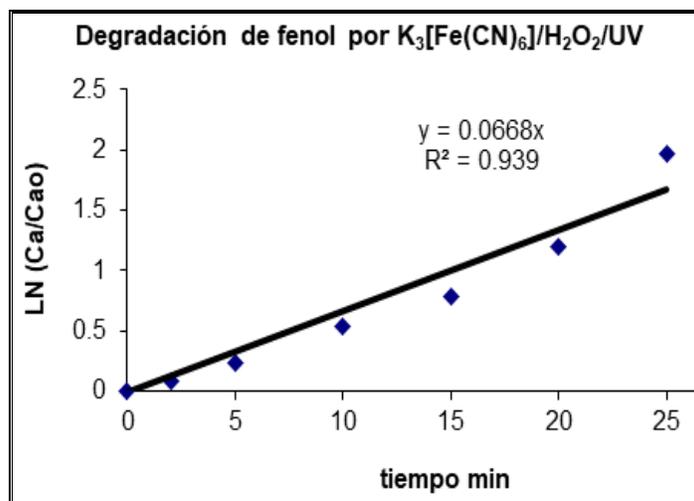
**Figura 4.32** Gráfica del  $-\ln [C/C_0]$  vs tiempo para calcular la  $k$  de primer orden.

Cuando se aplica luz UV el sistema mejora considerablemente, aunque sigue siendo sensible al pH (figura 4.33). Utilizando los puntos centrales del diseño de experimentos se puede observar que, aunque existe una remoción de fenol mayor al 95%, la velocidad de degradación es más lenta en este sistema a pH de 3.6 que en los sistemas de  $Fe^{2+}/H_2O_2/UV$  y  $[Fe(terpy)Cl_3]/H_2O_2/UV$  que se hicieron a pH 4.0. La velocidad de degradación de fenol del sistema  $K_3Fe(CN)_6/H_2O_2/UV$  a pH 3.0 es muy parecida a la de los demás sistemas con luz UV.

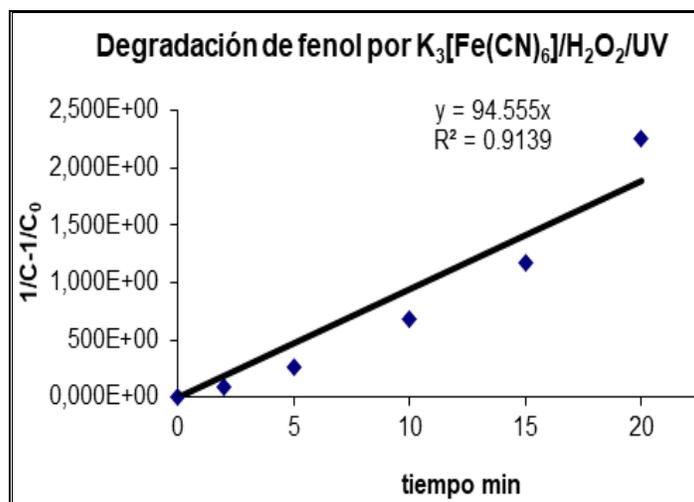


**Figura 4.33** Degradación de fenol por  $K_3[Fe(CN)_6]/H_2O_2/UV$

Analizando el orden de reacción la cinética se ajusta mejor a un modelo de primer orden con una  $k = 0.065 \text{ min}^{-1}$  (figura 4.34), sin embargo, la cinética también puede ser de segundo orden con una  $k = 99.16 \text{ M}^{-1} \text{ min}^{-1}$  (figura 4.35).



**Figura 4.34** Gráfica del  $-\ln [\text{fenol}]$  vs tiempo para calcular  $k$  de primer orden.



**Figura 4.35** Gráfica de  $(1/C - 1/C_0)$  vs tiempo para calcular la  $k$  de segundo orden.

#### 4.3.4 Cinéticas a pH 7.0

Obteniendo los valores más adecuados para cada reactivo utilizados en el diseño de experimentos (figura 4.36) se realizaron las pruebas a pH 7.0. Al observar las cinéticas de los compuestos sin utilizar luz UV existió degradación con el reactivo de Fenton, aunque ésta sólo fue menor a un 8% en 2 horas, como se esperaba se formaron flóculos de hierro ( $\text{Fe}(\text{OH})_2$ ) en el matraz lo que impidió que existiera una remoción mayor de fenol, con ambos compuestos utilizados en este trabajo se obtuvo una mayor degradación (15.74% de  $[\text{Fe}(\text{terpy})\text{Cl}_3]$  en 2 horas y 22.94% de remoción en el caso de  $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  en 90 minutos), aunque en ningún caso la remoción fue como a pH de 3.0 y 4.0. Es posible que aumentando la dosis de reactivos a los valores altos se obtenga mejor degradación, en especial, utilizando el ferricianuro de potasio como catalizador.

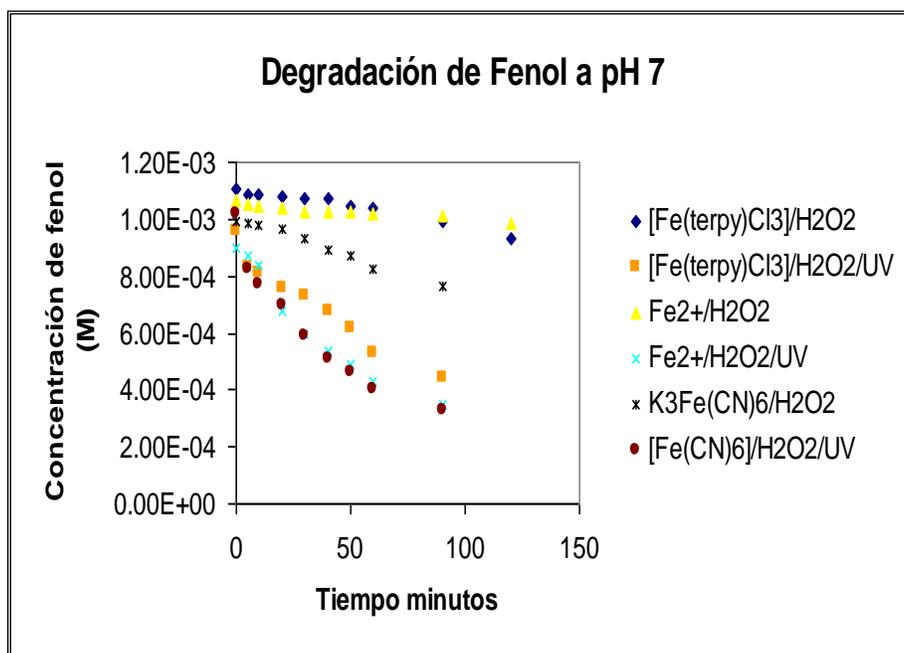


Figura 4.36 Degradación de Fenol a pH 7.

Condiciones de operación: **Fe<sup>2+</sup>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>**: Fe<sup>2+</sup>=0.18 mM, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>=9.0 mM; **Fe<sup>2+</sup>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV**: Fe<sup>2+</sup>=0.18 mM, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>=9.0 mM; **[Fe(terpy)Cl<sub>3</sub>]/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>**: Fe<sup>2+</sup>=0.128 mM, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>=24.5 mM; **[Fe(terpy)Cl<sub>3</sub>]/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV**: Fe<sup>2+</sup>=0.064 mM, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>=14.0 mM; **K<sub>3</sub>[Fe(CN)<sub>6</sub>]/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>**: Fe<sup>2+</sup>=2.5 mM, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>=56.0 mM; **K<sub>3</sub>[Fe(CN)<sub>6</sub>]/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV**: Fe<sup>2+</sup>=0.09 mM, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>=14.0 mM.

Cuando se aplica luz UV la degradación en todos los sistemas fue mucho mejor, aunque también son más lentas las cinéticas. En el caso de  $[\text{Fe}(\text{terpy})\text{Cl}_3]/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$  se obtuvo una remoción cercana al 53%, con  $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$  de 61% y con  $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$  de 68% en 90 minutos. Cabe señalar que a pH 5.0 a 6.0, se tiene una remoción mayor al 85% con los valores utilizados en 90 minutos con el sistema  $[\text{Fe}(\text{terpy})\text{Cl}_3]/\text{H}_2\text{O}_2$  y valores superiores al 70% en el caso de  $[\text{Fe}(\text{terpy})\text{Cl}_3]/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$  en 30 minutos. Como ya se mencionó el  $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  no es muy buen catalizador a pH mayores de 4.0, sin embargo, a pH 7.0 fue el que mejor remoción de fenol tuvo sin luz como con luz UV.

## 5. CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

---

### 5.1 Conclusiones

Se comprobó que la degradación de fenol con de foto-Fenton y foto-Fenton modificado es más eficiente aún a pH de 7 comparándolo con el reactivo de Fenton. De acuerdo a lo anterior, se acepta la hipótesis planteada en este trabajo.

Se emplearon los complejos  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ ,  $[\text{Fe}(\text{terpy})\text{Cl}_3]$ ,  $[\text{Fe}(\text{terpy})_2]\text{Br}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  para Fenton modificado y  $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  en el caso del reactivo de Fenton, para degradar fenoles en un agua sintética por el método de la 4 aminoantipirina con y sin luz UV.

Se observó que la monoterpiridina facilita más la degradación del fenol que el compuesto de bisterpiridina indicando que el espacio de coordinación permite la interacción con otras moléculas. Cuando se utiliza ferricianuro sin luz UV, la reacción es muy sensible a cambios de pH, siendo del intervalo de 3 a 4.2 donde existió mayor degradación de fenol.

En la degradación de fenol, el tiempo en la reacción de Fenton y cuando se utilizó la luz UV en los complejos fue de 30 min siendo mayor cuando se usaron los complejos sin luz UV. Así mismo, cuando con luz UV en todos los casos se utilizaron concentraciones menores de reactivos y se obtuvieron degradaciones de fenol mayores al 50% en la mayoría de los casos.

La velocidad de degradación de fenol con luz UV aumentó en todos los casos comparado con los sistemas sin luz UV obteniéndose rendimientos mayores al 85% a pH 3.0-4.0, aún en el caso del ferricianuro que sin luz UV a un pH mayor a 4.2 la reacción es muy lenta, por el color del medio de reacción después de cada

experimento es probable que se tenga una mayor mineralización con luz UV en todos los casos. Es importante señalar que los compuestos utilizados evitan que el hierro precipite a pH 7.0 degradando el fenol, aunque la velocidad fue mucho más lenta que a pH de 3.0-4.0. Con luz UV se obtuvo una mayor degradación en todos los casos, en especial con ferricianuro, pudiéndose usar valores similares a foto-Fenton.

El diseño de experimentos permitió conocer el efecto de las variables, Fe, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> y pH para el reactivo de Fenton y Fenton modificado, evaluando la mejor dosis de reactivos y el tiempo de experimentación. La velocidad de degradación de fenol fue  $Fe^{2+} > [Fe(terpy)Cl_3] > K_3Fe(CN)_6$ , en el caso de  $K_3[Fe(CN)_6]/H_2O_2$  la reacción es mucho más lenta comparado con  $Fe^{2+}/H_2O_2$ , al igual que en el caso del  $Fe(terpy)_2]Br_2 \cdot 4H_2O$  porque los ligantes estabilizan el estado de oxidación de  $Fe^{2+}$  interfiriendo en el ciclo redox del hierro.

## 5.2 Recomendaciones

- Realizar estudios con HPLC o cromatografía de gases para determinar los intermediarios y productos finales en la reacción de Fenton y Fenton modificado con luz UV. Realizar mediciones con carbono orgánico total (COT) para poder conocer la mineralización del fenol con los reactivos utilizados.
- Estudiar estos compuestos con aguas fenólicas residuales reales, así mismo, realizar pruebas junto con otros tratamientos, como son los biológicos para saber si son más eficientes en la mineralización de los compuestos fenólicos.
- Efectuar estudios de toxicidad para las aguas una vez tratadas. Se sabe que el ferricianuro es ligeramente tóxico y la terpiridina tóxica, aunque no se han realizado todos los estudios, por lo que es necesario conocer si son destruidos y que no aumente la toxicidad de las aguas a tratar por lo que se tendrían que buscar compuestos ambientalmente más amigables.

- A nivel industrial es necesario conocer el efluente a tratar, los equipos necesarios para tratar estos efluentes para saber cual sistema es más adecuado. El ferricianuro de potasio es un compuesto que se utiliza mucho en fotografía y en tinción de lana más barato que la terpiridina ( $C_{15}H_{11}N_3$ ) por lo que se podría usar junto con luz UV o solar para tratar contaminantes orgánicos.

## 6. REFERENCIAS

---

Agency for Toxic Substances and Disease Registry, (2008) Toxicological profile of phenol, ATSDR, Atlanta, Georgia, EUA.

Agency for Toxic Substances and Disease Registry, (1999) Toxicological profile of chlorophenols, ATSDR, Atlanta, Georgia, EUA.

Agency for Toxic Substances and Disease Registry, (1992) Toxicological profile for nitrophenols, Draft for public comment, ATSDR, Atlanta, Georgia, EUA.

Ahuja D.K., Bachas L. G., Bhattacharyya D., (2007) Modified fenton reaction for trichlorophenol dechlorination by enzymatically generated H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> and gluconic acid chelate *Chemosphere*, **66**, 2193–2200.

Al-Momani (2003) Combination of photo-oxidation processes with biological treatment, Tesis de doctorado, Universitat de Barcelona, España.

Andreozzi R., Caprio V., Insola A., Marotta R., (1999) Advanced Oxidation Processes (AOP) for water purification and recovery, *Catalysis Today*, **53**, 51-59.

APHA, AWWA y WPCF (1992) Métodos normalizados para el análisis de aguas potables y residuales, Ed. Díaz de Santos, Madrid, España.

Araña J., Tello E., Doña J.M., Herrera J.A., González O., Pérez J.,(2001) Highly concentrated phenolic wastewater treatment by the photo-Fenton reaction, mechanism study by FTIR-ATR, *Chemosphere*, **44**, 1017-1023.

- Autenrieth R., Bonner J., Akgerman A., Okaygun M. y Mccreary E. (1991). Biodegradation of phenolic wastes. *J. Hazard. Mat.* **28**, 29-53.
- Bacardit J.D., (2007a) Coupled photochemical-biological system to treat biorecalcitrant waste waters, Tesis de doctorado, Universitat de Barcelona, España.
- Bacardit J., Stötzner J., Chamarro E. y Esplugas S., (2007b) Effect of Salinity on the photo-Fenton process, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **46**, 7615-7619.
- Barb W. G., Baxendale J. H., George P., Hargrave K. R, (1951) Reactions of ferrous and ferric ions with hydrogen peroxide part 1. *Trans. Faraday. Soc.*, **47**, 462-500.
- Basolo F. y Johnson R. (1964) Coordination Chemistry, W.A Benjamin Inc, Nueva York, E.U.A.
- Bayramoğlu G. y Arica MY (2008) Enzymatic removal of phenol and p-chlorophenol in enzyme reactor: Horseradish peroxidase immobilized on magnetic beads, *J. Hazard. Mat.* **156**, 148-155.
- Bernd, E., (2003) Chemistry of water First principles computer simulations, Tesis doctoral, Vrije Universiteit, Holanda.
- Bhargava S.K., Tardio J., Prasad J., Föger K., Akolekar D.B. y Grocott S. C. (2006) Wet Oxidation and Catalytic Wet Oxidation, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **45**, 1221-1258.
- Bianchi D., Betoli., Tassinari R., Ricci M. y Vignola R. (2003) Ligand effect on the iron-catalysed biphasic oxidation of aromatic hydrocarbons by hydrogen peroxide, *J. Molec. Catal. A*, **204**, 419-424.

- Bossmann S.H., Oliveros E., Kantor M., Niebler S., Bonfill A., Shahin N., Wörner M. y Braun A.M. (2004) New insights into the mechanisms of the thermal Fenton reactions occurring using different iron (II)-complexes, *Wat. Sci. Tech.*, **49**, 75-80.
- Box G.E., Hunter W.G., Hunter J.S (1999) Estadística para investigadores: introducción al diseño de experimentos, análisis de datos y construcción de modelos, Ed. Reverté, México.
- Buitrón G, Schoeb ME, Moreno-Andrade I, Moreno JA (2005) Evaluation of two control strategies for a sequencing batch reactor degrading high concentration peaks of 4-chlorophenol, *Wat Res*, 39, 1015-1024.
- Cáceres J., (2001) Evaluación analítica y optimización de procesos de oxidación avanzada en planta piloto solar, Tesis de doctorado, Universidad de Almería, España.
- Calvert, J.G., y Pitts, J.N., (1966) Photochemistry, John Wiley and Sons, Nueva York, E.U.A.
- Calleja G., Melero J.A., Martínez F. y Molina R., (2005) Activity and resistance of iron containing amorphous, zeolitic and mesostructured materials for wet peroxide oxidation of phenol, *Wat. Res.*, **39**, 1741-1750.
- Carrillo M.(2007) Estudio de la oxidación de fenol utilizando los compuestos  $[\text{Fe}(\text{bipy})_3]^{3+}$  y  $[\text{Fe}(\text{phen})_3]^{2+}$ , Tesis de licenciatura, UNAM, México.
- Castillo S., (2007) Actinometría: Determinación de la intensidad de una lámpara de UV utilizando oxalato férrico, Informe Técnico 01 1-11, Departamento de Química de Radiaciones y Radioquímica, ICN-UNAM, México.

- Caza N., Bewtra J.K., Biswas N. y Taylor K.E., (1999) Removal of phenolic compounds from synthetic wastewater using soybean peroxidase, *Wat. Res.*, **33**, 3012-3018.
- Chamarro E., Marco A. y Esplugas S., (2001) Use of Fenton Reagent to improve organic chemical biodegradability, *Wat. Res.*, **35**, 1047-1051
- Chen R. y Pignatello J.J. (1997) Role of quinone intermediates as electron shuttles in Fenton and photoassisted Fenton oxidations of aromatic compounds, *Environ. Sci. Technol.*, **31**, 2399-2406.
- Chen G. y Hung Y.T., (2007) Electrochemical wastewater treatments processes en *Handbook of Environmental Engineering, Volume 5 Advanced Physicochemical Treatment technologies*, Wang L.K. Hung Y.T. y Shammam N.K. (eds), Humana Press, Totowa, NJ, EUA., 57-104
- Cotton S.A., Franckevicius V., Fawcett J., (2002) Syntheses and structures of iron (III) complexes of simple N-donor ligands, *Polyhedron*, **21**, 2055-2061.
- Conagua (2018) Estadísticas del Agua en México, Conagua-Semarnat, México.
- Conagua,(2008) Estadísticas del Agua en México, Conagua-Semarnat, México.
- De A.K., Bhattacharjee S. y Dutta B.K. (1997) Kinetics of phenol photooxidation by hydrogen peroxide and ultraviolet radiation, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **36**, 3607-3612.
- De Laat J., Troung L. G. y Legube B. (2004) A comparative study of the effects of chloride, sulfate and nitrate ions on the rates of decomposition of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> and organic compounds by Fe(II)/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> and Fe(III)/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, *Chemosphere*, **55**, 715-723.

- Deng Y. y Zhao R. (2015) Advanced Oxidation Processes (AOPs) in Wastewater Treatment, *Curr. Pollution Rep* 1:167-176.
- Doménech X., Jardim W.F. y Litter M.I. (2001) Procesos avanzados de oxidación para la eliminación de contaminantes en Blesa M. (ed) Eliminación de contaminantes por Fotocatálisis Heterogénea. CYTED, Argentina.
- Constable E.C., (1986) The Chemistry of 2,2':6',2"-Terpyridine, *Adv. Inorg Chem Radiochem*, **30**, 69-121.
- Esplugas S., Gimenez J., Contreras S., Pascual E., Rodriguez M.I. (2002) Comparison of different advanced oxidation processes for phenol degradation, *Wat. Res.*, **36**, 1034-1042.
- Fenton H.J.H., (1894) Oxidation of Tartaric Acid in presence of Iron, *J. Chem. Soc.*, **65**, 899-910.
- Ferraz W., Oliveira L C.A., Dallago R. y da Conceição M. (2007) Effect of organic acid to enhance the oxidative power of the fenton-like system: Computational and empirical evidences, *Catalysis communications*, **8**, 131-134.
- Fiamegos Y., Stalikas C. y Pilidis G.A. (2002) 4-Aminoantipyrine spectrophotometric method of phenol analysis: Study of the reaction products via liquid chromatography with diode-array and mass spectrometric detection, *Anal. Chim. Acta*, **467**, 105-114.
- Gallard H., de Laat J. (2001) Kinetics of Oxidation of Chlorobenzenes an Phenyl Ureas by Fe(II)/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> and Fe(III)/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>: Evidence of Reduction and Oxidation Reactions of intermediates by Fe(II) and Fe(III), *Chemosphere*, **42**, 935-938.

- Glaze W.H., Kang J.W., Chapin D.H. (1987) The chemistry of water treatment processes involving ozone, hydrogen peroxide and UV-radiation, *Ozone Sci. and Engrg.*, **9**, 335-352.
- Gogate P.R. y Pandit A.B. (2004a) A review of imperative technologies for wastewater treatment I: Oxidation technologies at ambient conditions, *Adv. Environ. Res.* **8**, 501-551.
- Gogate P.R. y Pandit A.B. (2004b) A review of imperative technologies for wastewater treatment II: Hybrid methods, *Adv. Environ. Res.* **8**, 553-597.
- Goi A. y Trapido M., (2002) Hydrogen peroxide photolysis, Fenton reagent and photo-Fenton for the degradation of nitrophenols: a comparative study, *Chemosphere.*, **46**, 913-922.
- Gonzalez M.G, Oliveros E., Wörner M. y Braun A.M. (2004) Vacuum-ultraviolet photolysis of aqueous reaction systems, *J. Photochem. Photobiol. C*, **5**, 225-246.
- Gozzo F., (2001) Radical and non-radical chemistry of the Fenton-like systems in the presence of organic substrates, *J. Mol. Catal. A: Chem.*, **171**, 1-22.
- Greninger D.C., Burns G.P., Lynn S., Hanson D.N., King J., (1982) Solvent extraction from phenols from water, *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.*, **21**, 51-54.
- Grigoropoulou H. y Philippopoulos C. (1997). Homogeneous oxidation of phenols in aqueous solution with hydrogen peroxide and ferric ions. *Wat. Sci. Tech.*, **36**, 151-154.

- Guan W., Zhang B., Tian S y Zhao X. (2018) The synergism between electro-Fenton and electrocoagulation process to remove Cu-EDTA, *Appl. Catal B-Environ*, **227**, 252-257.
- Gutierrez E.L., Montaña M.P. y Ferrari G.V. (2019) On Piroxicam degradation by homogenous Fenton's reaction and the influence of iron cations complexation. *J. Water Process Eng.*, **28**, 82-87.
- Haber F. y Weiss J. (1934) The catalytic decomposition of hydrogen peroxide by iron salts, *Proc. Roy. Soc. A*, **134**, 332-351.
- Han B., Kim, J., Kim Y., Kim S., Lee M., Choi J., Ahn S., Makarov I.E. y Ponomarev A.V. (2005), Electron beam treatment of textile dyeing wastewater: operation of pilot plant and industrial plant construction, *Wat. Sci. Tech*, **52**, 317-324.
- Hatchard C.G. y Parker C.A., (1956) A new sensitive chemical actinometer II. Potassium ferrioxalate as a standard chemical actinometer, *Proc. Roy. Soc. A.*, **235**, 518-536.
- Henry J.G. y Heinke G.W. (1989) Environmental Science and Engineering, Prentice Hall, EUA.
- Hirvonen A., Trapido M., Hentunen J., Tarhanen J., (2000) Formation of hydroxylated and dimeric intermediates during oxidation of chlorinated phenols in aqueous solution, *Chemosphere*, **41**, 1211-1218.
- Hogg R. y Wilkins R.G. (1962) Exchange studies of Certain Chelate Compounds of the Transitional Metals. Part VIII 2,2',2''-Terpyridine complexes, *J. Chem. Soc.*, 341-350.

- Huang W., Brigante M., Wu F., Mousty C., Hanna K. y Mailhot G. (2013) Assessment of the Fe (III)-EDDS Complex in Fenton-Like Processes: From the Radical Formation to the Degradation of Bisphenol A, *Environ. Sci. Technol*, **47**, 1952-1959.
- Huang W. y Qian H., (2008) Supramolecular frameworks composed of Ru (II), Cu (II), Zn(II), Ni(II) and Fe(II) complexes having tridentate 4'-chloro-2,2':6',2''-terpyridine ligand and 1:1 or 1:2 ratios of metal and ligand, *J. Mol. Struct.*, **874**, 64-76.
- Ilisz I., Dombi A., Mogyorósi K., Farkas A., Dékány I., (2002) Removal of 2 chlorophenol from water by adsorption combined with TiO<sub>2</sub> photocatalysis, *Appl. Catal. B*, **39**, 247-256.
- Jiménez B. E. (2001) La contaminación ambiental en México, Ed Limusa, Mexico D.F., México.
- Jolley RL. y Carpenter JH, (1982) Aqueous Chemistry of Chlorine: Chemistry, Analysis and Environmental Fate of Reactive Oxidant Species, ORNL/TM-7788, National Technical Information Service, Springfield, Virginia, EUA.
- Kavitha V. y Palanivelu K., (2004) The role of ferrous ion in Fenton and Photo-Fenton processes for the degradation of phenol, *Chemosphere*, **55**, 1235-1243.
- Kidak R., Ince N.H., (2006) Effects of operating parameters on sonochemical decomposition of phenol, *J. Hazard Mat.*, **137**, 1453-1457.
- Kwon B.G., Lee D. S., Kang N. y Yoon J. (1999) Characteristics of p-chlorophenol oxidation by Fenton's reagent, *Wat. Res.*, **33**, 2110-2118.

Ley General del Equilibrio Ecológico y Protección al Ambiente (2018), en [www.diputados.gob.mx](http://www.diputados.gob.mx)

Li Y.C., Bachas L.G., Bhattacharyya D. (2005) Kinetics Studies of Trichlorophenol destruction by chelate-based Fenton Reaction, *Environ. Eng. Sci.*, **22**, 756-771.

Li Y., Sun J y Peng-Sun S. (2016) Mn<sup>2+</sup>-mediated homogeneous Fenton-like reaction of Fe (III)-NTA complex for efficient degradation of organic contaminants under neutral conditions, *J. Hazard Mat.*, **313**, 193-200.

Li N., Zheng Y., Jiang X., Zhang R. y Chen W., (2017) Generation of reactive cobalt oxo oxamate radical species for biomimetic oxidation of contaminants, *RSC Adv.*, **7**, 42875-42883.

Liu Y. J., Zhang N., Wang X.C. (2009) Biodegradation of phenol by using free and immobilized cells of *Acinetobacter* sp XA05 and *Sphingomonas* sp FG03, *Biochemical Engineering*, **44**, 187-192.

Luna A.J., Nascimento C.A., Chiavone-Filho O. (2006) Photodecomposition of hydrogen peroxide in highly saline aqueous solution, *Braz. J. Chem. Eng*, **23**, 341-349.

Maciel R., Sant'Anna Jr G.L., Dezotti M., (2004) Phenol removal from high salinity effluents using Fenton's reagent and photo-Fenton reactions, *Chemosphere*, **57**,711-719.

Martínez E. y López G.(2001) Tratamiento químico de contaminantes orgánicos – El proceso. Fenton; Ingeniería Química, España; **375**, 149-153.

- Medialdea JM, Arnáiz C y Díaz E., (2005) El permanganato potásico ( $\text{KmnO}_4$ ) en el tratamiento de aguas residuales, *Tecnología y Ciencias del Agua*, **264**, 56-66.
- Mejía M. D. (2004) Sorción de una mezcla de fenoles en solución acuosa con carbón activado, Tesis de licenciatura, Instituto Tecnológico de Toluca, México.
- Mohanty S. S. y Jena H.M (2017) Biodegradation of phenol by free and immobilized cells of a novel *Pseudomonas sp* NBM11, *Braz. J. Chem. Eng*, **34 (1)**, 75-81
- Montgomery D. (2006) Diseño y análisis de experimentos, 3ra edición, Limusa-Wiley, México.
- Morgan G. y Burstall F.H. (1937) Researches on Residual Affinity and Co-ordination Part XXXVII Complex metallic Salts containing 2:6-Di-2'-pyridyl-pyridine (2:2':2"-Tripyridyl), *J. Chem. Soc.*, **1937**, 1649-1655.
- Mwebi N.O. (2005), Fenton and Fenton-like reactions: The nature of oxidizing intermediaries involved, Tesis de doctorado, Universidad de Maryland, E.U.A.
- Organización Mundial de la Salud, (1989) Chloropenols other than pentacholophenol, Environmental Health Criteria 93, Organización Mundial de la Salud.
- ONU (2018) Informe de los Objetivos de Desarrollo Sostenible 2018, Nueva York, EUA
- ONU (2008) Millenium Development Goals Report 2008, Nueva York, EUA.
- Parker C.A., (1953) A new sensitive chemical actinometer I. Some trials with potassium ferrioxalate, *Proc. Roy. Soc. A.*, **220**,104-116.

- Pera-Titus M., García-Molina V., Baños M. A., Jiménez J., Esplugas S. (2004) Degradation of chlorophenols by means of advanced oxidation processes: a general review, *Appl. Catal. B.* **47**,219-256.
- Pérez M., Torrades F., Domènech X. y Peral J., (2002) Fenton and photo-Fenton oxidation of textile effluents, *Wat. Res.*, **36**, 2703-2710.
- Pignatello J.J., Oliveros E. y Mackay A. (2006) Advanced Oxidation Processes for Organic Contaminant Destruction Based on the Fenton Reaction and Related Chemistry, *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, **36**,1-84.
- Pignatello J.J., Liu D., Huston P. (1999) Evidence for an Additional Oxidant in the Photoassisted Fenton Reaction, *Environ. Sci. Technol.*, **33**,1832-1839.
- Pignatello J. J. (1992) Dark and Photoassisted Fe<sup>3+</sup>-catalyzed degradation of chlorophenoxy herbicides by hydrogen peroxide. *Environ. Sci. Technol.*, **26**,944-951.
- Poulopoulos S.G, Nikolaki M., Karampetsos D. y Philippopoulos C.J. (2008) Photochemical treatment of 2-chlorophenol aqueous solutions using ultraviolet radiation, hydrogen peroxide and photo-Fenton reaction, *J. Hazard. Mat.*, **153**, 582-587.
- Programa de las Naciones Unidas para el Desarrollo (2006) Informe sobre el desarrollo humano, más allá de la escasez: poder, pobreza y la crisis mundial del agua, Grupo Mundi Prensa, Madrid, España.

- Qin Y., Song F., Ai Z., Zhang P. y Zhang L., (2015) Protocatechuic Acid Promoted Alachlor Degradation in Fe (III)/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> Fenton System, *Environ. Sci. Technol.*, **49**, 7948-7956.
- Ramos P.H., La Porta F.A., de Resende E.C., Giacoppo J.O.S., Guerreiro M.C. y Ramalho T.C., (2015) Fe-DPA as Catalyst for Oxidation of Organic Contaminants: Evidence of Homogeneous Fenton Process, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **641 (5)**, 780-785.
- Rodríguez A., Letón P., Rosal R., Dorado M., Villar S. y Sanz J. M.,(2006) Tratamientos Avanzados de Aguas Residuales, CITME-CEIM- Comunidad de Madrid, Madrid, España.
- Rodriguez M. (2003) Fenton and UV-vis based advanced oxidation processes in wastewater treatment: Degradation, mineralization and biodegradability enhancement, Tesis de doctorado, Universitat de Barcelona, España.
- Romero J.A. (2004) Tratamiento de aguas residuales. Teoría y principios de diseño, 3era edición, Escuela Colombiana de Ingeniería, Bogotá, Colombia.
- Salkinoja-Salonen M.S., Uotila J., Jokela J., Laine M. and Sasaki F.(1995) Organic Halogens in the Environment: Studies of Environmental Biodegradability and Human Exposure *Environ. Health Perspect* ,103,63-69.
- Sánchez-Sánchez C.M., Expósito E., Casado J. y Montiel V., (2007) Goethite as a more effective iron dosage source for mineralization of organic pollutants by electro-Fenton process, *Electrochemistry Communications*, **9**, 19-24.

- Sawyer D.T., Sobkowiak A. y Matsushita T. (1996), Metal [MLx; M ) Fe, Cu, Co, Mn]/Hydroperoxide-Induced Activation of Dioxygen for the Oxygenation of Hydrocarbons: Oxygenated Fenton Chemistry, *Acc. Chem. Res*, **29**,409-416.
- Sen Gupta S., Stadler M., Noser C.A., Ghosh A., Steinhoff B., Lenoir D., Horwitz C.P., Schramm K.W. y Collins, T. J. (2002) Rapid total destruction of chlorophenols by activated hydrogen peroxide. *Science*, **296**, 326-328.
- Spiro T.G y Stigliani W.M. (2004) Química Medioambiental, 2da edición, Pearson Educación, Madrid, España.
- Stefan, M (2018) Advanced Oxidation Processes for Water Treatment Fundamentals and Applications, IWA Publishing, Londres, Reino Unido.
- Sun Y. y Pignatello J. J. (1993a) Activation of hydrogen peroxide by iron (III) chelates for abiotic degradation of herbicides and insecticides in water, *J. Agric. Food Chem.*, **41**, 308-312.
- Sun Y. y Pignatello J. J. (1993b) Photochemical reactions involved in the total mineralization of 2-4-D by  $Fe^{3+}$ ,  $H_2O_2$ , UV, *Environ. Sci Technol.* **27**,304-310.
- Sun Y. y Pignatello J. J. (1992) Chemical treatment of pesticide wastes. Evaluation of Fe(III) chelates for catalytic hydrogen peroxide oxidation of 2,4-D at circumneutral pH, *J. Agric. Food Chem.*, **40**, 322-327.
- Torrades F., Pérez M., Mansilla H.D. y Peral J. (2003) Experimental design of Fenton and photo-Fenton reactions for the treatment of cellulose bleaching effluents, *Chemosphere*, **53**, 1211-1220.

Tünay O., Kabdaşlı I, Arslan-Alaton I. y Ölmez-Hancı T (2010) Chemical Oxidation Applications for Industrial Wastewaters, IWA Publishing, Londres, Reino Unido.

UNESCO (2019) Informe mundial de las Naciones Unidas sobre el desarrollo de los recursos hídricos 2019, no dejar nadie atrás, París, Francia.

Walling C. H. (1975) Fenton's reagent revisited. *Acc. Chem. Res.*, **8**, 125-131.

Wang L., Jiang J., Pang SY., Gao Y., Zhou Y., Li J., Yang Y., Ma J., y Zhang T.,(2019) Further insights into the combination of permanganate and peroxymonosulfate as an advanced oxidation process for destruction of aqueous organic contaminants, *Chemosphere*, **228**, 602-610.

Yoon, J. Lee, Y. Kim, S. (2001) Investigation of the reaction pathway of OH radicals produced by Fenton oxidation in the conditions of wastewater treatment. *Wat. Sci. Tech.*, **44**, 15-21.

Zazo J.A., Casas J.A., Molina C.B., Quintanilla A. y Rodriguez J.J. (2007) Evolution of ecotoxicity upon Fenton's oxidation of phenol in water, *Environ. Sci. Technol.*, **41**, 7164-7170.

Zazo J.A., Casas J.A., Mohedano A.F., Gilarranz M.A. y Rodriguez J.J, (2005) Chemical Pathway and Kinetics of Phenol by Fenton's Reagent, *Environ. Sci. Technol.*, **39**,9295-9302.

Zepp R.G., Faust B.C. y Hoigné J., (1992) Hydroxyl radical formation in aqueous reactions (pH 3-8) of iron (II) with hydrogen peroxide: the photo-Fenton reaction, *Environ. Sci. Technol.*, **26**,313-319.

Zhang Y. y Zhou M. (2019) A critical review of the application of chelating agents to enable Fenton and Fenton-like reactions at high pH values, *J. Hazard. Mat.*, **362**, 436-450-

### **Consulta a Redes internacionales**

[www.aceglass.com](http://www.aceglass.com), revisada el 25 septiembre de 2019

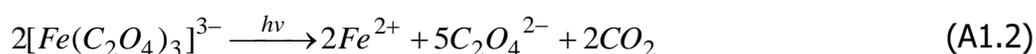
## A. Anexo 1

### Determinación de la intensidad de la lámpara de UV

Hasta los años de 1960s para determinar la energía en un sistema irradiado de muchos sistemas fotoquímicos se utilizaba actinómetros físicos como termopilas. Actualmente, se utilizan más los actinómetros químicos por su facilidad, sencillez y reproducibilidad comparado con otros métodos. Un actinómetro es una sustancia química fotosensible (líquido, sólido o gas) que sufre una reacción a determinada longitud de onda, además de conocerse su rendimiento cuántico que es la cantidad de reactivo consumido entre el quanta (ecuación A1.1)

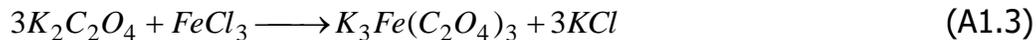
$$\Phi = \frac{\text{cantidad de moléculas que reaccionan}}{\text{número de fotones absorbidos}} \quad (\text{A1.1})$$

Entre los actinómetros químicos más utilizados se encuentran el actinómetro de Parker (ferrioxalato de potasio) y el de oxalato de uranilo. El actinómetro de Parker consiste en irradiar una solución acuosa de oxalato férrico con luz UV o visible, produciéndose una reducción del  $\text{Fe}^{3+}$  a  $\text{Fe}^{2+}$  (ecuación A1.2)



El  $\text{Fe}^{2+}$  forma un complejo rojo con la orto-fenantrolina con una absorción máxima de 510nm. En la determinación de la intensidad de la lámpara de UV, se utilizó el procedimiento de Castillo (2007), que a continuación se describe:

**Preparación de los cristales de oxalato férrico.**-Se realizaron disoluciones 1.5 M de oxalato de potasio ( $\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ) y de cloruro de hierro (III) ( $\text{FeCl}_3$ ). En una probeta de 100ml se colocaron 30 ml de la disolución de  $\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  y se añaden 10 ml de  $\text{FeCl}_3$  1.5 M (ecuación A1.3).



La solución adquiere un color verde que se coloca en una caja petri, se dejan en la oscuridad un día. Posteriormente, se filtran los cristales con pequeños volúmenes de agua destilada, se recristalizan 2 veces más disolviéndolos en agua destilada, calentando la solución y dejando enfriar lentamente. Los cristales se filtran, enjuagan y se dejan secar al vacío. Una vez secos, protegidos de la luz se dejan secar en una estufa a 80°C por 2 días. Se obtuvieron 5.2g de cristales (figura A.1).



**Figura A.1** Cristales de  $K_3[Fe(C_2O_4)_3]$  después de 3 cristalizaciones, secados 3 días a 80°C.

***Preparación de solución de 1,10-fenantrolina.***- En un matraz aforado de 100ml se añaden 2g de fenantrolina ( $C_{12}H_8N_2 \cdot H_2O$ ), en 25 ml de etanol y se completa el aforo con agua destilada. La solubilidad de la fenantrolina en agua es pequeña a temperatura ambiente.

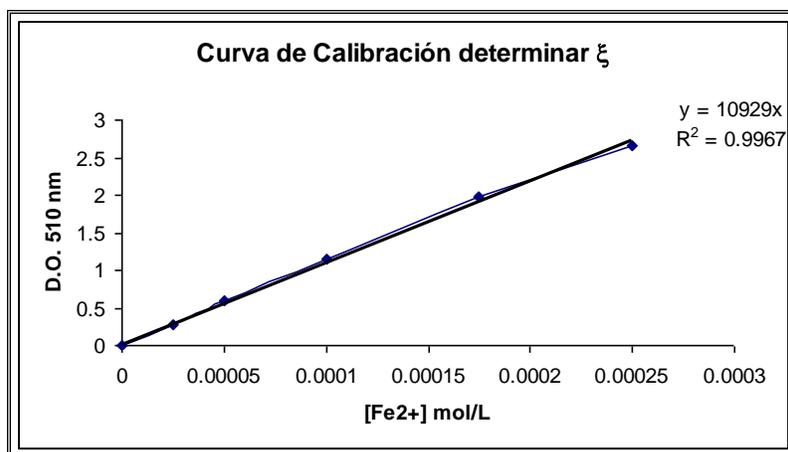
***Preparación de la disolución buffer.***-Se agregó agua a la mitad de un matraz de aforo de 100 ml, se añade 1ml de  $H_2SO_4$  concentrado, se agita y se disuelven 8.2 g de acetato de sodio ( $CH_3COONa$ ). El buffer tiene un pH=5.0

**Realización de curva de calibración.**- Se pesaron 0.0348g de  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  para preparar 250ml de una disolución  $5 \times 10^{-4}\text{M}$ . En matraces de aforo de 100ml se agregan a cada uno alícuotas de 0.0, 5.0, 10.0, 20.0, 35.0 y 50.0 ml de  $\text{Fe}^{2+}$ . Añadir a todos 5ml de buffer y 1ml de fenantrolina al 2%, agitar bien y leer a 510nm una hora después (tabla A.1).

**Tabla A.1** Valores de Absorbancia vs  $[\text{Fe}(\text{phen})_3]$

$[\text{Fe}^{2+}]$ mol/L	D.O. 510nm	D.O. 510nm	D.O 510 prom
0	0	0	0
2.50E-05	0.2774	0.2777	0.2776
5.00E-05	0.5888	0.5895	0.5892
1.00E-04	1.1509	1.1535	1.1522
1.75E-04	1.9812	1.9876	1.9844
2.50E-04	2.6327	2.6656	2.6492

Al graficar los valores de densidad óptica vs tiempo se determina el valor de la pendiente que es el del coeficiente de extinción molar ( $\epsilon$ ) del  $\text{Fe}^{2+}$  (figura A.2). El valor de  $\xi$  fue  $10,929 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$  a 510nm.



**Figura A.2** Curva de calibración para la determinación del ( $\epsilon$ ) del  $\text{Fe}^{2+}$ .

**Irradiación de una solución de  $\text{K}_3\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3$  con una lámpara de UV.**- Para la lámpara Ace Glass de 12 W tipo inmersión se utilizan disoluciones de 0.006M de

$K_3Fe(C_2O_4)_3$  . Se utilizó el reactor de cuarzo con un volumen de 2.5 L, agregar la mitad de agua, posteriormente 250ml de  $H_2SO_4$  0.5M y 7.37g de los  $K_3Fe(C_2O_4)_3$  se completó el volumen con agua. Se conectó la lámpara 15 minutos antes del experimento para que se caliente y emita a su potencia máxima. Después de que se prendió la lámpara se tomaron alícuotas a los 30, 60, 90, 120, 180. 240 y 300 segundos. En un matraz de aforo de 100ml se añadió 5ml de la alícuota le añadieron 5 ml de solución buffer, 1 ml de fenantrolina 2% y se completó el volumen con agua destilada. Se leyó 1 hora después en un espectrofotómetro Perkin Elmer modelo Lambda 2 a 510 nm utilizando una solución sin irradiar como blanco (tabla A.2). Por la ley de Lambert y Beer se calcula la concentración de iones de  $Fe^{2+}$ .

$$[Fe^{2+}] = D.O. / \epsilon \cdot l \quad (A1.4)$$

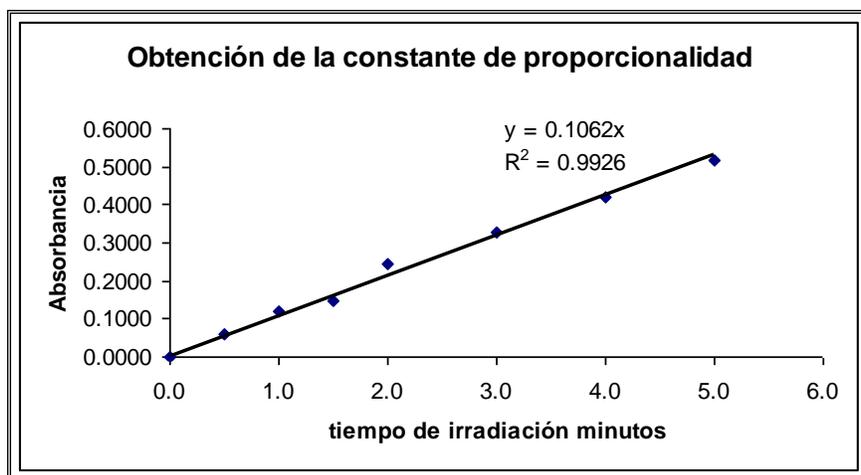
D.O.=Densidad óptica o Absorbancia

$\epsilon$  =coeficiente de extinción molar ( $L \cdot mol^{-1} \cdot cm^{-1}$ )

l=distancia de la luz que atraviesa el cuerpo (cm)

**Tabla A.2** Valores de D.O. vs tiempo de irradiación del actinómetro.

tiempo min	D.O. 510nm	D.O. 510nm	D.O 510 prom	$[Fe^{2+}]$ mM
0	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
0.5	0.0575	0.0599	0.0587	0.0054
1	0.1195	0.1195	0.1195	0.0109
1.5	0.1487	0.1494	0.1490	0.0136
2	0.2447	0.2444	0.2446	0.0224
3	0.3280	0.3282	0.3281	0.0300
4	0.4192	0.4198	0.4195	0.0384
5	0.5164	0.5159	0.5162	0.0472



**Figura A.3** Obtención de la constante de proporcionalidad entre absorbancia y tiempo.

**Determinación del flujo cuántico.**- La intensidad de irradiación de la lámpara de UV en quanta/segundo se calcula con la ecuación A1.5:

$$I_0[\text{quanta/seg}] = \frac{D \cdot V_1 \cdot V_3 \cdot N_A}{t \cdot \Phi \cdot \epsilon \cdot l \cdot V_2} \quad (\text{A1.5})$$

$V_1$ =Volumen de la solución irradiada =2.5L

$V_2$ =Volumen de la alícuota =5ml=0.005L

$V_3$ =Volumen final en que se diluye la alícuota=100ml=0.1L

$N_A$ =Número de Avogadro = $6.023 \times 10^{23}$  moléculas de  $\text{Fe}^{2+} \cdot \text{mol}^{-1}$

$\epsilon$ = coeficiente de extinción molar= $10,929 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}$

$l$ =longitud de la celda usada en el espectrofotómetro=1cm

$\phi$ =rendimiento cuántico a la longitud de onda que emite la lámpara=1.25

$D/t$ = pendiente de la recta = $0.10639 \text{ min}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$

Sustituyendo datos se tiene:

$$I_0 = \frac{(0.10639 \text{ min}^{-1} \text{ cm}^{-1})(2.5\text{L})(0.1\text{L})(6.023 \times 10^{23} \text{ moléculas mol}^{-1})}{(1.25)(10929 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \text{ cm}^{-1})(1\text{cm})(0.005\text{L})(60 \text{ segundos} \cdot \text{min}^{-1})}$$

$$I_0 = 3.908 \times 10^{18} \text{ quanta} \cdot \text{segundo}^{-1}$$

**Estimación del valor teórico.**-Se trató de conseguir el espectro de emisión de la lámpara, sin embargo, el proveedor no proporcionó estos datos. Lo único que aparece en su página web ([www.aceglass.com](http://www.aceglass.com)) es que la lámpara emite 3.15W a 254nm. Al utilizar la ecuación de Planck para determinar la energía de los fotones a 254nm(ecuación A1.6) y multiplicándola por los watts que emite nos da un aproximado del valor teórico.

$$E\lambda = hc/\lambda \quad (A1.6)$$

Donde h es la constante de Planck ( $6.63 \times 10^{-34}$  J·s.foton<sup>-1</sup>), c es la velocidad de la luz (299792458 m/s) y  $\lambda$  la longitud de onda. Sustituyendo los datos que se tienen:

$$E\lambda = (6.63 \times 10^{-34} \text{ J}\cdot\text{s}\cdot\text{foton}^{-1})(299792458 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}) / 0.000000254\text{m}$$

$$E\lambda = 7.825 \times 10^{-19} \text{ J/foton}$$

Sacando el inverso nos queda

$$1/ E\lambda = (1/7.825 \times 10^{-19} \text{ J/foton}) = 1.2779 \times 10^{18} \text{ fotones/J} \quad (A1.7)$$

Si multiplicamos el valor de la ecuación A1.7 por la cantidad de W que emite la lámpara en UV, suponiendo que el 100% sea a 254nm se tiene:

$$I_0 = (1/ E\lambda) \cdot (J/s) = (1.2779 \times 10^{18} \text{ fotones/J}) \cdot (3.15 \text{ J/s}) = 4.025 \times 10^{18} \text{ fotones/segundo}$$

Al comparar los datos se tiene un valor experimental muy cercano al teórico con las suposiciones que se hicieron.

## B. Anexo 2

### Análisis elemental de $[\text{Fe}(\text{terpy})_2]\text{Br}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ y $[\text{Fe}(\text{terpy})\text{Cl}_3]$

En las figuras B.1 y B.2 se muestran el análisis elemental realizado con un equipo Fisons EA1108 de la Unidad de Servicios de Apoyo a la Investigación (USAI) de la Facultad de Química de la UNAM.

EAGER 200 - SUMMARY

Company name : Fisons Instrumen  
Operator ID : W.D.  
Method in use : CNHS

#	Group	Sample Name	Sample Num.	Filename	Weight
44	1	Ter2Br	44	OT6442a	.891

Component name	Concentrations
Nitrogen (%)	10.78429
Carbon (%)	46.98316
Hydrogen (%)	3.946564
Sulphur (%)	0

#	Group	Sample Name	Sample Num.	Filename	Weight
45	1	Ter2Br	45	OT6442b	.853

Component name	Concentrations
Nitrogen (%)	10.90732
Carbon (%)	47.05531
Hydrogen (%)	3.724488
Sulphur (%)	0

	Average	Group 1 Std. Dev.	% Rel. S. D.	Variance
Nitrogen (%)	10.84581	8.702929E-02	.8024235	7.574098E-03
Carbon (%)	47.01923	4.964348E-02	.1055812	2.464475E-03
Hydrogen (%)	3.835526	.1570307	4.094112	2.465865E-02
Sulphur (%)	0	0	0	0

% Teórico	Analizador Elemental Fisons EA1108
C= 52.81	
H= 3.25	Realizó: Nayeli López
N= 12.31	Observaciones: Ninguna
S= 0	

Figura B.1 Análisis elemental de  $[\text{Fe}(\text{terpy})_2]\text{Br}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$

EAGER 200 - SUMMARY

Company name : Fisons Instrumen  
 Operator ID : W.D.  
 Method in use : CNHS

#	Group	Sample Name	Sample Num.	Filename	Weight
48	1	Terpy 5	48	OT6700a	.979

Component name Concentrations

Nitrogen (%)	10.49217
Carbon (%)	45.76271
Hydrogen (%)	3.000612
Sulphur (%)	0

#	Group	Sample Name	Sample Num.	Filename	Weight
49	1	Terpy 5	49	OT6700b	.831

Component name Concentrations

Nitrogen (%)	10.4566
Carbon (%)	45.95791
Hydrogen (%)	3.031241
Sulphur (%)	0

	Average	Group 1 Std. Dev.	% Rel. S. D.	Variance
Nitrogen (%)	10.47439	2.527821E-02	.2413336	6.38988E-04
Carbon (%)	45.86031	.1377937	.3004639	.0189871
Hydrogen (%)	3.015926	2.170649E-02	.7197289	4.711719E-04
Sulphur (%)	0	0	0	0

% Teórico	Analizador Elemental Fisons EA1108
C= 45.55	
H= 2.81	Realizó: Nayeli López
N= 10.63	Observaciones: Ninguna
S= 0	

**Figura B.2** Análisis elemental de [Fe(terpy)Cl<sub>3</sub>]

### C. Anexo 3

#### Cálculo del orden de reacción de la degradación de fenol por $K_3[Fe(CN)_6]/H_2O_2/UV$ a pH 7.0

Existen varios métodos para determinar el orden de una reacción (tabla C.1). Para determinar el orden de reacción existen varios procedimientos, como son el método integral, el diferencial y gráfico como se calculará el orden de reacción de la degradación de fenol por el sistema  $K_3[Fe(CN)_6]/H_2O_2/UV$  a pH 7.0 como se muestran en las tablas C.2 y C.3 por el método integral y gráfico.

**Tabla C.1** Formas de la ley de velocidad para los diferentes ordenes de reacción.

Orden de la reacción	Ley de velocidad en forma diferenciada	Ley de velocidad en forma integrada	Gráfica Forma integrada	Pendiente	Unidades de la constante
0	$-d[A] / dt = k$	$[A] = [A]_0 - kt$	$[A]$ vs $t$	$-k$	$\text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$
1	$-d[A] / dt = k [A]$	$[A] = [A]_0 e^{-kt}$	$\ln[A]$ vs $t$	$-k$	$\text{s}^{-1}$
2	$-d[A] / dt = k [A]^2$	$1 / [A] = 1 / [A]_0 + kt$	$1 / [A]$ vs $t$	$k$	$\text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$

**Tabla C.2** Degradación de fenol por  $K_3[Fe(CN)_6]/H_2O_2/UV$

$K_3[Fe(CN)_6]/H_2O_2/UV$		
Tiempo minutos	Concentración de fenol	% de degradación de fenol
0	$1.01 \times 10^{-3}$	0.00
5	$8.23 \times 10^{-4}$	19.21
10	$7.74 \times 10^{-4}$	24.07
20	$6.97 \times 10^{-4}$	31.57
30	$5.86 \times 10^{-4}$	42.43
40	$5.08 \times 10^{-4}$	50.15
50	$4.65 \times 10^{-4}$	54.36
60	$4.02 \times 10^{-4}$	60.47
75	$3.64 \times 10^{-4}$	64.22
90	$3.29 \times 10^{-4}$	67.72

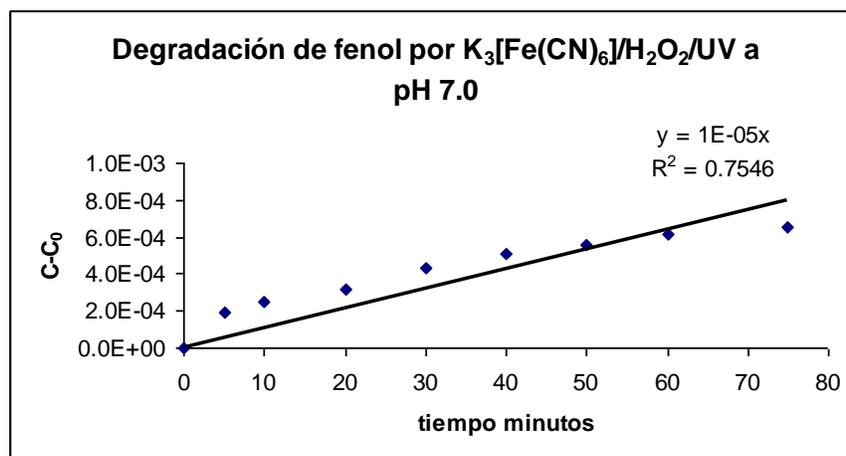
Nota: las condiciones de operación fueron  $K_3[Fe(CN)_6]=0.09$  mM,  $H_2O_2=14$  mM, pH=7.0

Se realiza una tabla de  $C_0-C$ ,  $-\ln (C/C_0)$  y de  $(1/C-1/C_0)$  donde  $C$ =concentración de fenol y  $C_0$  es la concentración inicial de fenol para calcular las  $k$  de orden cero, uno y dos, respectivamente.

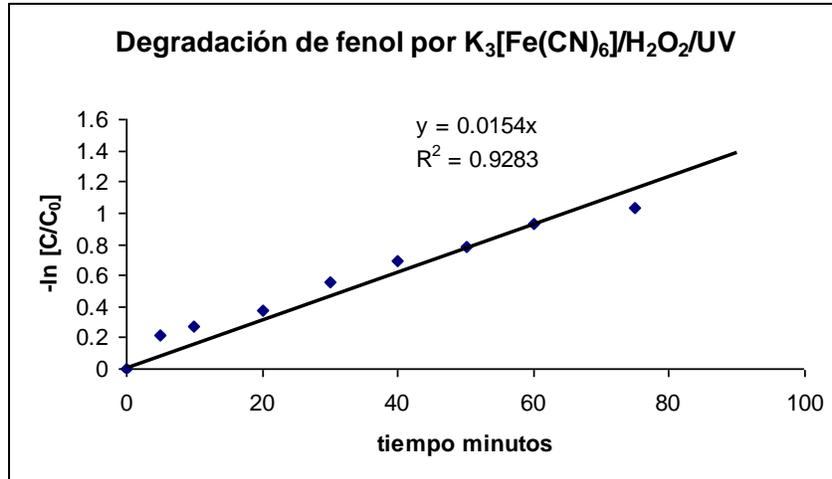
**Tabla C.3** Cálculo de  $k$  por el método integral.

<b>C-C<sub>0</sub></b>	<b>-ln (C-C<sub>0</sub>)</b>	<b>1/A-1/A<sub>0</sub></b>	<b>k orden 0</b>	<b>K orden 1</b>	<b>K orden 2</b>
0	0	0			
$1.95 \times 10^{-4}$	$2.13 \times 10^{-1}$	$2.33 \times 10^2$	$3.91 \times 10^{-5}$	$4.26 \times 10^{-2}$	46.66
$2.45 \times 10^{-4}$	$2.75 \times 10^{-1}$	$3.10 \times 10^2$	$2.45 \times 10^{-5}$	$2.75 \times 10^{-2}$	31.09
$3.21 \times 10^{-4}$	$3.79 \times 10^{-1}$	$4.52 \times 10^2$	$1.60 \times 10^{-5}$	$1.89 \times 10^{-2}$	22.63
$4.32 \times 10^{-4}$	$5.52 \times 10^{-1}$	$7.23 \times 10^2$	$1.44 \times 10^{-5}$	$1.84 \times 10^{-2}$	24.10
$5.11 \times 10^{-4}$	$6.96 \times 10^{-1}$	$9.86 \times 10^2$	$1.27 \times 10^{-5}$	$1.74 \times 10^{-2}$	24.66
$5.54 \times 10^{-4}$	$7.84 \times 10^{-1}$	$1.16 \times 10^3$	$1.10 \times 10^{-5}$	$1.56 \times 10^{-2}$	23.36
$6.16 \times 10^{-4}$	$9.28 \times 10^{-1}$	$1.50 \times 10^3$	$1.027 \times 10^{-5}$	$1.54 \times 10^{-2}$	25.01
$6.54 \times 10^{-4}$	1.02	$1.76 \times 10^3$	$8.72 \times 10^{-6}$	$1.37 \times 10^{-2}$	23.47
$6.90 \times 10^{-4}$	1.13	$2.05 \times 10^3$	$7.66 \times 10^{-6}$	$1.25 \times 10^{-2}$	22.86
		<b>k prom</b>	$1.61 \times 10^{-5}$	$2.02 \times 10^{-2}$	27.09
		<b>Desviación estandar</b>	$1.072 \times 10^{-5}$	$1.09 \times 10^{-2}$	10.75

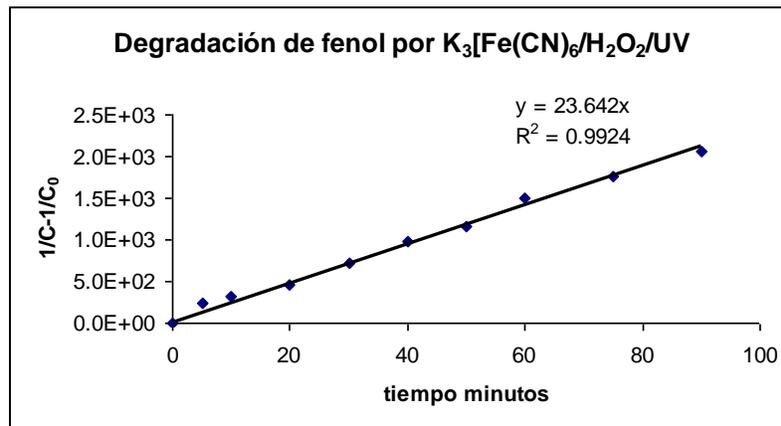
Por el método gráfico se calcula  $k$  para cada orden como se ve en las figuras C.1 a C.3.



**Figura C.1** Gráfica de  $C-C_0$  vs tiempo para calcular  $k$  de orden cero

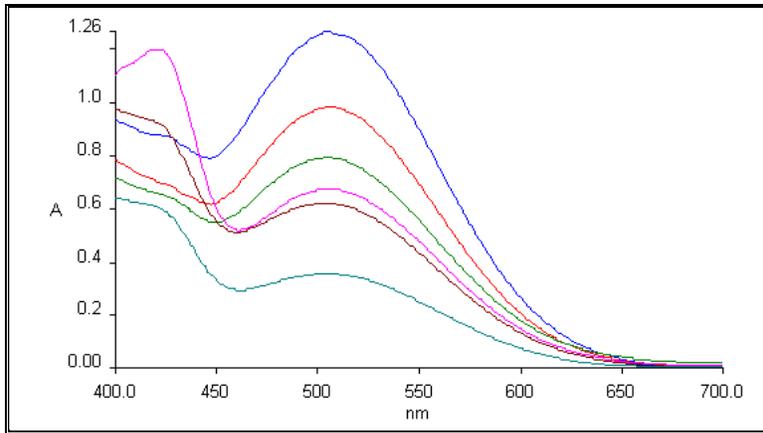


**Figura C.2** Gráfico de  $-\ln[C/C_0]$  vs tiempo para calcular k de primer orden



**Figura C.3** Gráfica de  $1/C-1/C_0$  vs tiempo para calcular la k de segundo orden.

En este caso particular la cinética no puede ser de orden cero ya que se tiene un  $R^2$  muy bajo. La reacción puede ser de primer orden ya que se tiene un  $R^2$  mayor a 0.90, sin embargo, la reacción es de orden 2 ya que se tiene un coeficiente de correlación cercano a 1, además de que las k calculadas por ambos métodos es muy parecida.



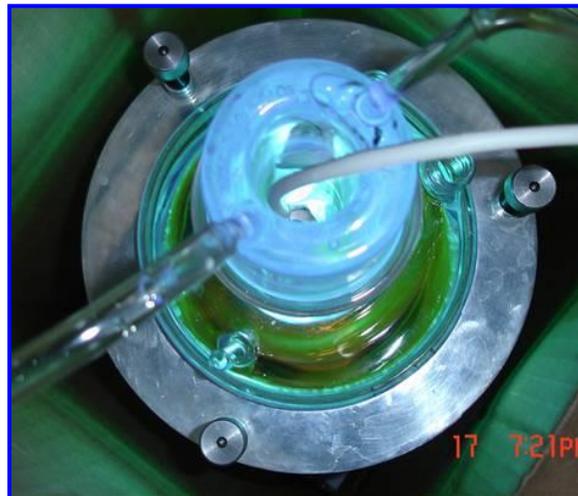
**Figura C.4** Espectro de absorción de la degradación de fenol por el método de la 4 amino antipirina.

## D. Anexo 4

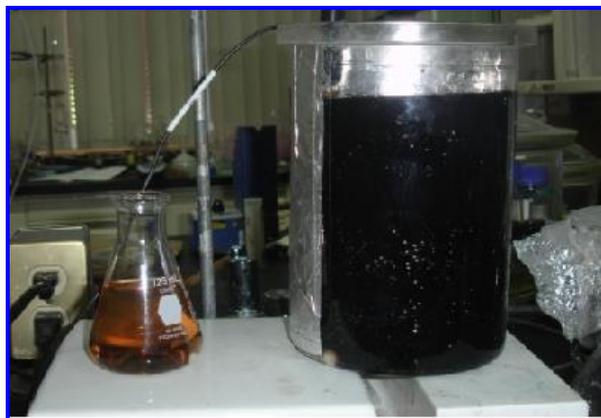
### Memoria fotográfica



**Figura D.1** Reactor fotoquímico.



**Figura D.2** Vista superior del reactor en operación.



**Figura D.3** Solución de fenol después de 90 minutos de reacción.  $[\text{Fe}(\text{terpy})\text{Cl}_3]/\text{H}_2\text{O}_2$  a la izquierda y  $[\text{Fe}(\text{terpy})\text{Cl}_3]/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$  a la derecha. Obsérvese la coloración más oscura con luz UV.



**Figura D.4** Degradación de fenol por el método colorimétrico de la 4-aminoantipirina.