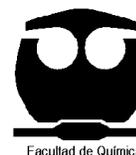




Universidad Nacional Autónoma de México



FACULTAD DE QUÍMICA

**ESTUDIO DE LA DEGRADACIÓN DE COMPUESTOS
FENÓLICOS MEDIANTE COMPLEJOS METÁLICOS**

TESIS QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE

INGENIERO QUÍMICO

PRESENTA

GUSTAVO ARZAVE LÓPEZ

MÉXICO, D.F.

2007



Universidad Nacional
Autónoma de México



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 RODOLFO TORRES BARRERA
Vocal PANDIYAN THANGARASU
Secretario TATIANA EUGENIEVNA KLIMOVA BERESTNEVA
1er. Suplente JUVENAL FLORES DE LA ROSA
2°. Suplente ALFONSO DURÁN MORENO

Sitio en donde se desarrolló el tema:

Laboratorio 114 edif. F, Facultad de Química, UNAM.

ASESOR: Dr. THANGARASU PANDIYAN

SUSTENTANTE: GUSTAVO ARZAVE LÓPEZ

AGRADECIMIENTOS

A la UNAM nuestra Alma Mater y en particular a la Facultad de Química a quienes profundamente les viviré agradecido, y de las que nunca me alejare.

A la Dirección General de Asuntos del Personal Académico (DGAPA IN202706-3 y EN208604), ya que la adquisición de reactivos, materiales, equipo y beca fueron por el apoyo económico recibido.

Al Dr. Pandiyan mi reconocimiento y con profundo agradecimiento por sus sabios consejos y su atingente orientación para el logro de este proyecto.

Al M. en I. Jacinto Morales Roque mi más sincera gratitud por haberme abierto el camino al conocimiento de las ciencias exactas y por su incondicional apoyo para este importante paso en mi vida profesional.

A mis Padres por el apoyo y por la confianza que siempre tuvieron en mi, pero sobre todo por su amor y comprensión.

A mis seres queridos y amigos que en todo momento han estado conmigo y siempre me alentaron.

ÍNDICE

	Pág.
INTRODUCCIÓN	1
1. MARCO TEÓRICO	2
1.1 Métodos de purificación	3
1.2 Clasificación de los procesos biológicos	7
1.3 Clasificación de los reactores anaerobios	7
1.4 Tratamientos terciarios	8
1.5 Procesos de oxidación avanzada (POA's)	11
1.5.1 Clasificación de los POA's	12
1.6 Características generales del fenol	28
1.6.1 Descripción y propiedades físicas	28
1.6.2 Toxicidad del fenol y efecto contaminante en las aguas	29
1.6.3 Legislación internacional de fenol en agua residual	30
1.6.4 Normas oficiales mexicanas en materia de agua	31
2. OBJETIVOS	32
2.1. Objetivo General	32
2.2 Objetivos Particulares	32
2.3 Hipótesis	32

3. METODOLOGÍA	33
3.1 Preparación de compuestos de hierro	33
3.1.1 $[Fe(phen)_3]^{2+}$	33
3.1.2 $[Fe(bipy)_2]^{2+}$	33
3.2 Degradación de fenol	33
3.2.1 Detección de fenol por método colorimétrico directo (UV/vis)	35
3.3 Diseño experimental (Factorial 2^k)	36
3.3.1 Diseño con dos o más factores	38
3.3.2 Diseños factoriales a dos niveles	39
3.3.3 Matriz de diseño	40
3.3.4 Experimentación real	41
3.4 Cinética Química	41
3.4.1 Reacción de orden cero	43
3.4.2 Reacción de primer orden	44
3.4.3 Reacción de segundo orden	44
4. RESULTADOS	45
4.1 Compuestos de hierro $[Fe(phen)_3]^{2+}$ y $[Fe(bipy)_2]^{2+}$	45
4.2 Cinética química de degradación de fenol	45
4.2.1 Curva de calibración de fenol	45
4.2.2 Determinación de condiciones mediante diseño experimental	46
4.2.3 Condiciones experimentales para Fenton	47
4.2.3.1 Cálculo de los efectos	49
4.2.3.2 Análisis de efectos de las variables	50
4.2.3.3 Modelo matemático obtenido	51
4.2.4 Condiciones experimentales para $[Fe(phen)_3]^{2+}$	51

4.2.4.1	Análisis de efectos de las variables	53
4.2.4.2	Modelo matemático obtenido	54
4.2.5	Condiciones experimentales para $[Fe(bipy)_2]^{2+}$	54
4.2.5.1	Análisis de efectos de las variables	56
4.2.5.2	Modelo matemático obtenido	56
4.2.6	Cinética de degradación de fenol	57
CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES		68
BIBLIOGRAFÍA		69
ANEXOS		
A	Curva de calibración de fenol	I
B	Simulación de condiciones de operación para la degradación de fenol	II
C	Cinética química de degradación de fenol por el reactivo de Fenton y Fenton modificado	VI
D	Análisis elemental	XII

INTRODUCCIÓN

El crecimiento industrial aumenta el consumo de agua en sus procesos, generando grandes cantidades de agua residual y por ende la formación de subproductos indeseables que afectan a los ecosistemas. Algunas publicaciones reportan el aumento anual de nuevos productos químicos, los cuales se incorporan en las aguas residuales, tanto domésticas como industriales. Entre los principales residuos contaminantes se encuentran los sólidos suspendidos, los metales pesados, la materia orgánica (proteínas, carbohidratos, grasas naturales, fenoles y pesticidas entre otros), así como materia inorgánica (nitrógeno y fósforo). Dentro de los productos químicos altamente tóxicos se encuentra el fenol, el cual a pesar de tener una gran aplicación en la industria de los insecticidas, saborizantes y desinfectantes, también presenta una gran desventaja ya que genera residuos indeseables en las aguas residuales como los clorofenoles, sustancias altamente tóxicas que afectan el equilibrio ecológico ambiental.

Es necesario establecer mecanismos que ayuden a minimizar el impacto ambiental y resolver problemas basados en la ingeniería, disminuyendo la generación de residuos contaminantes presentes en las aguas residuales, por lo que en este trabajo se propone el uso del reactivo de Fenton modificado, que consiste en usar compuestos de hierro y peróxido de hidrógeno, esperando que los radicales $\cdot\text{OH}$ generados se liberen de una manera adecuada y así optimizar el ataque de los compuestos orgánicos presentes.

1. MARCO TEÓRICO

El problema de protección y remediación del medio ambiente por diferentes tipos de contaminantes, es actualmente foco de atención de todo el mundo. El aumento en los volúmenes de producción y la variedad de productos intermedios y terminados, la generación de energía y el transporte, han llevado a un incremento continuo en la contaminación de la biósfera con efluentes domésticos, industriales, servicios públicos, etc. El problema creado por el acelerado incremento en la contaminación ambiental en las grandes ciudades y centros industriales ha llevado a elevar la concentración de sustancias tóxicas a niveles no permisibles, poniendo en peligro la salud y la vida de los seres humanos. La contaminación del aire y del suelo, va acompañada por la contaminación del agua con diferentes sustancias peligrosas, provenientes de las descargas de desechos industriales de diferentes procesos, servicios públicos y actividades agrícolas. Las plantas industriales descargan anualmente enormes cantidades de desechos en lagos, ríos y océanos, afectando frecuentemente los mantos freáticos. Estas descargas pueden ser de origen accidental (derrames) o estructural (presencia permanente de fuentes contaminantes). Estos últimos pueden clasificarse de acuerdo con la rama industrial en donde se producen y en base a su composición, como se muestra en la Tabla 1.

Tabla 1. Principales industrias contaminantes y tipo de compuestos que emiten al ambiente.

INDUSTRIA	EMISION CONTAMINANTE
PETROLERA Y PETROQUIMICA	Petróleo crudo, aceites, naftas, aromáticos mercaptanos, fenol, sulfuro de hidrógeno
DEL CARBON	Fenol, piridina, grasas, amoniaco, hidrocarburo.
PULPA Y PAPEL	Mercaptanos, sulfitos, cetonas, alcoholes, aldehidos.
TINTES Y PINTURAS	HNO ₃ , H ₂ SO ₄ , fenoles, aminas, colorantes.
POLIMEROS	Alcoholes, hidrocarburos, fenoles, aldehidos
DEL CLORO	Cloro, cloruros, HCl, mercurio

Fuente: Hernández *et al.*, 1998

1.1 Métodos de purificación

De acuerdo con los principios básicos de purificación, estas sustancias se pueden eliminar mediante los siguientes métodos:

Mecánicos: son los más sencillos de realizar y se utilizan únicamente para la eliminación de partículas suspendidas, incluyendo operaciones de filtración y clarificación, los cuales pueden ser considerados como un pre-tratamiento.

Tabla 2. Tipos de pre-tratamientos mecánicos

Elementos del pre-tratamiento	Función
Aliviadero	Ajustar el caudal de entrada
Desbaste por rejillas y tamices	Eliminar sólidos de cierto tamaño
Medidor de caudal	Controlar el caudal de entrada
Desarenadores	Eliminar arenas
Tamizado	Retener materias que flotan
Predecantación	Primera separación de arenas y barros
Desengrasadores	Eliminar grasas (sólidos flotantes más ligeros)

Fisico-químicos: se usan en el tratamiento de aguas de desecho por medio de flotación, coagulación y floculación de partículas finas suspendidas, así como la extracción con solventes y adsorción.

Tabla 3. Tipos de tratamientos fisico-químicos

Método	Función
Sedimentación (decantador primario)	Eliminar sólidos en suspensión por diferencia de densidad
Flotación con aire	Eliminar sólidos en suspensión con una densidad próxima a la del agua, grasas y aceites
Coagulación	Desestabilizar las partículas coloidales a través de la neutralización de sus cargas eléctricas con un coagulante
Floculación	Agrupar las partículas descargadas con ayuda de floculantes
Neutralización	Neutralizar el agua antes de su vertido o tratamiento posterior

Térmicos: éstos inducen cambios permanentes en los residuos peligrosos; el volumen final se reduce considerablemente y permite la recuperación de energía, ya que es posible obtener importantes cantidades de vapor a alta presión.

Incineración: es utilizada para la destrucción de una gran variedad de residuos, tanto urbanos como industriales. Consiste en quemar los residuos a temperaturas suficientemente altas como para asegurar su combustión completa, llevando a cabo la oxidación del carbono e hidrógeno. El gas oxidante es el oxígeno y los productos finales de combustión son dióxido de carbono y agua, los parámetros a considerar son el tiempo de residencia de los compuestos orgánicos y la temperatura, esta técnica puede ser por lecho fluidizado, hogar múltiple, horno rotatorio o inyección líquida (Doménech, 1994).

Microondas: se precalientan los residuos vaporizándolos en ausencia de oxígeno, después se inyectan a un tubo con cantidades estequiométricas de oxígeno; la presión se baja hasta 6.65 kpa; la mezcla se bombardea con energía de microondas de 15 KW en 2450 MHZ y las moléculas se excitan; esto provoca que se impacten entre ellas, se rompan y oxiden liberando únicamente dióxido de carbono, agua y ácidos (INIE, 1994).

Vitrificación: se necesitan cuatro electrodos de molibdeno para formar un cuadrado el cual será el área de trabajo. Sobre la superficie del suelo, entre los electrodos se establece un camino conductor de electricidad utilizando una mezcla de grafito y fibra de vidrio. El calor disipado dentro de este camino conductor produce una temperatura suficiente para fundir el suelo. Esta zona fundida continúa su crecimiento hacia abajo del suelo contaminado, esto hace que las temperaturas de operación estén alrededor de 1700°C, los productos orgánicos pirolizados, se difunden hacia la superficie y queman la parte contaminada. Las piedras con menos capacidad de fusión y menos densas, forman una capa flotante por encima de la zona fundida, permaneciendo a su vez debajo de otra zona de vidrio poroso formado por la desgasificación del gas de la pirólisis. La zona fundida está cubierta por una campana puesta

en ligera depresión, donde se recogen los gases formados, para posteriormente ser sometidos a un lavado antes de su paso por los filtros de carbón activado (Rich, 1987).

Químicos: están basados en la formación de productos menos tóxicos, por medio de reacciones de oxidación, reducción, precipitación, condensación y neutralización.

Sodio disperso a baja temperatura: reacciona selectivamente con el cloro de la molécula de clorofenol para producir cloruro de sodio y un residuo de fenol no halogenado. Es necesario mover la humedad o el exceso de agua antes de iniciar el tratamiento, para evitar reacciones violentas con el sodio metálico (Iñaki, 1988).

Poliglicoles con hidróxido de potasio: es realizada dentro de un reactor (100°C) con agitación, donde se alimenta el aceite contaminado, agua, polietilenglicol e hidróxido de potasio (KOH). La reacción completa ocurre rápidamente, los subproductos pueden incinerarse (INIE, 1994).

Dehidrocloración catalítica: se utiliza 61% de níquel o 10% de paladio sobre carbono como catalizador. Se informa que el 90% de cloro puede removerse en cinco horas a 100-200°C. Como producto de reacción se obtiene HCl, éste tiene que ser eliminado para evitar que el catalizador sea desactivado y evitar problemas de corrosión, esto se logra manteniendo presiones relativamente altas de hidrógeno 30-50 atm (INIE, 1994).

Proceso de reducción en fase gaseosa: el proceso involucra la reducción en fase gaseosa de los compuestos orgánicos por hidrógeno a altas temperaturas. El beneficio de utilizar atmósfera de hidrógeno para destrucción de compuestos orgánicos clorados, es que no ocurre la formación de dioxinas y furanos y si llegasen a existir en el residuo, se destruyen efectivamente. La atmósfera reductora de hidrógeno se mantiene a más de 50% de hidrógeno seco para prevenir la formación de hidrocarburos poliaromáticos (INIE, 1994).

Oxidación a baja temperatura: los compuestos aromáticos halogenados se pueden destruir por medio de oxidantes sólidos en presencia de ácidos a temperatura ambiente. El compuesto oxidante puede ser óxido de manganeso, cromo o vanadio; o bien, un cromato o dicromato. Específicamente se ha utilizado el permanganato de potasio con ácido sulfúrico, con un tiempo de reacción de aproximadamente 30-90 minutos (INIE, 1994).

Electroquímico: la oxidación electroquímica catalizada utiliza reacciones químicas para la destrucción de residuos orgánicos. Para aquéllas en estado sólido y líquido se emplea ácido nítrico y cerio metálico disueltos como catalizadores. En la mayoría de los compuestos orgánicos en que se aplica este proceso, los productos resultantes obtenidos de la reacción son dióxido de carbono y agua (INIE, 1994).

Biológicos: consisten en utilizar ciertos grupos o familias de microorganismos para eliminar la contaminación orgánica del agua, se llaman también tratamientos biológicos. Es un tratamiento adecuado para industrias con una gran carga de materia orgánica en el vertido, como son las papeleras. En función de las características de las aguas se pueden emplear tratamientos aerobios (con oxígeno) o anaerobios (en ausencia de oxígeno), y en función de cómo se encuentren los microorganismos. Se trata de cultivos en suspensión cuando se encuentran libremente difundidos en la masa del líquido, o cultivos fijos, cuando forman una película sobre un soporte previamente fijado.

1.2. Clasificación de los procesos biológicos

Aerobios

- Biomasa fija: Biodiscos, filtros percoladores
- Biomasa suspendida: Lodos activados, lagunas de oxidación.

Anaerobios

- Primera generación: Tanques Imhoff, Fosa séptica, Laguna anaerobia, Digestor anaerobio convencional.
- Segunda generación: UASB (Upflow Anaerobic Sludge Blanket) Reactor Anaerobio con Flujo Ascendente.
- Tercera generación: Lechos fluidizados.

Existe un estado intermedio entre el aerobio y el anaerobio que se conoce con el nombre de anóxico el cual es caracterizado por la ausencia de oxígeno pero con presencia de aceptores de electrones (NO_3^- , SO_4^- , Fe_2O_3 , MnO_2).

1.3 Clasificación de los reactores anaerobios

Primera generación

- Los microorganismos responsables de la degradación anaerobia se encuentran suspendidos en forma natural en el interior del reactor.
- Las concentraciones de microorganismos son relativamente bajas.

Segunda generación

- Mantienen concentraciones relativamente elevadas de microorganismos en su interior al retener a los microorganismos.

Tercera generación

- Mantienen elevadas concentraciones de microorganismos empleando soportes fluidizados sobre cuya superficie se mantiene una película de microorganismos.

Al mantener elevadas concentraciones de microorganismos, los reactores de segunda y tercera generación pueden alcanzar mayores eficiencias de remoción de materia orgánica a iguales o menores tiempos de residencia. (Durán, 2003)

Tratamiento de lodos

En los procesos de tratamiento de aguas los contaminantes separados en el proceso de depuración se concentran en forma de lodos. Este residuo tendrá características diferentes según el tipo de agua tratada. El primer paso para tratar los lodos es deshidratarlos para disminuir su volumen, a partir de ahí se pueden seguir diferentes tratamientos:

- Recuperación de reactivos químicos presentes para su reutilización.
- Generación de bio-gas y aprovechamiento del poder calorífico para generación de calor y de energía eléctrica.
- Utilización como abono orgánico.
- Recogida en un vertedero autorizado.

1.4 Tratamientos terciarios

Son los más específicos e interesantes desde el punto de vista industrial. Además, son los que más avances han tenido con las nuevas tecnologías. Son muy variados y se adaptan a las características del agua contaminada de cada industria. Un ejemplo de ellos se muestra en la Tabla 4:

Tabla 4. Tipos de tratamientos terciarios

Método	Sistemas	Contaminantes
Adsorción	Gel de sílice Alúmina Resinas orgánicas Carbón activado	Fenoles, hidrocarburos aromáticos, derivados clorados
Cambio iónico	Resinas orgánicas de diferentes composiciones	Isótopos radiactivos Hg, eliminación y recuperación de cromatos y cianuros, eliminación y recuperación de antibióticos, recuperación de oro
Separación por membranas: Ultrafiltración Ósmosis inversa Electrodialisis	Polímeros y copolímeros de síntesis Membranas de acetato de celulosa y de poliamidas aromáticas Membranas de diálisis selectiva	Lavado de cabinas de pinturas, aceites, recuperación de compuestos Recuperación de metales, recuperación de nitrato amónico Desmineralización

Actualmente, en México y el mundo, la contaminación de aguas de desecho de una gran variedad de procesos industriales (refinerías, industrias químicas, metalúrgicas y petroquímicas) por compuestos orgánicos es un grave problema. Por otra parte, las crecientes demandas sobre la reutilización de aguas industriales y las nuevas reglamentaciones ecológicas, hacen necesario la modificación de las instalaciones existentes y el desarrollo de procedimientos eficientes, así como las sinergias para el reúso del agua. Existen algunas combinaciones que permiten la utilización más racional del agua, por ejemplo en Rusia una fábrica de cartón utiliza los efluentes de una planta de papel, algunos expertos coinciden en que las aguas textiles pueden utilizarse hasta 15 veces modificando los sistemas tradicionales. En la industria del algodón se han utilizado con éxito efluentes municipales tratados (coagulación-floculación-sedimentación-cloración); también en la industria hulera se ha combinado las aguas de proceso con las pluviales y se regeneró por coagulación-filtración-deionización; en la industria metalúrgica se han aplicado con buena efectividad membranas electrolíticas para el reciclado de aguas, también se tiene la certeza

de que los residuos radiactivos se pueden eliminar por ósmosis inversa. Sin embargo, existe poca información para la eliminación de compuestos, particularmente los del tipo aromático (benceno, tolueno, xileno, fenoles, cresoles, aminas, naftalenos, antracenos, así como sus derivados halogenados, nitrados y sulfurados), que tienen como particularidad una elevada estabilidad y toxicidad y que difícilmente pueden ser degradados mediante los procedimientos convencionales u oxidación biológica. Actualmente se están investigando diferentes métodos alternativos para la eliminación de estos compuestos, algunos procesos emplean el oxígeno del aire y el oxígeno molecular a temperaturas y presiones elevadas (250 a 350°C y 5 a 100 atm), estos procedimientos requieren de consumos elevados de gases o energía lo cual hace poco práctica su utilización. Algunos otros emplean como oxidantes peróxidos e hidroperóxidos orgánicos bajo condiciones de operación cercanas a las atmosféricas, pero tienen la desventajas de tener un costo elevado y durante la oxidación catalítica se generan compuestos de igual o mayor toxicidad, otra alternativa es la oxidación electrocatalítica, en donde por medio de electrodos específicos se pueden generar “*in situ*” agentes oxidantes altamente reactivos para la degradación de los contaminantes aromáticos antes descritos; sin embargo, el alto costo de la energía eléctrica para llevar a cabo este procedimiento a nivel industrial es elevado. Por otra parte, la utilización de ozono como agente oxidante ha dado buenos resultados en el tratamiento de aguas con contaminantes pesados, ya sean orgánicos o inorgánicos, aunque su área de aplicación es muy amplia, su uso se ha limitado debido a los altos consumos de energía y la sofisticación del equipo utilizado para la obtención del ozono. En la última década, el peróxido de hidrógeno ha surgido como una fuente alterna para la oxidación terciaria o avanzada; este oxidante es empleado en ausencia de catalizador para la reducción de compuestos clorados, sulfurados, aldehídos y compuestos nitrogenados, estas reacciones se efectúan de una manera rápida bajo condiciones alcalinas y a temperaturas elevadas. Para aumentar la efectividad en la degradación total de otros contaminantes, es posible utilizar peróxido de hidrógeno en presencia de un activador (catalizador, luz UV y ozono), que permita la generación de HO₂[•] y HO[•] radicales, los cuales presentan un elevado potencial de oxidación.

Los métodos biológicos han sido evaluados para degradar clorofenoles, resultando ser muy lentos a altas concentraciones debido a su toxicidad en los organismos, además, de que forman subproductos más tóxicos que los clorofenoles, como los dibenzofuranos y las dioxinas *p*-dibenzopolicloradas (Sen Gupta, et al 2002. Óeberg, Rappe, 1992). Otro de los métodos alternativos es la incineración, generalmente efectiva, pero no siempre resulta económicamente factible (Wu, 1989, Tedder, Pohland, 1990). Una alternativa especialmente relevante, es el tratamiento con agentes químicos que transforman a los contaminantes orgánicos, mediante un proceso de oxidación, en compuestos inócuos, permitiendo así, que los productos intermediarios sean menos tóxicos.

1.5 Procesos de oxidación avanzada (POA's)

Los procedimientos de oxidación avanzada (Advanced Oxidation Proceses, AOP) se definen como aquellos procesos de oxidación que implican la generación de radicales hidroxilo en cantidad suficiente para interactuar con los compuestos orgánicos del medio. Se trata de una familia de métodos que utilizan la elevada capacidad oxidante de los radicales hidroxilo y que se diferencian entre sí en la forma en la que los generan. Los más comunes utilizan combinaciones de ozono, peróxido de hidrógeno y radiación ultravioleta y fotocatalisis. Otros POA's emplean la radiación gamma (γ), plasmas no térmicos, haz de electrones, cavitación electro hidráulica, sonólisis y oxidación supercrítica del agua (374 °C y 221 bar) (Iñaki, 1992, Ollis, 1993). Una consecuencia de la elevada reactividad del agente oxidante es que los procesos avanzados de oxidación se caracterizan también por su baja selectividad, lo que sin embargo, es una característica deseable en el caso de la eliminación de contaminantes de aguas residuales. Se trata de procesos que utilizan reactivos costosos tales como el agua oxigenada o el ozono, por lo que su utilización debe restringirse a situaciones en las que otros procesos más baratos, como los biológicos, no sean posibles; su máximo

potencial se explota cuando se consiguen integrar con otros tratamientos a fin de conseguir la máxima economía de oxidante.

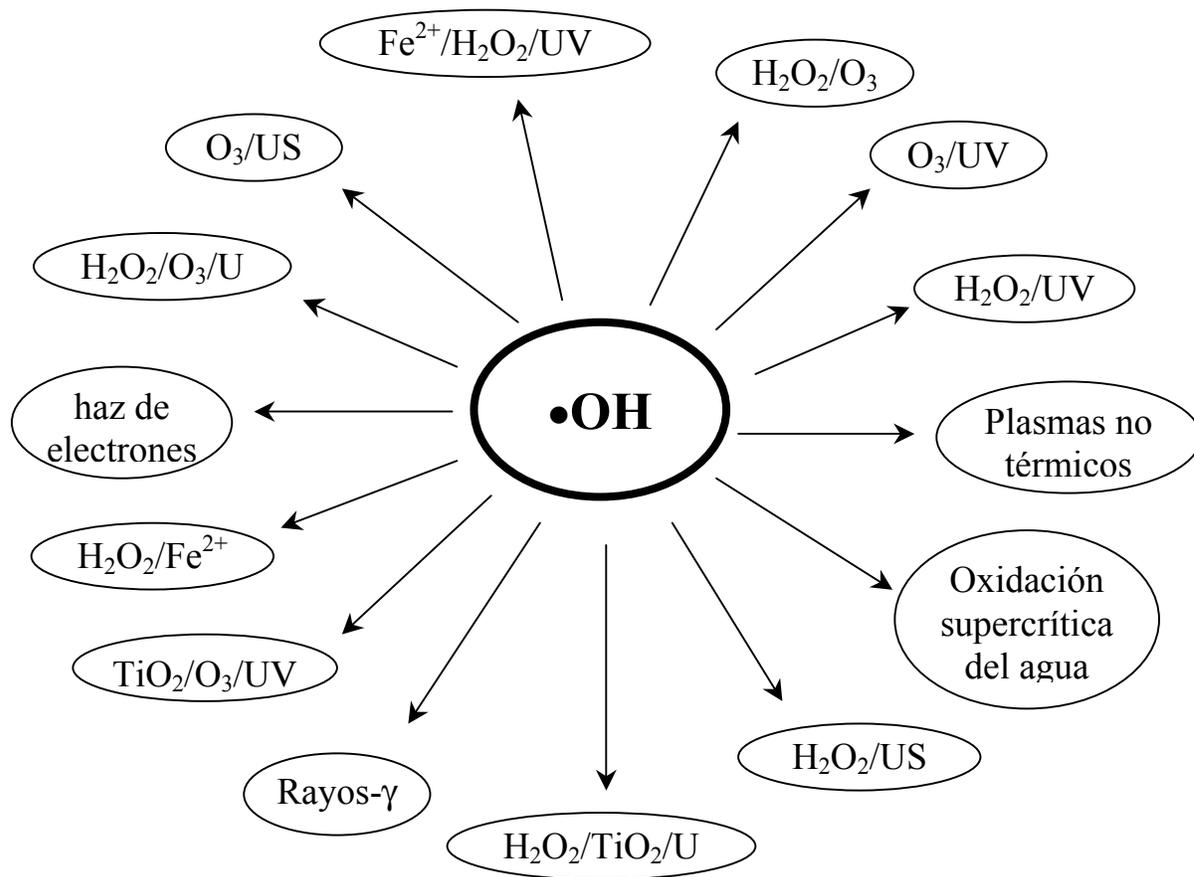


Fig 1. Procesos de oxidación avanzada

1.5.1 Clasificación de los POA's

Procesos homogéneos:

a) Sin aporte de energía externa:

Ozonización en medio alcalino (O_3/OH^-)

Ozonización con peróxido de hidrógeno ($\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$) y ($\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2/\text{OH}^-$)

Peróxido de hidrógeno y catalizador ($\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$)

b) Con aporte de energía externa:

1) Energía procedente de radiación ultravioleta (UV)

Ozonización y radiación ultravioleta (O_3/UV)

Peróxido de hidrógeno y radiación ultravioleta ($\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$)

Ozono, peróxido de hidrógeno y radiación ultravioleta ($\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$)

Foto-Fenton ($\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$)

2) Energía procedente de ultrasonidos (US)

Ozonización y ultrasonidos (O_3/US)

Peróxido de hidrógeno y ultrasonidos ($\text{H}_2\text{O}_2/\text{US}$)

3) Electroquímica

Oxidación electroquímica

Oxidación anódica

Electro-Fenton

Procesos heterogéneos:

Ozonización catalítica ($\text{O}_3/\text{Cat.}$)

Ozonización fotocatalítica ($\text{O}_3/\text{TiO}_2/\text{UV}$)

Fotocatálisis heterogénea ($\text{H}_2\text{O}_2/\text{TiO}_2/\text{UV}$)

Una característica común a todos los procesos avanzados de oxidación es su capacidad para tratar efluentes con concentraciones menores que 5 g/L de demanda química de oxígeno (DQO). Para mayores concentraciones, el elevado consumo de agente oxidante y la mejora en el balance energético del proceso, hace preferibles las técnicas de oxidación directa tales como la oxidación húmeda (Rodríguez, 2006).

Ozonización en medio alcalino: el ozono es inestable en agua: tiende a descomponerse en una secuencia de reacciones que generan radicales entre los que se encuentra el radical hidroxilo. A valores de pH elevados, la velocidad de auto descomposición de ozono en agua se incrementa y con ella, la velocidad de generación de radicales. En estas condiciones, la oxidación de los compuestos orgánicos contenidos en el efluente, se produce por la combinación de dos mecanismos: la vía directa que representa la reacción entre la molécula orgánica y el ozono disuelto, y la vía indirecta, mediante la cual los radicales hidroxilo

actúan como oxidantes. La vía indirecta se beneficia de la elevada velocidad de reacción entre moléculas orgánicas y radicales hidroxilo, típicamente, entre 10^6 y 10^9 veces mayor que la reacción directa con ozono molecular. La principal desventaja del proceso, como de todos los que implican la utilización de ozono, es el coste de su generación mediante descarga eléctrica. La energía que se requiere para la síntesis de ozono a partir de aire oscila entre 22 y 33 kWh/kg O_3 , mientras que a partir de oxígeno se reduce a 12-18 kWh/kg O_3 al que hay que sumar el costo del oxígeno. Una desventaja inherente al medio es que los aniones carbonato y bicarbonato, abundantes en muchas aguas residuales y naturales, son agentes neutralizantes de radicales que reaccionan con los hidroxilos del medio para formar radicales carbonato o bicarbonato que no intervienen en reacciones de mineralización de materia orgánica. Una elevada alcalinidad del agua es un motivo para optar por técnicas menos sensibles a la neutralización de radicales.

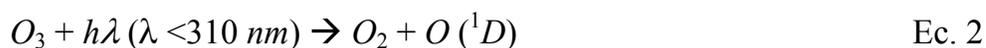
Ozonización con peróxido de hidrógeno (O_3/H_2O_2) y ($O_3/H_2O_2/OH$): la adición de peróxido de hidrógeno combinado con el ozono provoca la iniciación de un ciclo de descomposición que resulta en la formación de un mol de radicales hidroxilo por cada mol de ozono que se descompone (Hoigné, 1982):



La ozonización con peróxido de hidrógeno, al igual que la ozonización alcalina, se basan principalmente en la degradación indirecta por vía radical. Los resultados indican que el óptimo de operación en la degradación de la materia orgánica tiene lugar para una dosis de peróxido de hidrógeno de entre un tercio y la mitad en peso respecto al ozono y debe ser precisada mediante datos experimentales para cada aplicación en concreto.

Métodos ozono-ultravioleta: O_3/UV , H_2O_2/UV y $O_3/H_2O_2/UV$: la foto-oxidación directa con radiación UV fundamenta a la tecnología de degradación de contaminantes orgánicos siempre que éstos absorban dicha radiación y lo hagan con una especificidad razonable en comparación con otros compuestos presentes en el medio. Desafortunadamente, la absorbancia de la mayoría de los contaminantes orgánicos es baja y las reacciones

fotoquímicas que se originan tienden a generar mezclas complejas de productos intermedios en lugar de la mineralización del contaminante. La velocidad de las reacciones fotoquímicas con la materia orgánica puede incrementarse mediante la adición al medio de ozono, peróxido de hidrógeno o mezclas de ambos, debido a que se trata de compuestos que al absorber luz ultravioleta se descomponen para originar radicales. Tanto la fotólisis de ozono (por intermedio del singulete oxígeno) como del peróxido de hidrógeno originan radicales hidroxilo:



El proceso, sin embargo, resulta eficiente sólo cuando el propio compuesto orgánico que se desea degradar absorbe también radiación ultravioleta, con velocidades de degradación mucho menores en caso contrario. Cuando se utiliza ozono y peróxido de hidrógeno conjuntamente la radiación empleada tiene que tener una longitud de onda de unos 250 nm: para radiación UV de 253.7 nm, el coeficiente de extinción molar del ozono $3300 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$, muy superior al del peróxido de hidrógeno $18.6 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$. El proceso de oxidación en presencia de ozono y radiación ultravioleta se inicia, por tanto, a partir de la fotólisis de ozono y el papel que desempeña el peróxido de hidrógeno está limitado a la generación de hidroxilo por reacción directa con el ozono disuelto, acelerando por tanto su descomposición. La eficacia del uso combinado de peróxido de hidrógeno y ozono con radiación ultravioleta supone una mayor velocidad de degradación de ciertos compuestos orgánicos refractarios, si bien el costo de la producción de radiación y de los reactivos es elevado y la dosificación del peróxido de hidrógeno presenta un óptimo que es preciso establecer en cada caso como en el sistema O_3/H_2O_2 .

Oxidación avanzada con ultrasonidos (O_3/US y H_2O_2/US): recientemente se ha descrito el uso de ultrasonidos como fuente de energía para la degradación de compuestos orgánicos en medio acuoso. Los ultrasonidos generan burbujas de cavitación que crecen durante los ciclos de compresión-descompresión hasta alcanzar un tamaño crítico desde el cual

implotan transformando la energía en calor. En el interior de las burbujas de cavitación, las condiciones de temperatura y presión pueden alcanzar los 5000°C y 1000 bar, condiciones en las cuales incluso las moléculas de agua se decomponen homolíticamente generando radicales HO[•] y H[•]. Los radicales formados pueden recombinarse de la misma forma o reaccionar con sustancias presentes en el medio de reacción originando su degradación en el caso de tratarse de moléculas orgánicas complejas. La eficacia de los ultrasonidos es mayor cuanto más elevada sea su frecuencia. En cualquier caso, los radicales pueden escapar de las burbujas de cavitación difundiendo hacia el seno de la fase y favoreciendo la extensión de la oxidación. Obviamente, la generación de radicales se facilita si en el medio existen moléculas que se rompan con facilidad tales como ozono o peróxido de hidrógeno, que por otro lado son los precursores habituales de radicales hidroxilo en los procesos avanzados de oxidación. Sin embargo, la generación de ultrasonidos es costosa y el método está aún en sus primeas fases de desarrollo lejos de una posible aplicación comercial.

Métodos electroquímicos: los procesos electroquímicos para la oxidación de contaminantes orgánicos se basan en la utilización de energía eléctrica para romper los enlaces de las moléculas. Se clasifican como procesos de oxidación avanzada porque los electrones se transfieren al compuesto orgánico en último extremo mediante la intervención de radicales hidroxilo aunque la oxidación electroquímica de compuestos orgánicos está favorecida termodinámicamente con respecto a la oxidación del agua, ésta es mucho más rápida debido a su mayor concentración. La principal ventaja de este tipo de procesos es evitar la introducción de reactivos en disolución. En la oxidación anódica, los compuestos orgánicos se oxidan mediante los radicales hidroxilos generados en un ánodo a partir de la oxidación de moléculas de agua. En la oxidación electroquímica, los compuestos orgánicos reaccionan con oxidantes moleculares generados electroquímicamente, como el peróxido de hidrógeno que se produce en cátodos, por ejemplo de grafito, a partir del oxígeno disuelto en el medio:



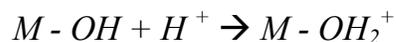
La capacidad oxidativa del peróxido de hidrógeno puede incrementarse en medio ácido con la introducción de una sal de Fe(II) de una forma similar a la que se describió al tratar el

reactivo de Fenton. En este caso, a las vías ya descritas para la regeneración del catalizador a partir del Fe(III), se une la reducción catódica directa:



El proceso descrito se conoce como electro-Fenton y, en caso de que se combine con aporte de radiación ultravioleta, foto-electro-Fenton. El ánodo suele ser de Pb/PbO₂ o de platino. Este tipo de procesos presenta como desventaja fundamental su costo elevado en comparación con otros procesos de oxidación avanzada. Además, es necesario convertir el efluente en conductor para lo que suele ser necesario añadir una sal.

Ozonización catalítica (O₃/Cat.): la catálisis heterogénea como método de oxidación avanzada ofrece, con respecto a los sistemas catalíticos homogéneos (como el proceso Fenton), la ventaja de la facilidad de separación del producto. Los principales catalizadores que se utilizan en ozonización son los óxidos de metales de transición (MnO₂, TiO₂, Al₂O₃), metales u óxidos soportados (Cu/Al₂O₃, TiO₂/Al₂O₃), carbón activado granular (GAC) y sistemas mesoporosos, como los silicatos MCM o SBA. La actividad catalítica está directamente relacionada con la capacidad de descomposición de ozono disuelto y la consiguiente generación de radicales hidroxilo. Sin embargo, el papel de los catalizadores sólidos es complejo y los resultados experimentales sugieren la coexistencia de diferentes mecanismos de ozonización. La eficacia de la ozonización depende en esencia de las propiedades físicas y químicas de la superficie catalítica y de su interacción con las especies presentes en la disolución, que en buena medida son función del pH del medio. Las propiedades físicas fundamentales son la superficie específica, la distribución del tamaño de poros y las propiedades mecánicas, generalmente determinadas por el soporte del catalizador. Las propiedades químicas se deben a la presencia de centros activos en la superficie que, esencialmente, son sitios ácidos de Lewis o Brönsted. La mayoría de los catalizadores de ozonización se comportan como sustancias anfóteras en medio acuoso, siendo capaces de intercambiar cationes o aniones. Por ejemplo, un centro activo Brönsted puede encontrarse cargado positiva o negativamente en función del pH del medio:



Ec. 7

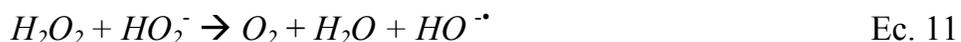
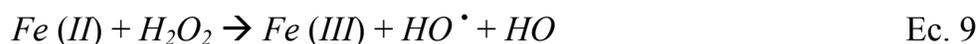


La superficie, por tanto, se encontrará cargada positiva o negativamente en función del pH, lo que afecta a sus propiedades químicas en aspectos fundamentales como la posibilidad de inhibición de la reacción por competencia con especies cargadas presentes en el medio. En el caso de la ozonización utilizando carbón activado o catalizadores soportados sobre carbón activado, la interacción física entre contaminante y superficie mejora el rendimiento de ozonización en sistemas con contaminantes complejos y diluidos tales como pesticidas. Los resultados indican que la reducción de la demanda química de oxígeno utilizando ozono en presencia de catalizadores es más eficaz que la que tiene lugar mediante ozono alcalino, permitiendo incluso la completa mineralización de los ácidos orgánicos y otros compuestos resistentes a los tratamientos $O_3/H_2O_2/OH^-$.

Procesos fotocatalíticos ($O_3/TiO_2/UV$ y $H_2O_2/TiO_2/UV$): la oxidación fotocatalítica se basa en la fotoexcitación de un semiconductor sólido como resultado de la absorción de radiación electromagnética, en general en la zona del ultravioleta próximo. La radiación provoca la excitación de electrones en la banda de valencia del sólido, lo que origina la formación de huecos caracterizados por un potencial de oxidación muy elevado. En estos huecos no sólo se produce la oxidación de compuestos orgánicos adsorbidos, sino que es posible que tenga lugar la descomposición del agua para originar radicales hidroxilo que participan a su vez en las reacciones de degradación de la materia orgánica. El principal fotocatalizador es el dióxido de titanio, tanto en forma de rutilo como de anatasa. El dióxido de titanio puede ser activado mediante radiación ultravioleta hasta 380 nm, lo que permite su funcionamiento como fotocatalizador solar puesto que la irradiación solar comienza a longitudes de onda de unos 300 nm. Un 5% del total de la radiación solar podría aprovecharse de esta forma. La mayoría de los compuestos orgánicos contaminantes son susceptibles de ser tratados mediante fotocatalisis, incluyendo moléculas cloradas como clorofenoles y dioxinas, que resultan mineralizados hasta CO_2 y HCl . El pH influye en la reacción de foto-oxidación de

compuestos orgánicos, ya que no sólo condiciona el estado de la superficie, sino la adsorción de los contaminantes. Los mejores resultados se obtienen para pH ligeramente ácidos y en combinación con otros generadores de hidroxilos, como el ozono o el peróxido de hidrógeno (Rodríguez, 2006).

Peróxido de hidrógeno y catalizador (H_2O_2/Fe^{2+}): la interacción entre el peróxido de hidrógeno y las sales de hierro se conoce desde el descubrimiento del reactivo de Fenton por H.J.H. Fenton en 1894. Se trata de un sistema catalítico homogéneo en el cual una sal de hierro, habitualmente $FeSO_4$, genera radicales debido a la interacción del peróxido de hidrógeno con la forma reducida, Fe(II). El mecanismo es el siguiente:



La interacción con la forma reducida del hierro genera en última instancia radicales hidroxilo, aunque éstos pueden intervenir también en la oxidación directa del hierro:



La regeneración de la forma reducida se produce normalmente mediante la intervención de un compuesto orgánico del medio:



La velocidad de generación de radicales está determinada por la reacción del Fe(II) con el peróxido de hidrógeno, por lo que la concentración de hierro limita la velocidad de oxidación. Típicamente, las relaciones Fe: H_2O_2 están en el intervalo 1-10% ya que para cargas de catalizador menores, la velocidad de reacción es demasiado baja. Otra incidencia relacionada con el sistema Fenton es la posibilidad de que los productos de reacción (ácidos orgánicos) secuestren el hierro sacándolo del ciclo catalítico. El rango de aplicabilidad de la técnica está limitado también por el pH del medio. El pH óptimo se sitúa en el intervalo 3-5 y la pérdida de eficacia en medio básico se relaciona con la transición del hierro de la forma ferrosa hidratada a especies férricas coloidales, bajo las cuales el hierro descompone el peróxido de hidrógeno en oxígeno y agua, pero sin promover la formación de radicales.

Algunos desarrollos actuales también investigan la posibilidad de extender el intervalo de pH; pero no existen aplicaciones comerciales para medio básico. A $\text{pH} < 3$, la reducción de la eficacia es menor, pero afecta considerablemente a la economía del proceso y, en el caso de corrientes concentradas, fuerza a controlar el pH de forma permanente con el consiguiente costo de reactivos, puesto que el medio tiende a acidificarse con el transcurso de la reacción. El reactivo de Fenton es eficaz esencialmente como pretratamiento cuando la carga orgánica del agua es superior a 500 mg/L de demanda química de oxígeno (DQO). En corrientes más diluidas, la selectividad disminuye. En el efluente pretratado, los compuestos orgánicos se transforman en fragmentos ácidos particularmente adecuados para un biotratamiento. La presencia de hierro permite la floculación con cal: utilizando una combinación de Fenton y floculación con dosis entre 50-75 de la estequiométrica de H_2O_2 es posible reducir la demanda química de oxígeno hasta en un 80% de la inicial.

Foto-Fenton ($\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$): el proceso foto-Fenton es un tratamiento homogéneo fotocatalítico basado en la producción de radicales hidroxilo mediante el reactivo de Fenton ($\text{H}_2\text{O}_2 + \text{Fe}^{2+}$). La velocidad de degradación de contaminantes orgánicos con sistemas Fenton resulta notablemente acelerada por la irradiación con luz ultravioleta-visible (longitudes de onda mayores de 300 nm). En estas condiciones, la fotólisis de complejos de Fe(III), permite la regeneración de la forma reducida del catalizador favoreciendo el ciclo catalítico que se indicó en el párrafo anterior.

Han transcurrido ya varias décadas desde que el químico H. J. H. Fenton descubriera la oxidación de muchas moléculas orgánicas en solución acuosa por el agregado simultáneo de un catalizador de hierro soluble en agua y peróxido de hidrógeno. La oxidación pudo comprobarse en rangos ácidos de pH, sin necesidad de recurrir a altas presiones o temperaturas, normalmente a presión atmosférica y a temperatura entre 20°C y 40°C, y utilizando equipamiento convencional.

En condiciones ácidas, se consigue alcanzar una significativa degradación de los contaminantes orgánicos, siguiendo un apropiado programa de adición de reactivo Fenton, comprendiendo:

- Un cambio estructural de los compuestos orgánicos que posibilitan un eventual tratamiento biológico posterior.
- Una oxidación parcial que hace disminuir la toxicidad del efluente.
- Una oxidación total de los compuestos orgánicos en sustancias inocuas que posibilitan una descarga segura del efluente sin necesidad de otros tratamientos posteriores.

Huang et al. (1993) resumieron las principales ventajas del uso del reactivo Fenton respecto otros procesos de oxidación:

- No se forman compuestos orgánicos clorados durante la oxidación, como ocurre en la cloración. Los contaminantes tratados in-situ se convierten a compuestos inocuos como H_2O , CO_2 , ó O_2 .
- Tanto el hierro como el peróxido de hidrógeno son baratos y no tóxicos.
- No se requiere luz como catalizador, y por lo tanto el diseño es mucho más simple que en los sistemas fotoquímicos.
- El H_2O_2 puede ser generado electroquímicamente in-situ, lo que incrementa la efectividad y viabilidad económica de este proceso para el tratamiento de zonas contaminadas.

Por años el descubrimiento de Fenton sólo atrajo el interés por descifrar el mecanismo detallado por el cuál tiene lugar la oxidación. Aún cuando no ha sido posible desarrollar un modelo cinético detallado, se sabe que la oxidación involucra un gran número de intermediarios y reacciones elementales. Investigaciones recientes han permitido comprobar que el agente responsable de la oxidación es el radical hidroxilo $\bullet OH$. Este radical libre es en extremo reactivo y se forma por la descomposición catalítica del peróxido de hidrógeno en un medio ácido. El poder de oxidación de este radical es únicamente superado por el flúor (ver Tabla 5).

Tabla 5. Poder oxidante de distintos agentes relativos al cloro

<i>Fluor</i>	2.23
<i>Radical Hidroxilo</i>	2.06
<i>Oxígeno Atómico</i>	1.78
<i>Peróxido de Hidrógeno</i>	1.31
<i>Permanganato</i>	1.24
<i>Dióxido de Cloro</i>	1.15
<i>Acido Hipocloroso</i>	1.10
<i>Cloro</i>	1.00
<i>Bromo</i>	0.80
<i>Iodo</i>	0.54

Como se indica en la Tabla 6, existen una gran variedad de compuestos orgánicos que son pasibles del ataque con el reactivo Fenton (Bigda, 1995; Nesheiwat y Swanson, 2000). Algunas compuestos son más refractarios que otros, requiriendo de temperaturas más elevadas para su oxidación. Por ejemplo, el benceno o el fenol se oxidan con relativa facilidad, mientras que los derivados clorados son menos reactivos y demandan mayor tiempo para su tratamiento o temperaturas más elevadas. En muchos casos, un substrato orgánico aparentemente refractario al tratamiento puede ser oxidado alterando las condiciones de temperatura, pH o concentración de catalizador. Las condiciones óptimas del tratamiento dependerán necesariamente de cada efluente en particular, su composición y toxicidad.

Tabla 6. Compuestos orgánicos susceptibles a oxidación mediante el reactivo de Fenton

ÁCIDOS	ALCOHOLES	ALDEHIDOS	AROMÁTICOS	AMINAS	OTROS
<i>Cadena abierta:</i> Fórmico Propiónico	<i>Cadena abierta:</i> Metanol Etanol Isopropanol <i>tert</i> - Butanol	<i>Cadena abierta:</i> Formaldehido Acetaldehido Isobutiraldehido Gloxal	<i>Monocíclicos:</i> Benceno Fenol Hidroquinona	<i>Cadena abierta:</i> Dietilamina Dimetilformamida n - Propilamina Propilendiamina	<i>Eteres:</i> Tetrahidro Furano
<i>Monosustituido:</i> Láctico Málico	<i>Cíclicos:</i> Fenil metanol (bencilico)	<i>Cíclicos:</i> Benzaldehido	<i>Policíclicos:</i> Tolueno Xileno	<i>Cíclicos:</i> Anilina	<i>Cetonas:</i> Metil-etil- cetona Dihidroxi - acetona
<i>Polisustituidos:</i> Glucónico Tartárico	<i>Polioles:</i> Etilen glicol Glicerol Propilendiol	<i>Sustituidos:</i> Tricloro acetaldehido	<i>Sustituidos:</i> Clorobenceno Clorofenoles Trinitrotolueno <i>para</i> - Nitrofenol	<i>Derivados:</i> Acido etilen dinitrilo tetracético Explosivos (RDX o Aciclonita)	<i>Varios:</i> Antra - quinona Pigmentos (mono y diazó)

La realización de estudios a escala permiten valorar la factibilidad, ajustar las condiciones operativas y analizar el progreso de la oxidación, resultan imprescindibles para garantizar el éxito de tratamiento para un determinado efluente. El exhaustivo análisis de muestras antes, durante y postratamiento, son importantes para identificar intermediarios que son refractarios al tratamiento y cuya acumulación puede constituir un riesgo operativo. Durante del tratamiento se pueden generar partículas de óxidos o hidróxidos de hierro, y por lo tanto el tamaño de poro y continuidad pueden verse modificados en un medio finamente dividido. Como resultado, se podría reducir significativamente la permeabilidad. A modo de ejemplo, la oxidación de un contaminante que contiene iso-propanol produce, entre otros intermediarios, acetona que es un compuesto totalmente refractario a la oxidación. El proceso debe contar por tanto con los medios que permitan eliminar éste y otros compuestos volátiles, evitando así la formación de una mezcla explosiva.

Se ha demostrado que usando estos radicales ($\cdot\text{OH}$) pueden oxidar compuestos fenólicos, reaccionando de manera rápida y no selectiva con la mayoría de los compuestos orgánicos (Pignatello, 1992; Lunar *et al.*, 2000; Buxton *et al.*, 1988). También, se ha considerado que los radicales de carbono, generados por el ataque del radical hidroxil, pueden reaccionar con oxígeno (O_2) para producir radicales órgano-peroxidados ($\text{ROO}\cdot$), que se descomponen para formar $\text{HO}_2\cdot$ o productos oxigenados sin radicales (Simic *et al.*, 1988; Kunai *et al.*, 1986). En algunos casos los radicales orgánicos pueden ser reducidos por Fe (II) u oxidados por Fe (III).

La reacción de Fenton es uno de los POA, que ha demostrado tener grandes potenciales para transformar contaminantes orgánicos tóxicos, de aguas industriales, a sustancias inocuas (Zhou y Smith, 2002; Sun y Pignatello, 1993a). Algunos estudios presentan que la reacción de Fenton, por medio del radical $\cdot\text{OH}$ débilmente unido al enlace de Fe(III), sufre un rearrreglo que es capaz de oxidar intramolecularmente un ligante orgánico. Además, es importante considerar la gran cantidad de radicales $\cdot\text{OH}$ que se generan cuando el Fe(II) se oxida rápidamente a Fe(III), en presencia del peróxido de hidrógeno, H_2O_2 (Huston y

Pignatello, 1996; Choi y Hoffman, 1997), ésto representa una desventaja para la reacción de degradación de compuestos fenólicos, ya que por la alta reactividad de los radicales desaparecen rápidamente, teniendo un tiempo de vida corto. Ante esta situación, las reacciones de oxidación podrían ser controladas utilizando ligantes orgánicos adecuados, capaces de estabilizar al Fe(II) e incrementar la efectividad de degradación de los compuestos fenólicos. La posibilidad de formación de complejos de alta valencia oxo-hierro o peroxo-hierro estabilizados por un ligante es muy grande (Rusk y Koppenol, 1986; Yamazaki y Piette, 1990). Además, la reducción de Fe(III) por los radicales, o la oxidación del Fe(II) por radicales o carbocationes, no han sido descartadas. Por lo que, para la aplicación exitosa de la tecnología de remediación tipo Fenton, es necesario un entendimiento de estas reacciones.

Otros estudios han propuesto la formación de intermediarios oxo-ferrosos de alta valencia, tales como el FeO^{3+} (formalmente Fe^{V}) (Rusk y Koppenol, 1986) y complejos férricos como $(\text{L})\text{Fe}^{\text{IV}}=\text{O}$ y $(\text{L}^{\bullet+})\text{Fe}^{\text{IV}}=\text{O}$, donde L es un ligante orgánico y $\text{L}^{\bullet+}$ es un ligante orgánico oxidado con un electrón. El complejo férrico $(\text{L})\text{Fe}^{\text{IV}}=\text{O}$ parece ser un oxidante más débil que el radical $\cdot\text{OH}$, mientras que el compuesto férrico $(\text{L}^{\bullet+})\text{Fe}^{\text{IV}}=\text{O}$, donde L es la porfirina, está implicado en el complejo activo del citocromo P-450, enzima que lleva a cabo la epoxidación e hidroxilación aromática y alifática. Por esto es importante considerar que estas funciones han sido el punto de partida para el desarrollo de la química de coordinación de este tipo de compuestos con los metales de transición (Carina *et al.*, 1998; Haga, *et al.*, 1996).

La química de coordinación debe su importancia a las propiedades químicas y catalíticas de los complejos que contienen, en su esfera de coordinación, una o más funciones nitrogenadas. La diversidad de estos complejos está ligada a los grupos aminas, iminas, oxazolidinas, imidazoles, pirazinas y piridinas (Fache *et al.*, 2000; Zassinovich *et al.*, 1992). Los compuestos heterocíclicos piridina/nitrógeno (2,2'-bipiridina, 1,10-fenantrolina, 2,2'2''-terpiridina, etc.) representan un gran interés en la química de síntesis organometálica

(Constable y Steel, 1989; Steel, 1990). Las piridinas son excelentes π -aceptores de electrones de los metales de transición que estabilizan los estados bajos de oxidación. Esta característica, da lugar a transferencias de cargas muy importantes entre el metal y el ligante, y determinan las propiedades de óxido-reducción.

Estudios anteriores han demostrado que los complejos de hierro con ligantes orgánicos activan al peróxido de hidrógeno para convertir más del 99%, de soluciones milimolares de pentaclorofenol y triclorofenol a productos menos peligrosos (ácido oxálico, ácido fórmico, ácido cloromaleico, ácido dicloromaleico, ácido malónico, etc). Además, han encontrado que los productos de degradación no presentan toxicidad. Por lo anteriormente mencionado, se puede decir que los activadores de hierro con ligante orgánicos, podrían oxidar eficientemente a los contaminantes orgánicos tóxicos transformándolos a productos menos peligrosos.

Adicionalmente, se podría considerar que la geometría de los compuestos de hierro juegan un papel muy importante en la degradación de los compuestos fenólicos, además, del rol catalítico para producir radicales $\bullet\text{OH}$. Los factores que determinan la reacción tipo Fenton usando complejos de Fe(II) y Fe(III) con ligantes orgánicos no ha sido muy estudiada.

La oxidación química es una técnica prometedora para destruir compuestos orgánicos clorados en aguas residuales que presentan una amenaza para el medio ambiente (Yang y Liu, 2001; Teel y Watts, 2002; Chu y Wong, 2003; Brillas *et al.*, 2004). Las reacciones basadas en los radicales libres tienen la habilidad de oxidar efectivamente muchos contaminantes orgánicos por su electrón no apareado (Parsons, 2000). El radical libre hidroxilo ha sido estudiado ampliamente por la destrucción de compuestos orgánicos en efluentes de aguas residuales (Zepp *et al.*, 1992; Kiwi *et al.*, 2000; Perez *et al.*, 2002b). Aunque hay diferentes maneras de producir $\bullet\text{OH}$, la reacción de Fenton, como uno de los procesos de oxidación avanzada, llama especial atención porque es rápido, de bajo costo y fácil de operar como a temperatura ambiente (Basu y Wei, 1998a, 1998b; Teel *et al.*, 2001;

Kwan y Voelker, 2003). La principal reacción de formación de $\cdot\text{OH}$ es (Laat y Gallard, 1999):



$\cdot\text{OH}$ proporciona una reacción rápida con distintos contaminantes orgánicos por medio de la abstracción de hidrógeno o transferencia de electrones (Walling, 1975; Luo *et al.*, 1997; Mckinzi y Dichristina, 1999). Una vez que el Fe^{3+} es formado, puede reaccionar con el H_2O_2 para regenerarlo Fe^{2+} en condiciones ácidas (Sun y Pignatello, 1993a). Esta característica significativa de la reacción estándar de Fenton provee la continua formación de $\text{OH}\cdot$ en condiciones bajas de pH cuando el peróxido está disponible. Como sea el Fe^{3+} precipitará como $\text{Fe}(\text{OH})_3$ (s) cuando se encuentre a pH neutro (Huston y Pignatello, 1999). Para que se de la reacción de Fenton es necesario que se encuentre en un pH ácido (Perez *et al.*, 2002a). Como el radical $\text{OH}\cdot$ es una especie muy reactiva, controla la velocidad de formación de radicales libres (por la lenta regeneración de Fe^{2+} a través del uso de quelantes) y minimización de reacciones laterales son críticos para la efectiva aplicación en remediación (Yong Chao, 2005).

Para aplicar las ventajas de reacción de Fenton en un medio de pH neutro, investigadores han explorado diferentes posibilidades para modificar la reacción estándar de Fenton. Pignatello (1992) realizó experimentos de destrucción del ácido 2,4-diclorofenoxiacético y ácido 2,4,5-triclorofenoxiacético por medio de la reacción de Fenton y foto-Fenton usando $\text{Fe}^{3+} + \text{H}_2\text{O}_2$, y encontró que las velocidades de destrucción del herbicida se aceleraban significativamente con la irradiación arriba de 300nm. Sun y Pignatello (1993b) identificaron el 2,4-diclorofenol como el principal intermediario en la dechlorinación del ácido 2,4-diclorofenoxiacético en un sistema $\text{Fe}^{3+} + \text{H}_2\text{O}_2$ con o sin radiación UV. Kwan y Voelker (2002) propusieron el mecanismo de reacción en cadena para la reacción Fenton generada del hierro disuelto y el hidrato de hierro. Sun y Pignatello (1992) evaluaron muchos agentes quelantes para solubilizar el Fe^{3+} a pH 6 y mineralizar el ácido 2,4-diclorofenoxiacético en el sistema $\text{Fe}^{3+} + \text{H}_2\text{O}_2$. Su estudio indica que diferentes ligantes (como ácido dipicolínico, ácido oxálico, y ácido gálico) pueden complejar con Fe^{3+} para formar quelatos solubles los cuales tenían la habilidad de oxidar desechos pesticidas y

también probaron que Fe^{3+} -citrato tenía una baja capacidad de descomposición de H_2O_2 sin luz UV. Después, ellos (Sun y Pignatello, 1993c) tomaron ácido picolínico, gálico y rodizónico como agentes quelantes para mineralizar contaminantes en el sistema Fe^{3+} -quelato + H_2O_2 (a pH 6) con o sin irradiación de UV.

1.6 Características generales del fenol

1.6.1 Descripción y propiedades físicas

El fenol es un hidroxiderivado del benceno que se utiliza para la fabricación de resinas sintéticas, colorantes, medicamentos (como antisépticos y anestésicos locales), plaguicidas, curtientes sintéticos, sustancias aromáticas, aceites lubricantes, plásticos, reactivos químicos y antioxidantes. Es un compuesto orgánico de fórmula empírica C_6H_6O y peso molecular $94.11 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$. Su estructura molecular es la que se muestra en la Figura 2.

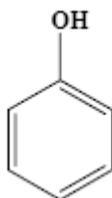


Figura 2: Estructura molecular del fenol.

El nombre de la I.U.P.A.C. del fenol es el 1-hidroxibenceno; y otros nombres asignados a este compuesto son: ácido fénico, ácido carbólico, hidroxibenceno, monohidroxibenceno, hidróxido de fenilo y oxibenceno (Merk Index, 1996).

Es un sólido cristalino incoloro o blanco rosado, de olor dulzón y sabor amargo, que funde a 40.85°C , con tendencia a adquirir una coloración rojiza en presencia de luz y aire que se acelera en medios alcalinos. Es soluble en agua (1 g en 15 ml), en benceno (1 g en 12 ml) y muy soluble en alcohol, cloroformo, éter, glicerol, en disoluciones acuosas de hidróxidos alcalinos y es prácticamente insoluble en éter de petróleo.

El fenol presenta una absorbancia (Merk Index, 1996) máxima en el UV a una longitud de onda de 272 nm cuando se encuentra disuelto en metanol y a 287 nm para disoluciones de fenol NaOH 0.1 M en metanol.

El fenol se presenta en la naturaleza en la madera y agujas de pino, en la orina de los herbívoros (como fenolsulfato) y en el alquitrán de hulla. Los fenoles sintéticos se obtienen a partir de la destilación del alquitrán de hulla (1 tonelada de hulla = 0.25 kg de fenol),

aunque actualmente predomina la producción sintética por disociación del hidroperóxido de cumeno, obteniéndose acetona como producto secundario y en parte aún se recurre a la síntesis a partir del benceno, utilizando ácido benzenosulfónico o clorobenceno.

1.6.2 Toxicidad del fenol y efecto contaminante en las aguas

El fenol es tóxico para los seres vivos. En los humanos y otros mamíferos los vapores y los líquidos pueden ingresar fácilmente al cuerpo por vía cutánea. Los vapores inhalados ocasionan lesiones en las vías respiratorias y en el pulmón, mientras que el contacto con los líquidos produce severas quemaduras en la piel y en los ojos. Además, una exposición prolongada paraliza el sistema nervioso central, pudiendo provocar la muerte. En las plantas inhibe la permeabilidad pasiva y el crecimiento.

La biodegradación de los fenoles naturales es en general muy buena, de modo que casi no hay acumulación en las plantas o animales, ya que, la acción bacteriana provoca la descomposición del mismo en dióxido de carbono. Sin embargo, los fenoles sintéticos se degradan con menos facilidad, puesto que muchos de ellos son tóxicos para los microorganismos, permaneciendo por esta razón en el medio ambiente.

La descomposición en los cuerpos de agua superficiales se cumple en aproximadamente 7 días al 90% (aguas estancadas) y en el suelo alcanza la misma proporción en aproximadamente 1 día según la microflora y concentración (RIPPEN, 1989); la degradación total en las suspensiones de lodo requiere más de 2 días.

Las aguas naturales contienen pequeñas concentraciones de fenol, pero estas cantidades pueden verse incrementadas por la contaminación con aguas residuales industriales y domésticas, así como por la degradación de pesticidas, fungicidas o herbicidas. El fenol, en las aguas cloradas contribuye a la formación de clorofenoles que comunican al agua un sabor y olor extremadamente desagradable incluso para concentraciones bajas, además de transmitir cierta toxicidad, que puede ser más o menos aguda para la vida acuática y los mamíferos dependiendo a la concentración en que se encuentren.

Por esta razón, la Agencia de Protección Ambiental de Estados Unidos (EPA USA) clasifica como contaminantes ambientales al fenol y sus derivados fenólicos, aumentando su toxicidad a medida que se incrementa el número de átomos de cloro o de nitrógeno incorporados al fenol, siendo el pentaclorofenol el más tóxico de los clorofenoles y el trinitrofenol (ácido pícrico) el más tóxico de los nitrofenoles.

1.6.3 Legislación internacional de fenol en agua residual

Como consecuencia de la toxicidad del fenol y de sus derivados, surge la necesidad de disminuir urgentemente las emisiones de estos compuestos y legislar las cantidades máximas permitidas. Estos niveles dependen del tipo de agua y varían según el país. Los reglamentos y recomendaciones pueden ser expresados como ‘niveles-que-no-deben-excederse’ –en otras palabras, niveles de la sustancia tóxica en el aire, agua, suelo o alimentos que no sobrepasen los niveles críticos que se basan generalmente en niveles que afectan a los animales. Estos niveles luego se ajustan para la protección de seres humanos. En algunas ocasiones estos ‘niveles-que-no- deben-excederse’ difieren entre organizaciones federales debido a las diferentes duraciones de exposición (una jornada de 8 horas al día o de 24 horas al día), el uso de diferentes estudios en animales u otros factores. Las recomendaciones y los reglamentos son actualizados periódicamente a medida que se dispone de información adicional.

La EPA recomienda un límite de 2 miligramos por litro (mg/L) para fenol en el agua potable. La EPA ha determinado que el nivel de fenol en cuerpos de agua (lagos, arroyos) se limite a 21 mg/L con el propósito de proteger la salud de los posibles efectos adversos de la exposición al fenol a través del consumo de agua y organismos acuáticos contaminados.

1.6.4 Normas oficiales mexicanas en materia de agua

En México existen diferentes normas oficiales que rigen la cantidad de contaminantes que pueden ser descargados en los cuerpos receptores de agua, entre las que podemos mencionar se encuentra la Norma Oficial Mexicana NOM-127-SSA1-1994 denominada “Salud ambiental, agua para uso y consumo humano. Límites permisibles de calidad y tratamientos a que debe someterse el agua para su potabilización”. A continuación se presenta un extracto de esta norma incluyendo íntegramente la tabla donde se encuentran los valores límites permisibles para los parámetros de calidad.

El contenido de constituyentes químicos deberán ajustarse a lo establecido en la Tabla 7 (Tabla 3 de la NOM-127-SSA1-1994) Los límites se expresan en mg/L, excepto cuando se indique otra unidad

Tabla 7. Características del agua potable y límites permisibles según NOM-127-SSA1-1994

Característica	Límite permisible
Aluminio	0.20
Arsénico	0.05
Bario	0.70
Cadmio	0.005
Cianuros (como CN)	0.07
Cloro residual libre	0.2-1.50
Cloruros como Cl ⁻	250
Cobre 2.0	2.00
Cromo total	0.05
Dureza total	500.00
Fenoles o compuestos fenólicos	0.001
Hierro	0.30
Fluoruros (como F)	1.50
Manganeso	0.15
Mercurio	0.001
Nitratos como N	10.00
Nitritos (como N)	0.05
Nitrógeno amoniacal (como N)	0.50
pH (potencial de hidrogeno de pH	6.5-9.5

* Los límites permisibles de metales se refieren a su concentración total en el agua, la cual incluye los suspendidos y los disueltos.

2. OBJETIVOS

2.1 Objetivo General

Determinar mediante pruebas de laboratorio, la factibilidad de aplicar el Método de Fenton modificado como un proceso eficiente en la eliminación de compuestos fenólicos.

2.2 Objetivos Particulares

- Determinar condiciones de los reactivos de Fenton para muestras fenólicas de concentración conocida.
- Analizar los comportamientos de la remoción de fenol para el reactivo de Fenton y Fenton modificado, partiendo de las condiciones determinadas experimentalmente.
- Estudiar la degradación de compuestos fenólicos mediante la cinética química.

2.3 Hipótesis

Se espera que mediante la remoción de fenoles por Fenton modificado, la producción de radicales $\cdot\text{OH}$, se lleve a cabo de una manera eficiente permitiendo conocer el papel que juega el ligante durante la degradación.

3. METODOLOGÍA

3.1 Preparación de compuestos de hierro

3.1.1 $[Fe(phen)_3]^{2+}$

A una solución del ligante (*phen*) (3.0 mmol) en metanol (10mL) se le adiciona lentamente una solución de cloruro férrico hexahidratado ($FeCl_3 \cdot 6H_2O$) (1.0 mmol), previamente disuelto en metanol (10mL). Ambas soluciones son previamente calentadas y mezcladas, permitiendo reposo para la formación correspondiente del compuesto de hierro. Se caracteriza mediante análisis elemental.

3.1.2 $[Fe(bipy)_2]^{2+}$

A una solución del ligante (*bipy*) (1.0 mmol) en metanol (10mL) se le adiciona lentamente una solución de cloruro férrico hexahidratado ($FeCl_3 \cdot 6H_2O$) (1.0 mmol), previamente disuelto en metanol (10mL). Ambas soluciones son previamente calentadas y mezcladas, dejándola en reposo para la formación correspondiente del compuesto de hierro. Se caracteriza mediante análisis elemental.

3.2 Degradación de fenol

Las pruebas de degradación se llevan a cabo como se ilustra en la Figura 3. Una solución de fenol (1.0×10^{-4} M) en agua destilada se agita lentamente y se ajusta el pH (3) por adición de ácido sulfúrico. Se adiciona el reactivo de Fenton, el cual consiste en agregar las soluciones de cloruro férrico hexahidratado y peróxido de hidrógeno ($FeCl_3 \cdot 6H_2O/H_2O_2$).

Una vez llevada a cabo la degradación de la muestra de fenol, por cada 100mL, se le añade 2.5 mL de una solución de hidróxido de amonio (NH_4OH , 0.5M) y se ajusta inmediatamente el pH (a 7.9) por adición de tampón fosfato (K_2HPO_4/KH_2PO_4), se adiciona 1mL de la

solución de 4-aminoantipirina y 1mL de la solución de ferricianuro de potasio $[K_3Fe(CN)_6]$, manteniendo la agitación constante. Después de 15 minutos se mide la absorbancia de la muestra en el espectrofotómetro UV/vis a una longitud de onda de 500 nm. Para el cálculo de la concentración final se utiliza la curva de calibración previamente determinada.

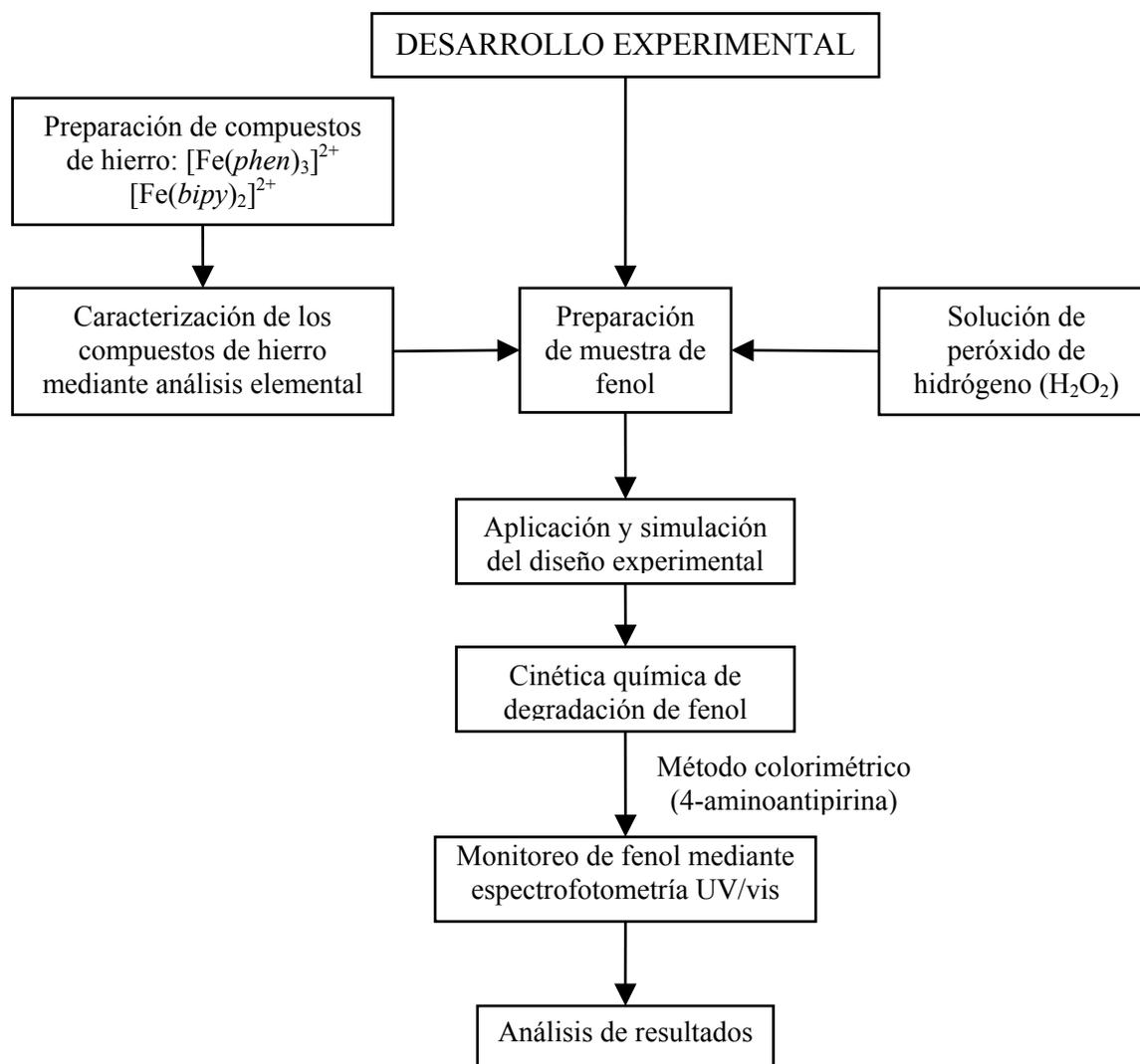


Fig. 3 Diagrama esquemático del desarrollo experimental

3.2.1 Detección de fenol por método colorimétrico directo (UV/vis)

Para detectar la concentración de fenol se emplea el método colorimétrico de la 4-aminoantipirina que determina además del fenol, a los fenoles sustituidos en *orto* y *meta* y, bajo condiciones apropiadas de pH, los fenoles sustituidos en *para* en los que los sustituyentes son grupos carboxilo, halógeno, metoxilo o ácido sulfónico. Se hace frente a las interferencias, tales como bacterias descomponedoras del fenol, sustancias oxidantes y reductoras, y valores de pH alcalinos, mediante acidificación.

El método colorimétrico, se basa en la formación de un tinte de antipirina coloreado debido a que los compuestos fenólicos reaccionan con la 4-aminoantipirina a un pH de 7.9 ± 0.1 , en presencia de ferricianuro de potasio $[K_3Fe(CN)_6]$. El tinte formado se mantiene en solución acuosa y se mide su absorbancia a 500 nm. Esta reacción (Figura 4) consiste básicamente en la oxidación del analito en medio alcalino y la posterior condensación con la 4-aminoantipirina para formar una imina de color amarillo, que puede ser detectada espectrofotométricamente.

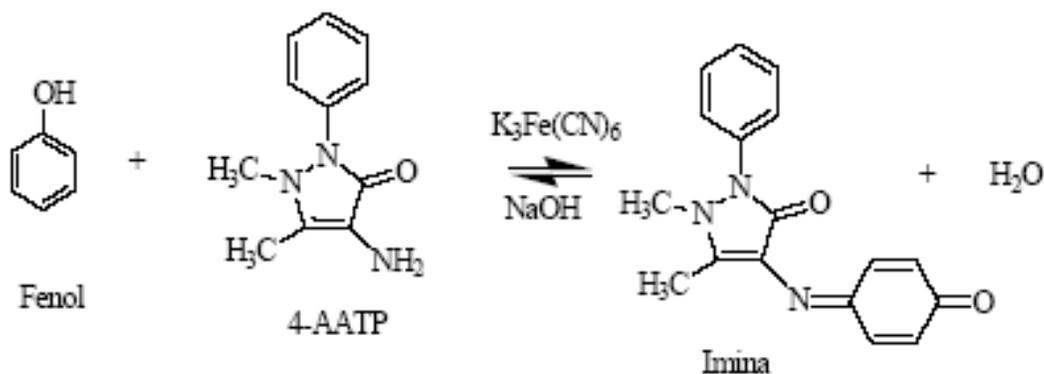


Figura 4. Reacción del fenol con la 4-aminoantipirina

3.3 Diseño de experimental (Factorial 2^k)

En ingeniería, la experimentación desempeña un papel importante en el diseño de productos nuevos, el desarrollo de procesos de manufactura y el mejoramiento de procesos. El objetivo en muchos casos sería desarrollar un proceso robusto, es decir, un proceso que sea afectado en forma mínima por fuentes de variabilidad externas.

Una estrategia muy común en la práctica es el enfoque de un factor a la vez. Este método consiste en seleccionar un punto de partida, o línea base de los niveles, para cada factor, para después variar sucesivamente cada factor en su rango, manteniendo constantes los factores restantes en el nivel base. Después de haber realizado todas las pruebas, se construye por lo general una serie de gráficas en la que se muestra la forma en la que la variable de respuesta es afectada al variar cada factor manteniendo los demás constantes.

El enfoque correcto para trabajar con varios factores es conducir un experimento factorial. Se trata de una estrategia experimental en la que los factores se hacen variar en conjunto, en lugar de uno a la vez. Cuando se trabaja con cuatro, cinco o más factores, por lo general no es necesario probar todas las combinaciones posibles de los niveles de los factores. Un experimento factorial fraccionado es una variación del diseño factorial básico en el que solo se realiza un subconjunto de las corridas.

Los métodos de diseño experimental han encontrado amplia aplicación en diversas disciplinas. De hecho, la experimentación puede considerarse parte del proceso científico y uno de los medios para conocer el funcionamiento de sistemas y procesos. En general, el aprendizaje ocurre a través de una serie de actividades en las que se hacen conjeturas acerca de un proceso, se llevan a cabo experimentos para generar datos del proceso y después se usa la información del experimento para establecer nuevas conjeturas, lo que lleva a nuevos experimentos, y así sucesivamente.

El diseño de experimentos es una herramienta de importancia fundamental en el ámbito de la ingeniería para mejorar el desempeño de un proceso de manufactura. También tiene

múltiples aplicaciones en el desarrollo de procesos nuevos. La aplicación de las técnicas del diseño experimental en las fases iniciales del desarrollo de un proceso puede redundar en:

- Mejoras en el rendimiento del proceso.
- Variabilidad reducida y conformidad más cercana con los requerimientos nominales o proyectados.
- Reducción del tiempo de desarrollo.
- Reducción de los costos globales.

Los métodos del diseño experimental desempeñan también un papel importante en las actividades del diseño de ingeniería, donde se desarrollan productos nuevos y se hacen mejoramientos en los productos existentes. Entre las aplicaciones del diseño experimental en el diseño de ingeniería se encuentran:

- La evaluación y comparación de configuraciones de diseños básicos.
- La evaluación de materiales alternativos.
- La selección de los parámetros del diseño para que el producto tenga un buen funcionamiento en una amplia variedad de condiciones de campo, es decir, para que el producto sea robusto.
- La determinación de los parámetros clave del diseño del producto que afectan el desempeño del mismo.

El uso del diseño experimental en estas áreas puede redundar en productos cuya fabricación sea más sencilla, en productos que tengan un desempeño y confiabilidad de campo mejorados, en costos de producción más bajos y en tiempos más cortos para el diseño y desarrollo del producto. Los tres principios básicos del diseño de experimentos son la realización de réplicas, la aleatorización y la formación de bloques. La realización de réplicas posee dos propiedades importantes. Primera, permite al experimentador obtener una estimación del error experimental. Esta estimación del error se convierte en una medición básica para determinar si las diferencias observadas en los datos son en realidad

estadísticamente diferentes. Segunda, si se usa la media muestral (por ejemplo, \bar{y}) para estimar el efecto de un factor en el experimento, la realización de réplicas permite al experimentador obtener una estimación más precisa de este efecto.

La aleatorización es la piedra angular en la que se fundamenta el uso de los métodos estadísticos en el diseño experimental. Por aleatorización se entiende que tanto la asignación del material experimental como el orden en que se realizan las corridas o ensayos individuales del experimento se determinan al azar. Uno de los requisitos de los métodos estadísticos es que las observaciones (o los errores) sean variables aleatorias con distribuciones independientes. La aleatorización hace por lo general que este supuesto sea válido. La aleatorización correcta del experimento ayuda también a “sacar del promedio” los efectos de factores extraños que pudieran estar presentes.

La formación de bloques es una técnica de diseño que se utiliza para mejorar la precisión de las comparaciones que se hacen entre los factores de interés. Muchas veces la formación de bloques se emplea para reducir o eliminar la variabilidad transmitida por factores perturbadores; es decir, aquellos factores que pueden influir en la respuesta experimental pero en los que no hay interés específico. En general, un bloque es un conjunto de condiciones experimentales relativamente homogéneas.

3.3.1 Diseños con dos o más factores

En este modelo es importante estudiar la posible interacción entre los dos factores. Si en cada casilla se tiene una única observación no es posible estudiar la interacción entre los dos factores, para hacerlo hay que replicar el modelo y obtener k observaciones en cada casilla, en donde k es el número de réplicas. Generalizar los diseños completos a más de dos factores es relativamente sencillo desde un punto de vista matemático, pero en su aspecto práctico tiene el inconveniente de que al aumentar el número de factores aumenta muy

rápidamente el número de observaciones necesario para estimar el modelo. En la práctica es muy raro utilizar diseños completos con más de factores.

Un camino alternativo es utilizar fracciones factoriales que son diseños en los que se supone que muchas de las interacciones son nulas, esto permite estudiar el efecto de un número elevado de factores con un número relativamente pequeño de pruebas. Por ejemplo, el diseño en cuadrado latino, en el que se supone que todas las interacciones son nulas, permite estudiar tres factores de k niveles con solo k^2 observaciones. Si se utilizase el diseño equilibrado completo se necesitan k^3 observaciones.

3.3.2 Diseños factoriales a dos niveles

La utilización de experimentos completos en estos problemas tiene el gran inconveniente de necesitar un número elevado de observaciones, además puede ser una estrategia ineficaz porque, por lo general, pocos factores en estudio son influyentes y poca información recogida es relevante. En este caso una estrategia mejor es utilizar una técnica secuencial donde se comienza por trabajar con unos pocos factores y según los resultados que se obtienen se eligen los factores a estudiar en la segunda etapa. Los diseños factoriales 2^k son diseños en los que se trabaja con k factores, todos ellos con dos niveles (se suelen denotar + y -). Estos diseños son adecuados para tratar el tipo de problemas descritos porque permiten trabajar con un número elevado de factores y son válidos para estrategias secuenciales.

Si k es grande, el número de observaciones que necesita un diseño factorial 2^k es muy grande ($n = 2^k$). Por este motivo, las fracciones factoriales 2^{k-p} son muy utilizadas, éstas son diseños con k factores a dos niveles, que mantienen la propiedad de ortogonalidad de los factores y donde se suponen nulas las interacciones de orden alto (se confunden con los efectos simples) por lo que para su estudio solo se necesitan 2^{k-p} observaciones (cuanto mayor sea p menor número de observaciones se necesita pero mayor confusión de efectos se

supone). A pesar de que existen las metodologías mencionadas para llevar a cabo el diseño de experimentos en nuestro caso se evaluará un diseño factorial tipo $N=2^k$

Se pretende evaluar experimentalmente la influencia de las variables en el porcentaje de remoción final del fenol a partir de los reactivos empleados, y que los efectos de estos se representen en una ecuación matemática. El proceso de degradación de fenol ha sido revisado y se encontró que son tres las variables seleccionadas por considerarse que representan mayor influencia en la concentración final de fenol, por lo que para este estudio se expresarán de la siguiente manera:

$$x_1 = \text{mg/L } Fe^{3+} \qquad x_2 = \text{pH} \qquad x_3 = \text{mg/L } H_2O_2$$

3.3.3 Matriz de diseño

Las condiciones del tratamiento de fenol mediante Fenton modificado ($[Fe(L)_x]^{2+}/H_2O_2$), se llevaron a cabo mediante un diseño de experimentos tipo $N=2^k$, para este caso, tres son los parámetros que se evaluarán con dos valores (niveles). De acuerdo al diseño de experimentos $N = (2)^3 = 8$. La matriz de este diseño factorial está dada por la Tabla 8, la cual se completará por un orden estándar de variables codificadas, alternando los signos “-” y “+”, elaborado por un método conocido como arreglo de Yates; los signos representan el nivel bajo y el nivel alto, respectivamente para cada variable. Cabe mencionar, que una vez realizado nuestro experimento no solo sabremos de que manera influye cada una de las tres variables, sino como hacen las interacciones entre ellas.

Tabla 8. Matriz del diseño de experimentos para degradación de fenol

I	x_1	x_2	x_3	x_1x_2	x_1x_3	x_2x_3	$x_1x_2x_3$	y
+	-	-	-	+	+	+	-	y_1
+	+	-	-	-	-	+	+	y_2
+	-	+	-	-	+	-	+	y_3
+	+	+	-	+	-	-	-	y_4
+	-	-	+	+	-	-	+	y_5
+	+	-	+	-	+	-	-	y_6
+	-	+	+	-	-	+	-	y_7
+	+	+	+	+	+	+	+	y_8

Donde x representa a las variables independientes ($x_1 = mgL^{-1} Fe^{3+}$, $x_2 = mgL^{-1} H_2O_2$, $x_3 = pH$) y la columna I con signos positivos (+) es el promedio de las respuestas.

3.3.4 Experimentación real

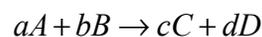
Se realizó una serie de experimentos, los cuales se llevaron a cabo a condiciones atmosféricas en un recipiente de vidrio (50ml), mediante la adición del compuesto de hierro y el peroxido de hidrógeno a la solución de fenol [$1.0 \times 10^{-4} M$] mediante agitación magnética. El modelo empleado fue un diseño factorial como se mencionó anteriormente. La base de este, modelo es realizar una serie de experimentos a diferentes condiciones con el objeto de encontrar el efecto de cada una de las variables seleccionadas. Para este estudio se realizaron 8 experimentos, la duración de cada experimento duró aproximadamente 0.5 h, por lo que se realizaron 2 corridas para cada condición pudiendo formar grupos de corridas (bloques).

3.4 Cinética Química

En las condiciones apropiadas unas sustancias pueden transformarse en otras que constituyen diferentes especies químicas durante una reacción. Es química se estudian

reacciones considerando su mecanismo, los cambios físicos y energéticos que tienen lugar y la velocidad con que se forman los productos. La cinética química trata principalmente del estudio de la rapidez con la que ocurren estas reacciones, considerando todos los factores que influyen sobre ella y explicando la causa de la magnitud de esta velocidad de reacción. Para el ingeniero químico es una herramienta importante, pues debe conocer la cinética de reacción para hacer un diseño satisfactorio del reactor en el que la reacción deba efectuarse para lograr una buena eficiencia.

El experimento a nivel laboratorio con el reactivo Fenton muestra una reacción de tipo homogéneo, pues únicamente cuenta con una fase líquida y es de tipo catalizada, pues requiere la presencia de un material adicional en la mezcla reaccionante que acelere la velocidad de reacción. La velocidad de reacción es función del estado del sistema y puede estar afectada por diversas variables. En los sistemas homogéneos las variables son la temperatura, la presión y la composición. Para poder definir la velocidad de reacción, se emplean magnitudes intensivas de algún componente i del sistema. Los primeros investigadores de la cinética encontraron que existen relaciones simples entre las velocidades de reacción y las concentraciones de los reactivos. En términos generales suponiendo que la velocidad de desaparición de A por medio de la reacción irreversible es:



La velocidad de reacción es:

$$r_A = -\frac{dC_A}{dT} = kC_A^\alpha C_B^\beta \quad \text{Ec. 15}$$

Donde, α es el orden de la reacción con respecto a A, y β es el orden de reacción con respecto a B, estas se encuentran experimentalmente. La constante de proporcionalidad k , llamada constante de velocidad de reacción, es independiente de las concentraciones.

El orden y la estequiometría pueden ser distintos ya que se ha encontrado que la formación de productos a partir de los reactivos originales, generalmente tiene lugar por medio de una serie de etapas simples. Cada etapa consiste en una sola reacción en la que solo se rompen o

se forman uno o más enlaces atómicos. Por lo general, las velocidades de las etapas individuales son diferentes y la velocidad de reacción esta determinada por la mas lenta de dichas etapas. Se ha observado que la relación de eliminación del contaminante es aproximadamente proporcional a las constantes de reacción del contaminante con el radical hidroxilo.

3.4.1 Reacción de orden cero

El orden cero en una reacción significa que la velocidad es independiente de la concentración y puede presentarse en dos situaciones: cuando la velocidad es intrínsecamente independiente de la concentración y cuando la especie es de tal manera abundante, que su concentración es prácticamente constante durante la reacción. En este último caso, es imposible detectar la dependencia de la velocidad con respecto a la concentración y prevalece un orden cero aparente.

Para una reacción de orden cero la ecuación anterior se reduce a:



$$-\frac{dC_A}{dt} = k_0 \quad \text{Ec. 16}$$

$$\int_{(C_A)_0}^{C_A} dC_A = -k_0 \int_0^t dt \quad \text{Ec. 17}$$

$$C_A = (C_A)_0 - k_0 t \quad \text{Ec. 18}$$

La característica distintiva de la reacción de orden cero es que la concentración del reactivo disminuye linealmente con el tiempo y la pendiente es la constante de velocidad.

3.4.2 Reacción de primer orden

La ecuación para una reacción de primer orden es:

$$-\frac{dC_A}{dt} = k_1 C_A \quad \text{Ec. 19}$$

$$-\int_{(C_A)_0}^{C_A} \frac{dC_A}{C_A} = k_1 \int_0^t dt \quad \text{Ec. 20}$$

$$-\ln \frac{C_A}{(C_A)_0} = k_1 t \quad \text{Ec. 21}$$

$$\ln C_A = \ln(C_A)_0 - k_1 t \quad \text{Ec. 22}$$

Este resultado muestra la relación lineal que mantiene el logaritmo natural de la concentración final con el tiempo y tiene como ordenada al origen el logaritmo natural de la concentración inicial.

3.4.3 Reacción de segundo orden

La ecuación para una reacción de segundo orden es:



$$-\frac{dC_A}{dt} = k_2 C_A^2 \quad \text{Ec. 23}$$



$$-\frac{dC_A}{dt} = k_2 C_A C_B \quad \text{Ec. 24}$$

Para el tipo I, la integración de la Ec. (23) nos da

$$-\int_{(C_A)_0}^{C_A} \frac{dC_A}{C_A^2} = k_2 \int_0^t dt$$
$$\frac{1}{C_A} - \frac{1}{(C_A)_0} = k_2 t \quad \text{Ec. 25}$$

Esto se generaliza para orden diferente de 1, $n \neq 1$.

4. RESULTADOS

4.1 Compuestos de hierro $[Fe(phen)_3]^{2+}$ y $[Fe(bipy)_2]^{2+}$

Los compuestos de hierro obtenidos empleando la 1,10-fenantrolina (*phen*) y la 2,2'-bipiridina (*bipy*) fueron caracterizados mediante la técnica analítica de análisis elemental obteniendo los resultados presentados en la Tabla 9.

Tabla 9. Comparación de resultados del análisis elemental

Compuesto de hierro	Resultados obtenidos			Resultados esperados		
	% C	% H	% N	% C	% H	% N
$[Fe(phen)_3]^{2+}$	55.53	4.40	10.78	53.29	4.47	10.36
$[Fe(bipy)_2]^{2+}$	48.38	3.95	11.16	49.78	3.98	11.06

4.2 Cinética química de degradación de fenol

Para llevar a cabo la cinética química de degradación de fenol fue necesario construir la curva de calibración para garantizar las condiciones óptimas de trabajo.

4.2.1 Curva de calibración de fenol

La curva de calibración fue determinada mediante la preparación de un blanco (agua destilada) y soluciones patrón a diferentes concentraciones de fenol. A las cuales se les añadió las siguientes soluciones: hidróxido de amonio (NH_4OH , 5N), tampón fosfato (K_2HPO_4/KH_2PO_4), la 4-aminoantipirina ($C_{11}H_{13}N_3O$, $9.8 \times 10^{-2} M$) y el ferricianuro de potasio [$K_3Fe(CN)_6$, 0.24M], como se indicó en el método colorimétrico. La absorbancia de las diferentes concentraciones de fenol, frente al blanco, se determinó por

espectrofotometría UV/vis a una longitud de onda de 500 nm (Figura 5). Posteriormente, se graficó la absorbancia en función de la concentración, haciendo una regresión lineal se obtuvo una línea donde se ajusta muy bien a las condiciones experimentales obteniendo una correlación de 0.9996, la curva de calibración nos permite obtener concentraciones de fenol reales a partir de los valores de absorbancias experimentales (ver datos en el Anexo A).

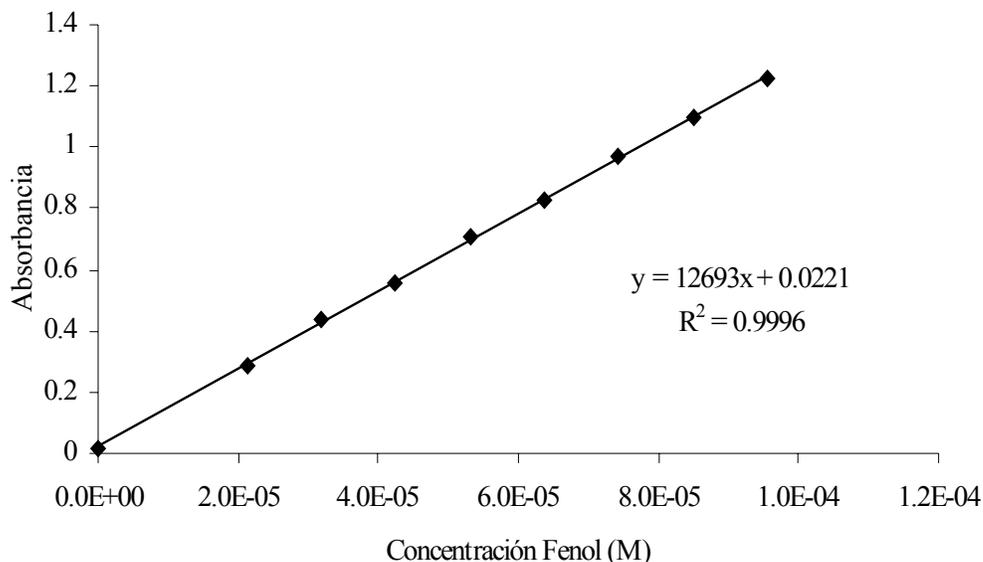


Fig. 5 Curva de calibración a diferentes concentraciones de fenol por el método colorimétrico (4-aminoantipirina)

4.2.2 Determinación de condiciones mediante diseño experimental

Para el proceso de degradación de fenol mediante Fenton y Fenton modificado como $[Fe(phen)_3]^{2+}$ y $[Fe(bipy)_2]^{2+}$, la adición de reactivos es la de mayor interés por lo que se determinaron condiciones apropiadas mediante el diseño experimental factorial tipo $N = 2^k$. Las variables reales con sus respectivos niveles para los diferentes sistemas se muestran en la Tabla 10. Las variables reales son las que se emplearán en el diseño de experimentos (concentración de hierro, concentración de peróxido, y el pH), para cada uno de estos

factores se usará un nivel máximo y uno mínimo, cabe mencionar que los niveles empleados fueron evaluados previamente para conocer el comportamiento en la degradación de fenol.

Tabla 10. Variables reales y factores con niveles mínimos y máximos

Variable real	Factor (x_c)	Fenton		$[Fe(phen)_3]^{2+}$		$[Fe(bipy)_2]^{2+}$	
		Niveles					
		mín (x_i)	máx (x_f)	mín (x_i)	máx (x_f)	mín (x_i)	máx (x_f)
x_1	$mg/L Fe^{3+}$	1.0	5.0	1.0	3.0	1.0	3.0
x_2	$mg/L H_2O_2$	30.0	50.0	75.0	180.0	30.0	50.0
x_3	pH	3.00	4.00	3.0	4.0	3.0	4.0

4.2.3 Condiciones experimentales para Fenton

Para el diseño experimental se requieren obtener las variables codificadas a partir de las variables reales, las cuales se emplearán en el modelo matemático obtenido para cada sistema. La Tabla 11 muestra las variables reales para el sistema Fenton y el intervalo de cada factor para posteriormente calcular la variable codificada.

Tabla 11. Variables reales e intervalos

Variable	Factor (x_c)	Niveles		Intervalo (A)	x_0
		mín.(x_i)	máx.(x_f)	$A = x_f - x_i$	$x_0 = x_i + (A/2)$
x_1	$mg/L Fe^{3+}$	1.0	5.0	4.0	3.0
x_2	$mg/L H_2O_2$	30.0	50.0	20.0	40.0
x_3	pH	3.00	4.00	1.00	3.50

Con los valores obtenidos a partir de los niveles máximos y mínimos de nuestros factores, se obtienen las variables codificadas las cuales están dadas por las siguientes ecuaciones:

$$x = \frac{x_c - x_0}{A/2}$$

Substituyendo los valores se tiene que:

$$x_1 = \frac{mg/L Fe^{3+} - 3.0}{2.0} \quad x_2 = \frac{mg/L H_2O_2 - 40.0}{10.0} \quad x_3 = \frac{pH - 3.50}{0.5}$$

Se realizaron una serie de experimentos para cada corrida como se muestra en la Tabla 12, donde se puede apreciar como se van modificando los factores y obteniendo distintos porcentajes de remoción, una característica de los datos es que los ocho valores de remoción son en realidad la media de dos experimentos elementales replicados, con una duración de 15 minutos para cada uno:

Tabla 12. Porcentajes promedio (\bar{y}) de remoción de fenol a diversas condiciones

N	Corrida	x_1	x_2	x_3	Porcentaje de remoción de fenol: \bar{y}
		mg/L Fe ³⁺	mg/L H ₂ O ₂	pH	
1	1	1.0	30.0	3.0	21.24
	2	1.0	30.0	3.0	
2	1	5.0	30.0	3.0	68.05
	2	5.0	30.0	3.0	
3	1	1.0	50.0	3.0	18.93
	2	1.0	50.0	3.0	
4	1	5.0	50.0	3.0	99.01
	2	5.0	50.0	3.0	
5	1	1.0	30.0	4.0	48.84
	2	1.0	30.0	4.0	
6	1	5.0	30.0	4.0	95.78
	2	5.0	30.0	4.0	
7	1	1.0	50.0	4.0	46.00
	2	1.0	50.0	4.0	
8	1	5.0	50.0	4.0	97.54
	2	5.0	50.0	4.0	

Con base en los resultados obtenidos en las Tablas 8 y 12, se conforma la Tabla 13 que representa los datos obtenidos con los niveles codificados de manera que para los factores un menos representa el nivel bajo y un más representa el nivel alto, con los porcentajes y promedios obtenidos en la degradación de fenol y se calcula la desviación estándar.

x_1

x_2

x_3

1 mg/L

5 mg/L

30 mg/L

50 mg/L

3.0

4.0

Tabla 13. Porcentajes y promedios obtenidos en la remoción de fenol

N	Corrida		x_1	x_2	x_3	Bloque		y_1	y_2	\bar{y}	s^2
	1	2				1	2				
1	1	2	-	-	-	1	2	21.69	20.79	21.24	0.40
2	1	2	+	-	-	1	2	66.65	69.46	68.05	3.94
3	1	2	-	+	-	1	2	19.42	18.43	18.93	0.49
4	1	2	+	+	-	1	2	99.28	98.75	99.01	0.14
5	1	2	-	-	+	1	2	49.80	47.87	48.84	1.86
6	1	2	+	-	+	1	2	96.19	95.37	95.78	0.33
7	1	2	-	+	+	1	2	46.39	45.61	46.00	0.30
8	1	2	+	+	+	1	2	97.65	97.43	97.54	0.03

4.2.3.1 Cálculo de los efectos

El cálculo de los efectos de las variables se obtiene a partir de la tabla de signos (Tabla 8), la cual se completa con otros renglones y columnas, logrando así el arreglo estándar de Yates.

Las instrucciones para construir dicha Tabla son las siguientes:

1. Copiar los signos asignados a las variables de la Tabla 8, correspondiente al número de factores de entrada.
2. Escribir el promedio de las respuestas para cada corrida a la derecha de la tabla. Asegurarse que corresponda al orden del experimento y no al orden en que se llevaron las corridas aleatoriamente.
3. Sumar en cada columna las respuestas que corresponden a los signos “+” y escribir el resultado en la línea “sum (+)”.
4. Sumar en cada columna las respuestas que corresponden a los signos “-” y escribir el resultado en la línea “sum (-)”.
5. Sumar los valores “sum (+)” y “sum (-)” para cada columna. Escribir el resultado en la línea “verificar” (en todas las columnas este dato deberá ser el mismo).
6. Restar “sum (+)” de “sum (-)”. Escribir el resultado en la línea “diferencia”.

7. Dividir la diferencia “Diferencia” entre el número de signos “+” de esa columna. Este número es el efecto del factor (principal o de interacción, según la columna). El efecto para la primera columna (I) es el promedio de todas las respuestas.

El arreglo para el cálculo de las variables es representado por la Tabla 14.

Tabla 14. Arreglo para el cálculo de efectos de las variables independientes

N	I	x_1	x_2	x_3	x_1x_2	x_1x_3	x_2x_3	$x_1x_2x_3$	\tilde{y}
1	+	-	-	-	+	+	+	-	21.24
2	+	+	-	-	-	-	+	+	68.05
3	+	-	+	-	-	+	-	+	18.93
4	+	+	+	-	+	-	-	-	99.01
5	+	-	-	+	+	-	-	+	48.84
6	+	+	-	+	-	+	-	-	95.78
7	+	-	+	+	-	-	+	-	46.00
8	+	+	+	+	+	+	+	+	97.54
sum (+)	495.39	360.38	261.48	288.15	266.63	233.48	232.83	233.36	
sum (-)	0.00	135.00	233.91	207.23	228.76	261.90	262.56	262.03	
Verificar	495.39	495.39	495.39	495.39	495.39	495.39	495.39	495.39	
Diferencia	495.39	225.38	27.57	80.92	37.87	-28.42	-29.73	-28.67	
Efecto	61.92	56.34	6.89	20.23	9.47	-7.10	-7.43	-7.17	

4.2.3.2 Análisis de efectos de las variables

A partir de los resultados obtenidos en la Tabla 14 se identifican los efectos reales, es decir, aquellos que son los que verdaderamente pueden describir el comportamiento del sistema, además, obtendremos una ecuación de primer grado que represente la respuesta del sistema. De la Tabla 13 se puede apreciar que el factor que más influye en el sistema es (x_1) el valor de su efecto es 56.34, mientras que el que más se le aproxima (x_3) tiene 20.23.

4.2.3.3 Modelo matemático obtenido

El modelo matemático que representa el sistema Fenton está dado por la siguiente ecuación obtenida por el método de mínimos cuadrados:

$$y = 61.92 + 28.172x_1 + 3.447x_2 + 10.115x_3 + 4.734x_1x_2 - 3.552x_1x_3 - 3.716x_2x_3 - 3.583x_1x_2x_3$$

4.2.4 Condiciones experimentales para $[Fe(phen)_3]^{2+}$

Basado en el mismo procedimiento para determinar las condiciones de Fenton, se procede a realizar para Fenton modificado. Para el sistema Fenton modificado $[Fe(phen)_3]^{2+}$, se consideran condiciones distintas en comparación con el reactivo de Fenton, por ejemplo, aunque se utiliza menor cantidad de Fe^{3+} , se incrementa la cantidad de H_2O_2 como se muestra en la Tabla 15.

Tabla 15. Variables reales y factores con niveles mínimos y máximos

Variable	Factor (x_c)	Niveles		Intervalo (A)	x_o
		mín.(x_i)	máx.(x_f)	$A = x_f - x_i$	$x_o = x_i + (A/2)$
x_1	mg/L Fe^{3+}	1.0	3.0	2.0	2.0
x_2	mg/L H_2O_2	75.0	180.0	105.0	127.5
x_3	pH	3.00	4.00	1.00	3.50

Las variables codificadas son:

$$x_1 = \frac{mg/L Fe^{3+} - 2.0}{1.0} \quad x_2 = \frac{mg/L H_2O_2 - 127.5}{52.5} \quad x_3 = \frac{pH - 3.50}{0.5}$$

Se muestran los resultados de los ocho valores de remoción (la media de dos experimentos elementales replicados), con el objeto de encontrar el efecto de cada una de las variables seleccionadas, la duración de estos experimentos fue de 30 minutos, como se indica en la Tabla 16:

Tabla 16. Porcentajes promedio (\bar{y}) de remoción de fenol a diversas condiciones

N	Corrida	x_1	x_2	x_3	Porcentaje de remoción de fenol: \bar{y}
		$mg/L Fe^{3+}$	$mg/L H_2O_2$	pH	
1	1	1.0	75.0	3.0	34.79
	2	1.0	75.0	3.0	
2	1	3.0	75.0	3.0	14.47
	2	3.0	75.0	3.0	
3	1	1.0	180.0	3.0	88.10
	2	1.0	180.0	3.0	
4	1	3.0	180.0	3.0	22.04
	2	3.0	180.0	3.0	
5	1	1.0	75.0	4.0	24.85
	2	1.0	75.0	4.0	
6	1	3.0	75.0	4.0	23.25
	2	3.0	75.0	4.0	
7	1	1.0	180.0	4.0	75.13
	2	1.0	180.0	4.0	
8	1	3.0	180.0	4.0	29.26
	2	3.0	180.0	4.0	

Con los datos obtenidos se conforman las Tablas 17 y 18 que representan los porcentajes promedios de remoción y el cálculo de los efectos de las variables respectivamente.

x_1		x_2		x_3	
$1\ mg/L$	$3\ mg/L$	$75\ mg/L$	$180\ mg/L$	3.0	4.0

Tabla 17. Porcentajes y promedios obtenidos en la remoción de fenol

N	Corrida		x_1	x_2	x_3	Bloque		y_1	y_2	\bar{y}	s^2
	1	2				1	2				
1	1	2	-	-	-	1	2	32.26	37.32	34.79	12.82
2	1	2	+	-	-	1	2	13.90	15.05	14.47	0.66
3	1	2	-	+	-	1	2	85.65	90.56	88.10	12.06
4	1	2	+	+	-	1	2	23.45	20.63	22.04	3.98
5	1	2	-	-	+	1	2	23.51	26.20	24.85	3.63
6	1	2	+	-	+	1	2	21.04	25.46	23.25	9.77
7	1	2	-	+	+	1	2	68.80	81.45	75.13	80.13
8	1	2	+	+	+	1	2	23.89	34.63	29.26	57.69

Tabla 18. Arreglo para el cálculo de efectos de las variables independientes

N	I	x_1	x_2	x_3	x_1x_2	x_1x_3	x_2x_3	$x_1x_2x_3$	\bar{y}
1	+	-	-	-	+	+	+	-	34.79
2	+	+	-	-	-	-	+	+	14.47
3	+	-	+	-	-	+	-	+	88.10
4	+	+	+	-	+	-	-	-	22.04
5	+	-	-	+	+	-	-	+	24.85
6	+	+	-	+	-	+	-	-	23.25
7	+	-	+	+	-	-	+	-	75.13
8	+	+	+	+	+	+	+	+	29.26
sum (+)	311.89	89.02	214.52	152.48	110.94	175.40	153.65	156.69	
sum (-)	0.00	222.87	97.36	159.40	200.95	136.49	158.24	155.20	
Verificar	311.89	311.89	311.89	311.89	311.89	311.89	311.89	311.89	
Diferencia	311.89	-133.85	117.16	-6.92	-90.01	38.90	-4.59	1.49	
Efecto	38.99	-33.46	29.29	-1.73	-22.50	9.73	-1.15	0.37	

4.2.4.1 Análisis de efectos de las variables

Se puede apreciar que el factor que más influye en el sistema es (x_1) el valor de su efecto es 33.4, mientras que el que más se le aproxima (x_2) tiene 29.29.

4.2.4.2 Modelo matemático obtenido

El modelo matemático que representa el sistema está dado por la siguiente ecuación obtenida por el método de mínimos cuadrados:

$$y = 38.99 - 16.732x_1 + 14.645x_2 - 0.865x_3 - 11.251x_1x_2 + 4.863x_1x_3 - 0.574x_2x_3 + 0.186x_1x_2x_3$$

4.2.5 Condiciones experimentales para $[Fe(bipy)_2]^{2+}$

El sistema Fenton modificado $[Fe(bipy)_2]^{2+}$, tiene valores similares al de Fenton estándar solo que aquí se maneja una menor cantidad de Fe^{3+} y la misma cantidad de H_2O_2 y el mismo pH, como se muestra en la Tabla 19.

Tabla 19. Variables reales y factores con niveles mínimos y máximos

Variable	Factor (x_c)	Niveles		Intervalo (A)	x_o
		mín.(x_i)	máx.(x_f)	$A = x_f - x_i$	$x_o = x_i + (A/2)$
x_1	mg/L Fe^{3+}	1	3.0	2.0	2.0
x_2	mg/L H_2O_2	30.0	50.0	20.0	40.0
x_3	pH	3.00	4.00	1.00	3.50

Las variables codificadas son:

$$x_1 = \frac{mg / L Fe^{3+} - 2.0}{1.0} \quad x_2 = \frac{mg / L H_2O_2 - 40.0}{10.0} \quad x_3 = \frac{pH - 3.50}{0.5}$$

Los resultados de los experimentos realizados para cada corrida como se muestra en la Tabla 20, son para poder ver el efecto de cada factor en su nivel mínimo y máximo, teniendo cada experimento la misma duración de 15 minutos

Tabla 20. Porcentajes promedio (\bar{y}) de remoción de fenol a diversas condiciones

N	Corrida	x_1	x_2	x_3	Porcentaje de remoción de fenol: \bar{y}
		mg/L Fe ³⁺	mg/L H ₂ O ₂	pH	
1	1	1.0	30.0	3.0	77.02
	2	1.0	30.0	3.0	
2	1	3.0	30.0	3.0	42.10
	2	3.0	30.0	3.0	
3	1	1.0	50.0	3.0	85.87
	2	1.0	50.0	3.0	
4	1	3.0	50.0	3.0	89.08
	2	3.0	50.0	3.0	
5	1	1.0	30.0	4.0	74.88
	2	1.0	30.0	4.0	
6	1	3.0	30.0	4.0	26.64
	2	3.0	30.0	4.0	
7	1	1.0	50.0	4.0	91.16
	2	1.0	50.0	4.0	
8	1	3.0	50.0	4.0	80.96
	2	3.0	50.0	4.0	

Con los datos obtenidos se conforman las Tablas 21 y 22 que representan los porcentajes promedios de remoción y el cálculo de los efectos de las variables respectivamente.

	x_1		x_2		x_3
	1 mg/L	3 mg/L	30 mg/L	50 mg/L	3.0 4.0

Tabla 21. Porcentajes y promedios obtenidos en la remoción de fenol

N	Corrida		x_1	x_2	x_3	Bloque		y_1	y_2	\bar{y}	s^2
	1	2				1	2				
	1	1				2	-				
2	1	2	+	-	-	1	2	43.73	40.46	42.10	5.34
3	1	2	-	+	-	1	2	85.89	85.86	85.87	0.00
4	1	2	+	+	-	1	2	90.48	87.68	89.08	3.93
5	1	2	-	-	+	1	2	72.32	77.43	74.88	13.09
6	1	2	+	-	+	1	2	27.35	25.92	26.64	1.02
7	1	2	-	+	+	1	2	90.88	91.43	91.16	0.15
8	1	2	+	+	+	1	2	77.07	84.85	80.96	30.21

Tabla 22. Arreglo para el cálculo de efectos de las variables independientes

N	I	x_1	x_2	x_3	x_1x_2	x_1x_3	x_2x_3	$x_1x_2x_3$	\tilde{y}
1	+	-	-	-	+	+	+	-	77.02
2	+	+	-	-	-	-	+	+	42.10
3	+	-	+	-	-	+	-	+	85.87
4	+	+	+	-	+	-	-	-	89.08
5	+	-	-	+	+	-	-	+	74.88
6	+	+	-	+	-	+	-	-	26.64
7	+	-	+	+	-	-	+	-	91.16
8	+	+	+	+	+	+	+	+	80.96
sum (+)	567.69	238.77	347.07	273.63	321.93	270.48	291.23	283.80	
sum (-)	0.00	328.92	220.62	294.06	245.76	297.21	276.46	283.89	
Verificar	567.69	567.69	567.69	567.69	567.69	567.69	567.69	567.69	
Diferencia	567.69	-90.15	126.44	-20.43	76.17	-26.72	14.77	-0.08	
Efecto	70.96	-22.54	31.61	-5.11	19.04	-6.68	3.69	-0.02	

4.2.5.1 Análisis de efectos de las variables

De la Tabla 22 se puede apreciar que el factor que más influye en el sistema es (x_2) el valor de su efecto es 31.61, mientras que el que más se le aproxima (x_1) tiene 22.54.

4.2.5.2 Modelo matemático obtenido

El modelo matemático que representa el sistema está dado por la siguiente ecuación obtenida por el método de mínimos cuadrados:

$$y = 70.96 - 11.269x_1 + 15.805x_2 - 2.554x_3 + 9.521x_1x_2 - 3.340x_1x_3 + 1.846x_2x_3 - 0.010x_1x_2x_3$$

Las ecuaciones de predicción, que se utilizan para estimar la respuesta correspondiente a varios niveles de las variables independientes; es solo válida para aplicarse en las condiciones bajo la región experimental. De lo contrario, se deberán hacerse más corridas experimentales para comprobar si la misma ecuación aplica o no.

4.2.6 Cinética de degradación de fenol

Para llevar a cabo la cinética de degradación de fenol, tanto para Fenton como Fenton modificado, se empleó el diseño experimental propuesto y se llevó a cabo la simulación a diferentes condiciones de operación y determinar las que permitieran obtener mejores porcentajes de remoción de fenol. Para lo cual se consideraron las condiciones que se presentan en la Tabla 23.

Tabla 23. Condiciones de operación para la remoción de fenol

Variables	Fenton	Fenton modificado	
		$[\text{Fe}(\text{phen})_3]^{2+}$	$[\text{Fe}(\text{bipy})_2]^{2+}$
Fe^{3+} (mg/L)	5	1	1
H_2O_2 (mg/L)	30	180	30
pH	4	3	4

La reacción de degradación de fenol fue monitoreada a distintos intervalos de tiempo mediante el método colorimétrico de la 4-aminoantipirina y espectrofotometría UV/vis a 500nm.

Para conocer la cinética de cada sistema se utiliza el método de integración el cual se puede comprobar de dos maneras, la primera es calculando la constante de rapidez a partir de la forma integrada de las expresiones de velocidad dependiendo del orden de reacción supuesto.

En este sistema a volumen constante se puede aplicar la Ecs. (19) y (24) para las posibilidades de primero y segundo orden. Considerando que F denota al fenol y P al peróxido de hidrogeno, éstas son las expresiones de velocidad:

$$-\frac{dC_F}{dt} = k_1 C_F \quad \text{Ec. A}$$

$$-\frac{dC_F}{dt} = k_2 C_F C_P \quad \text{Ec. B}$$

Método de integración: para el caso de primer orden la forma integrada de la Ec. (A) es la Ec. (21); esto es

$$-\ln \frac{C_F}{(C_F)_0} = k_1 t \quad \text{Ec. C}$$

En el caso de segundo orden se supone que los coeficientes estequiométricos son iguales, por lo tanto, la Ec. (B) se reduce a la ecuación de segundo orden de Tipo I:

$$-\frac{dC_F}{dt} = k_2 C_F^2 \quad \text{Ec. D}$$

La solución integrada es la Ec. (25),

$$\frac{1}{C_F} - \frac{1}{(C_F)_0} = k_2 t \quad \text{Ec. E}$$

Ilustrando el cálculo de k_1 y k_2 para la primera corrida se sustituye la concentración en la Ec. (C) y se obtiene que

$$k_1 = \frac{1}{t} \ln \frac{(C_F)_0}{C_F} = \frac{1}{2} \ln \frac{9.82\text{E}-05}{7.86\text{E}-05} = 0.11089 \text{min}^{-1}$$

Entonces, usando la Ec. (E) para la posibilidad de segundo orden,

$$k_2 = \frac{1}{t} \left(\frac{1}{C_F} - \frac{1}{(C_F)_0} \right) = \frac{1}{2} \left(\frac{1}{7.86\text{E}-05} - \frac{1}{9.82\text{E}-05} \right) = 1264.5898 \text{ [L/mol*min]}$$

Los resultados obtenidos en forma similar para las demás corridas son mostrados en la Tabla 24. Donde los valores de k_1 muestran pequeñas variaciones lo que se puede considerar satisfactorio para los datos cinéticos en cambio los valores de k_2 muestra una tendencia definida con respecto al tiempo, y, por tanto, el mecanismo de segundo orden no aplica satisfactoriamente los datos cinéticos.

Tabla 24. Velocidades específicas de reacción para Fenton normal

Tiempo (min)	Fenol * 10 ⁻⁵ (M)	k_1 min ⁻¹	k_2 L / (mol*min)
0	9.82		
2	7.86	0.11089	1264.6
4	7.62	0.06316	732.0
6	6.41	0.07113	903.7
8	4.44	0.09945	1543.2
10	2.68	0.12978	2710.0
12	1.51	0.15625	4686.6
14	0.91	0.17016	7148.9
16	0.56	0.17897	10519.2
18	0.38	0.18142	14248.8
20	0.31	0.17272	15550.9
$k_{prom} =$		0.13339	

El método gráfico para aplicar el procedimiento de integración consiste en graficar la función de C_F expresada por las Ecs. (C) y (E) en función de t , de las cuales sólo se muestra la que mejor ajuste tiene. La gráfica resultante que se muestra en la Figura 6 confirman la probabilidad de la ecuación de primer orden donde se graficó $\ln(C_a/C_{a0})$ contra tiempo. Los datos para la cinética de primer orden concuerdan con más precisión con el requerimiento lineal y hay una menor dispersión. En base a la línea de primer orden la pendiente es 0.1921 min^{-1} . Este valor no difiere mucho con el resultado promedio 0.13339 min^{-1} .

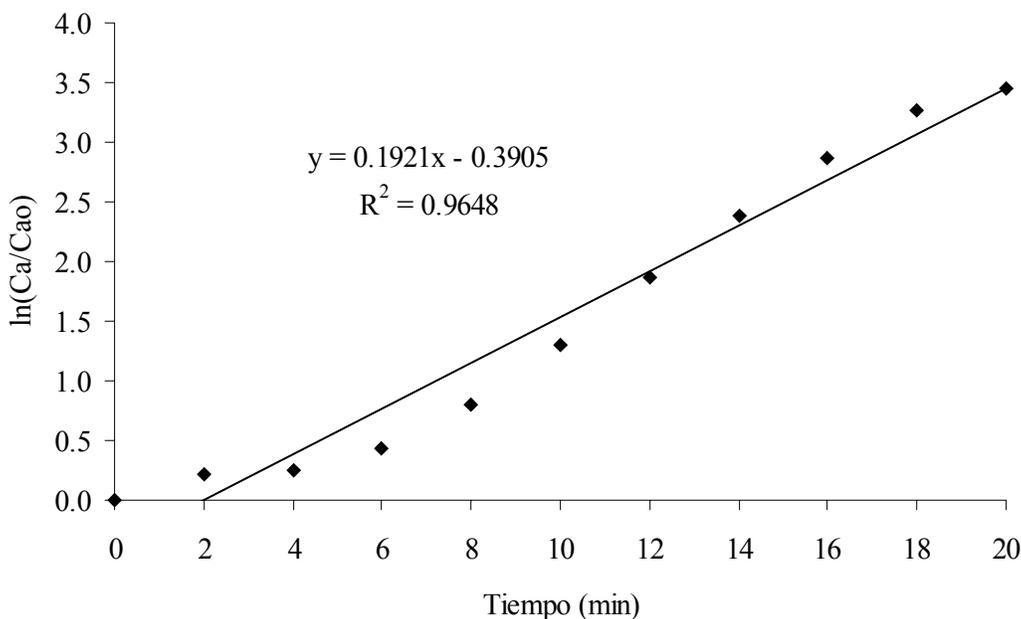


Figura 6. Gráfica de los resultados del método de integración para la reacción de Fenton

De la misma manera en que fue calculada la constante para el método de Fenton, se calcula para el Fenton modificado ($[Fe(phen)_3]^{2+}$ y $[Fe(bipy)_2]^{2+}$). La Tabla 25 muestra los resultados obtenidos para la cinética de $[Fe(phen)_3]^{2+}$. Esta cinética es diferente a la de Fenton teniendo dos constantes: la primera es la etapa limitante la cual es la que determina la velocidad de reacción y representa la reacción entre el $[Fe(phen)_3]^{2+}$ y el H_2O_2 , y la segunda constante se da en la reacción del radical con el fenol que es cuando comienza la degradación teniendo esta otra velocidad de reacción.

Tabla 25. Velocidades específicas de reacción para el complejo de fenantrolina

Tiempo (min)	Fenol * 10 ⁻⁵ (M)	k_1 min ⁻¹	k_2 L / (mol*min)
0	9.92		
6	8.05	0.0350	391.705
12	7.81	0.0200	227.001
18	7.63	0.0146	168.480
24	7.24	0.0131	155.321
30	6.59	0.0138	170.238
36	5.33	0.0175	241.414
42	2.50	0.0339	710.583
48	1.05	0.0481	1836.237
54	0.52	0.0552	3412.054
60	0.29	0.0592	5631.174
	$k_{prom} =$	0.0310	

Los resultados obtenidos para la cinética de $[Fe(bipy)_2]^{2+}$ se muestran en la Tabla 26. Esta cinética es muy similar a la de Fenton. Los valores de k_1 muestran pequeñas variaciones lo que se puede considerar satisfactorio para los datos cinéticos en cambio los valores de k_2 muestra una tendencia definida con respecto al tiempo, y, por tanto, el mecanismo de segundo orden no aplica satisfactoriamente los datos cinéticos.

Tabla 26. Velocidades específicas de reacción para el complejo de biperidina

Tiempo (min)	Fenol (M)	k_1 min ⁻¹	k_2 L / (mol*min)
0	9,92E-05	0	0
3	7,92E-05	0,0752	850,02
6	6,99E-05	0,0584	704,35
9	5,18E-05	0,0722	1025,50
12	3,67E-05	0,0830	1433,20
15	2,61E-05	0,0891	1884,51
18	1,92E-05	0,0912	2330,42
21	1,40E-05	0,0933	2924,68
24	8,75E-06	0,1012	4340,85
27	6,13E-06	0,1031	5664,38
	$k_{prom} =$	0,0852	

La grafica resultante del método grafico que se muestra en la Figura 7 confirma la probabilidad de la ecuación de primer orden. Los datos para la cinética de primer orden concuerdan con precisión con el requerimiento lineal y hay una mínima dispersión, esto se puede corroborar por el coeficiente de correlación, que tiene un valor de 0.987, el cual esta cercano a la unidad. En base a la línea de primer orden la pendiente es 0.1047 min^{-1} . Este valor no varía en gran medida con el resultado promedio 0.0852 min^{-1} .

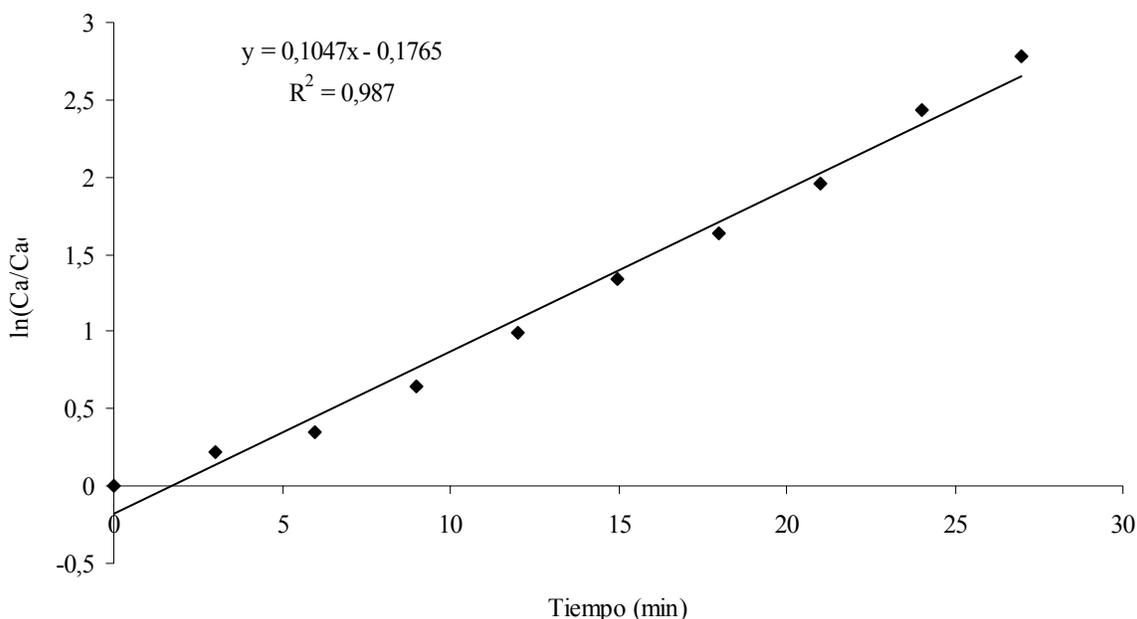


Figura 7. Gráfica de los resultados del método de integración para la reacción de Fenton modificado $[Fe(bipy)_2]^{2+}$

Una vez habiendo calculado las constantes de velocidad para cada uno de los sistemas analizados se procede a comparar el comportamiento durante la degradación de los tres sistemas. La Figura 8 muestra una comparación de la degradación de fenol para los tres sistemas analizados en la simulación del diseño de experimentos.

Los estudios de la degradación del fenol fueron realizados por la reacción de Fenton y Fenton basado en el ligante (Fenton modificado) para analizar si los ligantes quelatos se pueden utilizar para anular el efecto del pH en el proceso de degradación. Es bien sabido

que el pH influenciaba considerablemente la descomposición de compuestos orgánicos por el reactivo de Fenton: A altos valores de pH (arriba de 4), la fracción disuelta de la especie del hierro disminuye (Kwon, *et al.*, 1999) y, además, el potencial de oxidación del radical OH es disminuido con el aumento de pH (Pignatello, 1992). Por otra parte, a un pH demasiado bajo (debajo de 2), la descomposición del peróxido de hidrógeno es difícil por el Fe(II), pues el H₂O₂ es protonado como un ion oxonio (H₃O₂⁺), y reduce su reactividad con el ion ferroso (Schirman J. P., Delavarenne S. Y., 1979), por lo que, no se puede aprovechar el radical OH a pH 1.0. Por lo tanto, un intervalo conveniente de pH para el reactivo de Fenton es entre 2.0 y 4.0, que es un intervalo pequeño de pH para el tratamiento de aguas residuales.

Realizamos la degradación del fenol por el reactivo de Fenton basado en un quelato y los resultados fueron comparados con los del reactivo de Fenton. Los datos de la Figura 9 indican que la concentración del fenol es degradada considerablemente por la reacción de Fenton; por ejemplo, la concentración inicial (1.0×10^{-4} M) del fenol fue reducida a 0.31×10^{-5} M en el plazo de 20 minutos por el método de Fenton, sin embargo, la velocidad de la degradación es poco más baja empleando fenantrolina basada en la reacción de Fenton sobre el proceso de degradación (Fig 9). En la Figura 9 se muestra las constantes de la velocidad para la reacción rápida de los tres sistemas teniendo los siguientes valores: para la reacción de Fenton $k = 0.2212 \text{ minutos}^{-1}$, para el reactivo de Fenton modificado $[Fe(phen)_3]^{3+}$ $k = 0.1125 \text{ minutos}^{-1}$, para el reactivo de Fenton modificado $[Fe(bipy)_2]^{3+}$ $k = 0.1142 \text{ minutos}^{-1}$, sugiriendo que los ligantes quelatos desempeñan un papel crucial en la velocidad de la reacción.

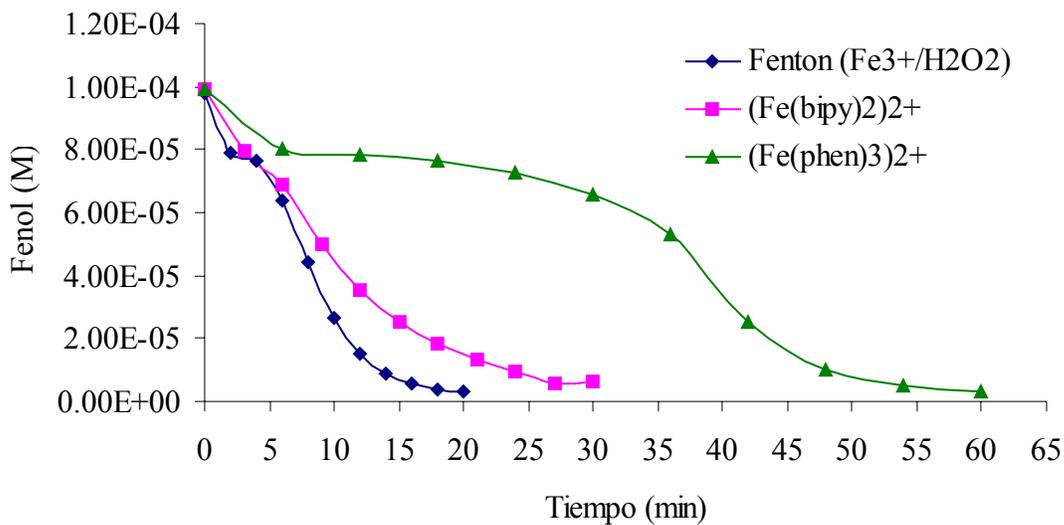


Figura 8. Comparación del proceso de degradación del fenol por el Fenton con las reacciones ligantes basadas de Fenton.

Una gráfica $\ln(C/C_0)$ contra tiempo de fenol (Fig 9) predice que la oxidación del fenol sigue una cinética de pseudo primer orden y muestra eso aunque la velocidad de degradación del fenol por la reacción de Fenton basado en el quelato es poco más bajo que el de la reacción estándar de Fenton, la reacción de Fenton basado en el ligante degrada considerablemente el fenol en el pH neutro, donde la reacción de Fenton es incapaz producir la degradación del fenol debido a la precipitación del $\text{Fe}(\text{OH})_3$. En base a los resultados antes dichos, concluimos que la concentración hierro/ H_2O_2 , el pH, y el tipo/concentración del agente Fe-quelato son los parámetros principales para controlar la degradación.

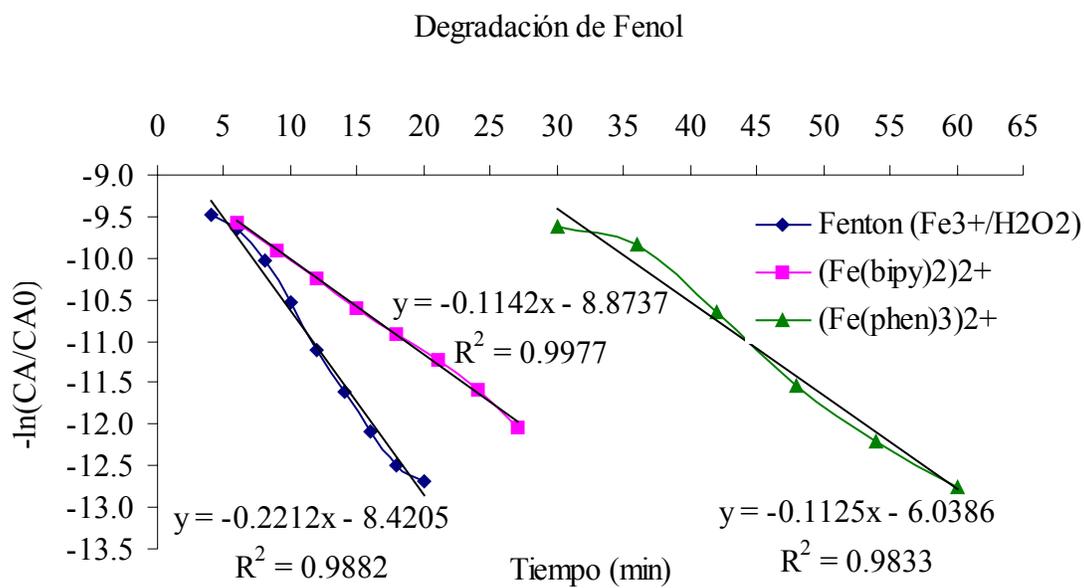
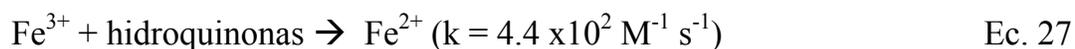
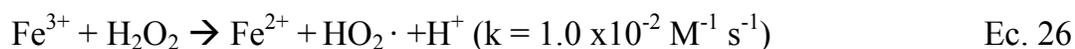


Figura 9. Comparación de la Cinética de degradación de primer orden

Además, cabe notar que durante la reacción de oxidación del fenol, se presenta una fase *lag* de la reacción de Fenton basado en el ligante el cual se diferencia con la reacción estándar de Fenton. La fase *lag* obtenida para la reacción de Fenton basado en el ligante es considerablemente mayor que los del reactivo estándar de Fenton. Cuando las sales de Fe(II) fueron agregadas al H₂O₂ para estudiar la degradación del fenol, fue obtenida una pequeña fase *lag* (30 Min.) y se observó una rápida disminución de [Fe(II)] y el consumo de iones ferrosos en la reacción de Fenton (Ec 14); subsecuentemente una rápida recuperación de [Fe(II)] por los intermediarios orgánicos de la reacción de reducción tales como 1,2- y 1,4- hidroquinonas (HQ) con los iones férricos. Por otra parte, las sales del Fe(III) fueron agregadas al H₂O₂, una fase *lag* más grande fue obtenido debido a que no hay disponibles hidroquinonas en el tiempo inicial, el Fe(III) tiene que reaccionar solamente con H₂O₂ para producir al ion del Fe(II) y esta ruta es mucho más lenta que la reducción de Fe(III) por los intermediarios de las hidroquinonas. Puede ser explicado más a fondo que cuando $[Fe]_T = Fe(III)_I$, la fase *lag* del fenol actualmente representa una baja velocidad limitando la reducción de Fe(III) por H₂O₂ (Ec 26) a Fe(II) que sustenta la reacción de Fenton (Ec 14).



La progresión a partir de la fase *lag* a la fase de la reacción es debido a la acumulación de [Fe(II)] a través del otro tipo de Fe(III) reducido por las hidroquinonas (1,4-, y 1,2-HQ), que son productos iniciales importantes de la degradación del fenol (Chen R., Pignatello J., 1997). La reducción del Fe(III) por las hidroquinonas es mucho más rápida que la reducción del Fe(III) por H₂O₂ y esto explica la transición a partir de la fase *lag* a la fase de la reacción. La implicación de reducir intermedios tales como hidroquinonas es confirmada por los resultados publicados (Chen R., Pignatello J., 1997), demostrando que la enmienda de los sistemas Fe(III)/H₂O₂ con 1,4-HQ o 1,2-HQ reduce sustancialmente la fase *lag* en la reacción a la cantidad agregada.

Otra observación interesante es que el tiempo de la fase *lag* del ligante (*phen*) es mucho más alta que la de la reacción de Fenton (Fig 8). La estabilidad reportada y los datos termodinámicos para [Fe(*phen*)₃]²⁺ (Irving, C. H., *et al.*, 1962) (logβ₃ = 21.1; ΔG = -118.1; ΔH = -130.7±1.1; ΔS = -41.7± 3.4) y para el [Fe(*bipy*)₂]²⁺ (logβ₃ = 17.5; ΔG = -93.3; ΔH = -128.7±2; ΔS = -98.7± 5.8), demuestran que el [Fe(*phen*)₃]²⁺ es más estable que [Fe(*bipy*)₂]²⁺, sugiriendo que el ligante 1,10 fenantrolina (*phen*) estabiliza el estado del Fe(II) mucho más fuerte que por la 2,2'-bipiridina (*bipy*). Esto indica que la reacción del H₂O₂ con [Fe(*phen*)₃]²⁺ para producir el radical OH es inicialmente muy difícil, y así, requirió un alto tiempo de la fase *lag*. En contraste, para el [Fe(*bipy*)₂]²⁺, se obtuvo una fase *lag* más pequeña debido a que la *bipy* no estabiliza demasiado al Fe(II) (comparado con *phen*), por lo tanto, su reacción con H₂O₂ es mucho más rápido; de tal modo, que se obtiene una fase *lag* más pequeña. Además, la estabilización del Fe(II) por los ligantes también se refleja en las velocidades de la degradación del fenol; resultando una velocidad más baja de la descomposición (k = 0.1125 minutos⁻¹) para el *phen* basado en la reacción de Fenton que para la *bipy* basada en la reacción de Fenton (k = 0.1142 minutos⁻¹) (Fig 9), sugiere que la estabilización del Fe(II) o Fe(III) por los ligantes quelatos puedan disminuir más lejos o

acelere las velocidades de la degradación. Para la reacción de Fenton basada en el quelato, se deben seleccionar los ligantes apropiados para evitar problemas posteriores al ambiente. Aunque, la *phen* y *bipy*, que se consideran tóxicas al sistema biológico, son empleadas por sus diferentes constantes de estabilidad con respecto al Fe (II), éstas muestran una alta estabilidad con el Fe (II) mostrando una disminución en la toxicidad del complejo. Actualmente, el ligante 1,4,8,11-tetraazaciclododecano-5,7-diona, con alto efecto quelante, se encuentra bajo investigación.

CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

El comportamiento de la oxidación del fenol fue estudiado por el reactivo de Fenton así como por Fenton basado en ligantes (Fenton modificado). Después de analizar los resultados, encontramos que la estabilidad del Fe(II) o Fe(III) por los ligantes disminuye o acelera la descomposición del fenol.

Además, la reacción de Fenton modificado puede emplearse en ambas condiciones de pH (ácido y neutro) evitando la precipitación del Fe(OH)₃ en el pH neutro por la coordinación con el Fe(III). Además, se ha establecido que durante la reacción de la oxidación del fenol, la fase *lag* de la reacción Fenton modificado se diferencia con la reacción estándar de Fenton, demostrando que la fase *lag* obtenida por Fenton modificado es considerablemente más alta que para el reactivo estándar de Fenton.

BIBLIOGRAFÍA

Basu S., Wei I. W., Advanced chemical oxidation of 2,4,6-trichlorophenol in aqueous phase by Fenton's reagent^{3/4}Part I: Effects of the amounts of oxidant and catalyst on the treatment reaction, *Chem. Eng. Commun.*, **164**, 111-137 (1998).

Basu S., Wei I. W., Advanced chemical oxidation of 2,4,6-trichlorophenol in aqueous phase by Fenton's reagent^{3/4}Part II: Effects of various reaction parameters on the treatment reaction, *Chem. Eng. Commun.*, **164**, 139-151 (1998).

Berné F., Cordonnier J. F., Industrial water treatment: refining petrochemicals and gas processing techniques, Ed. Gulf Publishing Company (1982).

Bigda R. J., Consider Fenton's Chemistry for Wastewater Treatment, *Chemical Engineering Progress*, **91**, 12, 62-66 (1995).

Brillas E., Boye B., Sires I., Garrido J.A., Rodriguez R.M., Arias C., Cabot P.L., Comninellis C., Electrochemical destruction of chlorophenoxy herbicides by anodic oxidation and electro-Fenton using a boron-doped diamond electrode, *Electrochim. Acta*, **49**, 4487-4496 (2004).

Buxton G. V., Greenstock C. L., Helman W. P., Ross A. B., Primary radicals from the radiolysis of water, *J. Phys. Chem.*, **17**, 513-886 (1988).

Carina R. F., Verzegnassi L., Bernardelli G., Williams A. F., Modulation of Iron Reduction Potential by Deprotonation at a Remote Site, *Chem. Commun.*, 2681-2682 (1998).

Constable E. C., Steel P. J., *N,N'*-Chelating Biheteroaromatic Ligands; A Survey. *Coord. Chem. Rev.*, **93**, 205-223 (1989).

Crichton R.R., Wilmet S., Legssyer R., Ward R.J., Molecular and cellular mechanisms of iron homeostasis and toxicity in mammalian cells, *J. Inorg. Biochem.*, **91**, 9-18 (2002).

Chaberek S., y Martell A.E., *Organic Sequestering Agents*, New York: John Wiley & Sons. (1959).

Chen R., Pignatello J., Role of Quinone Intermediates as Electron Shuttles in Fenton and Photo-Fenton Degradation of Aromatic Compounds, *Environ. Sci. Technol.*, **31**, 2399-2406 (1997).

Choi W., Hoffman M. R., Novel photocatalytic mechanisms for CHCl_3 , CHBr_3 and $\text{CCl}_3\text{CO}_2^-$ degradation and the rate of photogenerated trihalomethyl radicals on TiO_2 , *Environ. Sci. Technol.*, **31**, 89-95 (1997).

Chu W., Wong C.C., A disappearance model for the prediction of trichlorophenol ozonation, *Chemosphere*, **51**, 289-294 (2003).

Doménech X. *Química Ambiental*. Editorial Miraguano. Madrid, España. pp. 254 (1994).

Durán A., *Ingeniería Ambiental*, UNAM, pp 85-117 (2003)

Dwyer F.P., Mellor D.P., *Chelating Agents and Metal Chelates*. New York: Academic Press. (1964).

Fache F., Schulz E., Tommasino M. L., Lemaire M., Nitrogen-Containing Ligands for Asymmetric Homogeneous and Heterogeneous Catalysis, *Chem. Rev.*, **100**, 2159 (2000).

Galey J.B., Dumats J., Genard S., Destree O., Pichaud P., Ctroux P., Marrot L., Beck I., Fernandez B., Barre G., *et al.*, N,N'-bis-(3,4,5-trimethoxybenzyl) ethylenediamine N,N'-diacetic acid as a new iron chelator with potential medicinal applications against oxidative stress, *Biochem. Pharmacol.*, **51**, 103-115 (1996).

Grigoropoulou H., Philippopoulos C., Homogeneous oxidation of phenols in aqueous solution with hydrogen peroxide and ferric ions, *Water Sci. Tech.*, **36**, 151-154 (1997).

Haga M., Ali M. M., Koseki S., Fujimoto K., Yoshimura A., Nozaki K., Ohno T., Nakajima K., Stufkens D. J., Proton-Induced Tuning of Electrochemical and Photophysical Properties in Mononuclear and Dinuclear Ruthenium Complexes Containing 2,2'-Bis(benzimidazol-2-yl)-4,4'-bipyridine: Synthesis, Molecular Structure, and Mixed-Valence State and Excited-State Properties, *Inorg. Chem.*, **35**, 3335-3347 (1996).

Hatta T., Nakano O., Imai N., Takizawa N., Kiyohara H., Cloning and sequence analysis of hydroxyquinol 1,2-dioxygenase gene on 2,4,6-trichlorophenol degrading *Ralstonia picketti* DTP0602, and characterization of its product, *J. Biosci. Bioeng.*, **87**, 267-272 (1999).

Hernández I., Aguilar J., López E., Schifter I. S., Descomposición de fenol en medio acuoso con peróxido de hidrógeno catalizada por cenizas provenientes de la combustión de carbón mineral; CYTED. Catalizadores y Adsorbentes para la protección ambiental en la Región Iberoamericana, (1998).

Hoigné, J. Mechanisms, rates and selectivities of oxidations of organic compounds initiated by ozonation of water, in Handbook of Ozone Technology and Applications, Ann Arbor Science Publ., **1**, 341-379 (1982).

Huang C.P., Dong C., and Tang Z., Advanced chemical oxidation: its present role and potential future in hazardous waste treatment, *Waste Manage.*, **13**, 361-377 (1993).

Huston P. L., Pignatello J. J., Degradation of selected pesticide active ingredients and commercial formulations in water by photo-assisted Fenton reaction, *Water. Res.*, **33**, 1238-1246 (1999).

Huston P. L., Pignatello J. J., Reduction of perchloralkanes by ferrioxalate-generated carboxylate radical preceding mineralization by photo Fenton reaction, *Environ. Sci. Technol.*, **30**, 3457-3463 (1996).

Instituto Nacional de Investigaciones Electricas. Bifenilos Policlorados en Mexico, Dirección General de Regulación Ambiental. SEMARNAP, México. pp. 1-49 (1994).

Iñaki S., Técnicas de eliminación de los PCBs., *Ingeniería Química*, 2311, 65-69 (1988).

Irving C. H., Mellor D.H., Stability of metal complexes of 1,10-phenanthroline and its analogs. I. 1,10-Phenanthroline and 2,20-bipyridine, *J. Chem. Soc.*, 5222-5237 (1962).

Kiwi J., Lopez A., y Nadtochenko V., Mechanism and kinetics of the OH-radical intervention during Fenton oxidation in the presence of a significant amount of radical scavenger (Cl⁻), *Environ. Sci. Technol.*, **34**, 2162-2168 (2000).

Kunai A., Hata S., Ito S., Sasaki K. J., The role of oxygen in the hydroxylation reaction of benzene with Fenton's reagent. Oxygen 18 tracer study, *J. Am. Chem. Soc.*, **108**, 6012-6016 (1986).

Kurosaki H., Yoshida H., Fujimoto A., Goto M., Shionoya M., Kimura E., Espinosa E., Barbe J., Guillard R.. Synthesis and Cristal Structures of Palladium (II) Complexes of 1,11-bis(2-pyrridylmethyl)-1,4,8,11-tetrazacyclotetradecane-5,7-dione., *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 898-901 (2001).

Kwan W.P., Voelker B.M., Decomposition of hydrogen peroxide and organic compounds in the presence of dissolved iron and ferrihydrite, *Environ. Sci. Technol.*, **36**, 1467-1476 (2002).

Kwan W.P., Voelker B.M., Rates of hydroxyl radical generation and organic compounds oxidation in mineral-catalyzed Fenton-like systems, *Environ. Sci. Technol.*, **37**, 1150-1158 (2003).

Kwon B. G., Lee D.S., Kang N., Yoon J, Characteristics of p-chlorophenol oxidation by Fenton's reagent, *Water Res.*, **33**, 2110-2118 (1999).

Laat J.D., Gallard H., Catalytic decomposition of hydrogen peroxide by Fe(III) in homogeneous aqueous solution: Mechanism and kinetic modeling, *Environ. Sci. Technol.*, **33**, 2726-2732 (1999).

Lopez K.B., Schulman H.M., y Hermes-Lima M., Polyphenol tannic acid inhibits hydroxyl radical formation from Fenton reaction by complexing ferrous ions, *Biochim. Biophys. Acta*, **1472**, 142-152 (1999).

Lunar L., Sicilia D., Rubio S., Pérez-Benito D., Nickel U., Identification of metal degradation products under Fenton's reagent treatment using liquid chromatography-mass spectrometry, *Water. Res.*, **34**, 3400-3412 (2000).

Luo N., Kombo D.C., Osman R., Theoretical studies of hydrogen abstraction from 2-propanol by OH radical, *J. Phys. Chem.*, **A 101**, 926-936 (1997).

Martínez E. C. López G. D.; Tratamiento químico de contaminantes orgánicos El proceso Fenton; INGAR-Instituto de Desarrollo y Diseño (Conicet) y Universidad Tecnológica Nacional (Fac. Reg. Santa Fe) Santa Fe, Argentina

McAllister K. A., Lee H., Trevors J. T., Microbial degradation of pentachlorophenol, *Biodegradation*, **7**, 1-40 (1996).

Mckinzi A.M., Dchristina T.J., Microbially driven Fenton reaction for transformation of pentachlorophenol, *Environ. Sci. Technol.*, **33**, 1886-1891 (1999).

Nesheiwat F. K. Swanson A. G., Clean contaminated sites using Fenton's Reagent, *Chemical Engineering Progress*, **96**, 4, 61-66 (2000).

Óeberg L. G., Rappe C., Biochemical formation of PCDD/Fs from chlorophenols, *Chemosphere*, **25**, 49-52 (1992).

Packham E. D., Duxbury C. L., Mayfield C. I., Inniss W. E., Kruuv J., Thompson J. E., Quantitative analysis of pollutant-induced lethal and sublethal damage in cultured mammalian cells, *Bull. Environ. Contam. Toxicol.*, **29**, 739-746 (1983).

Pal N., Lewandowski G. A., Armenante P., Process optimization and degradation modeling of chlorophenols by phanerochaete chrysosporium, *Biotech. Bioeng.*, **46**, 599-609 (1995).

Parsons A.F., *An Introduction to Free Radical Chemistry*,. England: Oxford. (2002).

Perez M., Torrades F., Doménech X., y Peral J., Fenton and photo-Fenton oxidation of textile effluents, *Water Res.*, **36**, 2703-2710 (2002a).

Perez M., Torrades F., Garcia-Hortal J.A., Domenech X., y Peral J., Removal of organic contaminants in paper pulp treatment effluents under Fenton and photo-Fenton conditions, *Appl. Catal. B: Environ.*, **36**, 63-74 (2002b).

Pignatello J.J., Dark and photoassisted Fe³⁺-catalyzed degradation of chlorophenoxy herbicides by hydrogen peroxide, *Environ. Sci. Technol.*, **26**, 944-951 (1992).

Ramamoorthy S., Ramamoorthy S., Chlorinated organic compounds in the environment: regulatory and monitoring assessment, CRC Press, Boca Raton, FL, Lewis Publishers, 370 p (1997).

Rich Q. Waste treatment technologies, the choice is yours, *Pollut. Eng.*, **14**, 117 (1987).

Rodríguez A., Letón P., Rosal R., Dorado M., Villar S., Sanz J.; Tratamientos Avanzados de Aguas Residuales Industriales; CEIM, Dirección General de Universidades e Investigación, (2006).

Rusk J. D., Koppenol W. H., Oxidizing intermediates in the reaction of ferrous EDTA with hydrogen peroxide. Reactions with organic molecules and ferrocyclochrome, *J. Biol. Chem.*, **261**, 6730-6733 (1986).

Schirman J. P., Delavarenne S. Y., *Hydrogen Peroxide in Organic Chemistry*. Edition et documentation industrielle, Paris (1979).

Sen Gupta S., Stadler M., Noser C. A., Ghosh A., Steinhoff B., Lenoir D., Horwitz C. P., Schramm K., Collins T. J., Rapid total destruction of chlorophenols by activated hydrogen peroxide, *Science*, **296**, 326-328 (2002).

Simic M. G., Taylor K. A., Ward J. F., Von Sonntag C., Hauber J. N., Oxygen radicals in biology and medicine. Eds. Plenum Press., New York, 47-54 (1988).

Smith J. M.; Ingeniería de la Cinética Química; Compañía editorial continental, S.A. de C.V.; 1ª edición México (1986).

Steel P. J., Aromatic Nitrogen Heterocycles as Bridging Ligands; a Survey, *Coord. Chem. Rev.*, **106**, 227-265 (1990).

Sun Y., Pignatello J. J., Photochemical reactions involved in the total mineralization of 2,4-D by $\text{Fe}^{3+}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$, *Environ. Sci. Technol.*, **27**, 304-310 (1993a).

Sun Y., Pignatello J. J., Organic intermediates in the degradation of 2,4-dichlorophenoxyacetic acid by $\text{Fe}^{3+}/\text{H}_2\text{O}_2$ and $\text{Fe}^{3+}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$, *J. Agric. Food. Chem.*, **41**, 1139-1142 (1993b).

Sun Y., Pignatello J. J., Activation of hydrogen peroxide by iron (III) chelates for abiotic degradation of herbicides and insecticides in water, *J. Agric. Food. Chem.*, **41**, 308-312 (1993c).

Sun Y., Pignatello J. J., 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 (1992).

Tedder D. W., Pohland F. G., Emerging technologies in hazardous waste management, ACS Symposium, *J. Am. Chem. Soc.*, Washington, D.C. series **422** (1990).

Teel A.L., Warberg C.R., Atkinson D.A., y Watts R.J., Comparison of mineral and soluble iron Fenton's catalysts for the treatment of trichloroethylene, *Water. Res.*, **35**, 977-984 (2001).

Teel A.L., Watts R.J., Degradation of carbon tetrachloride by modified Fenton's reagent, *J. Hazzard Mater.*, **B94**, 179-189 (2002).

The Merck Index, 12th Ed., pág 7390, Merk and Co., Inc., New Jersey, U.S.A., (1996).

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

Winterbourn C.C., Toxicity of iron and hydrogen peroxide: The Fenton reaction, *Toxicol. Lett.*, **82/83**, 969-974 (1995).

Wu Y. C., International conference on physiochemical and biological detoxification of hazardous waste. Ed. Proceedings, Atlantic City, NJ. Mayo 1988, Technomic Publishings Co., Lancaster, PA, **1,2** (1989).

Yamazaki I., Piette L. H., ESR spin-trapping studies on the reaction of Fe²⁺ ions with H₂O₂-reactive species in oxygen toxicity in biology, *J. Biol. Chem.*, **265**, 1389-1394 (1990).

Yang C.C., Liu C.Y., Remediation of TCE contaminated soils by in situ EK-Fenton process, *J. Hazzard Mater.*, **B85**, 317-331 (2001).

YongChao Li, Bachas L. G., Bhattacharyya D., Kinetics studies of trichlorophenol destruction by Chelate-Based Fenton Reaction, *Enviromental Engineering Science*, **22**, 6, 756-771 (2005).

Zassinovich G., Mestroni G., Gladiani S., Asymmetric Hydrogen Transfer Reactions Promoted by Homogeneous Transition Metal Catalysts, *Chem. Rev.*, **92**, 1051 (1992).

Zepp R.G., Faust B.C., Holgne J., 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 (1992).

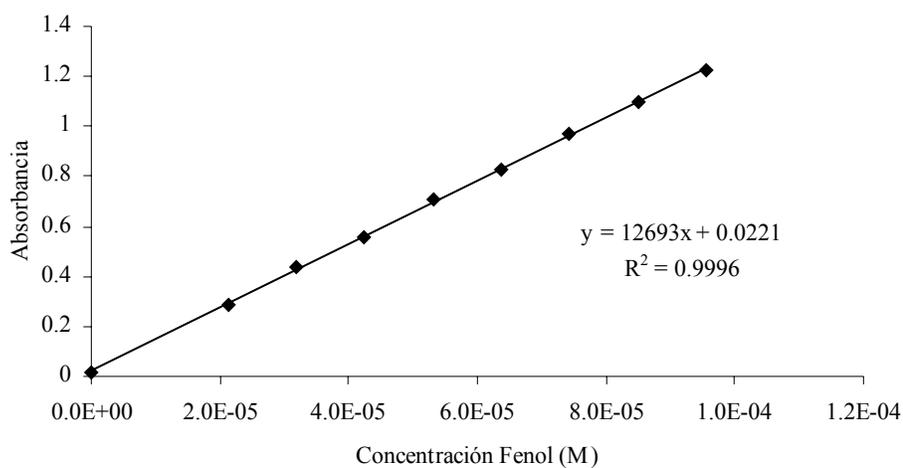
Zhou H., Smith D. W., Advanced technologies in water and wastewater treatment, *J. Environ. Eng. Sci.*, **1**, 247-264 (2002).

ANEXO A

Curva de calibración de fenol

Resultados de la curva de calibración, a diferentes concentraciones de fenol y monitoreadas mediante el método colorimétrico y espectrofotometría UV/vis.

mg fenol	Concentración real		Experimentos		\bar{A}
	M	mg/l	A_1	A_2	
0	0	0	0.0142	0.0137	0.01395
0.2	2.125E-05	2	0.2845	0.2854	0.28495
0.3	3.188E-05	3	0.4401	0.4407	0.4404
0.4	4.250E-05	4	0.5602	0.5606	0.5604
0.5	5.313E-05	5	0.7071	0.7061	0.7066
0.6	6.376E-05	6	0.8307	0.8318	0.83125
0.7	7.438E-05	7	0.9726	0.9722	0.9724
0.8	8.501E-05	8	1.0943	1.095	1.09465
0.9	9.563E-05	9	1.2293	1.2285	1.2289



ANEXO B

Simulación de condiciones de operación para la degradación de fenol

Para determinar las condiciones óptimas de la cinética de degradación de fenol, para cada sistema, se llevó a cabo una simulación a diferentes condiciones, empleando el modelo matemático encontrado en el diseño de experimentos.

Reactivo de Fenton ($\text{Fe}^{3+}/\text{H}_2\text{O}_2$):

Variable	Factor (x_c)	Niveles	
		mín.(x_i)	máx.(x_f)
x_1	mg/L Fe^{3+}	1	5.0
x_2	mg/L H_2O_2	30.0	50.0
x_3	pH	3.00	4.00

$$y = 61.92 + 28.172x_1 + 3.447x_2 + 10.115x_3 + 4.734x_1x_2 - 3.552x_1x_3 - 3.716x_2x_3 - 3.583x_1x_2x_3$$

Con el empleo del modelo matemático se obtuvieron los siguientes datos:

$\text{mgL}^{-1}\text{Fe}^{3+}$	$\text{mgL}^{-1}\text{H}_2\text{O}_2$	pH	x_1	x_2	x_3	y
1	30	3	-1.00	-1.00	-1.00	21.24
2	30	3	-0.50	-1.00	-1.00	32.94
3	30	3	0.00	-1.00	-1.00	44.64
4	30	3	0.50	-1.00	-1.00	56.35
5	30	3	1.00	-1.00	-1.00	68.05
1	40	3	-1.00	0.00	-1.00	20.08
2	40	3	-0.50	0.00	-1.00	35.94
3	40	3	0.00	0.00	-1.00	51.81
4	40	3	0.50	0.00	-1.00	67.67
5	40	3	1.00	0.00	-1.00	83.53
1	50	3	-1.00	1.00	-1.00	18.93
2	50	3	-0.50	1.00	-1.00	38.95
3	50	3	0.00	1.00	-1.00	58.97
4	50	3	0.50	1.00	-1.00	78.99
5	50	3	1.00	1.00	-1.00	99.01
1	30	3.5	-1.00	-1.00	0.00	35.04
2	30	3.5	-0.50	-1.00	0.00	46.75
3	30	3.5	0.00	-1.00	0.00	58.47

4	30	3.5	0.50	-1.00	0.00	70.19
5	30	3.5	1.00	-1.00	0.00	81.91
1	40	3.5	-1.00	0.00	0.00	33.75
2	40	3.5	-0.50	0.00	0.00	47.83
3	40	3.5	0.00	0.00	0.00	61.92
4	40	3.5	0.50	0.00	0.00	76.01
5	40	3.5	1.00	0.00	0.00	90.09
1	50	3.5	-1.00	1.00	0.00	32.46
2	50	3.5	-0.50	1.00	0.00	48.91
3	50	3.5	0.00	1.00	0.00	65.37
4	50	3.5	0.50	1.00	0.00	81.82
5	50	3.5	1.00	1.00	0.00	98.27
1	30	4.0	-1.00	-1.00	1.00	48.84
2	30	4.0	-0.50	-1.00	1.00	60.57
3	30	4.0	0.00	-1.00	1.00	72.30
4	30	4.0	0.50	-1.00	1.00	84.04
5	30	4.0	1.00	-1.00	1.00	95.77
1	40	4.0	-1.00	0.00	1.00	47.42
2	40	4.0	-0.50	0.00	1.00	59.73
3	40	4.0	0.00	0.00	1.00	72.04
4	40	4.0	0.50	0.00	1.00	84.35
5	40	4.0	1.00	0.00	1.00	96.66
1	50	4.0	-1.00	1.00	1.00	46.00
2	50	4.0	-0.50	1.00	1.00	58.88
3	50	4.0	0.00	1.00	1.00	71.77
4	50	4.0	0.50	1.00	1.00	84.65
5	50	4.0	1.00	1.00	1.00	97.54

Reactivo de Fenton modificado $[\text{Fe}(\text{phen})_3]^{2+}$

Variable	Factor (x_c)	Niveles	
		mín.(x_i)	máx.(x_f)
x_1	$\text{mgL}^{-1} \text{Fe}^{3+}$	1	3.0
x_2	$\text{mgL}^{-1} \text{H}_2\text{O}_2$	75.0	180.0
x_3	pH	3.00	4.00

$$y = 38.99 - 16.732x_1 + 14.645x_2 - 0.865x_3 - 11.251x_1x_2 + 4.863x_1x_3 - 0.574x_2x_3 + 0.186x_1x_2x_3$$

Con el empleo del modelo matemático se obtuvieron los siguientes datos:

mgL ⁻¹ Fe ³⁺	mgL ⁻¹ H ₂ O ₂	pH	x ₁	x ₂	x ₃	y
1	75	3	-1.00	-1.00	-1.00	34.79
2	75	3	0.00	-1.00	-1.00	24.64
3	75	3	1.00	-1.00	-1.00	14.48
1	120	3	-1.00	-0.14	-1.00	57.64
2	120	3	0.00	-0.14	-1.00	37.68
3	120	3	1.00	-0.14	-1.00	17.72
1	180	3	-1.00	1.00	-1.00	88.11
2	180	3	0.00	1.00	-1.00	55.07
3	180	3	1.00	1.00	-1.00	22.04
1	75	3.5	-1.00	-1.00	0.00	29.83
2	75	3.5	0.00	-1.00	0.00	24.35
3	75	3.5	1.00	-1.00	0.00	18.86
1	120	3.5	-1.00	-0.14	0.00	52.02
2	120	3.5	0.00	-0.14	0.00	36.90
3	120	3.5	1.00	-0.14	0.00	21.77
1	180	3.5	-1.00	1.00	0.00	81.62
2	180	3.5	0.00	1.00	0.00	53.64
3	180	3.5	1.00	1.00	0.00	25.65
1	75	4.0	-1.00	-1.00	1.00	24.86
2	75	4.0	0.00	-1.00	1.00	24.05
3	75	4.0	1.00	-1.00	1.00	23.25
1	120	4.0	-1.00	-0.14	1.00	46.40
2	120	4.0	0.00	-0.14	1.00	36.11
3	120	4.0	1.00	-0.14	1.00	25.83
1	180	4.0	-1.00	1.00	1.00	75.13
2	180	4.0	0.00	1.00	1.00	52.20
3	180	4.0	1.00	1.00	1.00	29.26

Reactivo de Fenton modificado [Fe(bipy)₂]²⁺

Variable	Factor (x _c)	Niveles	
		mín.(x _i)	máx.(x _f)
x ₁	mgL ⁻¹ Fe ³⁺	1	3.0
x ₂	mgL ⁻¹ H ₂ O ₂	30.0	50.0
x ₃	pH	3.00	4.00

$$y = 70.96 - 11.269x_1 + 15.805x_2 - 2.554x_3 + 9.521x_1x_2 - 3.340x_1x_3 + 1.846x_2x_3 - 0.010x_1x_2x_3$$

Con el empleo del modelo matemático se obtuvieron los siguientes datos:

mgL ⁻¹ Fe ³⁺	mgL ⁻¹ H ₂ O ₂	pH	x ₁	x ₂	x ₃	y
1	30	3	-1.00	-1.00	-1.00	77.02
2	30	3	0.00	-1.00	-1.00	59.56
3	30	3	1.00	-1.00	-1.00	42.10
1	40	3	-1.00	0.00	-1.00	81.44
2	40	3	0.00	0.00	-1.00	73.51
3	40	3	1.00	0.00	-1.00	65.59
1	50	3	-1.00	1.00	-1.00	85.87
2	50	3	0.00	1.00	-1.00	87.47
3	50	3	1.00	1.00	-1.00	89.08
1	30	3.5	-1.00	-1.00	0.00	75.95
2	30	3.5	0.00	-1.00	0.00	55.16
3	30	3.5	1.00	-1.00	0.00	34.37
1	40	3.5	-1.00	0.00	0.00	82.23
2	40	3.5	0.00	0.00	0.00	70.96
3	40	3.5	1.00	0.00	0.00	59.69
1	50	3.5	-1.00	1.00	0.00	88.51
2	50	3.5	0.00	1.00	0.00	86.77
3	50	3.5	1.00	1.00	0.00	85.02
1	30	4.0	-1.00	-1.00	1.00	74.88
2	30	4.0	0.00	-1.00	1.00	50.76
3	30	4.0	1.00	-1.00	1.00	26.64
1	40	4.0	-1.00	0.00	1.00	83.02
2	40	4.0	0.00	0.00	1.00	68.41
3	40	4.0	1.00	0.00	1.00	53.80
1	50	4.0	-1.00	1.00	1.00	91.16
2	50	4.0	0.00	1.00	1.00	86.06
3	50	4.0	1.00	1.00	1.00	80.96

ANEXO C

Cinética química de degradación de fenol por el reactivo de Fenton y Fenton modificado

Reactivo de Fenton

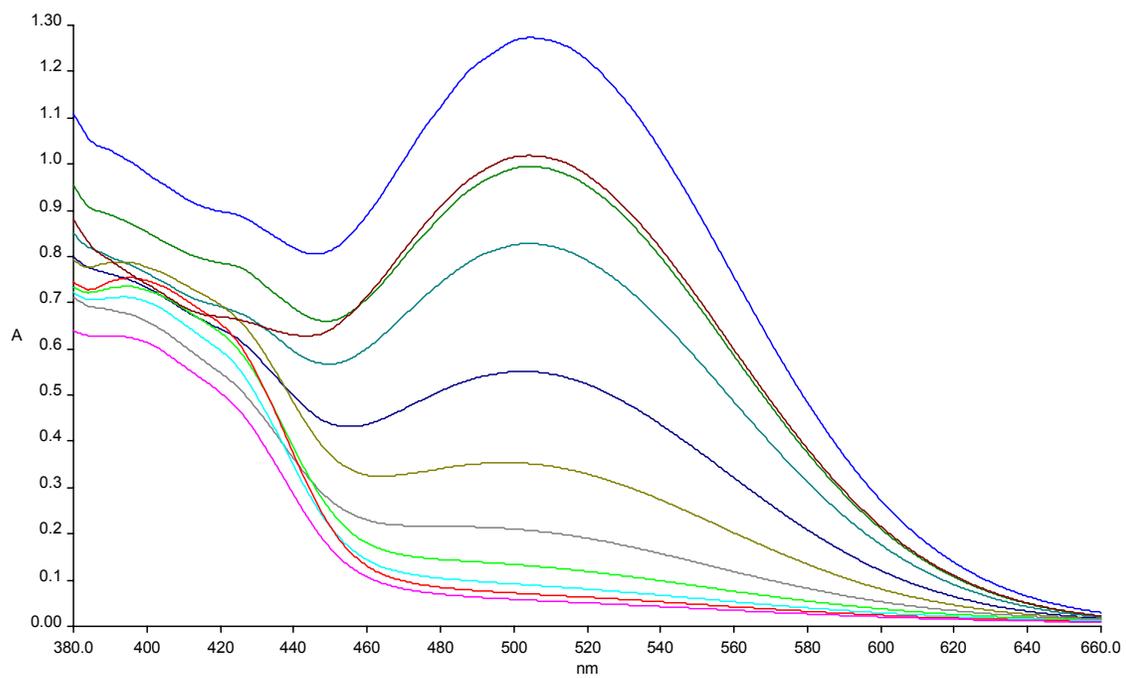
CONDICIONES: 5.0 mg/L Fe^{3+} :30 mg/L H_2O_2

V muestra =100 mL pH=4.0

V muestra análisis =10 mL + 2 mL metanol (0.1N); fenol monitoreado por método colorimétrico

Método colorimétrico: 250 μL NH_4OH + 30-60 μL buffer + 100 μL 4-aminoantipirina + 100 μL ferricianuro de potasio

Tiempo (min)	Fenol * 10^{-5} (M)	k_1 min^{-1}	k_2 $L / (\text{mol} * \text{min})$	$\ln(\text{Ca}/\text{Cao})$	$(1/\text{Ca})-(1/\text{Cao})$
0	9.82	0	0	0	0
2	7.86	0.11089	1264.6	0.22263	0.02539
4	7.62	0.06316	732.0	0.25364	0.02940
6	6.41	0.07113	903.7	0.42656	0.05417
8	4.44	0.09945	1543.2	0.79377	0.12339
10	2.68	0.12978	2710.0	1.29860	0.27130
12	1.51	0.15625	4686.6	1.87231	0.56042
14	0.91	0.17016	7148.9	2.38203	1.00070
16	0.56	0.17897	10519.2	2.86424	1.68388
18	0.38	0.18142	14248.8	3.26525	2.56483
20	0.31	0.17272	15550.9	3.45238	3.11360
		$k_{prom} =$	0.13339		



Espectro UV/vis para la degradación de fenol por el método colorimétrico de 4-aminoantipirina

Reactivo de Fenton modificado $[\text{Fe}(\text{bipy})_2]^{2+}$

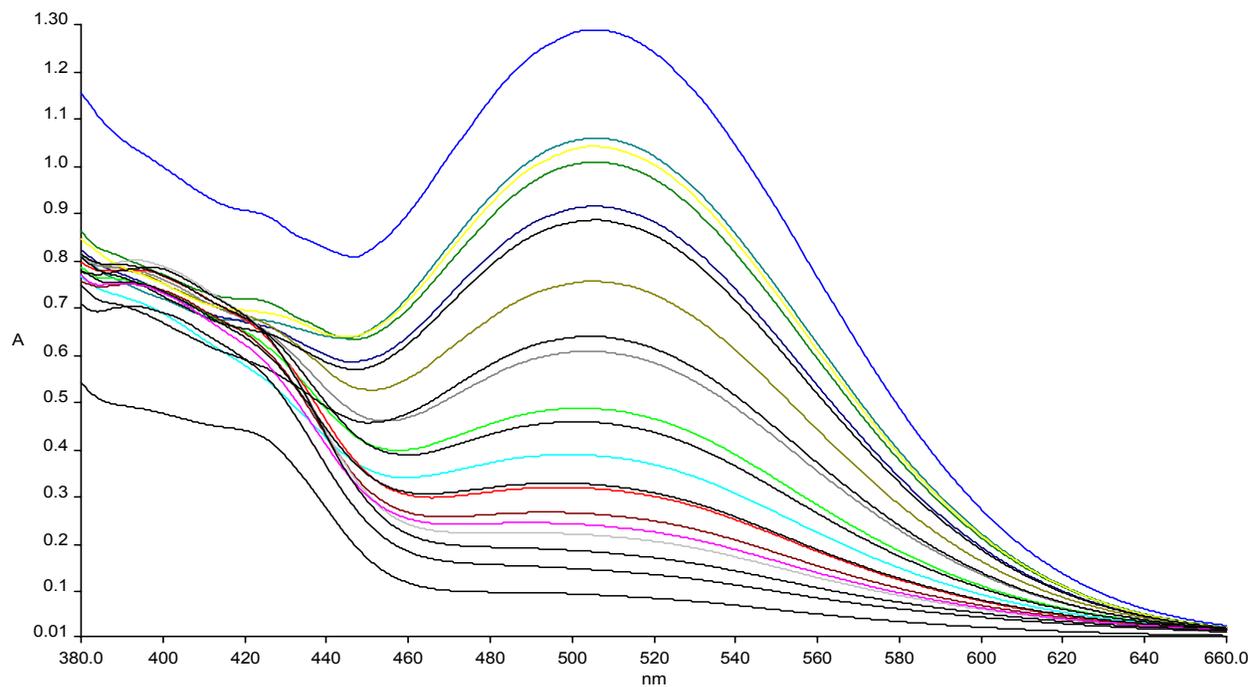
CONDICIONES: 1.0 mg/L Fe^{3+} :30 mg/L H_2O_2

V muestra =100 mL pH=4.0

V muestra análisis =10 mL + 2 mL metanol (0.1N); fenol monitoreado por método colorimétrico

Método colorimétrico: 250 μL NH_4OH + 30-60 μL buffer + 100 μL 4-aminoantipirina + 100 μL ferricianuro de potasio

Tiempo (min)	Fenol (M)	k_1 min^{-1}	k_2 $L / (\text{mol}*\text{min})$	$\ln(\text{Ca}/\text{Cao})$	$(1/\text{Ca})-(1/\text{Cao})$
0	9,92E-05	0	0	0	0
3	7,92E-05	0,0752	850,02	0,2256	2550,07
6	6,99E-05	0,0584	704,35	0,3502	4226,10
9	5,18E-05	0,0722	1025,50	0,6502	9229,46
12	3,67E-05	0,0830	1433,20	0,9957	17198,46
15	2,61E-05	0,0891	1884,51	1,3364	28267,66
18	1,92E-05	0,0912	2330,42	1,6415	41947,59
21	1,40E-05	0,0933	2924,68	1,9594	61418,35
24	8,75E-06	0,1012	4340,85	2,4282	104180,42
27	6,13E-06	0,1031	5664,38	2,7836	152938,28
	$k_{prom} =$	0,0852			



Espectro UV/vis para la degradación de fenol por el método colorimétrico de 4-aminoantipirina

Reactivo de Fenton modificado $[\text{Fe}(\text{phen})_3]^{2+}$

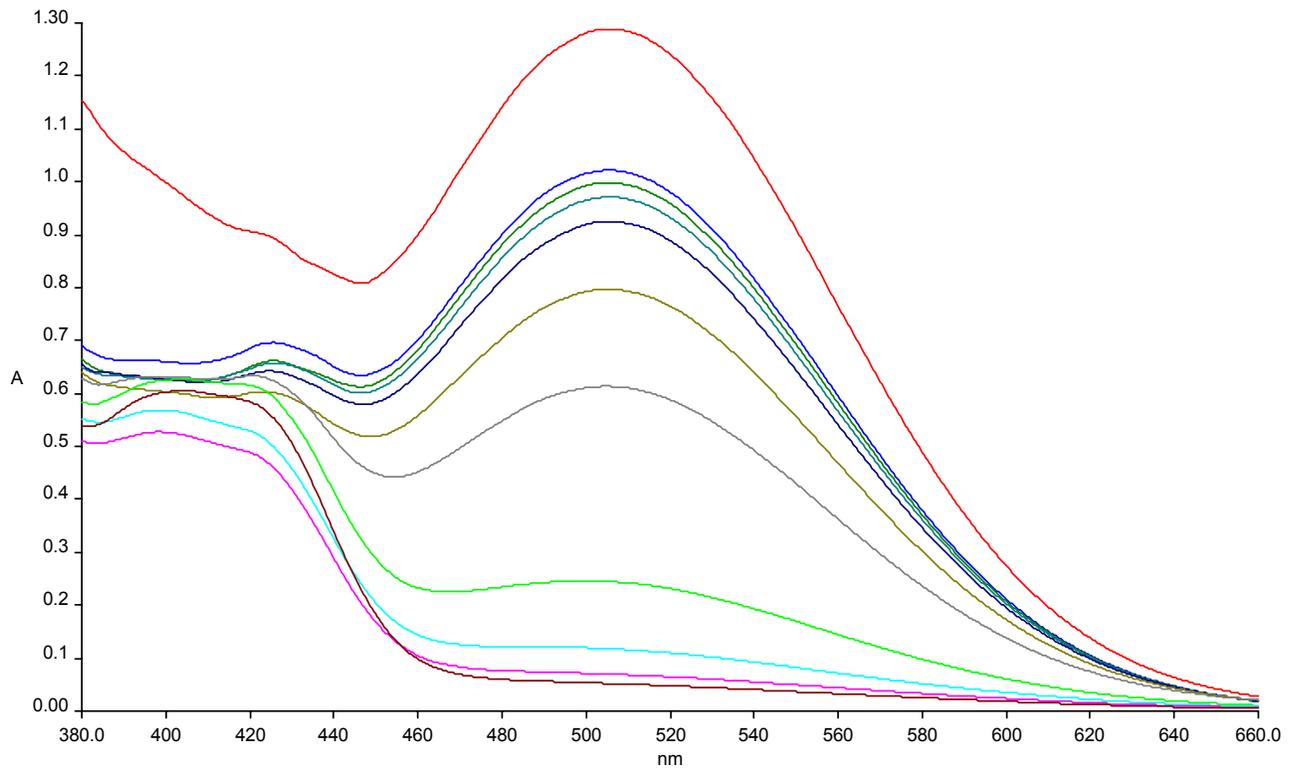
CONDICIONES: 1.0 mg/L Fe^{3+} :180 mg/L H_2O_2

V muestra =100 mL pH=3.0

V muestra análisis =10 mL + 2 mL metanol (0.1N); fenol monitoreado por método colorimétrico

Método colorimétrico: 250 μL NH_4OH + 30-60 μL buffer + 100 μL 4-aminoantipirina + 100 μL ferricianuro de potasio

Tiempo (min)	Fenol * 10^{-5} (M)	k_1 min^{-1}	k_2 $L / (\text{mol}*\text{min})$	$\ln(\text{Ca}/\text{Cao})$	$(1/\text{Ca})-(1/\text{Cao})$
0	9.92			0	0
6	8.05	0.0350	391.705	0.20888	0.02342
12	7.81	0.0200	227.001	0.23915	0.02723
18	7.63	0.0146	168.480	0.26247	0.03026
24	7.24	0.0131	155.321	0.31493	0.03732
30	6.59	0.0138	170.238	0.40900	0.05094
36	5.33	0.0175	241.414	0.62120	0.08681
42	2.50	0.0339	710.583	1.37826	0.29919
48	1.05	0.0481	1836.237	2.24576	0.85157
54	0.52	0.0552	3476.116	2.95814	1.84094
60	0.29	0.0592	5631.174	3.54283	3.38351
	$k_{prom} =$	0.0310			



Espectro UV/vis para la degradación de fenol por el método colorimétrico de 4-aminoantipirina

ANEXO D

Análisis elemental

Reactivo de Fenton modificado $[\text{Fe}(\text{phen})_3]^{2+}$

EAGER 200 - SUMMARY

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

#	Group	Sample Name	Sample Num.	Filename	Weight
92	1	Fen 1:3	92	OT4134a	.895

Component name Concentrations

Nitrogen (%)	10.82043
Carbon (%)	55.62003
Hydrogen (%)	4.301084
Sulphur (%)	0

#	Group	Sample Name	Sample Num.	Filename	Weight
93	1	Fen 1:3	93	OT4134b	.806

Component name Concentrations

Nitrogen (%)	10.75007
Carbon (%)	55.44915
Hydrogen (%)	4.497989
Sulphur (%)	0

	Average	Group 1 Std. Dev.	% Rel. S. D.	Variance
Nitrogen (%)	10.78525	4.983532E-02	.4620692	2.483559E-03
Carbon (%)	55.53459	.1185572	.2134835	1.405581E-02
Hydrogen (%)	4.399537	.139237	3.16481	1.938693E-02
Sulphur (%)	0	0	0	0

% Teórico: Analizador Elemental Fisons EA1108

C= 58.71 Fecha de análisis: 23 de Febrero 2007

H= 4.19 Realizó: Victor Hugo Lemus Neri

N= 9.78 Observaciones: Ninguna

S= 0

Análisis elemental

Reactivo de Fenton modificado $[\text{Fe}(\text{bipy})_2]^{2+}$

EAGER 200 - SUMMARY

Company name : USAI
 Operator ID : YIF/NLB
 Method in use : chns

#	Group	Sample Name	Sample Num.	Filename	Weight
1751		dipifeclo3	175	OT2514a	1.025

Component name Concentrations

Nitrogen (%)	11.1315
Carbon (%)	48.31824
Hydrogen (%)	3.978245

#	Group	Sample Name	Sample Num.	Filename	Weight
1761		dipificlo3	176	OT2514b	1.03

Component name Concentrations

Nitrogen (%)	11.19298
Carbon (%)	48.45068
Hydrogen (%)	3.91864

	Average	Group 1 Std. Dev.	% Rel. S. D.	Variance
Nitrogen (%)	11.16224	4.353244E-02	.3899973	1.895073E-03
Carbon (%)	48.38446	9.262583E-02	.1914372	8.579545E-03
Hydrogen (%)	3.948442	.0421553	1.067644	1.77707E-03