



Universidad Nacional Autónoma de México



FACULTAD DE QUÍMICA

**ESTUDIO COMPARATIVO DEL REACTIVO FENTON CONTRA EL REACTIVO  
FENTON MODIFICADO EN LA DEGRADACIÓN DE FENOL Y  
4-CLOROFENOL.**

**TESIS**

**QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE**

**INGENIERO QUÍMICO**

**PRESENTA**

**IVÁN ALEJANDRO REYES DOMÍNGUEZ**

**MÉXICO, D.F.**

**2008**



Universidad Nacional  
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

**Biblioteca Central**



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

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

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

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

**Jurado asignado:**

Presidente	VÍCTOR MANUEL LUNA PABELLO
Vocal	THANGARASU PANDIYAN
Secretario	ALFONSO DURAN MORENO
1 er. Suplente	JUVENAL FLORES DE LA ROSA
2°. Suplente	JOSÉ AGUSTÍN GARCÍA REYNOSO

Sitio donde se desarrollo el tema:

Laboratorio 114 edificio F, Facultad de Química, UNAM.

ASESOR: Dr. THANGARASU PANDIYAN

\_\_\_\_\_

SUSTENTANTE: IVÁN ALEJANDRO REYES DOMÍNGUEZ

\_\_\_\_\_

## **AGRADECIMIENTOS.**

A la UNAM y en especial a la Facultad de Química, a la que me debo profesionalmente.

Al Dr. Thangarasu Pandiyan, por su bondad y sapiencia que impacta y trasciende.

Al M. en I. Jacinto Morales Roque por su paciencia y sabios consejos para el logro de mis propósitos académicos.

A nuestros queridos y respetados maestros, que siempre hicieron su mejor esfuerzo y de manera incondicional brindaron su enseñanza, su experiencia y valiosos consejos.

A mis padres y hermanos, por toda una vida de esfuerzos, brindándome siempre cariño y apoyo cuando mas lo necesité.

A la familia Salinas Domínguez, por su apoyo incondicional y sobre todo a la memoria de Teresita de Jesús<sup>†</sup>, que siempre creyó en mí.

A mis demás seres queridos, que de alguna manera me apoyaron y alentaron a seguir adelante.

A mis compañeros de escuela y trabajo, que siempre están dispuestos a participar y a brindar algo de si, para un amigo y compañero.

”Lo importante en el hombre no es vencer, sino lograr y su razón de existir no solo es buscar y encontrarse, sino ser, siendo inicio y fin, morir y renacer, y el tiempo y el lugar a cada paso, llevando la capacidad de dar”.

***Emilio Rojas: El pequeño hombre.***

La Batalla de la Vida no siempre la gana el hombre más fuerte o más rápido; pero tarde o temprano el hombre que gana es aquel que cree poder hacerlo.

***Autor desconocido: Si tu crees.***



---

## Objetivos

- Objetivo general. 41
- Objetivos particulares. 41

## Capítulo 3 Metodología

- 3.1 Reactivos y equipo. 42
- 3.2 Técnicas analíticas. 42
  - 3.2.1 Análisis elemental. 42
  - 3.2.2 Método fotométrico directo para la determinación de compuestos fenólicos. 44
- 3.3 Diagrama de flujo de la experimentación. 46
  - 3.3.1 Formación de ligante. 47
  - 3.3.2 Formación de complejos de hierro. 47
  - 3.3.3 Curva de calibración. 48
  - 3.3.4 Degradación de fenol y 4-clorofenol, proceso Fenton y Fenton modificado. 48
  - 3.3.5 Diseño de experimentos. 49
  - 3.3.6 Experimentación real. 53
  - 3.3.7 Cinética química. 55

## Capítulo 4 Resultados

- 4.1 Curva de calibración de fenol. 60
- 4.2 Degradación de fenol, reactivo Fenton. 61
  - 4.2.1 Variables codificadas. 61
  - 4.2.2 Experimentación. 63
  - 4.2.3 Cálculo de los efectos de las variables. 64
  - 4.2.4 Análisis de los efectos de las variables. 65
  - 4.2.5 Modelo matemático obtenido. 66
- 4.3 Resultados del análisis elemental, complejos de hierro:  $[\text{Fe}(\text{terpy})\text{Cl}_2]$  y  $[\text{Fe}(\text{ntb})\text{Cl}_3]$  67
- 4.4 Degradación de fenol vía reactivo Fenton modificado;

---

sistema $[\text{Fe}(\text{terpy})]^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$ .	68
4.4.1 Variables codificadas.	68
4.4.2 Experimentación.	69
4.4.3 Cálculo de los efectos de las variables.	70
4.4.4 Análisis de los efectos de las variables.	70
4.4.5 Modelo matemático obtenido.	71
4.5 Degradación de fenol vía reactivo Fenton modificado;	
sistema $[\text{Fe}(\text{ntb})]^{3+}/\text{H}_2\text{O}_2$ .	72
4.5.1 Variables codificadas.	72
4.5.2 Experimentación.	73
4.5.3 Cálculo de los efectos de las variables.	74
4.5.4 Análisis de los efectos de las variables.	74
4.5.5 Modelo matemático obtenido	75
4.6 Simulación del diseño experimental.	76
4.6.1 Reactivo Fenton. $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$	76
4.6.2 Reactivo Fenton modificado. $[\text{Fe}(\text{terpy})]^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$	76
4.6.3 Fenton modificado. $[\text{Fe}(\text{ntb})]^{3+}/\text{H}_2\text{O}_2$	76
4.7 Cinética Química de Degradación de Fenol.	77
4.7.1 Determinación del orden de reacción, mediante la constante de velocidad, k.	77
4.7.2 Resultados de la cinética de degradación de fenol, reactivo Fenton, $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$ .	79
4.7.3 Resultados de la cinética de degradación, reactivo Fenton modificado. $[\text{Fe}(\text{terpy})]^{2+} / \text{H}_2\text{O}_2$	82
4.7.4 Resultados de la cinética de degradación, reactivo Fenton modificado $[\text{Fe}(\text{ntb})]^{3+}/\text{H}_2\text{O}_2$ .	85
4.8 Aplicación del diseño experimental.	88
4.8.1 $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$ .	88
4.8.2 $[\text{Fe}(\text{terpy})]^{2+} / \text{H}_2\text{O}_2$ .	89
4.8.3 $[\text{Fe}(\text{ntb})]^{3+}/\text{H}_2\text{O}_2$ .	90
4.9 Comparación Fenton normal contra Fenton	

---

modificado, para la degradación de fenol.	91
4.10 Cinética de degradación de 4-clorofenol (4-CP).	92
4.10.1 Curva de calibración para 4-clorofenol.	92
4.10.2 Resultados de la cinética de degradación de 4-CP. Reactivo fenton, $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$ .	93
4.10.3 Resultados de la cinética de degradación de 4-CP. reactivo Fenton modificado. $[\text{Fe}(\text{terpy})]^{2+} / \text{H}_2\text{O}_2$ .	95
4.10.4 Resultados de la cinética de degradación de 4-CP. reactivo Fenton modificado $[\text{Fe}(\text{ntb})]^{3+}/\text{H}_2\text{O}_2$ .	97
4.11 Comparación entre la degradación de fenol contra 4-CP, reactivo Fenton y Fenton modificado.	100
4.12 Degradación de fenol a pH neutro.	101
4.13 Evaluación de precios.	102
<b>Capitulo 5 Discusión de Resultados</b>	
5.1 Diseño Experimental.	103
5.2 Degradación de fenol: cinética química.	103
5.3 Comparación entre reactivo Fenton y Fenton modificado.	104
5.4 Degradación de 4CP.	105
5.5 Degradación de fenol a pH neutro.	106
5.6 Evaluación de precios.	106
<b>Conclusiones y recomendaciones</b>	107
<b>Referencias</b>	110
<b>Anexos</b>	
A.- Análisis elemental $\text{Fe}(\text{terpy})\text{Cl}_2$ y espectro UV/visible.	I
B.- Curva de calibración de 4-CP.	III

---

C.- Simulación de condiciones de operación para la degradación de fenol, reactivo Fenton modificado ( $[Fe(terpy)]^{2+}$ ).	IV
D.- Cinética química, cálculo del orden de reacción, Fenton modificado, ( $[Fe(terpy)]^{2+}$ ).	VI

## Introducción

El fenol y los clorofenoles son compuestos orgánicos presentes en las aguas residuales de muchos procesos industriales (petrolera, papel, pinturas, etc.), es importante mencionar que son compuestos de elevada toxicidad y por lo tanto merecen una especial atención. Diversos son los tratamientos para la eliminación de los compuestos fenólicos en las aguas residuales, ya sea no destructivos (adsorción y extracción) o destructivos (biológicos, oxidación directa y los denominados procesos de oxidación avanzada, POA's).

Dentro de los POA's destaca el uso del llamado proceso Fenton, que ha tenido amplia utilización en los últimos tiempos que consiste en la oxidación por combinación de peróxido de hidrógeno y con hierro, y se realiza en medio ácido, que corresponde a la máxima formación de radicales libres en el sistema  $H_2O_2/Fe^{2+}$  donde el hierro se utiliza como catalizador.

La dificultad asociada al ajuste del pH en grandes volúmenes de agua residual, además los efectos negativos de las bajas condiciones de pH hacia los ecosistemas han limitado el uso de este proceso. Una de las posibles soluciones planteada hacia este problema es utilizar una combinación de hierro quelado como catalizador y peróxido de hidrógeno estabilizado (sin adición de ácido) para promover la generación de radicales OH, bajo condiciones neutras de pH.

En el presente trabajo se realiza un estudio comparativo entre el reactivo Fenton y el reactivo Fenton modificado en la degradación de fenol, en este último utilizando dos compuestos de hierro: el  $[Fe(ntb)]^{3+}$  y el  $[Fe(terpy)]^{2+}$  obtenidos en el laboratorio. Los ligantes base para dichos complejos son la 2,2':6',2''-terpiridina y la tris(2-benzimidazol-ilmetil)amina. Se empleó un diseño factorial tipo  $N = 2^k$  para conocer las dosis óptimas de reactivos y posteriormente conocer el comportamiento de la cinética química de degradación.

## Capítulo 1 Antecedentes

El 59% del consumo total de agua en los países desarrollados se destina a uso industrial, el 30% a consumo agrícola y un 11% a gasto doméstico, según se indica en el primer informe de Naciones Unidas sobre el desarrollo de los recursos hídricos del mundo, *Agua para todos, agua para la vida* (Marzo, 2003). En 2025, el consumo de agua destinada a uso industrial alcanzará los 1.170 km<sup>3</sup> / año, cifra que en 1995 se situaba en 752 km<sup>3</sup>/año. El sector productor no sólo es el que más gasta, también es el que más contamina. Más de un 80% de los desechos peligrosos del mundo se producen en los países industrializados, mientras que en las naciones en vías de desarrollo un 70% de los residuos que se generan en las fábricas se vierten al agua sin ningún tipo de tratamiento previo, contaminando así los recursos hídricos disponibles. Estos datos aportan una idea de la importancia que tiene el tratamiento y la reutilización de aguas residuales en el sector industrial en el mundo, y más aún en países que saldan su balance de recursos hídricos con números rojos.

El problema de protección y remediación del medio ambiente por diferentes tipos de contaminantes, es actualmente el 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 las industrias de transportación han llevado a un incremento continuo en la contaminación de la biosfera 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 permitidos, poniendo en peligro la salud y vida de los seres humanos.

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). Los efluentes acuosos provenientes de

una gran variedad de industrias contienen compuestos orgánicos como fenoles, bencenos, alcoholes, aminas, éteres y derivados aromáticos clorados en distintas concentraciones y combinaciones que son tóxicos y peligrosos, tanto para su descarga, así como también para su almacenamiento.

Los contaminantes de origen estructural pueden clasificarse de acuerdo con la rama industrial en donde se producen y en base a su composición, como se muestra en la tabla 1.1.

Tabla 1.1 Principales industrias contaminantes y tipo de compuestos que emiten al ambiente.

<i><b>INDUSTRIA</b></i>	<i><b>EMISION CONTAMINANTE</b></i>
Petrolera y petroquímica	Petróleo crudo, aceites, naftas, aromáticos, mercaptanos, fenol, sulfuro de hidrogeno.
Del carbón	Fenol, piridina, grasas, amoniaco, hidrocarburos.
Pulpa y papel	Mercaptanos, sulfitos, cetonas, alcoholes, aldehídos.
Tintes y pinturas	HNO <sub>3</sub> , H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , aminas, colorantes.
Polímeros	Alcoholes, hidrocarburos, fenoles, aldehídos
Del cloro	Cloro, cloruros, HCl, mercurio.

Fuente: Hernández ,2002

La eliminación efectiva de contaminantes orgánicos de las aguas residuales industriales es un problema de gran importancia y cuya solución es urgente.

Entre los compuestos con mas alta toxicidad presentes en las corrientes de agua se encuentra el fenol, el cual al reaccionar con el cloro que se utiliza en la mayoría de los países para el tratamiento del agua potable, forma compuestos fenil-policlorados que son tóxicos y más resistentes a la biodegradación que el mismo fenol (tienen un tiempo de vida media de descomposición entre 2 y 72 días). Por lo tanto es estrictamente necesaria la eliminación completa del fenol de las aguas

residuales antes que sean vertidas a los causes naturales. La legislación ambiental ha sido estricta en este aspecto.

En la tabla 1.2 se puede observar el posicionamiento de los fenoles de acuerdo a su toxicidad en una lista publicada por la EPA en el año de 1991.

Reisch (1994), describe las fuentes mas importantes de contaminación por fenoles, se pueden mencionar las siguientes: Hornos de coque (28-3900 mg/L), refinerías de petróleo (6-500 mg/L), petroquímica (2.8-1220 mg/L). En el caso de plantas de resinas fenólicas, fábricas de fertilizantes, explosivos y herbicidas (600-2000 mg/L).

Debido a la estabilidad y a la solubilidad del fenol en agua, su degradación es difícil. Se pueden distinguir dos tipos de métodos para el tratamiento de efluentes fenólicos industriales: los no destructivos, que permiten la recuperación y reutilización del fenol, como la adsorción en carbón activado y extracción con solventes (estos métodos generalmente se usan cuando la carga de fenol en el efluente es elevada); y los destructivos, en los que el fenol es transformado por oxidación, ya sea biológica, química o electroquímica (utilizados para concentraciones bajas de fenol).

La elección del oxidante en este último caso es un asunto extremadamente importante. Hasta hace algunos años, sólo el costo había sido la principal consideración. Por ello, el obvio ganador era el oxígeno molecular debido a su bajo costo y simplicidad; además es el oxidante más limpio de todos los puntos de vista ambiental. Oxidantes como el dióxido del manganeso, el permanganato y el dicromato de potasio entre otros, han sido los oxidantes clásicos empleados en la industria química. Sin embargo, la remoción del desecho de las sales (subproductos de estos oxidantes) es difícil y costosa. El oxidante más prometedor (distinto del oxígeno molecular) es el peróxido de hidrógeno ya que el subproducto

es el agua, lo que le da a este compuesto grandes ventajas en términos de costos ambientales.

En los procesos en los que se emplean oxidantes químicos como el peróxido de hidrógeno y el ozono entre otros, la utilización de catalizadores sería de gran ayuda en lo que a eficiencia se refiere, pero desafortunadamente el desarrollo de estos sistemas es aún incipiente, especialmente a baja temperatura y en fase acuosa. Por lo tanto, un proceso catalítico que degrade parcial o completamente los compuestos orgánicos sería un gran aporte en este campo.

Una de estas tecnologías utilizada en años recientes es el proceso de oxidación Fenton, que posee la ventaja de producir simultáneamente la oxidación y coagulación química.

Este proceso consiste en la oxidación por combinación de peróxido de hidrógeno con hierro (II) y se realiza en medio ácido, que corresponde a la máxima relación de formación de radicales libres en el sistema  $H_2O_2-Fe^{2+}$ , donde el hierro se utiliza como catalizador. Este proceso donde se controla la concentración de peróxido de hidrógeno, la de hierro y el pH se le denomina *proceso Fenton*.

El agua es tanto un derecho como una responsabilidad, y tiene valor económico, social y ambiental. Cada ciudadano, cada empresa, ha de tomar conciencia de que el agua dulce de calidad es un recurso natural, cada vez más escaso tanto a nivel superficial como subterráneo, necesario no sólo para el desarrollo económico, sino imprescindible como soporte de cualquier forma de vida en la naturaleza. No cabe duda de que la industria es motor de crecimiento económico y, por lo tanto, clave del progreso social.

El adecuado tratamiento de aguas residuales industriales y su posterior reutilización para múltiples usos contribuye a un consumo sostenible del agua y a la regeneración ambiental del dominio público hidráulico y marítimo y de sus

ecosistemas. Sin olvidar que el agua de calidad es una materia prima crítica para la industria.

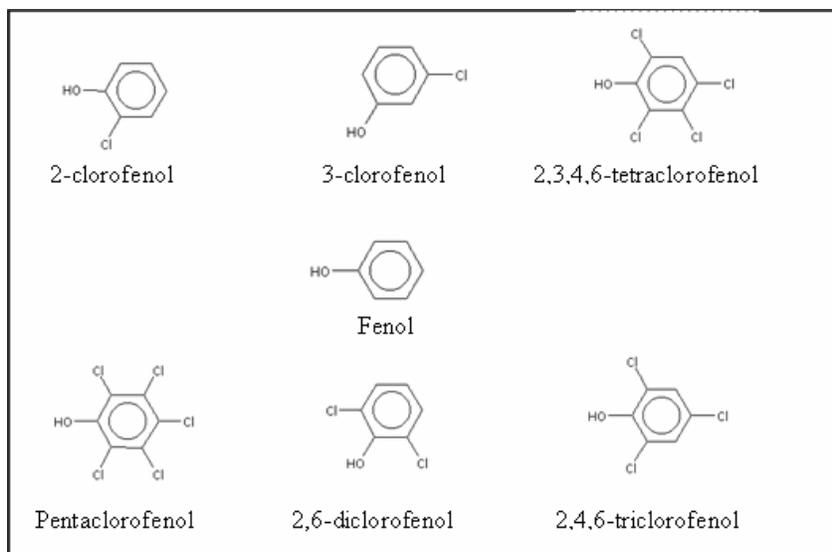
Tabla 1.2 Compuestos fenólicos clasificados por la EPA dentro de las 275 sustancias más peligrosas en lo que se refiere a su toxicidad.

<i>Posición</i>	<i>Nombre del compuesto</i>	<i>Puntaje total</i>
31	<i>Pentaclorofenol</i>	1028
85	<i>Fenol</i>	804
94	<i>2,4,6-triclorofenol</i>	780
115	<i>2,4,5-triclorofenol</i>	754
121	<i>2,4-dinitrofenol</i>	735
130	<i>2,4-dimetilfenol</i>	708
143	<i>Tetraclorofenol</i>	662
243	<i>2,4-diclorofenol</i>	507
245	<i>2-clorofenol</i>	493

Fuente:Bravo, 2002.

### 1.1 Fenol y clorofenoles:

De los diferentes tipos de contaminantes presentes en los efluentes de origen industrial, el fenol y derivados merecen una atención especial debido a su alta toxicidad. Son compuestos que se caracterizan por tener un núcleo aromático unido a un grupo hidroxilo. Bajo esta definición quedan incluido el fenol propiamente dicho, los fenoles di y trihidricos, los ácidos hidrogenoicos, nitrofenoles, clorofenoles, aminofenoles, fenoxifenoles etc. Las propiedades de cada uno de estos compuestos químicos dependerá de la naturaleza de los grupos sustituidos en el anillo bencénico (Train, 1979). Del total de los compuestos fenólicos conocidos, aproximadamente el 4% son producidos naturalmente y el 96% restante son de origen sintético.



Fuente: Base de Datos de Referencia Estándar del NIST Número 69.

Figura 1.3. Estructura del fenol y de algunos clorofenoles

**Fenoles naturales:** Son un grupo de sustancias químicas orgánicas de importancia biológica. Se encuentran formando parte de algunas estructuras celulares de las plantas y árboles (agujas de pino), mientras que otros se forman como productos del metabolismo celular (en la orina de los herbívoros como fenolsulfato), en la combustión de la madera, o bien, son producidos por algunos vegetales como compuestos bactericidas; también se encuentran como subproductos de la descomposición de la materia orgánica.

**Fenoles sintéticos:** Los fenoles sintéticos o artificiales son todos aquellos que son fabricados por el hombre o liberados como resultado de las diversas actividades industriales. En los Estados Unidos, aproximadamente el 2% del total de la producción de compuestos químicos orgánicos son fenoles y constituyen una materia prima clave en diversas industrias. Entre los compuestos fenólicos sintéticos está el fenol propiamente dicho, el cual es una sustancia cristalizada, incolora, cuyo olor es característico; es cáustico (corrosivo) y tóxico, razón por la cual se emplea como desinfectante; de hecho, es el desinfectante más antiguo que se conoce, pero como es altamente tóxico, se comenzaron a investigar otros fenoles, tales como los polifenoles con sustituyentes alquílicos (Dévoré, 1979).

Estos últimos se utilizan en terapéutica para preparar medicamentos, específicamente derivados del ácido salicílico. También se emplean en perfumería y en la industria de los explosivos los utilizan para fabricar ácido pícrico, también el fenol es utilizado en la manufactura de adhesivos, disolventes y fertilizantes. Asimismo, son materia prima en la industria de materias plásticas (fenoplastos) y de textiles (nylon y perlón). Se usan también para refinar petróleo, fabricar colorantes, taninos sintéticos y hormonas vegetales, entre otros.

Como se puede observar el fenol es una materia prima muy importante desde el punto de vista económico. El proceso industrial más usado para la obtención del fenol es a partir de la oxidación del cumeno y posterior descomposición obteniéndose fenol y acetona. Otros procesos de obtención de fenol son a partir de la oxidación del tolueno o de la gasificación del carbón.

De los fenoles sintéticos, los clorofenoles son los más comunes, son altamente tóxicos y persistentes en el ambiente, estando en esta categoría el pentaclorofenol (PCP) y el tetraclorofenol (TCP) que se utilizan en la preparación de plaguicidas (funguicidas y herbicidas) y en la industria de la pulpa del papel, así como en conservadores de la madera; también se forman durante los procesos de desinfección de las aguas residuales (Wang y Muthukrishnan, 1995). Hay 5 tipos básicos de clorofenoles y 19 clorofenoles diferentes.

Los clorofenoles se obtienen por cloración directa del fenol. Por ejemplo el 2-clorofenol se produce por contacto directo con cloro gaseoso, aunque también se produce el 4-clorofenol como subproducto. La proporción entre ambos depende del reactivo, el medio de reacción y de la temperatura de reacción. En la Tabla 1.4 se mencionan los principales compuestos fenólicos descargados por diversas industrias.

Tabla 1.4 Compuestos fenólicos presentes en aguas de desechos industriales.

<b>INDUSTRIA</b>	<b>COMPUESTO</b>	<b>CONCENTRACION (mg/L)</b>
Industria de pulpa de papel.	Guaiacol	P
	Vainilla	P
	Ácido Vanílico	P
	NaPCP	P
	4,5,6-tricloroguaiacol	0,4
	3,4,5,6-tetracloroguaiacol	0,3
Preservación de madera.	Isómeros de Tetraclorofenol	P
	2,5-xilenol	0.82
	3,4-xilenol	0.5
	o-cresol	1.4
	m-cresol	2.5
	Pentaclorofenol	P
Refinería.	o-cresol	0.12
	fenol	0.2
	m-cresol	0.75
	p-cresol	56
	2,3 xilenol	8177
	2,6 xilenol	1547
Gasificación de carbón.	Fenol	P
	o-cresoil	P
	m-cresol	P
	2,5-dimetilfenol	P
Conversión de carbon.	Fenoles	240
Manufactura de coque.	o-cresol	P
	m-cresol	P

	p-cresol	P
	xilenol	P
Industria textil.	Nonilfenol	P
	o-octilfenol	P
	o-fenilfenol	P
Manufactura de colorantes	Fenol	190
	Dinitrofenol	3200
	Hidroxiantraquinona	ND
	Dihidroxiantaquinona	ND
	Bromoantraquinona	200
	p-nitrofenol	P
	p-aminofenol	P
Manufactura de productos químicos.	Fenol	0.1-0.3
	Cresol	0.07-0.15
	2,6 Di-t-butilfenol	0.001-0.8
	Nonilfenol	0.05
	Fenilfenol	ND
	Metil-3-(3,5-di-t-butil-4-hidroxifenil) Propionato.	0.025-11
	Hexadecil-3-(3,5-di-t-butil-4-hidroxifenil) propionato.	0.002-1.4
	Hexadecil-3-(3,5-di-t-butil-4-hidroxifenil) propionato.	0.02
	Clorofenol	P
	Diclorofenol	9.3
	2-nitro-p-cresol	1.4
o-nitrofenol	P	
Fabricación de pesticidas.	Dinitro-o-cresol	P
	2,4-diclorofenol	P
	Isómero de hidroxibifenil	P

Fuente: Torres, 2002.

\*ND= No detectado; P=Presente

## 1.2 Comportamiento en el ambiente

La contaminación del medio ambiente por fenol es causada principalmente por la descarga de aguas residuales más que por la degradación natural de la materia orgánica, destacando las aguas industriales procedentes del procesamiento del carbón, refinerías, producción de madera y celulosa, manufactura de plaguicidas, plásticos y resinas, así como también la combustión incompleta de la gasolina y del alquitrán de hulla. Aún, si las aguas de desecho industriales son tratadas por medio de una cloración, se forman como ya se ha mencionado los llamados clorofenoles, que junto con la actividad industrial y la degradación de plaguicidas son los orígenes más comunes de este tipo de compuestos.

**Los fenoles en el agua:** Una vez que los compuestos fenólicos se localizan en el agua, se pueden diluir con la misma o dispersarse en función de la fuerza y dirección de las corrientes existentes. De igual forma son susceptibles de experimentar un proceso de foto-oxidación cerca de la superficie del cuerpo de agua. La foto-oxidación es mayor en aguas transparentes, mientras que en zonas turbias, sujetas a grandes aportes fluviales, la foto-oxidación disminuye (Bianchi, 1999). Aunado a lo anterior los fenoles pueden adsorberse a las partículas suspendidas y precipitarse posteriormente. Es importante señalar que la presencia de partículas suspendidas en medio acuoso influye notoriamente en la cantidad y tipo de clorofenoles presentes en dicho medio, los clorofenoles con pocos sustituyentes cloro difícilmente se fijan a las partículas, en tanto a los derivados con más sustituyentes cloro se fijan con mucho mayor fuerza. Este fenómeno contribuye a elevar la concentración de clorofenoles en este sistema y aumenta la persistencia de estos compuestos y por lo tanto hace muy difícil su degradación. La descomposición en los cuerpos de agua superficiales se cumple en aproximadamente 7 días al 90% en aguas estancadas (Rippen, 1989).

En la Figura 1.5 se presentan las rutas de entrada de los compuestos fenólicos a los ecosistemas acuáticos, así como el comportamiento dentro de los mismos.

Como puede observarse, existen tanto procesos naturales como antropogénicos que aportan compuestos fenólicos.

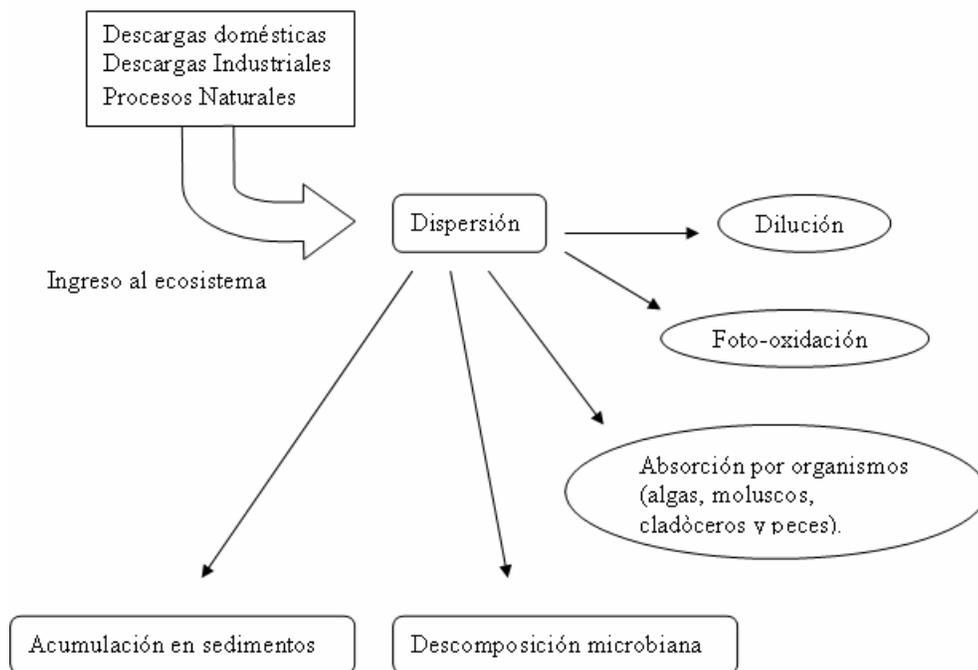
El fenol puede ser degradado por reacciones abióticas y por medio de la actividad microbiana (Who, 1994). Durante la descomposición microbiana, llevada a cabo principalmente en el sedimento, se pueden degradar diferentes compuestos fenólicos, así como también plaguicidas que producen intermediarios fenólicos. La degradación involucra en su mayoría procesos aerobios, efectuados principalmente por bacterias del género *bacillus ssp.* *micrococcus ssp.*, y *pseudomonas ssp.*, que toleran concentraciones de 10-25 g/L de fenol; y en menor proporción por mecanismos anaerobios como la desnitrificación y la sulfatorreducción; cabe señalar que cualquiera que sea el proceso de descomposición, esta se dificulta conforme aumenta el peso molecular de los grupos substituidos.

**Los fenoles en el suelo:** Debido a la degradación microbiana (aeróbica o anaeróbica) la acumulación de fenol en el suelo es escasa; el nivel de esta acumulación depende de la presencia de minerales arcillosos (gran afinidad con el óxido de aluminio). En el suelo, el periodo de descomposición es similar al del agua, aunque varía de acuerdo a la composición de la microflora y la concentración del fenol.

Los clorofenoles en el suelo se degradan con mucha menor facilidad dado que son tóxicos para la mayoría de los microorganismos; además, la presencia de fenómenos de adsorción-desorción aumenta la persistencia de los clorofenoles en el suelo debido al fenómeno ya descrito anteriormente el cual dificulta que sean arrastrados por el agua.

**Los fenoles en la atmósfera:** El fenol, y los clorofenoles ingresan de una manera fácil a la atmósfera gracias a su elevada volatilidad, la cual aumenta al aumentar la temperatura. En este medio también se produce la foto-oxidación, la cual puede

ser acelerada por las impurezas suspendidas que actúan como catalizadores. Aunque los clorofenoles ingresan fácilmente a la atmósfera, el mayor riesgo a este medio lo representa la disposición inadecuada de materiales contaminados o tratados con pentaclorofenol, pues existe el riesgo de que el pentaclorofenol sea liberado, reaccione y conduzca a la generación de dioxinas.



Fuente: Alvarado, 2002.

Figura 1.5. Comportamiento del fenol en ecosistemas acuáticos.

### 1.3 Efectos estéticos ecosistemas:

Los fenoles además de tener un efecto sobre los organismos, representan un problema estético para el ambiente acuático ya que alteran las características de olor y sabor, sobre todo los diclorofenoles que se forman durante el tratamiento de aguas residuales; una concentración de 28  $\mu\text{g/L}$  de fenol desarrolla un olor intenso y un color que va desde tonalidades amarillas hasta cafés; con el objetivo de evitar los problemas estéticos provocados por la descarga de aguas negras con altos contenidos de fenoles la EPA

(*Environmental Protection Agency*) estableció una reglamentación donde fija los límites permisibles para la descarga de aguas residuales (ver Tabla 1.6).

Tabla 1.6. Criterios de calidad del agua para compuestos fenólicos de acuerdo a la EPA.

<b>COMPUESTO</b>	<b>BASES</b>	<b>CRITERIO (mg/L)</b>
Fenol	Para prevenir olores y sabor en el agua y vida acuática.	0.05
2 Clorofenol	Para prevenir el manchado.	0.01
2.4-Diclorofenol	Para prevenir el manchado.	0.02
3-clorofenol	Para prevenir el manchado.	4.00
4-Clorofenol	Para prevenir el manchado.	1.00
Diclorofenoles	Para prevenir el manchado.	0.02
Triclorofenoles	Para prevenir el manchado.	0.4
Tetraclorofenoles	Para prevenir el manchado.	1.00
Monoclorocresoles	Para prevenir el manchado.	0.10
Diclorocresoles	Para prevenir el manchado.	0.02
Triclorocresoles	Para prevenir el manchado.	0.4
Tetraclorocresoles	Para prevenir el manchado.	1.00
Pentaclorofenol	Protección de la vida acuática.	0.50
2.4-Dimetilfenol	Prevenir olores; carcinógeno.	28.00
4-Nitrofenol	Protección de la vida acuática.	100.00
3-Nitrofenol	Protección de la vida acuática.	500.00
2-Nitrofenol	Protección de la vida acuática.	250.00
2.4-Dinitrofenol	Protección de la vida acuática.	10.00
4.6-Dinitro-o-cresol	Protección de la vida acuática.	3.00
Otros dinitrocresoles	Protección de la vida acuática.	3.00
Todos los dinitrofenoles	Protección de la vida acuática.	3.00
Todos los trinitrofenoles	Protección de la vida acuática.	3.00
Todos los tetranitrofenoles	Protección de la vida acuática.	3.00

Fuente: Environmental Protection Agency en EE.UU.

## 1.4 Efectos en la salud

Se han numerosos efectos en personas expuestas al fenol en el aire. Los efectos de exposición breve incluyen irritación de las vías respiratorias, dolor de cabeza y ardor en los ojos. Los efectos a largo plazo de la exposición a cantidades altas incluyen debilidad, dolor muscular, anorexia, pérdida de peso y fatiga. Los efectos de exposición prolongada a niveles bajos incluyen aumento de la tasa de cáncer de las vías respiratorias y enfermedades cardiovasculares y efectos sobre el sistema inmunitario,. En casi todos los casos de exposiciones en el trabajo asociadas con estos efectos también hubo exposición a otras sustancias químicas; por lo tanto, es difícil determinar si los efectos se deben al fenol, a otra sustancia o a la exposición a la combinación de sustancias químicas.

La gravedad de los efectos de una sustancia tóxica generalmente aumenta a medida que el nivel y la duración de la exposición aumentan. La exposición repetida niveles bajos de fenol en agua potable se ha asociado con diarrea y llagas en la boca en seres humanos. La ingestión de concentraciones muy altas de fenol ha producido la muerte. En animales, beber agua con concentraciones sumamente altas de fenol ha producido temblores musculares e incoordinación. En los seres humanos expuestos al fenol por contacto de la piel se han descrito lesiones al hígado, diarrea, orina color oscuro y destrucción de los glóbulos rojos. La exposición a una cantidad relativamente pequeña de fenol concentrado en la piel ha causado la muerte en algunas personas. En animales, la aplicación de cantidades pequeñas de fenol sobre la piel durante periodos breves puede producir ampollas y quemaduras, mientras que el contacto de una área extensa del cuerpo (mas del 25% de las superficie del cuerpo) con soluciones de fenol diluidas puede causar la muerte.

No se sabe si el fenol produce cáncer en los seres humanos. La Agencia Internacional para la Investigación del Cáncer (IARC) y la EPA consideran que el fenol no es clasificable en cuanto a carcinogenicidad en seres humanos. Bajo las

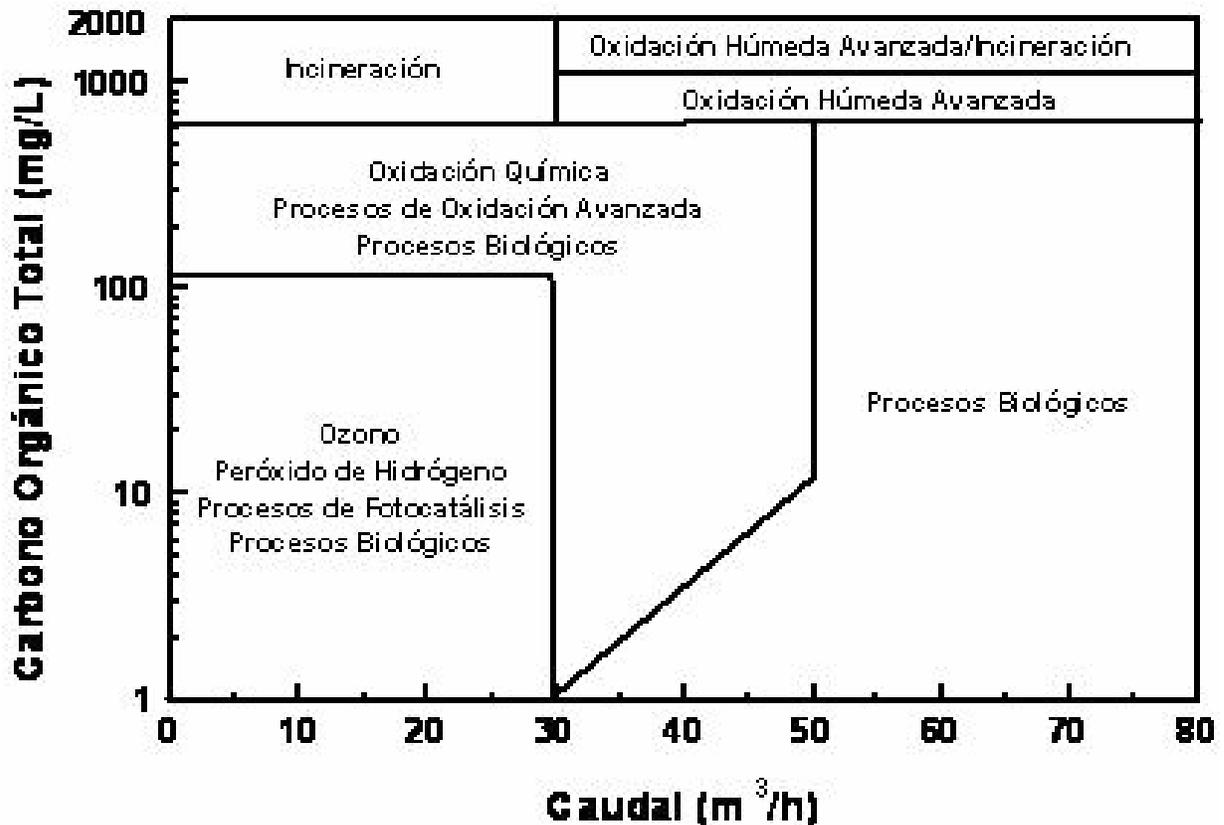
recomendaciones actuales de la EPA, la información disponible acerca de la carcinogenicidad del fenol, es inadecuada para evaluar el potencial del fenol para producir cáncer en seres humanos.

El fenol puede tener efectos beneficiosos cuando se usa por razones médicas. El fenol, es un antiséptico cuando se aplica en pequeñas cantidades sobre la piel y puede tener propiedades antisépticas cuando se usa como enjuague bucal. También es un anestésico y es un componente de algunas pastillas y aerosoles para controlar el dolor de garganta. Cantidades pequeñas de fenol en agua pueden inyectarse en nervios para aliviar el dolor asociado a ciertos trastornos de los nervios. El fenol destruye las capas externas de la piel si permanece en contacto con la piel; así, a veces, se aplican sobre la piel cantidades pequeñas de fenol concentrado para remover verrugas y para tratar otros defectos y trastornos de la piel (ATSDR, 2006).

Por su parte los clorofenoles pueden ser absorbidos por los pulmones, por el tracto gastrointestinal y por piel. Aproximadamente el 80% es expulsado por los riñones sin haber sufrido ninguna transformación. La toxicidad de los clorofenoles depende del grado de cloración, de la posición de los átomos de cloro y de la pureza de la muestra. Los clorofenoles irritan los ojos y las vías respiratorias. Las dosis tóxicas de clorofenoles producen convulsiones, jadeo, coma y finalmente la muerte. Después de repetidas administraciones, las dosis tóxicas pueden afectar los órganos internos (en primer lugar el hígado) y a la médula ósea. El pentaclorofenol ejerce un efecto tóxico sobre los embriones en experimentos con animales (letal con concentraciones altas). Es posible que el PCP técnico sea carcinógeno, entre otras cosas debido a las impurezas que contiene. No puede descartarse su potencial mutágeno (ATSDR, 1999).

## CAPITULO 2 METODOS DE TRATAMIENTO

Los tratamientos de las aguas conteniendo fenoles y/o clorofenoles son muy diversos. Estos se pueden clasificar en métodos de tratamiento no destructivos y los métodos de tratamiento destructivos. Dentro de los primeros estarían englobados la extracción líquido-líquido o la adsorción con carbón activado. Los segundos consisten en procesos de oxidación de la materia orgánica. En la Figura 2.1 se muestra el plano tecnológico de alguno de los diferentes procesos de tratamiento de efluentes respecto a la velocidad de flujo productivo y la carga contaminante de estos, en cual esta optimizado las dos variables anteriores según la economía del proceso (Hancock, 1999).



Fuente: Rodríguez, 2003.

Figura 2.1. Plano tecnológico de tratamiento de efluentes contaminantes.

El tratamiento biológico directo en muchas corrientes de aguas residuales que contienen contaminantes orgánicos tóxicos poco biodegradables como el fenol y los compuestos fenol-sustituidos no es factible. Debido a las propiedades bactericidas del fenol, estos no pueden ser tratados en las plantas depuradoras biológicas convencionales, dado que a concentraciones de 50 mg/L inhiben la reproducción de los microorganismos y en concentraciones del orden de 1 g/L destruyen completamente la flora y la fauna de las depuradoras (Autenrieth, 1991). Por su parte los clorofenoles, concentraciones de estos productos superior a 200ppm no pueden ser efectivamente tratados por métodos biológicos directos, debido a su efecto antimicrobiano (Krijgsheld, 1986). En estos casos se hace necesario el uso de técnicas menos convencionales para lograr su oxidación. Sin embargo, estas técnicas pueden ser demasiado costosas cuando se intenta obtener una oxidación completa hasta dióxido de carbono de todos los compuestos orgánicos presentes. Como una alternativa, la oxidación parcial de los compuestos orgánicos se puede utilizar como un paso preliminar a su eliminación definitiva a través de procesos biológicos naturales. Entre los métodos más empleados actualmente para el tratamiento de fenoles y fenoles-sustituidos, se encuentran los siguientes:

## **2.1 Procesos de tratamiento no destructivo (Recuperación).**

Son procesos en los que debido a la concentración demasiado elevada de compuestos fenólicos es más factible su recuperación y posterior reutilización, que su degradación. Destacan dos procesos de tratamiento: la adsorción y la extracción.

### **2.1.1 Extracción líquido-líquido**

La extracción de fenoles con solventes es el método más económico y eficaz en la recuperación de los mismos, cuando la concentración es elevada. Sin embargo, las pérdidas de solvente pueden ser significativas, creando así un problema de

contaminación adicional. Después de la extracción con solventes y la etapa de agotamiento, los fenoles restan todavía presentes a niveles de mg/L. La oxidación biológica debe acompañar a la etapa de agotamiento. Es evidente que el tratamiento del efluente de aguas residuales por este método es complejo y costoso (Bravo, 2002). Existen procesos de extracción líquido-líquido donde se utilizan dos solventes, el primero un disolvente polar (acetato de butilo) para extraer el fenol, y el segundo un disolvente no polar (isobutano) para recuperar el primer solvente. Este proceso se utiliza industrialmente para efluentes con concentraciones muy elevadas de contaminantes (Greminger, 1982).

### **2.1.2 Adsorción**

Los procesos de adsorción utilizan materiales porosos, como es el carbón activado, o resinas poliméricas, con un alta área superficial que tengan una gran tendencia a retener estos compuestos, y se utiliza para efluentes con concentración de contaminantes baja. El problema de este método es el elevado coste de regeneración del adsorbente. Los sistemas de regeneración son muy diversos y cubren un amplio abanico de técnicas que se pueden englobar en dos grupos principales: la desorción (térmica o no térmica) y la descomposición (química, microbiológica y electroquímica).

El carbón activo tiene una capacidad de adsorción entre 0.09 y 0.4 g de fenol/g de adsorbente, y una vez saturado se regenera mediante un lavado con sosa, un tratamiento con disolventes o bien con un tratamiento térmico (Coughlin, 1969; Zogorski, 1976; Mattson, 1969; Matatovmeytal-Yi, 1997). Se han realizado estudios empleando este sistema para la recuperación de otros compuestos orgánicos como el lindano, y el ácido acético, obteniendo resultados satisfactorios (Ovejero, 1999; Ovejero, 2002).

Las resinas adsorbentes utilizadas son de estructuras basadas en polímeros de estireno-divinilbenceno, ester acrílico, fenol-formaldehído o polivinilo. La capacidad

de adsorción depende de la concentración de fenol y la presencia de otras sustancias competidoras por el adsorbente. La regeneración se realiza mediante un lavado con una solución alcalina o bien con disolventes tipo metanol o acetona (Van Vliet, 1981; Kawabata, 1979; Browne, 1993). En el caso de los contaminantes organoclorados aromáticos la regeneración no es completa (Coughlin, 1969; Zogorski, 1976; Mattson, 1969; Matatovmeytal-Yi, 1997).

## **2.2 Procesos de tratamiento destructivos**

Tratan de métodos de tratamiento que degradan por completo los compuestos fenólicos en mas simples. Se dividen en biológicos, oxidación química directa y procesos de oxidación avanzada.

### **2.2.1 Tratamientos biológicos**

Constituyen una serie de importantes procesos de tratamiento que tienen en común la utilización de microorganismos (entre las que destacan las bacterias) para llevar a cabo la eliminación de componentes indeseables del agua, aprovechando la actividad metabólica de los mismos sobre esos componentes. La aplicación tradicional consiste en la eliminación de materia orgánica biodegradable, tanto soluble como coloidal, así como la eliminación de compuestos que contienen elementos nutrientes (N y P). Es uno de los tratamientos más habituales, no solo en el caso de aguas residuales urbanas, sino en buena parte de las aguas industriales. En la mayor parte de los casos, la materia orgánica constituye la fuente de energía y de carbono que necesitan los microorganismos para su crecimiento. Además, también es necesaria la presencia de nutrientes, que contengan los elementos esenciales para el crecimiento, especialmente los compuestos que contengan N y P, y por último, en el caso de sistema aerobio, la presencia de oxígeno disuelto en el agua. Este último aspecto será clave a la hora de elegir el proceso biológico más conveniente.

En el metabolismo bacteriano juega un papel fundamental el elemento aceptor de electrones en los procesos de oxidación de la materia orgánica. Este aspecto, además, tiene una importante incidencia en las posibilidades de aplicación al tratamiento de aguas. Atendiendo a cual es dicho aceptor de electrones distinguimos tres casos:

*Sistemas aerobios:* La presencia de  $O_2$  hace que este elemento sea el aceptor de electrones, por lo que se obtienen unos rendimientos energéticos elevados, provocando una importante generación de fangos, debido al alto crecimiento de las bacterias aerobias. Su aplicación a aguas residuales puede estar muy condicionada por la baja solubilidad del oxígeno en el agua. Son muchas las posibilidades de tratamiento:

- Cultivos en suspensión: Proceso de fangos activados (lodos activados), y modificaciones en la forma de operar: aireación prolongada, contacto-estabilización, reactor discontinuo secuencial (SBR).
- Cultivos fijos: Los microorganismos se pueden inmovilizar en la superficie de sólidos (biomasa soportada), destacando los filtros percoladores (también conocido como lechos bacterianos o filtros biológicos).

Los primeros son los que se usan en las plantas depuradoras y la ventaja que tienen es que no son selectivos respecto a la procedencia de las aguas contaminadas. Su inconveniente es su desactivación como consecuencia de un aporte de aguas con concentraciones elevadas de fenoles (efecto antibiótico) los segundos inmovilizan las células con un soporte adecuado (agar-agar, carbón activado etc.) y permite trabajar a concentraciones mayores (Katayama, 1994; Fava, 1995, Adriaens, 1995).

*Sistemas anaerobios:* En este caso el aceptor de electrones puede ser el  $CO_2$  o parte de la propia materia orgánica, obteniéndose como producto de esta reducción el carbono es su estado mas reducido,  $CH_4$ . La utilización de este

sistema, tendría, como ya se explicará, ventaja importante, la obtención de un gas combustible.

El tratamiento anaerobio es un proceso biológico ampliamente utilizado en el tratamiento de aguas residuales. Cuando éstas tienen una alta carga orgánica, se presenta como única alternativa frente al que sería un costoso tratamiento aerobio, debido al suministro de oxígeno. El tratamiento anaerobio se caracteriza por la producción del denominado “biogas”, formado fundamentalmente por metano (60-80%) y dióxido de carbono (40-20%) y susceptible de ser utilizado como combustible para la generación de energía térmica y/o eléctrica. Además, solo una pequeña parte de la DQO tratada (5-10%) se utiliza para formar nuevas bacterias, frente al 50-70% de un proceso aerobio. Sin embargo, la lentitud del proceso anaerobio obliga a trabajar con altos tiempos de residencia, por lo que es necesario diseñar reactores o digestores con una alta concentración de microorganismos.

El desarrollo del tratamiento anaerobio ha sido paralelo al desarrollo del tipo de reactor donde llevar a cabo el proceso. Dado el bajo crecimiento de las bacterias metanogénicas y la lentitud con la que llevan a cabo la formación de metano, es necesario desarrollar diseños en los que se consiga una alta concentración de microorganismos (SSV) en su interior si se quiere evitar el utilizar reactores de gran tamaño. Para conseguirlo, habitualmente es necesario que el tiempo de retención hidráulico (TRH) sea inferior al tiempo de retención de sólidos (TRS) y esto se puede hacer por distintos medios. A todos estos reactores se les denomina de alta carga, dado que son los únicos que pueden tratar aguas con elevada carga orgánica de una forma viable. Dando un repaso a los más utilizados, podemos hablar de:

- Reactor de contacto
  
- Reactor de manto de lodos y flujo ascendente (UASB, Upflow Anaerobic Sludge Blanket)

- Filtro anaerobio (FA)
- Reactor anaerobio de lecho fluidizado (RALF)

*Sistemas anóxicos:* Se denominan así los sistemas en los que la ausencia de  $O_2$  y la presencia de  $NO_3^-$  hacen que este último elemento sea el aceptor de electrones, transformándose, entre otros, en  $N_2$ , elemento completamente inerte. Por tanto es posible, en ciertas condiciones, conseguir una eliminación biológica de nitratos (desnitrificación).

Teniendo en cuenta todos estos aspectos, existe una gran variedad de formas de operar, dependiendo de las características del agua, así como de la carga orgánica a tratar.

## **2.2.2 Oxidación química directa**

### **2.2.2.1 Incineración**

Dentro de los métodos destructivos de tratamiento de efluentes fenólicos que utilizan aire u oxígeno como oxidante, la incineración es un proceso utilizado para tratar efluentes con elevadas concentraciones de contaminantes. En este sistema, el fenol se oxida con un exceso de aire a elevada temperatura hasta obtener  $CO_2$  y agua. A pesar que este método se utiliza para tratar efluentes con una gran concentración de contaminantes, es necesario adicionar una corriente suplementaria de combustible, que aporta la energía necesaria para completar la oxidación. El coste energético del proceso, los problemas de corrosión y la negativa percepción ecológica del sistema, penalizan su utilización. En el caso de utilizar este proceso para la eliminación de clorofenoles se generan problemas

adicionales ya que pueden dar lugar a la formación de dibenzofuranos y dibenzodioxinas (Wiater, 2001).

La EPA exige 1600°C como temperatura de operación para este proceso. El aspecto fundamental en la economía de la incineración de residuos fenolicos es el combustible auxiliar necesario para mantener la combustión. La incineración catalítica puede llevarse a cabo a temperaturas más bajas, pero los átomos de cloro producto de la combustión envenenan la mayoría de los catalizadores, o al menos reducen su actividad.

#### **2.2.2.2 Oxidación húmeda no catalítica (WAO)**

Este proceso lo desarrollo Zimmerman y Diddams durante los años cuarenta. La oxidación húmeda es un proceso clásico de tratamiento que se ha venido aplicando desde hace más de cincuenta años y en el cual la materia orgánica, soluble o en suspensión, se oxida con oxígeno disuelto procedente de aire o corrientes gaseosas enriquecidas en oxígeno. La química del proceso transcurre por vía radical, de forma que son los radicales formados a partir del oxígeno, los que reaccionan con la materia orgánica. Por este motivo, la oxidación húmeda, tanto catalítica como no catalítica, se incluye a veces entre los procesos avanzados de oxidación, cuya característica definitoria es la implicación de radicales hidroxilo como agentes oxidantes indirectos. Aquí se ha reservado, sin embargo, la denominación de avanzados para los procesos basados específicamente en la promoción de radicales hidroxilo. Los demás, que pueden incluir hidroxilos entre las especies oxidantes, pero cuyo diseño no está determinado por su generación, se han clasificado como procesos de oxidación directa. Una característica esencial de los procesos de oxidación húmeda no catalítica es la formación de ácidos carboxílicos como productos finales no mineralizables y que esencialmente corresponden a los ácidos fórmico, acético y oxálico. La proporción de estos compuestos es variable en función de los parámetros de diseño del proceso, pero típicamente representan el 5-10% del

carbono orgánico total (Total Organic Carbon = TOC) del efluente de partida. Puesto que se trata de compuestos biodegradables, es posible limitar la extensión de la oxidación teniendo en cuenta que se trata de compuestos que no presentan problemas de toxicidad en depuradoras. Si, por el contrario, las concentraciones de contaminante son bajas y no es posible utilizar la oxidación como pretratamiento antes de un sistema de depuración biológica, es necesario utilizar catalizadores con el fin de evitar temperaturas de proceso prohibitivas. La temperatura de tratamiento de los procesos de oxidación húmeda es función de la naturaleza de los compuestos que se deben degradar, pero en general oscila entre 150 y 350 °C con una presión de operación entre 20 y 200 bar dependiendo esencialmente de la temperatura. El rendimiento de la oxidación, medido como porcentaje de demanda química de oxígeno oscila entre el 75 y el 90%. La oxidación húmeda se puede aplicar en corrientes cuyo contenido en materia oxidable oscile entre 500 y 15000 mg/L de demanda química de oxígeno y se vuelve autotérmica para valores de demanda química de oxígeno superiores a 20 g/L.

### **2.2.2.3 Oxidación húmeda catalítica (CWAO)**

En casos en los que sea necesario alcanzar una tasa de mineralización alta, el proceso de oxidación húmeda se puede llevar a cabo en presencia de catalizadores con el fin de acelerar la velocidad de la reacción de degradación de los compuestos orgánicos. La oxidación húmeda catalítica (CWAO) es capaz de mineralizar la práctica totalidad de los contaminantes orgánicos junto con compuestos inorgánicos tales como cianuros y amoníaco y como la oxidación húmeda, puede utilizar aire u oxígeno como agente oxidante. El catalizador hace posible la operación en condiciones de temperatura y presión más moderadas que las de la oxidación húmeda no catalítica y, por tanto, mejorar el balance económico del proceso. Los catalizadores suelen ser metales u óxidos metálicos soportados, pero también se han estudiado otras sustancias, tanto en sistemas homogéneos como heterogéneos. La oxidación húmeda catalítica permite llevar a cabo la oxidación de compuestos orgánicos en agua a presión moderada (en

cualquier caso superior a la presión de vapor del agua y en general en el rango 15-50 bar) y a una temperatura comprendida entre 120°C y 250°C, que es función esencialmente del tipo de catalizador. La eficacia del proceso en cuanto a la reducción de DQO puede oscilar entre el 75% y el 99%: el catalizador permite alcanzar grados de oxidación elevados o trabajar con menores tiempos de residencia a eficacia reducida, un equilibrio que decide el tipo de contaminante a eliminar. La oxidación húmeda catalítica está particularmente indicada en el caso de efluentes concentrados (demandas químicas de oxígeno mayores que 10000 mg/L, para las cuales el proceso no requiere aporte externo de energía) o que contengan compuestos no biodegradables o tóxicos para los sistemas biológicos de depuración. El proceso no es eficaz económicamente frente a los procesos avanzados de oxidación en el caso de efluentes con baja carga orgánica (demandas químicas de oxígeno menores que 5000 mg/L).

Sadana y Katzer (1974) utilizando catalizadores de óxido de cobre soportados sobre alúmina (catalizadores comerciales para la oxidación en fase gas), concluyeron que eran activos para la oxidación de fenol en fase acuosa.

#### **2.2.2.4 Oxidación húmeda supercrítica (SWAO)**

En los procesos de oxidación húmeda mencionados hasta ahora el oxidante primario debe atravesar la interfase gas-líquido. Esto impone limitaciones al diseño de reactores puesto que debe de tenerse en cuenta una posible limitación a la velocidad de transferencia de materia. Si se rebasa el punto crítico del agua (647.096 K, y 22.064 MPa) desaparece la diferencia entre fases a la vez que los coeficientes de transporte alcanzan valores elevados, lo que permite operar con velocidades de oxidación elevadas. De esta forma, los compuestos orgánicos tóxicos y refractarios a la oxidación pueden degradarse con gran eficacia a temperaturas comprendidas entre 400 y 650° C con tiempos de residencia muy pequeños (30-90 s). Además, el proceso permite tratar efluentes con contaminantes muy diversos, incluyendo metales, que son transformados en sus óxidos. Por otro lado, la presión que requiere la oxidación supercrítica es muy

elevada y en las condiciones de presión y temperatura de la operación existe una fuerte incidencia de la corrosión debida a la oxidación de halógenos, fósforo y azufre, factores ambos que fuerzan a utilizar materiales costosos. Finalmente, en agua supercrítica la solubilidad de muchos compuestos inorgánicos es pequeña, por lo que las sales tienden a depositarse en el reactor y en las conducciones ocasionando problemas de erosión y taponamiento. La Tabla 2.2 resume algunas de las características más importantes de los procesos de oxidación directa con énfasis especial en sus limitaciones. De nuevo es conveniente indicar, que la diferencia entre procesos de oxidación directa y procesos avanzados de oxidación es bastante arbitraria y que se ha reservado la denominación de “avanzados” para los procesos basados en la generación de radicales hidroxilo en su versión más restrictiva.

Tabla 2.2 Condiciones y limitaciones de la oxidación directa.

<b>Tratamiento</b>	<b>Condiciones</b>	<b>Rendimiento</b>
<b>Incineración</b>	<b>&gt; 800° C</b>	<b>&gt;99%</b>
Limitaciones:		
Si el poder calorífico es inferior a 3000 kJ/kg (>200 g/L DQO) es necesario utilizar un combustible adicional.		
<b>Oxidación húmeda no catalítica</b>	<b>150-350° C, 20-200 bar</b>	<b>75-90%</b>
Limitaciones:		
DQO inicial 500-15000 mg/L		
Condiciones muy enérgicas		
No se alcanza mineralización completa.		
<b>Oxidación húmeda catalítica</b>	<b>120—250° C, 5-25 bar</b>	<b>75-99%</b>
Limitaciones:		
DQO inicial 10000 mg/L		
El proceso es muy dependiente del tipo de catalizador		
La estabilidad de algunos catalizadores no es satisfactoria.		
<b>Oxidación Húmeda supercrítica</b>	<b>400-650°C, &gt; 250 bar</b>	<b>&gt;99.9%</b>
Limitaciones:		
DQO inicial: > 50 g/L DQO		
El medio de reacción es corrosivo		
La deposición de sales puede bloquear los equipos.		
Los compuestos que contienen nitrógeno mineralizan con dificultad.		

### 2.2.3 Procesos de oxidación avanzada (POA)

Los procedimientos avanzados de oxidación 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 HO (el poder de oxidación de este radicales únicamente es superado por el flúor ver Tabla 2.3) y que se diferencian entre sí en la forma en la que los generan.

Tabla 2.3 Poder oxidante de distintos agentes relativos al cloro.

<i>Agente oxidante</i>	<i>Poder oxidante</i>
Fluor	2.23
Radical Hidroxilo	2.06
Oxígeno Atómico	1.78
Peroxido de Hidrógeno	1.31
Permanganato	1.24
Dióxido de Cloro	1.15
Ácido Hipocloroso	1.10
Cloro	1.00
Bromo	0.80
Yodo	0.54

Los más comunes utilizan combinaciones de ozono ( $O_3$ ), peróxido de hidrógeno ( $H_2O_2$ ), radiación ultravioleta y fotocatalisis. Una relación completa se indica en la Tabla 2.4. Una consecuencia de la elevada reactividad del agente oxidante es que los procesos avanzados de oxidación se caracterizan también por su baja selectividad; pero lo que en un proceso de producción puede ser una desventaja, es sin embargo una característica deseable en el caso de la eliminación de contaminantes de aguas residuales.

Tabla 2.4. Procesos avanzados de oxidación

<b>PROCESOS AVANZADOS DE OXIDACION.</b>		
<i>PROCESOS HOMOGENEOS</i>		<i>PROCESOS HETEROGENEOS</i>
<i>SIN APORTE EXTERNO DE ENERGÍA</i>	<i>CON APORTE EXTERNO DE ENERGÍA</i>	
* Ozonización en medio alcalino	*Energía procedente de radiación	* Ozonización Catalítica

(O <sub>3</sub> /OH <sup>+</sup> ).	ultravioleta (UV).	(O <sub>3</sub> /Cat.)
* Ozonización con peróxido de hidrogeno (O <sub>3</sub> /H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ) y (O <sub>3</sub> /H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /7OH <sup>+</sup> ).	Ozonización y radiación ultravioleta (O <sub>3</sub> /UV).	Ozonización Fotocatalítica (O <sub>3</sub> /TiO <sub>2</sub> /UV).
* Peroxido de hidrogeno y catalizador (H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /Fe <sup>2+</sup> )	Peróxido de hidrógeno y radiación ultravioleta (H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /UV) Ozono, peróxido de hidrógeno y radiación ultravioleta (O <sub>3</sub> /H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /UV). Foto-Fenton (Fe <sup>2+</sup> /H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /UV) *Energía procedente de ultrasonidos (US). Ozonización y ultrasonidos (O <sub>3</sub> /US). Peróxido de hidrógeno y ultrasonidos (H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /US). * Electroquímica. Oxidación electroquímica. Oxidación Anódica. Electro-Fenton	Fotocatálisis Heterogénea (H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /TiO <sub>2</sub> /UV).

Por otro lado, 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, como la adsorción o los tratamientos biológicos, a fin de conseguir la máxima economía de oxidante. 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. Para mayores concentraciones, el elevado consumo de agente oxidante y la mejora en el balance energético del proceso, hacen preferibles las técnicas de oxidación directa tales como la oxidación húmeda.

### 2.2.3.1 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 autodescomposición 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<sup>6</sup> y 10<sup>9</sup> 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<sub>3</sub>, mientras que a partir de oxígeno se reduce a 12-18 kWh/kg O<sub>3</sub> al que hay que sumar el coste 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.

### 2.2.3.2 Ozonización con peróxido de hidrógeno

**O<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> y O<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/OH<sup>-</sup>:** 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):

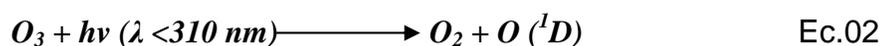


La ozonización con peróxido de hidrógeno, al igual que la ozonización alcalina, se basan principalmente en la degradación indirecta por vía radical. Los resultados

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.

### 2.2.3.3 Métodos ozono-ultravioleta

**$O_3/UV$ ,  $H_2O_2/UV$  y  $O_3/H_2O_2/UV$ :** La foto-oxidación directa con radiación UV da fundamento a una 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:



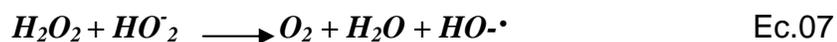
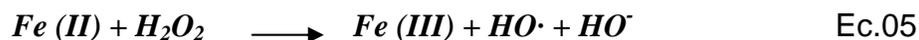
El proceso, sin embargo, resulta eficiente sólo cuando el propio compuesto orgánico que se desea degradar absorbe también radiación ultravioleta, con velocidades de degradación mucho menores en caso contrario. Cuando se utiliza ozono y peróxido de hidrógeno conjuntamente la radiación empleada tiene que tener una longitud de onda de unos 250 nm: para radiación UV de 253.7 nm, el coeficiente de extinción molar del ozono  $3300 \text{ Lmol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ , 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 coste 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  $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$ .

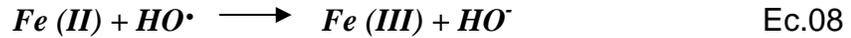
Ince-Nh y col. (2000) han desarrollado un sistema mixto para el tratamiento de efluentes fenólicos de baja concentración (40 ppm) que consiste en una primera etapa de adsorción con carbón activado, y una segunda a la cual se realiza la destrucción del fenol adsorbido por luz ultravioleta y agua oxigenada ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ), dando unos buenos resultados.

#### 2.2.3.4 Peróxido de hidrógeno y catalizador, Proceso Fenton

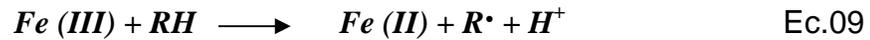
$\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$ : La interacción entre el peróxido de hidrógeno y las sales de hierro se conoce desde el descubrimiento del reactivo de Fenton por H.J.H. Fenton en 1894. Se trata de un sistema catalítico homogéneo en el cual una sal de hierro, habitualmente  $\text{FeSO}_4$ , genera radicales gracias a la interacción del peróxido de hidrógeno con la forma reducida,  $\text{Fe(II)}$ . 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<sub>2</sub>O<sub>2</sub> están en el rango 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 3-6 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 investigan la posibilidad de extender el rango de pH; pero no existen aplicaciones comerciales para medio básico. A 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 coste 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 (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.

Como se indica en la Tabla 2.5, existen una gran variedad de compuestos orgánicos que son pasibles del ataque con el reactivo Fenton (Bigda, 1995; Nesheiwat, 2000). Algunos 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 2.5 Compuestos orgánicos susceptibles de oxidación mediante el reactivo de Fenton.

<b>ACIDOS</b>	<b>ALCOHOLES</b>	<b>ALDEHIDOS</b>	<b>AROMÁTICOS</b>	<b>AMINAS</b>	<b>OTROS</b>
<b>Cadena Abierta:</b>	<b>Cadena Abierta:</b>	<b>Cadena Abierta:</b>	<b>Monocíclicos:</b>	<b>Cadena Abierta:</b>	<b>Éteres:</b>
Fórmico	Metanol	Formaldehído	Benceno	Dietilamina	Tetrahidro
Propiónico	Etanol	Acetaldehído	Fenol	Dimetilformamida	
	Isopropanol	Isobutiraldehido	Hidroquinona	n – Propilamina	
	Ter-butanol	Glioxal		Propilendiamina	
<b>Monosustituido:</b>	<b>Cíclicos:</b>	<b>Cíclicos:</b>	<b>Policíclicos:</b>	<b>Cíclicos:</b>	<b>Cetonas:</b>
Láctico	Fenil metanol	Benzaldehido	Tolueno	Anilina	Metil-etil-
Málico	(bencilico)		Xileno		cetona
					Dihidroxi-
					acetona
<b>Polisustituidos:</b>	<b>Poliolos:</b>	<b>Sustituidos:</b>	<b>Sustituidos:</b>	<b>Derivados:</b>	<b>Varios:</b>
Glucónico	Etilen glicol	Tricloro	Clorobenceno	Acido etilen	Antra –
Tartárico	Glicerol	acetaldehido	Clorofenoles	Dinitrilo	Quinona
	Propilendiol		Trinitrotolueno	Tetracético	Pigmentos
			Para - Nitrofenol	Explosivos (RDX o	(mono y
				Aciclonita)	díazo)

**Oxidación con proceso Fenton modificado:** La química Fenton en su forma clásica utiliza una solución acidificada de hierro (II) junto con una solución de peróxido de hidrógeno para promover la generación de radicales hidroxilo. La dificultad asociada al ajuste de pH en grandes volúmenes de agua residual ha limitado la aplicación del proceso Fenton en tratamientos in-situ. Además, los efectos negativos de las bajas condiciones de pH en la biota producen impactos a largo término impidiendo los procesos potenciales de atenuación natural. Los procesos Fenton modificado usan una combinación de catalizador de hierro quelado (sin adición de ácido) junto con peróxido de hidrógeno estabilizado para promover la generación de radicales hidroxilo bajo condiciones neutras de pH (pH=5-7). El agente reactivo Fenton modificado retarda la formación de radicales hidroxilo reactivos, permitiendo al agente oxidante dispersarse primero a través del agua. El uso de procesos Fenton modificado es una alternativa viable económicamente.

#### 2.2.3.5 Foto-Fenton

**$Fe^{2+}/H_2O_2/UV$ :** El proceso Foto-Fenton es un tratamiento homogéneo fotocatalítico basado en la producción de radicales hidroxilo mediante el reactivo de Fenton ( $H_2O_2 + Fe^{2+}$ ). 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 Fe(III), permite la regeneración de la forma reducida del catalizador favoreciendo el ciclo catalítico que se indicó en el párrafo anterior.

#### 2.2.3.6 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 difundiéndose 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 primeras fases de desarrollo lejos de una posible aplicación comercial.

### **2.2.3.7 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 avanzados de oxidación 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 hidroxilo 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:

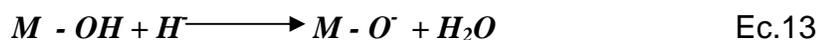


El proceso descrito se conoce como Electro-Fenton y, en caso de que se combine con aporte de radiación ultravioleta, Foto-Electro-Fenton. El ánodo suele ser de Pb/PbO<sub>2</sub> o de platino. Este tipo de procesos presenta como desventaja fundamental su coste elevado en comparación con otros procesos de oxidación avanzada. Además, es necesario convertir el efluente en conductor para lo que suele ser necesario añadir una sal.

### 2.2.3.8 Ozonización catalítica

**O<sub>3</sub>/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 (MnO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), metales u óxidos soportados (Cu/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, TiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), 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:



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  $O_3/H_2O_2/OH^-$ .

### 2.2.3.9 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.

Tabla 2.6 Ventajas y desventajas de los procesos de oxidación avanzada.

<b>VENTAJAS Y DESVENTAJAS DE LOS PROCESOS AVANZADOS DE OXIDACION</b>		
<b>PROCESO</b>	<b>VENTAJAS</b>	<b>DESVENTAJAS</b>
<b>OZONIZACION EN MEDIO ALCALINO</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>* Tecnología de reactores gas-liquido bien conocida.</li> <li>* Flexibilidad para tratar distintos caudales y concentraciones.</li> <li>* Fácilmente automatizable.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>* Baja solubilidad del ozono en agua.</li> <li>* Posible formación de bromatos.</li> <li>* Coste de generación de ozono.</li> <li>* Presencia de carbonatos, bicarbonatos y otros neutralizantes de</li> </ul>

		radicales.
<b>OZONIZACION CON PEROXIDO DE HIDROGENO (<math>O_3/H_2O_2</math>) Y (<math>O_3/H_2O_2/OH</math>)</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>* Eficacia y velocidad de degradación elevadas</li> <li>* Puede utilizarse para degradar la práctica totalidad de los compuestos.</li> <li>* Tecnología conocida y fácil de automatizar.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>* A las del ozono alcalino se añade el coste del peróxido de hidrógeno.</li> </ul>
<b>MÉTODOS OZONO-ULTRAVIOLETAS <math>O_3/UV</math>, <math>H_2O_2/UV</math> Y <math>O_3/H_2O_2/UV</math></b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>* La velocidad de la oxidación puede ser muy alta.</li> <li>* Reduce el coste de los reactivos.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>* El coste de la generación de radiación UV es elevado.</li> <li>* La eficacia de la radiación es baja.</li> <li>* La economía del proceso requiere que el compuesto a degradar absorba en el UV</li> </ul>
<b>PEROXIDO DE HIDROGENO Y CATALIZADOR (<math>Fe^{2+}/H_2O_2</math>)</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>* Método probado y con alto desarrollo industrial.</li> <li>* Eficaz como pretratamiento.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>* Utiliza un catalizador homogéneo.</li> <li>* Se generan lodos de hidróxido de hierro.</li> <li>* El pH del medio debe ser controlado en un intervalo estrecho.</li> <li>* Los ácidos orgánicos pueden secuestrar el hierro.</li> </ul>
<b>FOTO-FENTON (<math>Fe^{2+}/H_2O_2/UV</math>)</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>* Reduce la generación de lodos respecto al Fenton clásico.</li> <li>* La velocidad de reacción es alta, lo que reduce el tamaño del reactor.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>* Baja eficacia de la radiación.</li> <li>* Necesidad de controlar estrechamente el pH.</li> </ul>
<b>OXIDACION AVANZADA CON ULTRASONIDOS (<math>O_3/US</math> Y <math>H_2O_2/US</math>)</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>* No requiere radiación y reduce el coste de reactivos.</li> <li>* Puede combinarse con otros procesos de oxidación.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>* Proceso intensivo de energía.</li> <li>* Tecnología en sus primeras fases de desarrollo.</li> </ul>

## OBJETIVOS

### Objetivo general

Estudiar a nivel de laboratorio la degradación de fenol mediante el reactivo Fenton y Fenton modificado, a diferentes condiciones de operación.

### Objetivos particulares

- Seleccionar los compuestos de hierro, utilizando dos ligantes orgánicos 2,2',2''-terpiridina y el *tris*(bencimidazol-2-ilmetil)amina.
- Determinar las condiciones óptimas para la degradación de fenol mediante un diseño experimental
- Conocer el comportamiento de la degradación de fenol y 4-CP mediante la cinética química.
- Estudiar la degradación de fenol a diferentes valores de pH para Fenton modificado.

## CAPÍTULO 3 METODOLOGÍA

En el presente capítulo se hace una breve descripción de las técnicas analíticas utilizadas, la, el orden de cómo se realizó la experimentación, así como también las técnicas de análisis matemático y cinético utilizadas.

### 3.1 Reactivos y equipos

**Reactivos:** fenol, 4-clorofenol, peróxido de hidrógeno, cloruro de hierro(II) tetrahidratado, hidróxido de amonio, fosfato de potasio monobásico, fosfato de potasio dibásico, 4-aminoantipirina, ferrocianuro de potasio, hidróxido de sodio, ácido sulfúrico, ácido nitrilotriacético, 1,2-diaminobenceno, 2,2':6,2''-terpiridina, cloruro de hierro(III) hexahidratado y metanol (todos en grado reactivo).

**Equipos:** espectrómetro UV/VIS marca Perkin Elmer con software Lambda 2, detector de pH, marca Oaklon modelo 1100 y balanza analítica Explorer Pro Ohaus con pesada máxima de 200.0 gr y mínima de 0.1 mg

### 3.2 Técnicas analíticas

Para esta investigación, dos fueron las técnicas analíticas utilizadas: el análisis elemental para la caracterización del ligante y los complejos de hierro formados en el laboratorio y el método fotométrico (colorimétrico) directo para la determinación de compuestos fenólicos (UV/vis).

#### 3.2.1 Análisis elemental

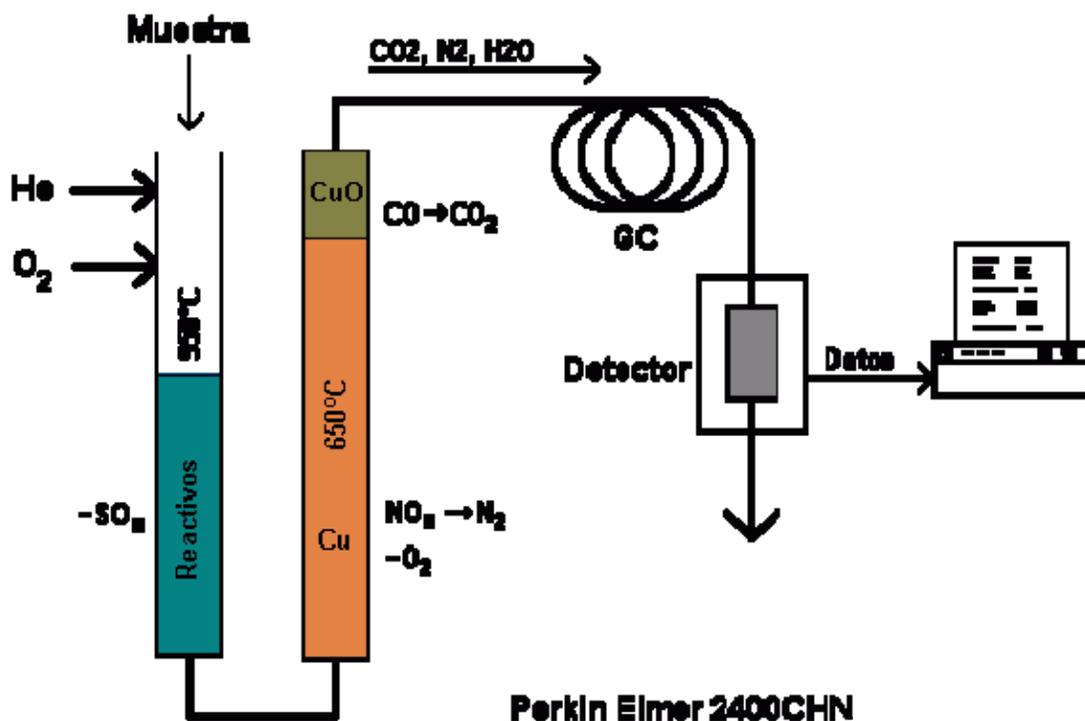
Distintas casas comerciales fabrican instrumentos automáticos para analizar algunos de los elementos más comunes tales como carbono, hidrógeno, oxígeno, azufre y nitrógeno. Todos estos instrumentos se basan en la oxidación a elevadas temperaturas de los compuestos orgánicos, que convierten a los elementos de

interés en moléculas gaseosas. En algunos equipos los gases se separan en una columna cromatográfica; en otros las separaciones se basan en absorbentes específicos. En la mayoría de los instrumentos las determinaciones se completan mediante una detección por conductividad térmica. A menudo estos equipos poseen dispositivos que introducen de forma automática las muestras, ya pesadas en el área de combustión.

La Figura 3.1 muestra el esquema de un equipo automático comercial para la determinación de carbono, hidrógeno y nitrógeno. En este instrumento, las muestras se oxidan a 900°C, en condiciones estáticas, en una atmósfera de oxígeno puro que produce una mezcla gaseosa de dióxido de carbono, monóxido de carbono, nitrógeno elemental y óxidos de nitrógeno. Después de unos 2 a 6 minutos dentro de una atmósfera de oxígeno, una corriente de helio arrastra los productos hasta un horno tubular a 750°C, donde el cobre caliente reduce los óxidos de nitrógeno a nitrógeno elemental y elimina el oxígeno en forma de óxido de cobre. También hay óxido de cobre adicional para convertir el monóxido de carbono en dióxido. Los halógenos se eliminan mediante un relleno de lana de plata.

Los compuestos procedentes del horno de reacción pasan a una cámara de mezcla en la que alcanzan una temperatura constante. Después se analiza la mezcla homogénea resultante pasándola por una serie de tres detectores de conductividad térmica de precisión, cada uno de ellos constituido por un par de celdas sensoras. Entre las dos primeras celdas hay una trampa de absorción, con perclorato de magnesio que elimina el agua y, entonces la señal diferencial se utiliza como medida de hidrógeno en la muestra. El dióxido de carbono se elimina en una segunda trampa de absorción, de nuevo la diferencia de señales entre el segundo par de celdas constituye una medida de carbono en la muestra. El gas remanente compuesto por helio y nitrógeno pasa a través de una tercera celda detectora. La señal de salida de esta celda se compara con la de una celda de

referencia en la que circula helio puro. La diferencia de potencial entre este par de celdas se relaciona con la cantidad de nitrógeno en la muestra (Skoog, 2001).



Fuente: Perkin-Elmer Norwalk, CT.

Figura 3.1. Analizador automático de C, H y N.

### 3.2.2 Método fotométrico (colorimétrico) directo para la determinación de compuestos fenólicos

Para detectar la concentración de fenol se emplea el método colorimétrico de la 4-aminoantipirina que determina además del fenol, los fenoles sustituidos en las posiciones *orto* y *meta*, y bajo condiciones específicas de pH, compuestos fenólicos sustituidos en las posiciones *para* en las que los sustituyentes son grupos carboxilo, halógenos, metoxilo o ácido sulfónico.

El método de la 4-aminoantipirina no determina los fenoles *para-sustituídos* donde la sustitución es un grupo alquilo, arilo, nitro, benzoilo, nitroso o aldehído. Un ejemplo típico de los últimos grupos es el paracresol, que puede estar presente en ciertas aguas residuales industriales y en las aguas de superficie contaminadas.

**Principio:** Los compuestos fenólicos reaccionan con la 4-aminoantipirina a pH  $7.9 \pm 0.1$  en presencia de ferrocianuro de potasio para formar un tinte de antipirina coloreado. Este tinte se mantiene en solución acuosa y se mide la absorbancia a 500nm.

**Procedimiento:** A 100 mL de una solución de fenol, se añaden 2.5 mL de una solución de  $\text{NH}_4\text{OH}$  y se ajusta inmediatamente a pH  $7.9 \pm 0.1$  con tampón fosfato (solución de  $\text{K}_2\text{HPO}_4$  y  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  en agua). Se añade 1 ml de solución de 4-aminoantipirina, mezclar bien, añadir 1 ml de solución de  $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$  y mézclese bien. Después de 15 minutos se pasa a celdas y se mide la absorbancia a 500nm.

### 3.3 Diagrama de flujo de la experimentación

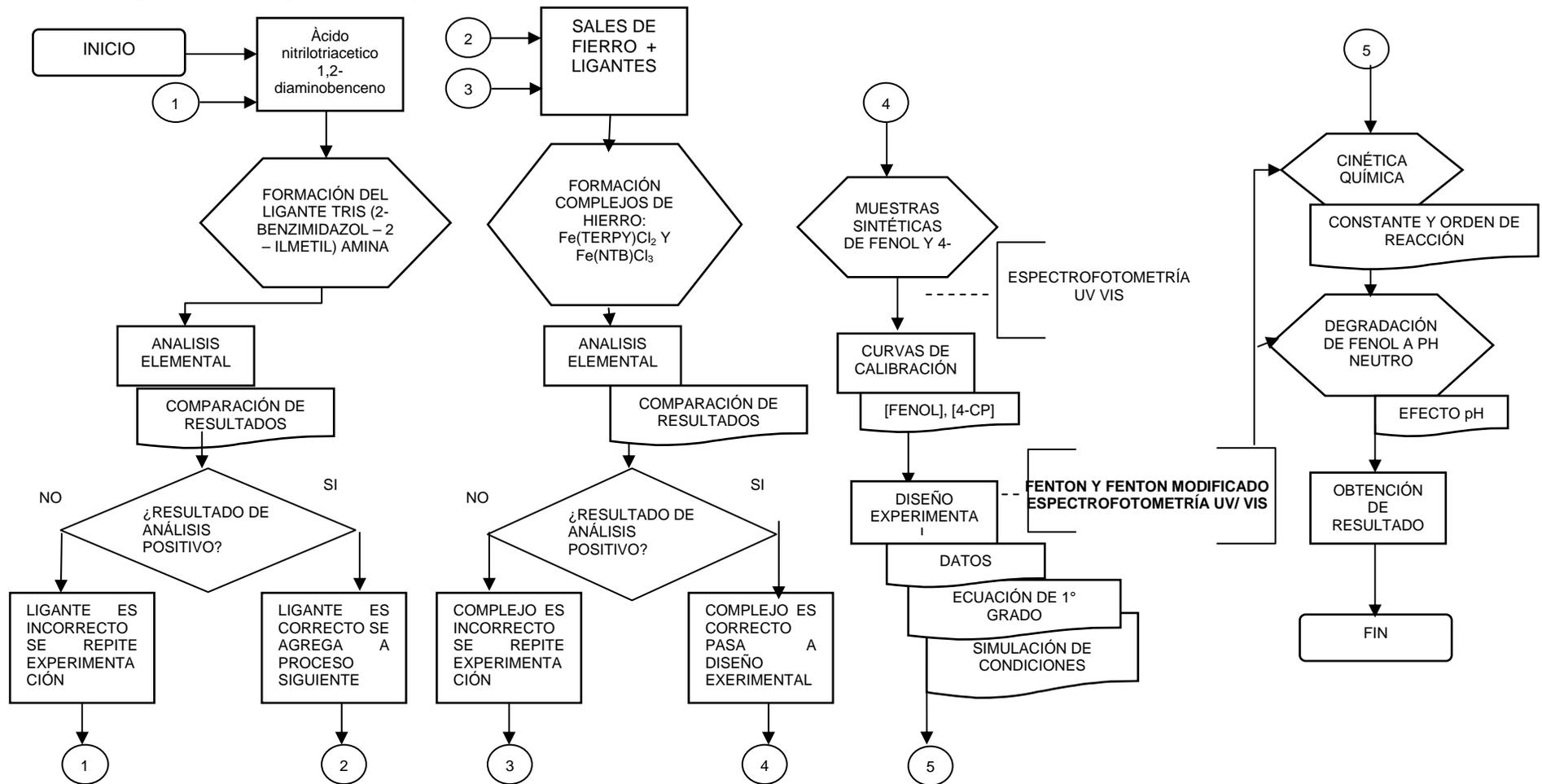


Figura 3.2. Diagrama de flujo de la experimentación en la degradación de fenol y 4-CP con reactivo Fenton y Fenton modificado.

### 3.3.1 Formación del ligante *tris*(bencimidazol-2-ilmetil)amina (*ntb*)

El ligante *ntb* se prepara conforme a lo reportado en la literatura. La síntesis se lleva a cabo mezclando ácido nitrilo acético (3.82g) en ácido clorhídrico (50 mL, 6N) y 1,2-diamino benceno (6.49g). Se somete a reflujo por un periodo de 50 h, obteniendo así una disolución color verde claro. Se deja enfriar a temperatura ambiente (1 semana) hasta formar un precipitado del mismo color. Después de este tiempo, se filtra a vacío y el producto retenido en el filtro se disuelve con agua destilada en ebullición (300 mL), tornándose la solución a un color azul. Se coloca ésta en un medio frío (hielo) y se añade lentamente una solución de hidróxido de amonio al 20% (150mL) hasta obtener un pH = 9 y la formación de grumos color café claro, los cuales son separados mediante filtración a vacío y lavados con suficiente agua. Este producto se disuelve en metanol (250 mL) al cual se le agrega carbón activado. Se filtra en embudo por gravedad y la solución filtrada se recristaliza en agua fría, obteniendo un sólido amarillo pálido, el cual es nuevamente recuperado por filtración a vacío resultando un sólido color blanco. El rendimiento obtenido para esta reacción es de 4.0 g, 49%. El análisis elemental encontrado es: C: 64.84%; H: 5.51% y N: 21.74%, que corresponde a la fórmula mínima  $C_{24}H_{21}N_7 \cdot 2H_2O$ . El análisis que se requiere es: C: 64.99%; H: 5.68% y N: 22.11%.

### 3.3.2 Obtención de complejos de hierro

**$[Fe(terpy)]^{2+}$ :** Se pesan por separado 0.35g de terpy (2,2',2''-terpiridina) equivalentes a 1.5 mmol y 0.378g de  $FeCl_2 \cdot 4H_2O$  (cloruro ferroso) equivalentes a 1.9mmol, estos dos reactivos se disuelven en 30 mL de una solución 60:40 de agua-metanol. La solución se concentra por evaporación a un volumen de 15 mL y se adicionan 70 mL de acetona. El precipitado (cristales púrpura intensos) se filtra y se seca a vacío. Se realiza el análisis elemental (Reiff, 1969).

**[Fe(ntb)]<sup>3+</sup>**: se pesa el ligante ntb (0.10175g, equivalentes a 0.25mmol y el cloruro férrico hexahidratado, FeCl<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O (0.06762g equivalentes a 0.25 mmol), cada uno se disuelve en metanol (12.5mL). Se calientan las soluciones por separado y se hacen reaccionar lentamente. Posteriormente, la solución se agita con equipo magnético durante 30 min, a temperatura ambiente, observándose un cambio de color café oscuro a rojo intenso. Se deja reposar la solución al cabo de 5 días hasta formar un precipitado rojo intenso. Se filtra la solución recuperando el producto del papel filtro y se coloca en el desecador.

### 3.3.3 Curva de calibración

Se construye una curva de calibración para conocer las concentraciones reales de fenol y en cada uno de los experimentos realizados, en función de las absorbancia obtenidas. Esta curva de calibración fue determinada mediante la preparación de 9 patrones de fenol, a distintas concentraciones (2, 3, 4, 5, 6, 7, 8 y 9 mgL<sup>-1</sup> de fenol) y un blanco (agua destilada). A estas soluciones patrón y el blanco, se les aplica el método colorimétrico de la 4-aminoantiprina, descrito con anterioridad. La absorbancia se determino mediante espectrofotometría UV/vis, a una longitud de onda de 500nm.

### 3.3.4 Degradación de fenol y clorofenol, Reactivo Fenton y Fenton Modificado

A una solución de fenol o 4-clorofenol de concentración conocida ( $1 \times 10^{-4}$  M), se le ajusta el pH con ácido sulfúrico diluido o hidróxido de sodio diluido según sea el caso. Se adiciona el reactivo Fenton, que consiste en agregar el peroxido de hidrogeno (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) y la sal de hierro, FeCl<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O para Fenton normal (sistema FeCl<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>), Fe(terpy)Cl<sub>2</sub> o Fe(ntb)Cl<sub>3</sub> si se trata de Fenton modificado (sistema Fe(terpy)Cl<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, Fe(ntb)Cl<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>).

Después del tiempo de reacción óptimo determinado mediante pruebas de ensayo y error, la reacción de degradación se detiene con metanol diluido. Una vez llevada a cabo la degradación de la muestra (fenol o clorofenol) se realiza la prueba de la 4-aminoantipirina (método fotométrico directo) para conocer la concentración final de fenol o clorofenol según sea el caso.

### 3.3.5 Diseño de experimentos

Los investigadores realizan experimentos virtualmente en todos los campos del saber, por lo general para descubrir algo acerca de un proceso o sistema en particular. Literalmente, un experimento es una prueba o ensayo. Un experimento diseñado es una prueba o una serie de pruebas en las cuales se inducen cambios deliberados en las variables de entrada de un proceso o sistema, de manera que sea posible observar e identificar las causas de los cambios en la respuesta de salida.

El proceso o sistema bajo estudio puede representarse por medio del modelo de la Figura 3.3. Suele ser posible visualizar el proceso como una combinación de máquinas, métodos, personas y otros recursos que transforman alguna entrada (a menudo material) en una salida que tiene una o más respuestas observables. Algunas variables del proceso  $x_1, x_2, \dots, x_p$  son controlables, mientras que otras  $z_1, z_2, \dots, z_q$  son incontrolables (aunque pueden ser controlables para fines de la prueba). Entre los objetivos del experimento puede incluirse:

- 1.- Determinar cuáles variables tienen mayor influencia de respuesta,  $y$ .
- 2.- Determinar el mejor valor de las  $x$  que influyen en  $y$ , de modo que  $y$  tenga un valor nominal cercano al deseado.
- 3.- Determinar el valor de las  $x$  que influyen en  $y$ , de modo que la variabilidad de  $y$  sea pequeña.

4.- Determinar el mejor valor de las  $x$  que influyen en  $y$ , de modo que minimicen los efectos de las variables incontrolables  $z_1, z_2, \dots, z_q$ .

Los métodos de diseño experimental tienen un cometido importante en el desarrollo de procesos y en la depuración de procesos para mejorar el rendimiento. En muchos casos, el objetivo puede ser desarrollar un proceso consistente o robusto; esto es, un proceso afectado al mínimo por las fuentes de variabilidad externas (las  $z$ ).

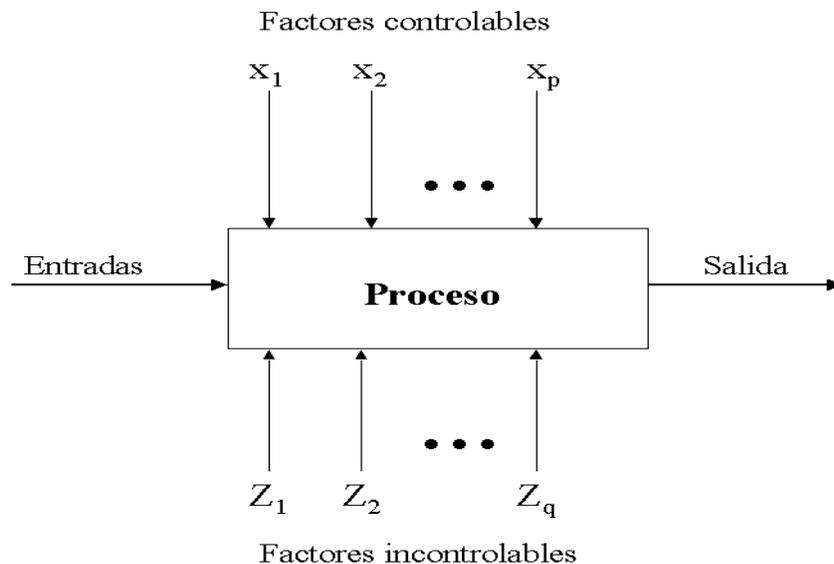


Figura 3.3. Modelo general de un proceso o sistema.

**Aplicaciones del diseño experimental:** El diseño experimental es un medio de importancia crítica en la ingeniería para mejorar el rendimiento de un proceso. También se emplea extensamente en el desarrollo de nuevos procesos. La aplicación de técnicas de diseño experimental en una fase temprana del desarrollo de un proceso puede dar como resultado:

- Mejora en el rendimiento del proceso.

- Menor variabilidad y mayor apego a los requerimientos nominales u objetivos.
- Menor tiempo de desarrollo.
- Menores costos globales.

Los métodos de diseño experimental también tienen un cometido importante en las actividades de diseño técnico, en las cuales se desarrollan nuevos productos y mejoran otros ya existentes. Algunas aplicaciones del diseño experimental en el diseño técnico son:

- Evaluación y comparación de configuraciones de diseño básicas.
- Evaluación de materiales alternativos.
- Selección de parámetros de diseño de modo que el producto funcione bien en una amplia variedad de condiciones de campo (uso real) de modo que el producto sea consistente (robusto).

**Diseños factoriales a dos niveles:** En el estudio sobre la mejora de procesos industriales (control de calidad) es usual trabajar en problemas en los que hay muchos factores que pueden influir en la variable de interés. 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, muchos de los factores en estudio no son influyentes y mucha información recogida no 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).

Para fines de este trabajo se evaluará un diseño factorial tipo  $n=2^k$ . El proceso Fenton para la degradación de fenoles se caracteriza por la adición de una cierta cantidad de Fe y de  $H_2O_2$  a una solución de fenol cuya concentración es conocida para generar radicales  $OH\cdot$ , la adición de estos reactivos es la etapa de mayor interés para este proceso ya que tienen un costo elevado, por ello se propone la realización del diseño de experimentos y así optimizar las cantidades utilizadas de estos reactivos y conocer los efectos de las cantidades agregadas de estos en la concentración final de fenol. Cabe mencionar, que una vez realizado el experimento no sólo sabremos de que manera influye cada una de las variables en el experimento, si no también como interactúan cada una entre ellas mismas. De igual manera se obtendrá una ecuación de primer grado que nos permitirá conocer la respuesta de nuestro sistema para distintos valores de las variables que afectan directamente al proceso de degradación. El modelo matemático general tiene la siguiente forma:

$$y = I + Ax_1 + Bx_2 + Cx_3 + Dx_1x_2 + Ex_2x_3 + Gx_1x_2x_3$$

El proceso fenton para la degradación de fenoles ha sido estudiado con anterioridad y se concluye que son tres las variables que se consideran las de mayor relevancia y se expresarán como sigue:

$$x_1 = \text{mg/L } Fe^{2+} \qquad x_2 = pH \qquad x_3 = \text{mg/L } H_2O_2$$

Por lo tanto, de acuerdo al diseño de experimentos  $n = 2^k$ ,  $k = 3$ , por lo tanto  $n = (2)^3 = 8$ .

**Matriz de diseño:** La matriz de este diseño factorial esta dada por la tabla 9, la cual se completará por un orden estándar de variables codificadas, alternando los signos “+” y “-“, utilizando un método establecido como arreglo de Yates; los signos representan un nivel alto y un nivel bajo, respectivamente para cada variable.

Tabla 3.4. Matriz de diseño de experimentos para la 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  $x_{1...3}$  las variables independientes del sistema, y representa la variable de respuesta (% de eliminación de fenol) e  $I$ , es el promedio de las respuestas en cada experimento.

### 3.3.6 Experimentación real

Se realizaron una serie de 8 pruebas para la experimentación real, según lo indica el diseño factorial, en matraces erlenmeyer de vidrio de 50 ml de capacidad, a temperatura y presión constantes (ambientales), mediante la adición del reactivo

Fenton (soluciones de  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  y  $\text{H}_2\text{O}_2$ ) a una solución de fenol de concentración conocida (aproximadamente  $1.0 \times 10^{-4}$  M), a un valor de pH determinado, con agitación magnética. La duración de cada prueba fue de entre 15min y 30min según el caso, Fenton normal o Fenton modificado (cada prueba se realizó por duplicado).

### 2.3.7 Cinética Química

El ingeniero químico depende de la información suministrada por el laboratorio, la planta piloto o el reactor a gran escala, para poder desarrollar sus tareas de diseño. De esta información necesita extraer, entre otras cosas las velocidades de las reacciones químicas involucradas, es decir, la cinética química del sistema; necesita una ecuación numérica para la velocidad intrínseca para diseñar un reactor a escala comercial. Por lo general la información disponible son datos a escala laboratorio de concentraciones en función del tiempo para poder determinar esta expresión. Esto casi siempre requiere un procedimiento de prueba y error, comparando diversas ecuaciones de velocidad propuestas con los datos.

**Cinética química** La cinética química trata el estudio de la velocidad de reacción química y de los distintos factores que influyen en ella. La cinética química es una rama de la físico-química, complementaria de la termodinámica. Debemos tener presente que esta sólo se interesa por los estados inicial y final del sistema bajo estudio, es decir lo más importante es el estado de equilibrio. El equilibrio puede tratarse desde un punto de vista cinético en el cual dos velocidades contrapuestas se igualan. Lo contrario no, la cinética no puede abordarse con el equilibrio.

**Velocidad de reacción.** Es la masa en, moles de un producto formado o de un reactante consumido por unidad de tiempo. Consideremos una reacción de la forma:



Si medimos la velocidad de reacción mediante la variación de la concentración molar de  $A$  con el tiempo, es decir,  $r_A = d[A]/dt$ , esta magnitud será negativa y diferente, por ejemplo de si hubiéramos medido la aparición de  $C$ , es decir,  $r_C = d$

$[C]/dt$ , que según la estequiometría de la reacción sería la mitad y de signo cambiado de  $r_A$ , pues

$$-\frac{d[A]}{dt} = \frac{1}{2} \frac{d[C]}{dt} \quad \text{Ec.15}$$

y por lo tanto

$$r_C = \frac{d[C]}{dt} = -2 \frac{d[A]}{dt} = -2r_A \quad \text{Ec.16}$$

**Ecuación y constante cinética, orden de reacción:** En general,  $r = f(C_1, C_2, \dots, C_j)$ , para todas las especies en la mezcla. La expresión anterior recibe el nombre de *ecuación cinética* o *ecuación de velocidad*. Con frecuencia

$$r = f(C_1, C_2, \dots, C_j) = k C_1^{n_1} \dots C_m^{n_m} \quad \text{Ec.17}$$

Donde ahora todos los  $m$  son reactivos, esta última ecuación se determina experimentalmente,  $k$  es la llamada constante de velocidad y  $n_1, \dots, n_m$  son los ordenes parciales de reacción, tal que

$$\mathbf{n} = \sum_{i=1}^m n_i \quad \text{Ec.18}$$

Donde  $n$  es el orden total de la reacción, las unidades de  $k$  son  $(\text{concentración})^{n-1} \text{ t}^{-1}$ .

La comparación de la cinética experimental con las ecuaciones de velocidad propuestas puede llevarse a cabo de dos maneras:

1.- Método de integración, que consiste en comparar las concentraciones observadas y estimadas en función del tiempo. Al usar este método es necesario integrar la ecuación de velocidad para predecir la relación de  $C_j$  en función de  $t$ .

2.- El método diferencial requiere una diferenciación de los datos experimentales de  $C_j$  en función de  $t$  para obtener una velocidad experimental. La velocidad se compara entonces con la obtenida en base a la ecuación de velocidad propuesta.

**Métodos para determinar el orden de reacción:** La determinación del orden de reacción es un fin primordial de la cinética química. Entre los métodos mencionaremos:

- *Uso de las ecuaciones integradas de velocidad:* Directamente; se supone un orden, se compara la representación  $c = c(t)$  con la experimental. Se repite hasta ajustar lo más posible los datos experimentales. El método no es preciso y se usa fundamentalmente para distinguir entre primer y segundo orden.

Orden	Ecuación cinética diferencial	Ecuación cinética integral
0	$\frac{\partial x}{\partial t} = k$	$kt = x$
1	$\frac{\partial x}{\partial t} = k(a - x)$	$kt = \ln \frac{a}{a - x}$
2	$\frac{\partial x}{\partial t} = k(a - x)^2$	$kt = \frac{x}{a(a - x)}$
3	$\frac{\partial x}{\partial t} = k(a - x)^3$	$kt = \frac{1}{2} \frac{2ax - x^2}{a^2(a - x)^2}$

Fuente: Gonzáles, 2002.

Figura 3.5. Resume las diversas ecuaciones integradas para distintos valores de  $n$

Donde  $n$  es el orden,  $a$  la concentración inicial de cada reactivo y  $x$  la cantidad de  $A$  por unidad de volumen gastada en el tiempo  $t$ . Las ecuaciones descritas anteriormente sólo son válidas para reacciones irreversibles simples, si se desea obtener información sobre las ecuaciones integradas para reacciones distintas consultar *González, 2002*.

- *Uso de las vidas medias de la reacción química:* Este método se puede emplear cuando las ecuaciones cinéticas son de la forma:  $r = kc^n$ . En la Figura 3.5 se demuestra que en este caso el periodo de semirreacción  $t_{1/2}$  depende de  $n$  y  $c_0$ , la concentración inicial.

Período de semirreacción para cinéticas de orden  $n$ . La ecuación  $v = kc^n$ , puede escribirse de la forma

$$-\frac{dc}{dt} = kc^n$$

que reagrupando variables e integrando para  $t = 0$ ,  $c = c_0$  y  $t = t$  para  $c = c$ , donde  $c_0$  es la concentración inicial de  $c$ , se obtiene:

$$\int_{c=c_0}^{c=c} \frac{dc}{c^n} = \int_{t=0}^{t=t} k dt = kt = \frac{1}{(n-1)} \left[ \frac{1}{c^{n-1}} \right]_{c_0}^c =$$

$$= \frac{1}{(n-1)} \left[ \frac{1}{c^{n-1}} - \frac{1}{c_0^{n-1}} \right]$$

es decir

$$kt = \frac{1}{(n-1)} \left\{ \frac{1}{c^{n-1}} - \frac{1}{c_0^{n-1}} \right\}$$

para  $t = t_{1/2}$ , y

$$c = \frac{c_0}{2}$$

Sustituyendo estos valores en la ecuación anterior, se obtiene:

$$t_{1/2} = \left( \frac{1}{n-1} \right) \frac{2^{n-1} - 1}{c_0^{n-1} \times k}$$

Fuente: González, 2002

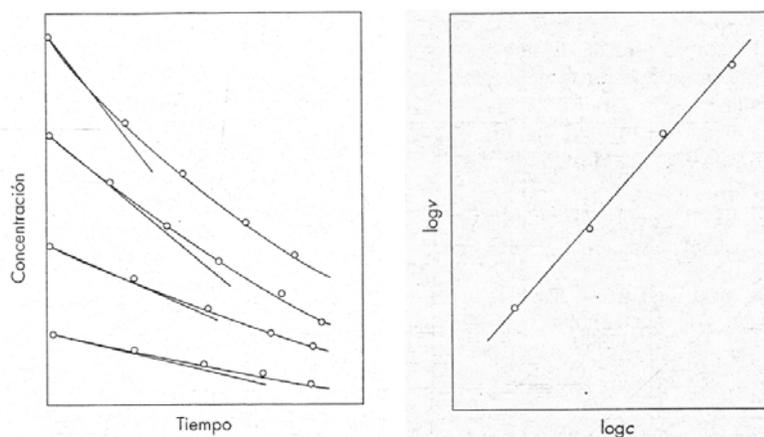
Figura 3.6. Vida media de una reacción Química

Tomando logaritmos en la expresión de  $t_{1/2}$  obtenida en el cuadro, se obtiene:

$$\log t_{1/2} \approx (1-n)\log c_0 + \text{constante} \quad \text{Ec.19}$$

Luego una representación de  $\log t_{1/2}$  frente a  $\log c_0$  permitiría obtener  $n$  a partir de la pendiente.

- *Método de las velocidades iniciales de Van't Hoff:* Este método usa como su nombre lo indica, las velocidades iniciales. Como se muestra en la figura, las velocidades iniciales se determina para distintos experimentos donde se ha cambiado la concentración inicial, a partir del conjunto de  $(r, c)$  el orden de reacción puede determinarse mediante una representación  $\log r$  frente a  $\log c$  pues  $\log r$  es proporcional a  $n \log c$ , como se indica en la misma figura. Este método tiene la ventaja de que conoce con certeza lo que hay presente al principio, es decir, esta exento de perturbaciones debida a sustancias producidas por la propia reacción.



Fuente: Gonzáles, 2002

Figura 3.7. Método de las velocidades iniciales de Van't Hoff.

## CAPITULO 4 RESULTADOS

### 4.1 Curva de calibración de fenol

Una vez determinadas las absorbancias, se elaboró una gráfica de la absorbancia en función de la concentración de fenol (Figura 4.1). Realizando una regresión lineal a los datos de concentración-absorbancia se obtiene una ecuación que se ajusta a nuestras condiciones experimentales, con un factor de correlación ( $R^2$ ), de 0.9976.

La ecuación para calcular la concentración de fenol, es la siguiente:

$$C = \frac{A - 0.0266}{13517} \quad \text{Ec. 20}$$

Donde C, es la concentración de fenol y A, es la absorbancia.

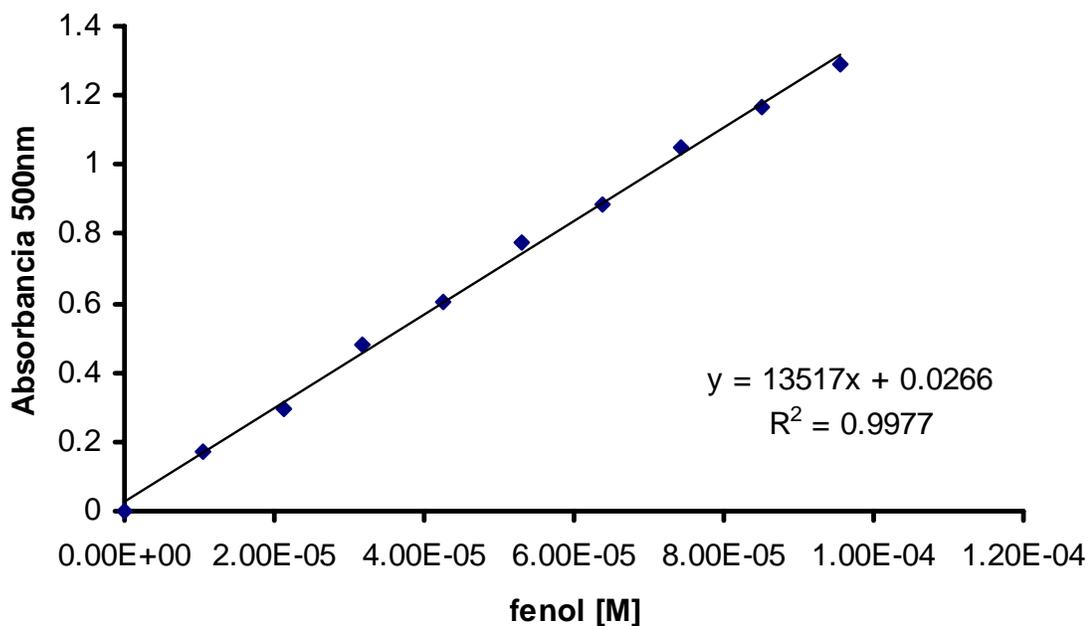


Figura 4.1 Curva de calibración de fenol por el método de la 4-aminoantipirina.

## 4.2 Degradación de fenol vía reactivo Fenton; sistema $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$ .

Como ya se ha mencionado, en la reacción de descomposición de fenol mediante el uso del reactivo Fenton ( $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$ ), las dosis de los reactivos agregados, es la etapa de mayor interés, por lo que se determinaron las condiciones apropiadas mediante el uso del diseño experimental.

Las variables reales con sus respectivos niveles, para el sistema  $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$ , se muestra en la tabla 4.2. Para cada uno de estos factores, se usará un nivel máximo y un nivel mínimo, estos niveles fueron evaluados previamente para conocer su comportamiento en la reacción de descomposición de fenol.

Tabla 4.2 Variables reales con niveles máximos y mínimos.

<i>Variable real</i>	<i>Factor (<math>X_c</math>)</i>	<i>Niveles</i>	
		<i>min (<math>x_i</math>)</i>	<i>max (<math>x_f</math>)</i>
$x_1$	$\text{mgL}^{-1} \text{Fe}^{+2}$	1.0	5.0
$x_2$	$\text{mgL}^{-1} \text{H}_2\text{O}_2$	30.0	50.0
$x_3$	<i>pH</i>	3.0	4.6

### 4.2.1 Variables codificadas

Para el caso del reactivo Fenton, la tabla 4.3, muestra las variables reales y el intervalo de cada factor que se empleará para calcular cada una de las variables codificadas.

Tabla 4.3 Variables reales e intervalos para el reactivo Fenton.

<i>Variable</i>	<i>Factor (<math>X_c</math>)</i>	<i>Niveles</i>		<i>Intervalo (A)</i>	$x_0$
		<i>min (<math>x_i</math>)</i>	<i>max (<math>x_f</math>)</i>	$A = x_f - x_i$	$x_0 = x_i + (A/2)$
$X_1$	$\text{mgL}^{-1} \text{Fe}^{+2}$	1.0	5.0	4.0	3.0
$X_2$	$\text{mgL}^{-1} \text{H}_2\text{O}_2$	30.0	50.0	20.0	40.0
$X_3$	<i>pH</i>	3.0	4.6	1.6	3.8

Las variables codificadas se obtienen a partir de los valores máximos y mínimos mediante la ecuación 21.

$$x = \frac{x_c - x_0}{\frac{A}{2}} \quad \text{Ec.21}$$

Sustituyendo los valores obtenidos de la tabla 4.3 se obtienen las variables codificadas.

$$x_1 = \frac{\text{mgL}^{-1} \text{Fe}^{2+} - 3.0}{2.0}$$

$$x_2 = \frac{\text{mgL}^{-1} \text{H}_2\text{O}_2 - 40.0}{10.0}$$

$$x_3 = \frac{\text{pH} - 3.8}{0.80}$$

### 4.2.2 Experimentación

Se realizaron una serie de experimentos con una duración de 15min cada uno, como lo muestra la tabla 4.4. Los 8 valores de % ( $y$ ) de remoción de fenol son el promedio de 2 experimentos elementales replicados, se calcula la remoción de fenol en por ciento ( $y$ ), y su respectiva desviación estándar.

Tabla 4.4 Resultados de la experimentación para el reactivo Fenton ( $\text{Fe}^{+2}/\text{H}_2\text{O}_2$ ).

<b>N</b>	<b>Corrida</b>	<b>x</b>			<b><math>y_1, y_2</math></b>	<b><math>s^2</math></b>	<b><math>\bar{y}</math></b>
		<b><math>x_1</math></b>	<b><math>x_2</math></b>	<b><math>x_3</math></b>			
<b>1</b>	1	1	30	3	21.69	0.40	21.24
	2	1	30	3	20.79		
<b>2</b>	1	5	30	3	66.65	3.94	68.05
	2	5	30	3	69.46		
<b>3</b>	1	1	50	3	19.42	0.49	18.93
	2	1	50	3	18.43		
<b>4</b>	1	5	50	3	98.75	0.14	99.01
	2	5	50	3	99.01		
<b>5</b>	1	1	30	4.6	37.87	0.38	38.30
	2	1	30	4.6	38.30		
<b>6</b>	1	5	30	4.6	94.65	0.37	95.08
	2	5	30	4.6	95.08		
<b>7</b>	1	1	50	4.6	34.80	0.05	34.64
	2	1	50	4.6	34.48		
<b>8</b>	1	5	50	4.6	97.67	0.02	97.56
	2	5	50	4.6	97.45		

### 4.2.3 Cálculo de los efectos de las variables

Se calculan los efectos de las variables a partir de la tabla de signos (Tabla 3.4), se completa con otros renglones y columnas, logrando así, el arreglo estándar de Yates. La tabla 4.5 muestra los resultados.

Tabla 4.5 Arreglo para el cálculo de los efectos de las variables independientes

<i>N</i>	<i>I</i>	$x_1$	$x_2$	$x_3$	$x_1x_2$	$x_1x_3$	$x_2x_3$	$x_1x_2x_3$	<i>y</i>
<b>1</b>	<b>+</b>	<b>-</b>	<b>-</b>	<b>-</b>	<b>+</b>	<b>+</b>	<b>+</b>	<b>-</b>	<b>21.24</b>
<b>2</b>	<b>+</b>	<b>+</b>	<b>-</b>	<b>-</b>	<b>-</b>	<b>-</b>	<b>+</b>	<b>+</b>	<b>68.05</b>
<b>3</b>	<b>+</b>	<b>-</b>	<b>+</b>	<b>-</b>	<b>-</b>	<b>+</b>	<b>-</b>	<b>+</b>	<b>18.93</b>
<b>4</b>	<b>+</b>	<b>+</b>	<b>+</b>	<b>-</b>	<b>+</b>	<b>-</b>	<b>-</b>	<b>-</b>	<b>99.01</b>
<b>5</b>	<b>+</b>	<b>-</b>	<b>-</b>	<b>+</b>	<b>+</b>	<b>-</b>	<b>-</b>	<b>+</b>	<b>38.30</b>
<b>6</b>	<b>+</b>	<b>+</b>	<b>-</b>	<b>+</b>	<b>-</b>	<b>+</b>	<b>-</b>	<b>-</b>	<b>95.08</b>
<b>7</b>	<b>+</b>	<b>-</b>	<b>+</b>	<b>+</b>	<b>-</b>	<b>-</b>	<b>+</b>	<b>-</b>	<b>34.64</b>
<b>8</b>	<b>+</b>	<b>97.56</b>							
<b>Sum (+)</b>		472.82	359.71	250.14	265.58	256.12	232.81	221.49	222.85
<b>Sum (-)</b>		0.00	113.11	222.67	207.23	216.70	240.01	251.33	249.97
<b>Verificar</b>		472.82	472.82	472.82	472.82	472.82	472.82	472.82	472.82
<b>Diferencia</b>		472.82	246.60	27.47	58.35	39.41	-7.20	-29.84	-27.13
<b>Efecto</b>		59.10	61.65	6.87	14.59	9.85	-1.80	-7.46	-6.78

Procedimiento para construir la tabla:

- 1.- Copiar los signos asignados a las variables de la tabla 9, correspondientes al número de factores de entrada.
- 2.- Escribir el promedio de las respuestas para cada corrida a la derecha de cada tabla. Asegúrense que corresponda al orden del experimento y no al orden en que se llevaron a cabo las corridas en forma aleatoria.

3.- Sumar en cada columna las respuestas que corresponden a los signos (+) y escribir el resultado en el renglón *sum (+)*.

4.- Sumar en cada columna las respuestas que corresponden a los signos (-) y escribir el resultado en el renglón *sum (-)*.

5.- Sumar los valores de *sum (+)* y *sum (-)*, para cada columna y escribir el resultado en la columna verificar (en todas las columnas esta debe ser la misma).

6.- Restar el valor de *sum (+)* a *sum (-)*, y escribir el resultado en la línea *Diferencia*.

7.- Dividir *Diferencia* entre el número de signos (+) de esa columna, este valor representa el efecto del factor en el sistema (principal o de interacción, según la columna). El efecto para la columna *I*, es el promedio de todas las respuestas.

#### 4.2.4 Análisis de los efectos de las variables

De los datos obtenidos en la tabla 4.5, se pueden apreciar los efectos reales que cada variable o sus interacciones entre si, afectan en forma significativa al sistema. Además es posible obtener de estos datos, un modelo matemático que permita predecir las posibles respuestas del sistema especificando las variables mencionadas.

Se puede observar que el factor que más afecta al sistema Fenton es  $x_1$ , es decir los  $mg/L Fe^{2+}$ , el valor de su efecto 61.65, mientras que el más se le aproxima es  $x_3$ , que es el  $pH$ , con un efecto de 14.59.

#### 4.2.5 Modelo matemático obtenido:

La ecuación que representa la respuesta del sistema, fue obtenida por el método de mínimos cuadrados.

$$y=59.10+30.825x_1+3.434x_2+7.294x_3+4.927x_1x_2-0.900x_1x_3-3.730x_2x_3-3.391x_1x_2x_3 \quad \text{Ec. A}$$

Las ecuaciones de predicción, que se utilizan para conocer la respuesta correspondiente a varios niveles de las variables independientes, es sólo válida para aplicarse en las condiciones que indica el intervalo dado por los límites máximos y mínimos de cada variable. De lo contrario es necesario realizar más experimentos para comprobar que dicha ecuación es válida fuera de este intervalo.

### 4.3 Resultados del análisis elemental, complejos de hierro: $[\text{Fe}(\text{terpy})]^{2+}$ y $[\text{Fe}(\text{ntb})]^{3+}$

Con el fin de conocer el comportamiento en la degradación de fenol mediante el empleo de otros compuestos de hierro basados en diferentes ligantes (2, 2', 2''-terpiridina, *terpy* y el tris(bencimidazol-2-ilmetil)amina, *ntb*, usaremos el mismo procedimiento que utilizamos para Fenton. Es necesario aclarar que fue necesario establecer previamente las condiciones adecuadas, para el empleo de cada compuesto de hierro.

Los compuestos de hierro obtenidos empleando la 2,2',2''-terpiridina, y la tris(bencimidazol-2-ilmetil)amina, fueron caracterizados empleando la técnica analítica de análisis elemental, obteniendo los resultados presentes en la tabla 14.

Tabla 4.6 Comparación de resultados del análisis elemental de compuestos de hierro obtenidos en laboratorio, datos proporcionados por la Unidad de Servicios de Apoyo a la Investigación (USAI), Facultad de Química, UNAM.

<b>Compuesto de hierro</b>	<b>Resultados esperados</b>			<b>Resultados obtenidos</b>		
	<b>%C</b>	<b>%H</b>	<b>%N</b>	<b>%C</b>	<b>%H</b>	<b>%N</b>
$[\text{Fe}(\text{terpy})]^{2+}$	50.45	3.07	11.67	50.84	3.33	11.49
$[\text{Fe}(\text{ntb})]^{3+}$	45.79	4.76	14.95	45.97	4.35	15.43

#### 4.4 Degradación de fenol vía reactivo Fenton modificado; sistema $[\text{Fe}(\text{terpy})]^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$

La tabla 4.7 Muestra las variables reales con sus respectivos niveles para el sistema  $\text{Fe}(\text{terpy})]^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$

Tabla 4.7. Variables reales con niveles máximos y mínimos para el sistema  $\text{Fe}(\text{terpy})]^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$

<b>Variable</b>	<b>Factor (<math>X_c</math>)</b>	<b>Niveles</b>	
		<i>mín. (<math>x_i</math>)</i>	<i>máx. (<math>x_i</math>)</i>
$x_1$	$\text{mgL}^{-1} \text{Fe}^{2+}$	1	3.0
$x_2$	$\text{mgL}^{-1} \text{H}_2\text{O}_2$	20.0	60.0
$x_3$	<i>pH</i>	3.50	4.50

##### 4.4.1 Variables codificadas

Partiendo de los máximos y mínimos de las variables representadas en la tabla 4.7, se calculan las variables codificadas.

Tabla 4.8 Variables reales e intervalos para el reactivo Fenton modificado..

<b>Variable</b>	<b>Factor (<math>X_c</math>)</b>	<b>Niveles</b>		<b>Intervalo (A)</b>	<b><math>x_o</math></b>
		<i>mín. (<math>x_i</math>)</i>	<i>máx. (<math>x_f</math>)</i>		
$x_1$	$\text{mgL}^{-1} \text{Fe}^{2+}$	1	3.0	2.0	2.0
$x_2$	$\text{mgL}^{-1} \text{H}_2\text{O}_2$	20.0	60.0	40.0	40.0
$x_3$	<i>pH</i>	3.50	4.50	1.00	4.00

Las variables codificadas se obtienen a partir de la ecuación 21.

$$x_1 = \frac{\text{mgL}^{-1} \text{Fe}^{2+} - 2.0}{1.0} \quad x_2 = \frac{\text{mgL}^{-1} \cdot \text{H}_2\text{O}_2 - 40.0}{20.0} \quad x_3 = \frac{\text{pH} - 4.0}{0.50}$$

#### 4.4.2 Experimentación

Después de la experimentación, se encontraron los resultados reportados en la tabla 4.9.

Tabla 4.9 Resultados de la experimentación para el reactivo Fenton modificado ([Fe(terpy)]<sup>2+</sup>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>).

N	Corrida	$x_1$ $x_2$ $x_3$			$y_1, y_2$	$s^2$	$\bar{y}$
		mg/L Fe <sup>2+</sup>	mg/L H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	pH			
1	1	1	20	3.5	67.28	6.27	69.05
	2	1	20	3.5	70.82		
2	1	3	20	3.5	77.48	8.35	79.52
	2	3	20	3.5	81.56		
3	1	1	60	3.5	89.68	2.52	88.56
	2	1	60	3.5	87.43		
4	1	3	60	3.5	90.44	0.10	90.22
	2	3	60	3.5	90.00		
5	1	1	20	4.5	51.77	155.25	42.96
	2	1	20	4.5	34.15		
6	1	3	20	4.5	72.99	9.77	70.78
	2	3	20	4.5	68.57		
7	1	1	60	4.5	81.42	1.97	82.41
	2	1	60	4.5	83.40		
8	1	3	60	4.5	87.10	0.46	86.62
	2	3	60	4.5	86.14		

#### 4.4.3 Cálculo de los efectos de las variables

Basados en la tabla de resultados 4.9, se calculan los efectos de cada variable y sus interacciones.

Tabla 4.10 Arreglo para el cálculo de los efectos de las variables independientes

<i>N</i>	<i>I</i>	$x_1$	$x_2$	$x_3$	$x_1x_2$	$x_1x_3$	$x_2x_3$	$x_1x_2x_3$	<i>y</i>
1	+	-	-	-	+	+	+	-	69.05
2	+	+	-	-	-	-	+	+	79.52
3	+	-	+	-	-	+	-	+	88.56
4	+	+	+	-	+	-	-	-	90.22
5	+	-	-	+	+	-	-	+	42.96
6	+	+	-	+	-	+	-	-	70.78
7	+	-	+	+	-	-	+	-	82.41
8	+	+	+	+	+	+	+	+	86.62
<b>Sum (+)</b>		610.11	327.13	347.80	282.76	288.85	315.00	317.60	297.65
<b>Sum (-)</b>		0.00	282.97	262.31	327.34	321.26	295.11	292.51	312.46
<b>Verificar</b>		610.11	610.11	610.11	610.11	610.11	610.11	610.11	610.11
<b>Diferencia</b>		610.11	44.16	85.49	-44.58	-32.42	19.89	25.08	-14.80
<b>Efecto</b>		76.26	11.04	21.37	-11.14	-8.10	4.97	6.27	-3.70

#### 4.4.4 Análisis de los efectos de las variables

Se puede observar que el factor que más afecta al sistema  $[\text{Fe}(\text{terpy})]^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$  es  $x_2$ , es decir los  $\text{mg/L H}_2\text{O}_2$ , el valor de su efecto 21.37, mientras que el más se le aproxima es  $x_3$ , que es el  $\text{pH}$ , con un efecto de 11.04.

#### 4.4.5 Modelo matemático obtenido

La ecuación que predice la respuesta del sistema  $[\text{Fe}(\text{terpy})]^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$  es:

$$y=76.26+5.520x_1+10.687x_2-5.572x_3-4.052x_1x_2+2.487x_1x_3+3.135x_2x_3-1.851x_1x_2x_3 \quad \text{Ec.B}$$

#### 4.5 Degradación de fenol vía reactivo Fenton modificado; sistema $[\text{Fe}(\text{ntb})]^{3+}/\text{H}_2\text{O}_2$

La Tabla 4.11, muestra las variables reales con sus respectivos niveles para el sistema  $[\text{Fe}(\text{ntb})]^{3+}/\text{H}_2\text{O}_2$ .

Tabla 4.11 Variables reales con niveles máximos y mínimos para el sistema  $[\text{Fe}(\text{ntb})]^{3+}/\text{H}_2\text{O}_2$

<b>Variable</b>	<b>Factor (<math>X_c</math>)</b>	<b>Niveles</b>	
		mín. ( $X_i$ )	máx. ( $X_i$ )
$x_1$	$\text{mgL}^{-1} \text{Fe}^{3+}$	1	3.0
$x_2$	$\text{mgL}^{-1} \text{H}_2\text{O}_2$	30.0	70.0
$x_3$	$\text{pH}$	3.5	5

##### 4.5.1 Variables codificadas

Partiendo de los máximos y mínimos de las variables representadas en la tabla 4.11, se calculan las variables codificadas.

Tabla 4.12 Variables reales e intervalos para el reactivo Fenton modificado..

<b>Variable</b>	<b>Factor (<math>X_c</math>)</b>	<b>Niveles</b>		<b>Intervalo (A) <math>x_o</math></b>	
		mín. ( $x_i$ )	máx. ( $x_f$ )	$A = x_f - x_i$	$x_o = x_i + (A/2)$
$x_1$	$\text{mgL}^{-1} \text{Fe}^{3+}$	1	3.0	2.0	2.0
$x_2$	$\text{mgL}^{-1} \text{H}_2\text{O}_2$	30.0	70.0	40.0	50.0
$x_3$	$\text{pH}$	3.50	5.00	1.50	4.25

Las variables codificadas se obtienen a partir de la ecuación 21.

$$x_1 = \frac{\text{mgL}^{-1}\text{Fe}^{2+} - 2.0}{1.0}$$

$$x_2 = \frac{\text{mgL}^{-1}\text{H}_2\text{O}_2 - 50.0}{20.0}$$

$$x_3 = \frac{\text{pH} - 4.25}{0.75}$$

#### 4.5.2 Experimentación

Después de la experimentación, se encontraron los resultados reportados en la tabla 4.13.

Tabla 4.13 Resultados de la experimentación para el reactivo Fenton modificado ( $[\text{Fe}(\text{ntb})]^{+3}/\text{H}_2\text{O}_2$ ).

<i>N</i>	<i>Corrida</i>	<i>x</i> <sub>1</sub>	<i>x</i> <sub>2</sub>	<i>x</i> <sub>3</sub>	<i>y</i> <sub>1</sub> , <i>y</i> <sub>2</sub>	<i>s</i> <sup>2</sup>	<i>ȳ</i>
		<i>mg/L Fe</i> <sup>2+</sup>	<i>mg/L H</i> <sub>2</sub> <i>O</i> <sub>2</sub>	<i>pH</i>			
<b>1</b>	1	1	30	3	71.73	0.19	72.04
	2	1	30	3	72.34		
<b>2</b>	1	3	30	3	73.48	0.24	73.83
	2	3	30	3	74.18		
<b>3</b>	1	1	70	3	86.71	0.05	86.55
	2	1	70	3	86.39		
<b>4</b>	1	3	70	3	90.18	0.03	90.05
	2	3	70	3	89.92		
<b>5</b>	1	1	30	4	18.69	3.18	19.95
	2	1	30	4	21.21		
<b>6</b>	1	3	30	4	57.91	197.74	47.96
	2	3	30	4	38.02		
<b>7</b>	1	1	70	4	24.79	0.22	24.46
	2	1	70	4	24.13		
<b>8</b>	1	3	70	4	76.25	13.13	78.81
	2	3	70	4	81.37		

### 4.5.3 Cálculo de los efectos de las variables

Basados en la tabla de resultados 4.13, se calculan los efectos de cada variable y sus interacciones.

Tabla 4.14 Arreglo para el cálculo de los efectos de las variables independientes

<b>N</b>	<b>I</b>	<b>x<sub>1</sub></b>	<b>x<sub>2</sub></b>	<b>x<sub>3</sub></b>	<b>x<sub>1</sub>x<sub>2</sub></b>	<b>x<sub>1</sub>x<sub>3</sub></b>	<b>x<sub>2</sub>x<sub>3</sub></b>	<b>x<sub>1</sub>x<sub>2</sub>x<sub>3</sub></b>	<b>y</b>
1	+	-	-	-	+	+	+	-	72.04
2	+	+	-	-	-	-	+	+	73.83
3	+	-	+	-	-	+	-	+	86.55
4	+	+	+	-	+	-	-	-	90.05
5	+	-	-	+	+	-	-	+	19.95
6	+	+	-	+	-	+	-	-	47.96
7	+	-	+	+	-	-	+	-	24.46
8	+	+	+	+	+	+	+	+	78.81
<b>Sum (+)</b>		493.65	290.66	279.87	171.18	260.85	285.36	249.14	259.14
<b>Sum (-)</b>		0.00	202.99	213.78	322.46	232.80	208.29	244.51	234.51
<b>Verificar</b>		493.65	493.65	493.65	493.65	493.65	493.65	493.65	493.65
<b>Diferencia</b>		493.65	87.67	66.09	-151.2	28.05	77.06	4.62	24.63
<b>Efecto</b>		61.71	21.92	16.52	-37.82	7.01	19.27	1.16	6.16

### 4.5.4 Análisis de los efectos de las variables

Se puede observar que el factor que más afecta al sistema  $[\text{Fe}(\text{ntb})]^{3+}/\text{H}_2\text{O}_2$  es  $x_1$ , es decir el  $\text{mg/L}$  de  $\text{Fe}^{3+}$ , el valor de su efecto 21.92, mientras que el más se le aproxima es  $x_2$ , que son los  $\text{mg/L}$  de peróxido, con un efecto de 16.52.

#### 4.5.5 Modelo matemático obtenido

La ecuación que predice la respuesta del sistema  $[\text{Fe}(\text{ntb})]^{3+}/\text{H}_2\text{O}_2$  es:

$$y=61.71+10.958x_1+8.261x_2-18.910x_3+3.506x_1x_2+9.633x_1x_3+0.578x_2x_3+3.078x_1x_2x_3 \quad \text{Ec.C}$$

## 4.6 Simulación del diseño experimental.

Con los modelos matemáticos obtenidos mediante el diseño de experimentos, se simularon diversas condiciones de tratamiento para cada variable independiente (ver Anexo C), dentro del intervalo establecido entre los valores máximos y mínimos previamente especificados, hasta obtener diferentes condiciones teóricas de tratamiento para cada proceso. Después se seleccionaron las condiciones que mejor se ajustan a nuestro objetivo, que es, la de utilizar la menor cantidad de reactivo posible y que nos ofrezca la mayor degradación de fenol o clorofenol posible.

### 4.6.1 Reactivo Fenton ( $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$ )

$$y=59.10+30.825x_1+3.434x_2+7.294x_3+4.927x_1x_2-0.900x_1x_3-3.730x_2x_3-3.391x_1x_2x_3$$

$$x_1 = \frac{\text{mgL}^{-1} \text{Fe}^{2+} - 3.0}{2.0} \quad x_2 = \frac{\text{mgL}^{-1} \cdot \text{H}_2\text{O}_2 - 40.0}{10.0} \quad x_3 = \frac{\text{pH} - 3.8}{0.80}$$

### 4.6.2 $[\text{Fe}(\text{terpy})]^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$

$$y=76.26+5.520x_1+10.687x_2-5.572x_3-4.052x_1x_2+2.487x_1x_3+3.135x_2x_3-1.851x_1x_2x_3$$

$$x_1 = \frac{\text{mgL}^{-1} \text{Fe}^{2+} - 2.0}{1.0} \quad x_2 = \frac{\text{mgL}^{-1} \cdot \text{H}_2\text{O}_2 - 40.0}{20.0} \quad x_3 = \frac{\text{pH} - 4.0}{0.50}$$

### 4.6.3 $[\text{Fe}(\text{ntb})]^{3+}/\text{H}_2\text{O}_2$

$$y=61.71+10.958x_1+8.261x_2-18.910x_3+3.506x_1x_2+9.633x_1x_3+0.578x_2x_3+3.078x_1x_2x_3$$

$$X_1 = \frac{\text{mgL}^{-1} \text{Fe}^{2+} - 2.0}{1.0} \quad X_2 = \frac{\text{mgL}^{-1} \cdot \text{H}_2\text{O}_2 - 50.0}{20.0} \quad X_3 = \frac{\text{pH} - 4.25}{0.75}$$

## 4.7 Cinética Química de degradación de Fenol

Con el diseño experimental propuesto y con base en las simulaciones elaboradas, se obtienen las condiciones de operación que nos permitan los mejores porcentajes de degradación de fenol con el mínimo de reactivos. Para las cinéticas de degradación de fenol vía reactivo Fenton y Fenton modificado se utilizaron las condiciones descritas en la tabla 4.15 según los resultados del diseño de experimentos:

Tabla 4.15 Condiciones de operación para la remoción de fenol, vía reactivo Fenton y Fenton modificado

<b>Variables</b>	<b>Fenton</b>	<b>Fenton modificado</b>	
		<b><math>[Fe(terpy)]^{2+}</math></b>	<b><math>[Fe(ntb)]^{3+}</math></b>
$mgL^{-1} Fe^{2+}$	5.0	3.0	3.0
$mgL^{-1} H_2O_2$	30.0	30.0	30.0
<i>pH</i>	4.0	3.5	4.0

Se realizaron las cinéticas con un volumen inicial de 100ml en un matraz erlenmeyer, con una solución de fenol de concentración conocida, se tomaron alícuotas de 10mL a distintos intervalos de tiempo. La reacción se llevo a cabo a temperatura y presión constante (ambiental y atmosférica respectivamente), con agitación magnética. Las concentraciones de fenol en cada instante, fueron monitoreadas por el método colorimétrico de la 4-aminoantipirina y espectrofotometría UV/vis a 500nm.

### 4.7.1 Determinación del orden de reacción, mediante la constante de velocidad, *k*.

Como ya se ha mencionado, diversos son los métodos para determinar el orden de reacción de una ecuación cinética. Para la cinética de degradación de fenol, se utilizo el método de integración, así como el método gráfico. A continuación se

presentan las ecuaciones cinéticas para primer y segundo orden, con sus respectivas formas integradas.

Para el caso de primer orden:

$$-\frac{dC_A}{dt} = k_1 C_A \quad \text{Ec.23}$$

Integrando la ecuación...

$$-\ln \frac{C_A}{(C_A)_0} = k_1 t \quad \text{Ec.24}$$

Donde  $C$ , es la concentración de fenol,  $k$  es la constante aparente de velocidad y  $t$  es el tiempo.

Para segundo orden:

$$-\frac{dC_A}{dt} = k_2 C_A^2 \quad \text{Ec.25}$$

Integrando la ecuación se obtiene:

$$\frac{1}{C_A} - \frac{1}{(C_A)_0} = k_2 t \quad \text{Ec.26}$$

### 4.7.2 Resultados de la cinética de degradación de fenol, reactivo Fenton $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$

Tabla 4.16 Velocidades específicas de reacción para el reactivo Fenton en la degradación de fenol.

<i>Tiempo (min)</i>	<i>Fenol [M]</i>	<i>ȳ (%)</i>
0	8.87E-05	0
2	7.86E-05	11.39
4	7.62E-05	14.09
6	6.41E-05	27.73
8	4.44E-05	49.94
10	2.68E-05	69.79
12	1.51E-05	82.98
14	9.10E-06	89.74
16	5.60E-06	93.69
18	3.80E-06	95.72
20	3.10E-06	96.51

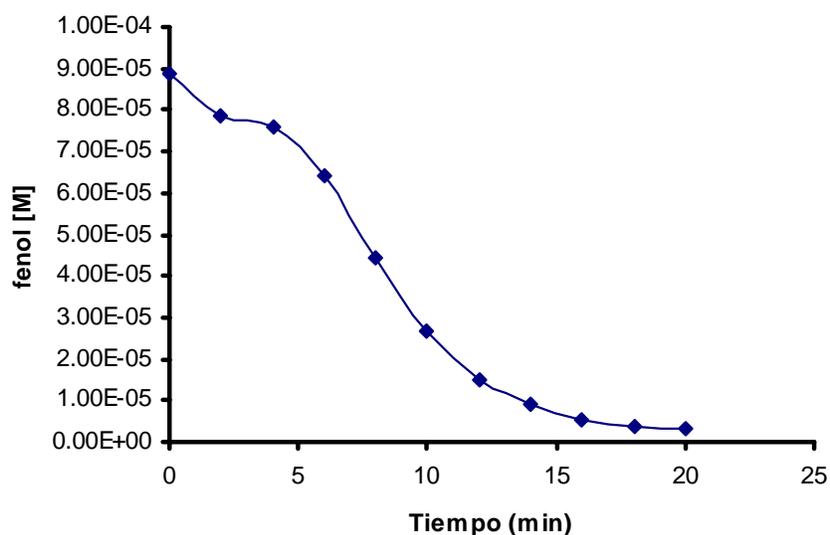


Figura 4.17 Cinética Química de degradación de fenol, sistema  $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$

La gráfica nos muestra como la concentración de fenol disminuye a lo largo del tiempo. Para el cálculo de la constante de rapidez se utilizó el método de integración, que es básicamente comparar las ecuaciones de velocidad en su forma integrada con los resultados obtenidos de concentración de fenol, esto es, despejar la constante de rapidez de las ecuaciones 24 y 26. Con los datos de concentración obtenidos simplemente calcular la constante de rapidez en cada intervalo de tiempo. El orden de reacción lo determina la variación de las  $k$ 's calculadas, esta debe ser mínima. En la tabla 4.18 se presenta el cálculo de las  $k$ 's, así como su respectiva media y desviación estándar.

Tabla 4.18 Método de integración para determinar el orden de reacción en la degradación de fenol, vía reactivo Fenton ( $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$ ).

<i>Tiempo (min)</i>	<i>Fenol (mol/L)</i>	<i>K, orden 1</i>
0	8.87E-05	---
2	7.86E-05	0.135
4	7.62E-05	0.075
6	6.41E-05	0.079
8	4.44E-05	0.105
10	2.68E-05	0.135
12	1.51E-05	0.160
14	9.10E-06	0.173
16	5.60E-06	0.182
18	3.80E-06	0.183
20	3.10E-06	0.175
<b>Promedio</b>		0.1403
<b>S<sup>2</sup></b>		0.04

Los datos calculados con la ecuación de primer orden, son los que los que presentan una menor variación, lo que se considera suficiente para determinar que la reacción de degradación de fenol vía reactivo Fenton ( $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$ ), obedece a una reacción de primer orden (recordando que sólo es una aproximación).

**Método gráfico:** El método gráfico, ilustra la función de la concentración de fenol,  $C=C(t)$ . La gráfica resultante que se muestra en la figura 10 confirma la probabilidad de que la reacción es de primer orden. Sólo se muestra la gráfica en la que nuestros datos se ajustan mejor, datos que ajustan al requerimiento lineal ya que hay una menor dispersión. Esto se puede corroborar con el coeficiente de correlación,  $R^2$ , este coeficiente tiene un valor de 0.9592.

Las constantes encontradas son,  $0.1403 \text{ min}^{-1}$  para el método de integración y  $0.1896 \text{ min}^{-1}$  (la pendiente de la ecuación de la recta) para el método gráfico. Estas constantes no difieren mucho entre si.

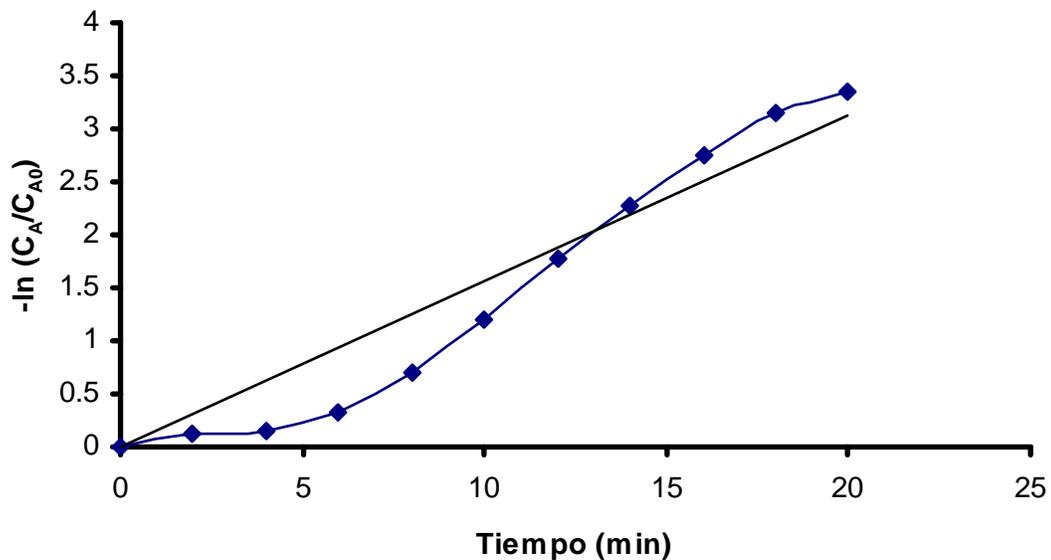


Figura 4.19. Método gráfico para determinar el orden de reacción de degradación de fenol, vía reactivo Fenton ( $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$ )

### 4.7.3 Resultados de la cinética de degradación de fenol, reactivo Fenton modificado $[\text{Fe}(\text{terpy})]^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$ .

Tabla 4.20 Velocidades específicas de reacción para el reactivo Fenton modificado,  $([\text{Fe}(\text{terpy})]^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2)$

<i>Tiempo (min)</i>	<i>Fenol [M]</i>	<i>ȳ (%)</i>
0	1.03E-04	0.0
5	6.39E-05	38.1
10	4.05E-05	60.7
15	2.63E-05	74.5
20	2.02E-05	80.5
25	1.70E-05	83.5
30	1.50E-05	85.5
35	1.33E-05	87.0
40	1.24E-05	88.0
45	1.14E-05	88.9
50	1.08E-05	89.5

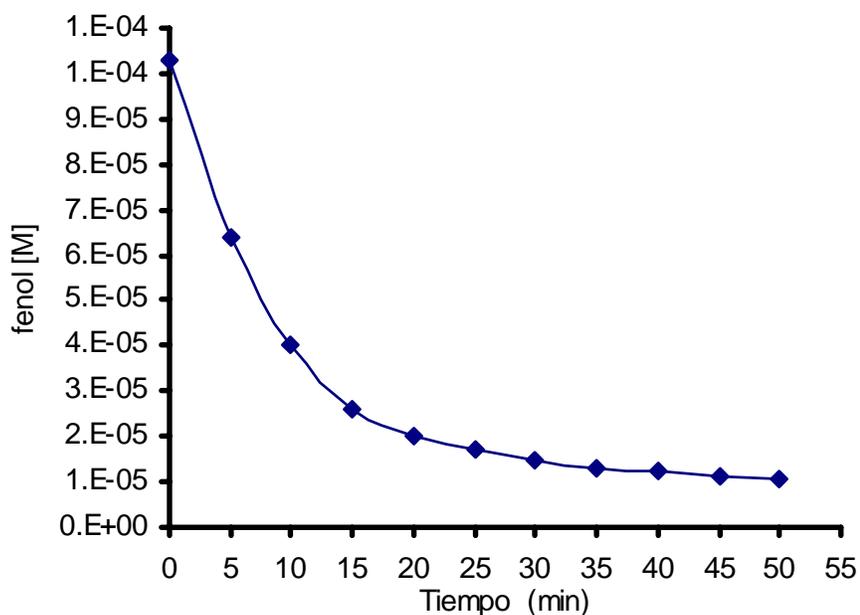


Figura 4.21 Cinética Química de degradación de fenol, sistema  $[\text{Fe}(\text{terpy})]^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$ .

Tabla 4.22 Método de integración para determinar el orden de reacción en la degradación de fenol, vía reactivo Fenton modificado ( $[\text{Fe}(\text{terpy})]^{2+} / \text{H}_2\text{O}_2$ )

<i>Tiempo (min)</i>	<i>Fenol (mol/L)</i>	<i>k, orden 2</i>
0	1.03E-04	---
5	6.39E-05	1188.14
10	4.05E-05	1498.26
15	2.63E-05	1887.61
20	2.02E-05	1989.81
25	1.70E-05	1964.59
30	1.50E-05	1898.60
35	1.33E-05	1870.84
40	1.24E-05	1773.41
45	1.14E-05	1733.57
50	1.08E-05	1657.68
<b>Promedio</b>		1746.25
<b>S<sup>2</sup></b>		246.63

Los valores de  $k_1$  (primer orden), muestran una tendencia definida con respecto al tiempo, y por tanto, el mecanismo de primer orden no aplica, en buena medida, a nuestros datos cinéticos obtenidos. Los valores de  $k_2$  (segundo orden) muestran pequeñas variaciones, inconsistencia con respecto al tiempo, lo cual es satisfactorio para los datos cinéticos.

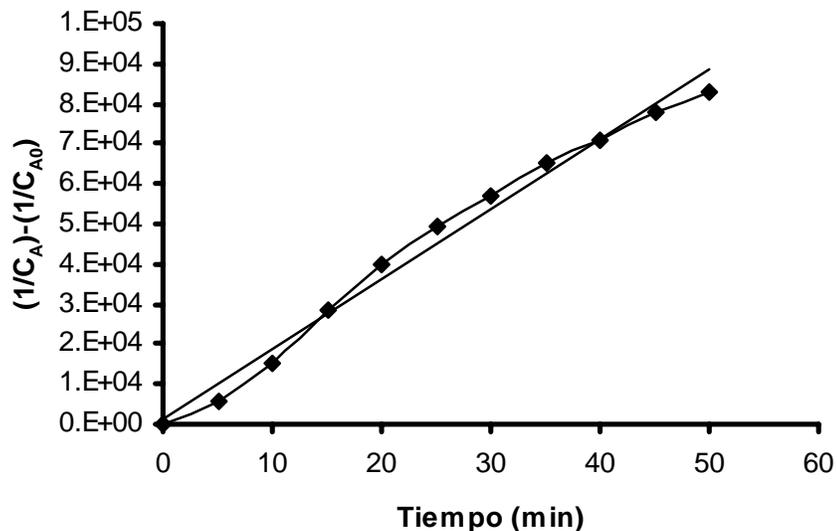
**Método gráfico:**

Figura 4.23 Método gráfico para determinar el orden de reacción en la degradación de fenol, vía reactivo Fenton modificado  $[\text{Fe}(\text{terpy})]^{2+} / \text{H}_2\text{O}_2$ .

Los datos para la cinética de segundo orden concuerdan con más precisión para el requerimiento lineal y hay una menor dispersión. En base a la línea de primer orden la pendiente es de  $1749.2 \text{ L}/(\text{mol min})$ . Este valor no difiere mucho con el resultado promedio,  $1746.25 \text{ L}/(\text{mol min})$ .

### 4.7.3 Resultados de la cinética de degradación de fenol, reactivo Fenton modificado $[\text{Fe}(\text{ntb})]^{3+}/\text{H}_2\text{O}_2$

Tabla 4.24 Velocidades específicas de reacción para el reactivo Fenton modificado,  $([\text{Fe}(\text{ntb})]^{3+} / \text{H}_2\text{O}_2)$

<i>Tiempo (min)</i>	<i>Fenol [M]</i>	<i>ȳ (%)</i>
0	8.87E-05	0.00
3.5	7.71E-05	13.08
7.0	6.09E-05	31.34
10.5	4.82E-05	45.66
14.0	3.63E-05	59.08
17.5	3.03E-05	65.84
21.0	2.62E-05	70.46
24.5	2.29E-05	74.18
28.0	2.10E-05	76.32
31.5	1.94E-05	78.13
35.0	1.76E-05	80.16

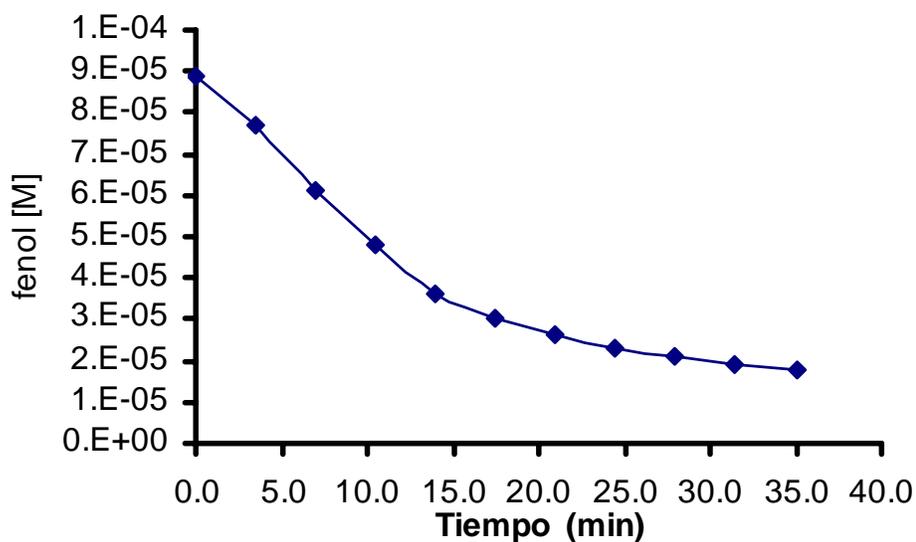


Figura 4.25 Cinética química de degradación de fenol, sistema  $[\text{Fe}(\text{ntb})]^{3+}/\text{H}_2\text{O}_2$ .

Tabla 4.26 Método de integración para determinar el orden de reacción en la degradación de fenol, vía reactivo Fenton modificado ( $[\text{Fe}(\text{ntb})]^{3+} / \text{H}_2\text{O}_2$ )

<i>Tiempo (min)</i>	<i>Feno [M]</i>	<i>K, orden 1</i>
0.0	8.87E-05	---
3.5	7.71E-05	0.083
7.0	6.09E-05	0.075
10.5	4.82E-05	0.072
14.0	3.63E-05	0.074
17.5	3.03E-05	0.070
21.0	2.62E-05	0.065
24.5	2.29E-05	0.061
28.0	2.10E-05	0.057
31.5	1.94E-05	0.053
35.0	1.76E-05	0.050
<b>Promedio</b>		0.0661
<b>S<sup>2</sup></b>		0.0106

Según los resultados de la Tabla 4.26, la reacción de degradación de fenol vía reactivo Fenton modificado ( $[\text{Fe}(\text{ntb})]^{3+} / \text{H}_2\text{O}_2$ ), la reacción es de primer orden.

#### Método gráfico

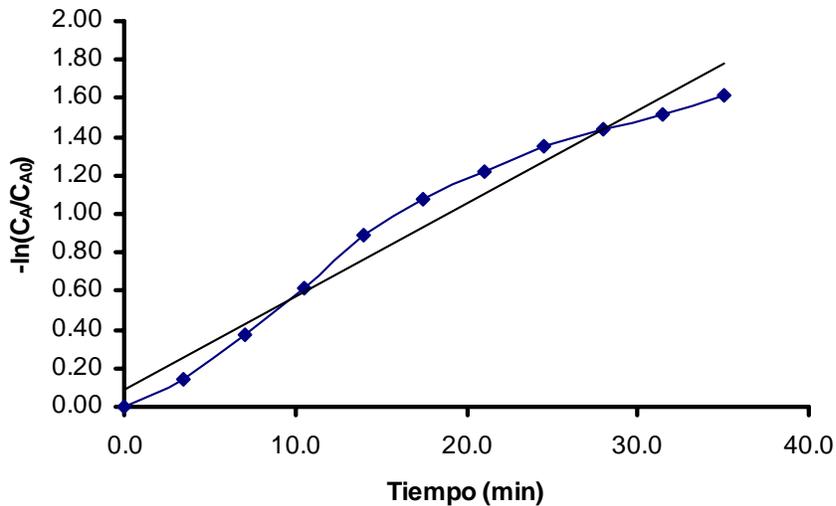


Figura 4.27 Método gráfico para determinar el orden de reacción en la degradación de fenol, vía reactivo Fenton modificado  $[\text{Fe}(\text{ntb})]^{3+}/\text{H}_2\text{O}_2$ .

El coeficiente de correlación es de 0.9647. Los datos para la cinética de primer orden concuerdan con precisión con el requerimiento lineal y hay menor dispersión. La constante de velocidad para el método gráfico es de  $.0484 \text{min}^{-1}$ , el valor promedio es de  $0.0106 \text{min}^{-1}$ .

## 4.8 Aplicación del diseño experimental

Una vez habiendo calculado las constantes de velocidad para cada uno de los sistemas analizados, con los resultados obtenidos de las cinéticas, se procede a comparar el comportamiento, durante la degradación de fenol, de los tres sistemas. Se aplicó la ecuación obtenida en el diseño experimental para cada caso con base en las condiciones de la tabla 4.15, con el objeto de corroborar la respuesta en el porcentaje de remoción de fenol tanto para el reactivo Fenton como para Fenton modificado.

### 4.8.1 $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$

Tabla 4.28 Porcentajes de remoción de fenol durante la cinética para  $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$

<i>Tiempo (min)</i>	<i>fenol [M]</i>	<i>y (%)</i>
0	8.87E-05	0
2	7.86E-05	11.39
4	7.62E-05	14.09
6	6.41E-05	27.73
8	4.44E-05	49.94
10	2.68E-05	69.79
12	1.51E-05	82.98
14	9.10E-06	89.74
16	5.60E-06	93.69
18	3.80E-06	95.72
20	3.10E-06	96.51

Aplicando la ecuación del modelo experimental, a las siguientes condiciones, se tiene:

$\text{mgL}^{-1} \text{Fe}^{2+}$	$\text{mgL}^{-1} \text{H}_2\text{O}_2$	<i>pH</i>	$x_1$	$X_2$	$x_3$	$x_1x_2$	$x_1x_3$	$x_2x_3$	$x_1x_2x_3$
5.0	30.0	4.0	1.00	-1.00	0.25	-1.00	0.25	-0.25	-0.25

$$y=59.10+30.825x_1+3.434x_2+7.294x_3+4.927x_1x_2-0.900x_1x_3-3.730x_2x_3-3.391x_1x_2x_3$$

Remoción de fenol ( $y$ ) = 85%

El porcentaje de remoción (85%) se alcanza entre los 12 y 14 minutos después de iniciada la reacción, concordando con los resultados experimentales.

#### 4.8.2 [Fe(terpy)]<sup>2+</sup>/ H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>

Tabla 4.29 Porcentajes de remoción de fenol durante la cinética para [Fe(terpy)]<sup>2+</sup>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>

Tiempo (min)	Fenol[M]	$\tilde{y}$ (%)
0	1.03E-04	0.0
5	6.39E-05	38.1
10	4.05E-05	60.7
15	2.63E-05	74.5
20	2.02E-05	80.5
25	1.70E-05	83.5
30	1.50E-05	85.5
35	1.33E-05	87.0
40	1.24E-05	88.0
45	1.14E-05	88.9
50	1.08E-05	89.5

Aplicando la ecuación del modelo experimental, a las siguientes condiciones, se tiene:

$mgL^{-1} Fe^{2+}$	$mgL^{-1} H_2O_2$	pH	$x_1$	$x_2$	$x_3$	$x_1x_2$	$x_1x_3$	$x_2x_3$	$x_1x_2x_3$
3	30	3.5	1.00	-0.50	-1.00	-0.50	-1.00	0.50	0.50

$$y=76.26+5.520x_1+10.687x_2-5.572x_3-4.052x_1x_2+2.487x_1x_3+3.135x_2x_3-1.851x_1x_2x_3$$

Remoción de fenol ( $y$ ) = 82.19%

El porcentaje de remoción (82.19%) se alcanza entre los 20 y 25 minutos después de iniciada la reacción, concordando con los resultados experimentales.

#### 4.8.3 [Fe(ntb)]<sup>3+</sup>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>

Tabla 4.30 Porcentajes de remoción de fenol durante la cinética para Fe(ntb)<sup>3+</sup>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>

<i>Tiempo (min)</i>	<i>Fenol (mol/L)</i>	<i>ȳ (%)</i>
0	8.87E-05	0.00
3.5	7.71E-05	13.08
7.0	6.09E-05	31.34
10.5	4.82E-05	45.66
14.0	3.63E-05	59.08
17.5	3.03E-05	65.84
21.0	2.62E-05	70.46
24.5	2.29E-05	74.18
28.0	2.10E-05	76.32
31.5	1.94E-05	78.13
35.0	1.76E-05	80.16

Aplicando la ecuación del modelo experimental, a las siguientes condiciones, se tiene:

<i>mgL<sup>-1</sup> Fe<sup>2+</sup></i>	<i>mgL<sup>-1</sup> H<sub>2</sub>O<sub>2</sub></i>	<i>pH</i>	<i>x<sub>1</sub></i>	<i>X<sub>2</sub></i>	<i>x<sub>3</sub></i>	<i>x<sub>1</sub>x<sub>2</sub></i>	<i>X<sub>1</sub>X<sub>3</sub></i>	<i>x<sub>2</sub>x<sub>3</sub></i>	<i>x<sub>1</sub>x<sub>2</sub>x<sub>3</sub></i>
3	30	4	1.00	-1.00	1.00	-1.00	1.00	-1.00	-1.00

$$y=61.71+10.958X_1+8.261X_2-18.910X_3+3.506X_1X_2+9.633X_1X_3+0.578X_2X_3+3.078X_1X_2X_3$$

$$\text{Remoción de fenol (y)} = 73.43\%$$

El porcentaje de remoción (75%) se alcanza entre los 21 y 24.5 minutos después de iniciada la reacción, concordando con los resultados experimentales.

#### 4.9 Comparación Fenton normal contra Fenton modificado, para la degradación de fenol.

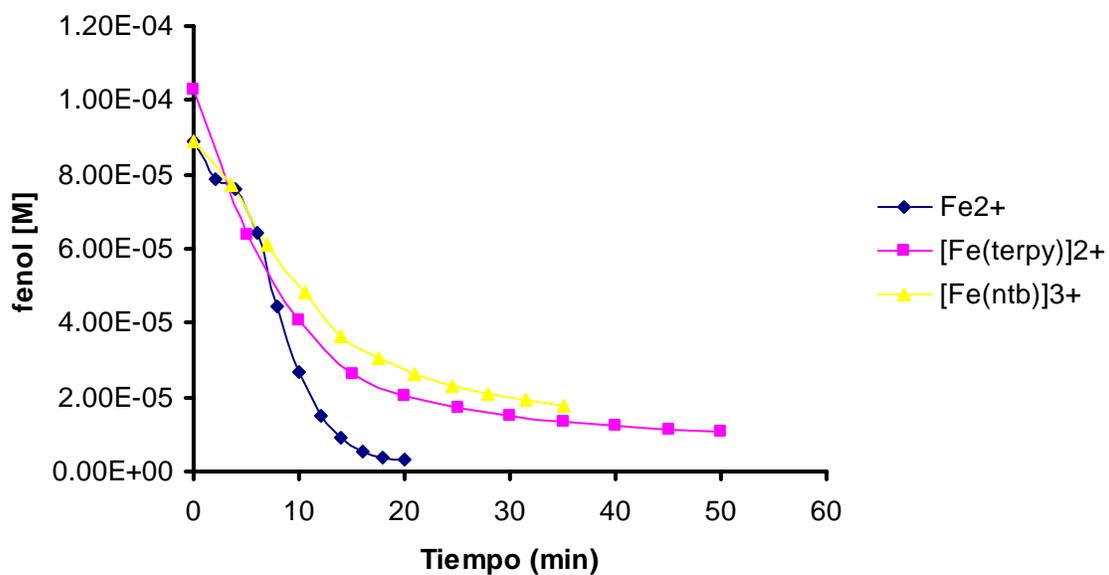


Figura 4.31 Degradación de fenol, sistemas  $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$ ,  $[\text{Fe}(\text{terpy})]^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$ ,  $\text{Fe}[(\text{ntb})]^{3+}/\text{H}_2\text{O}_2$

#### 4.10 Cinética de degradación de 4-clorofenol (4-CP).

Considerando las mismas condiciones de operación descritas en la tabla 4.15 y para establecer una comparación adecuada con la degradación de fenol, se realizaron una serie de pruebas para evaluar el efecto de la degradación del 4-clorofenol empleando los complejos de hierro.

##### 4.10.1 Curva de calibración para 4-clorofenol.

Para realizar la curva de calibración del 4-CP, se realizó el mismo método utilizado para el fenol.

La ecuación para calcular la concentración de 4-CP, es la siguiente:

$$C = \frac{A - 0.0215}{12698} \quad \text{Ec.27}$$

Donde C, es la concentración de 4-CP y A, es la absorbancia.

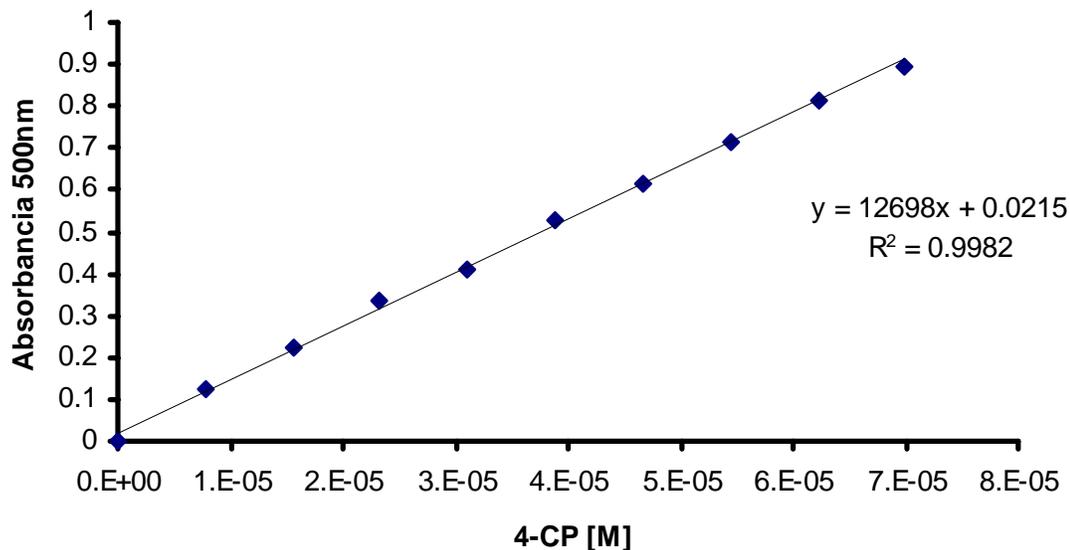


Figura 4.32 Curva de calibración de 4-CP.

#### 4.10.2 Resultados de la cinética de degradación de 4-CP reactivo Fenton, $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$

Tabla 4.33 Velocidades específicas de reacción para el reactivo Fenton,  $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$

<i>Tiempo (min)</i>	<i>4-CP [M]</i>	<i>ȳ (%)</i>
0	1.00E-04	0
2	9.49E-05	5.10
4	8.53E-05	14.73
6	6.58E-05	34.20
7	4.47E-05	55.29
8	2.57E-05	74.30
9	1.48E-05	85.24
10	6.83E-06	93.17
12	3.13E-06	96.87
14	2.59E-06	97.41
16	1.42E-06	98.58

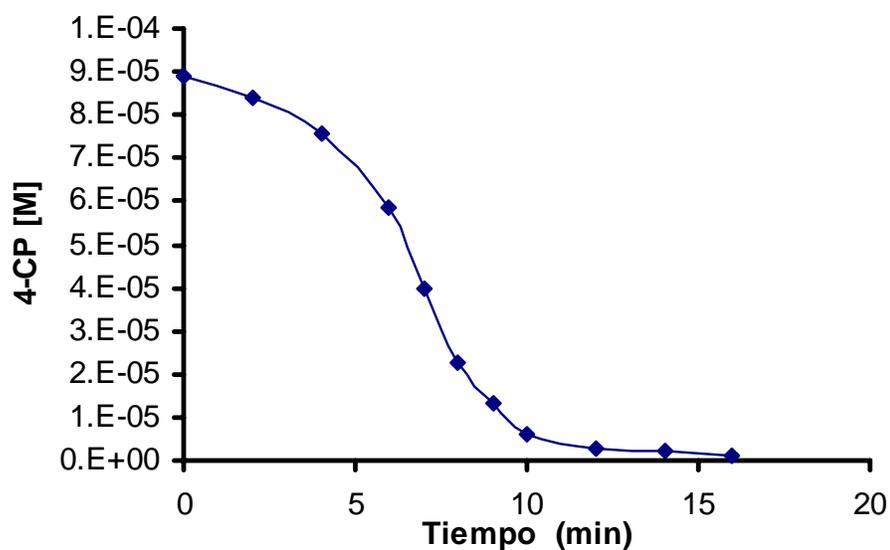


Figura 4.34 Cinética Química de degradación de 4-CP, sistema  $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$ .

Tabla 4.35. Método de integración para determinar el orden de reacción en la degradación de 4-CP, vía reactivo Fenton ( $[\text{Fe}^{2+} / \text{H}_2\text{O}_2]$ ).

<i>Tiempo (min)</i>	<i>4-CP [M]</i>	<i>k, orden 1</i>
0	8.87E-05	---
2	8.41E-05	0.10
4	7.56E-05	0.08
6	5.83E-05	0.09
7	3.96E-05	0.14
8	2.28E-05	0.19
9	1.31E-05	0.23
10	6.06E-06	0.28
12	2.78E-06	0.30
14	2.30E-06	0.27
16	1.26E-06	0.28
<b>Promedio</b>		0.20
<b>S<sup>2</sup></b>		0.087

**Método gráfico:**

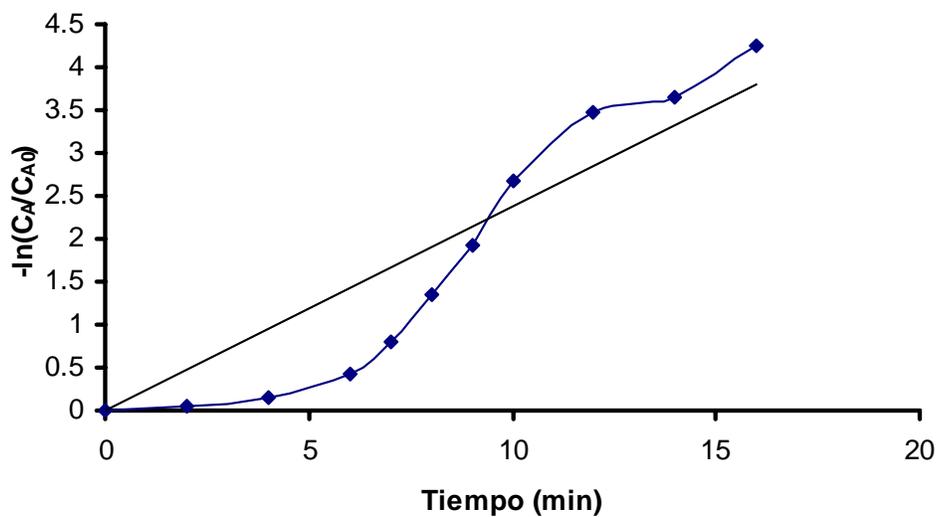


Figura 4.36. Método gráfico para determinar el orden de reacción en la degradación de 4-CP, vía reactivo Fenton ( $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$ ).

### 4.10.3 Resultados de la cinética de degradación de 4-CP reactivo Fenton modificado $[\text{Fe}(\text{terpy})]^{2+} / \text{H}_2\text{O}_2$

Tabla 4.37 Velocidades específicas de reacción para el reactivo Fenton modificado,  $[\text{Fe}(\text{terpy})]_{2+} / \text{H}_2\text{O}_2$

<i>Tiempo (min)</i>	<i>4-CP [M]</i>	<i>ȳ (%)</i>
0	9.49E-05	0.0
5	6.21E-05	34.5
10	4.70E-05	50.5
15	3.73E-05	60.7
20	2.71E-05	71.5
25	2.25E-05	76.3
30	2.10E-05	77.9
35	1.93E-05	79.7
40	1.75E-05	81.5
45	1.64E-05	82.8
50	1.52E-05	84.0

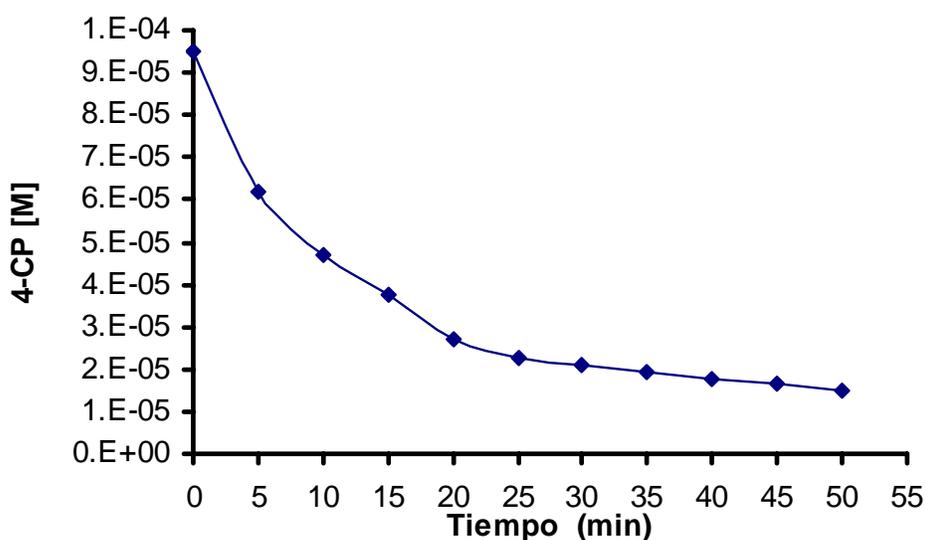


Figura 4.38 Cinética Química de degradación de 4-CP, sistema  $[\text{Fe}(\text{terpy})]^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$

Tabla 4.39 Método de integración para determinar el orden de reacción en la degradación de 4-CP, vía reactivo Fenton modificado ( $[\text{Fe}(\text{terpy})]^{2+} / \text{H}_2\text{O}_2$ )

<b>Tiempo (min)</b>	<b>4C-P [M]</b>	<b>k, orden 2</b>
0	9.49E-05	---
5	6.21E-05	1276.89
10	4.70E-05	1157.02
15	3.73E-05	1138.35
20	2.71E-05	1360.69
25	2.25E-05	1387.91
30	2.10E-05	1265.93
35	1.93E-05	1205.18
40	1.75E-05	1184.99
45	1.64E-05	1143.36
50	1.52E-05	1122.70
<b>Promedio</b>		1224.30
<b>S<sup>2</sup></b>		94.613

**Método gráfico:**

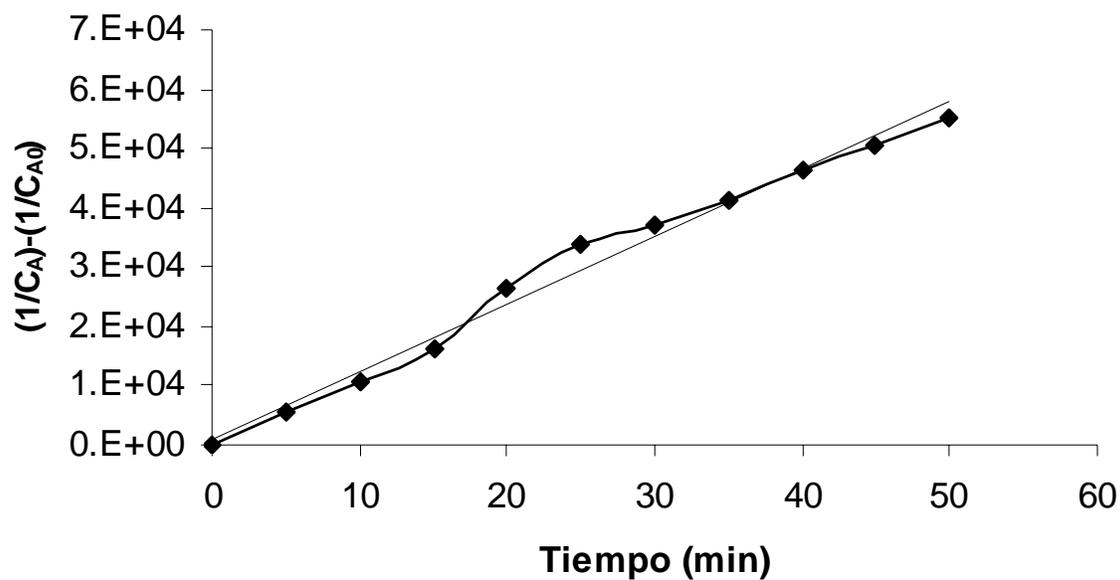


Figura 4.40 Método gráfico para determinar el orden de reacción en la degradación de 4-CP, vía reactivo Fenton modificado ( $[\text{Fe}(\text{terpy})]^{2+} / \text{H}_2\text{O}_2$ ).

#### 4.10.4 Resultados de la cinética de degradación de 4-CP reactivo Fenton modificado $[\text{Fe}(\text{ntb})]^{3+}/\text{H}_2\text{O}_2$

Tabla 4.41 Velocidades específicas de reacción para el reactivo Fenton modificado,  $([\text{Fe}(\text{ntb})]^{3+} / \text{H}_2\text{O}_2)$

<i>Tiempo (min)</i>	<i>4-CP [M]</i>	<i>ȳ (%)</i>
0	9.49E-05	0.0
3	8.46E-05	10.9
6	8.27E-05	12.8
9	7.86E-05	17.2
12	7.01E-05	26.1
15	5.95E-05	37.3
18	4.82E-05	49.2
21	4.10E-05	56.8
24	3.28E-05	65.4
27	2.82E-05	70.3
30	2.37E-05	75.1

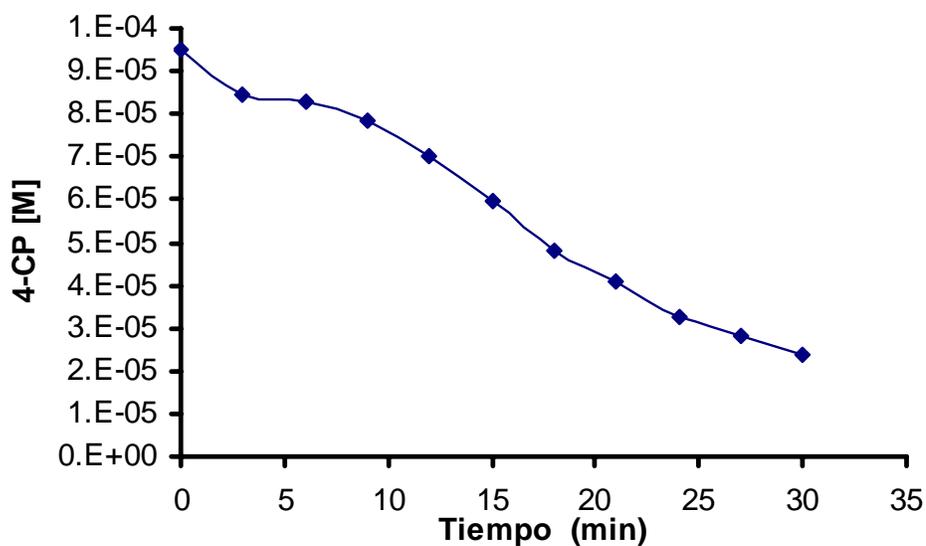


Figura 4.42 Cinética Química de degradación de 4-CP, sistema  $[\text{Fe}(\text{ntb})]^{3+}/\text{H}_2\text{O}_2$

Tabla 4.43 Método de integración para determinar el orden de reacción en la degradación de 4-CP, vía reactivo Fenton modificado ( $[\text{Fe}(\text{ntb})]^{3+} / \text{H}_2\text{O}_2$ )

<i>Tiempo (min)</i>	<i>Fenol [M]</i>	<i>k, orden 1</i>
0	9.49E-05	---
3	8.46E-05	0.066
6	8.27E-05	0.037
9	7.86E-05	0.030
12	7.01E-05	0.032
15	5.95E-05	0.037
18	4.82E-05	0.042
21	4.10E-05	0.044
24	3.28E-05	0.048
27	2.82E-05	0.048
30	2.37E-05	0.049
<b>Promedio</b>		0.043
<b>S<sup>2</sup></b>		0.010

**Método gráfico:**

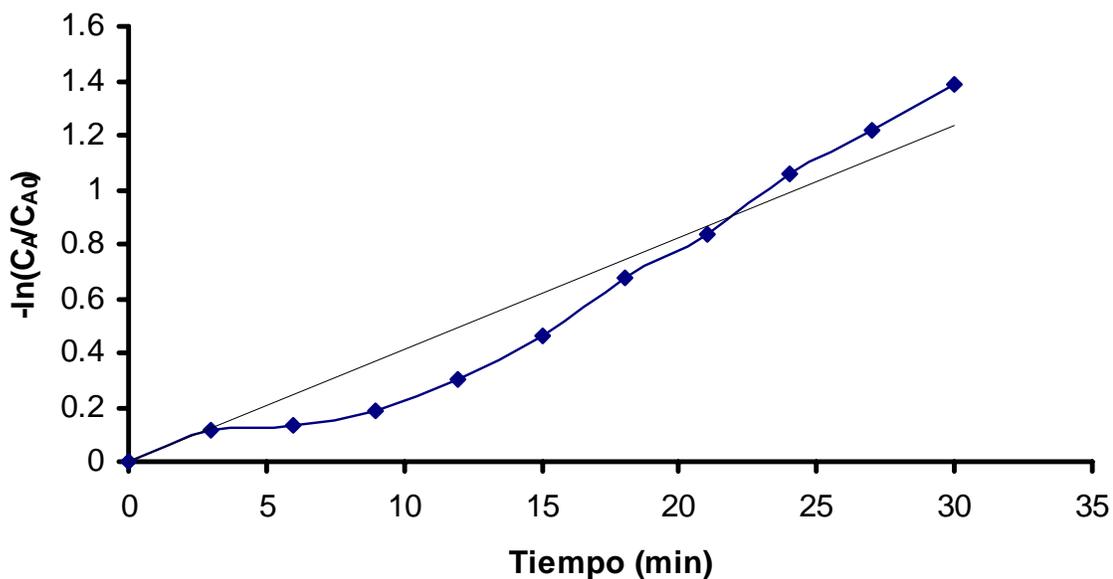


Figura 4.44 Método gráfico para determinar el orden de reacción en la degradación de 4-CP, vía reactivo Fenton modificado ( $[\text{Fe}(\text{ntb})]^{3+} / \text{H}_2\text{O}_2$ ).

Tabla 4.45. Orden de reacción y constante de velocidad para la degradación de 4-CP, vía reactivo Fenton y Fenton modificado.

	<b>Método</b>		<b>Orden</b>
	<b>Integral</b>	<b>Gráfico</b>	
$Fe^{2+}/H_2O_2$	$0.196 \text{ min}^{-1}$	$0.31 \text{ min}^{-1}$	1
$[Fe(terpy)]^{2+} / H_2O_2$	$1224.30 \text{ L}/(\text{mol min})$	$1136.8 \text{ L}/(\text{mol min})$	2
$[Fe(ntb)]^{3+} / H_2O_2$	$0.043 \text{ min}^{-1}$	$0.047 \text{ min}^{-1}$	1

#### 4.11 Comparación entre la degradación de fenol contra 4-CP, vía reactivo Fenton y Fenton modificado.

La Figura 4.46 muestra las cinéticas de degradación de fenol y 4-CP, vía reactivo Fenton y Fenton Modificado.

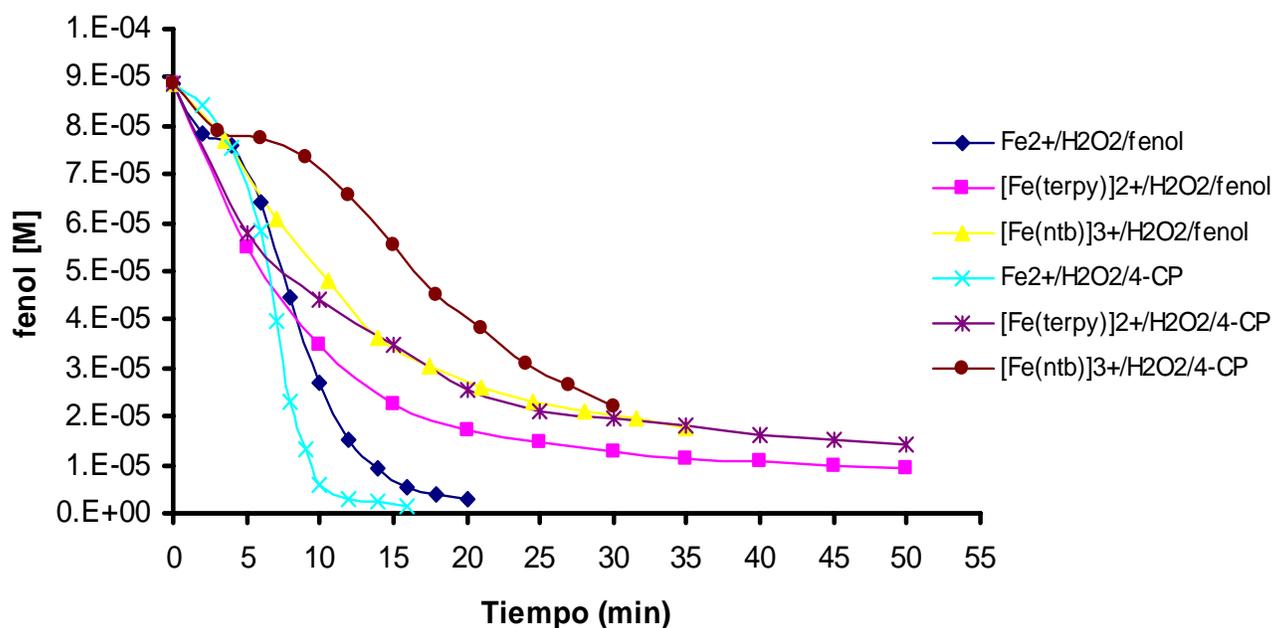


Figura 4.46 Degradación de fenol y 4-CP, reactivo Fenton y Fenton modificado

#### 4.12 Degradación de fenol a pH neutro.

Para conocer el efecto de la degradación de fenol a un valor de pH alto para analizar si los complejos de hierro anulan el efecto del pH, se evaluaron los 3 sistemas, considerando que el reactivo Fenton disminuye su efecto por la formación de hidróxido de hierro ( $\text{Fe}(\text{OH})_3$ ) a pH's básicos (el pH óptimo para el reactivo Fenton es de 2-4).

Para los complejos de hierro, fue necesario establecer nuevas condiciones en cuanto a relación másica, ya que al incrementar el valor de pH también se incrementan las dosis de los reactivos. Las dosis experimentales son las siguientes: sistema  $[\text{Fe}(\text{ntb})]^{3+} / \text{H}_2\text{O}_2$ , 5mg/L de  $\text{Fe}^{3+}$  y 100mg/L de  $\text{H}_2\text{O}_2$ ; para el sistema  $[\text{Fe}(\text{terpy})]^{2+} / \text{H}_2\text{O}_2$ , 3mg/L de  $\text{Fe}^{2+}$  y 300mg/L de  $\text{H}_2\text{O}_2$ . Para el reactivo Fenton las relaciones másicas permanecen iguales a las experimentaciones anteriores (5mg/L  $\text{Fe}^{2+}$  y 30mg/L de  $\text{H}_2\text{O}_2$ ). La Figura 4.47 muestra el efecto correspondiente a pH 7.

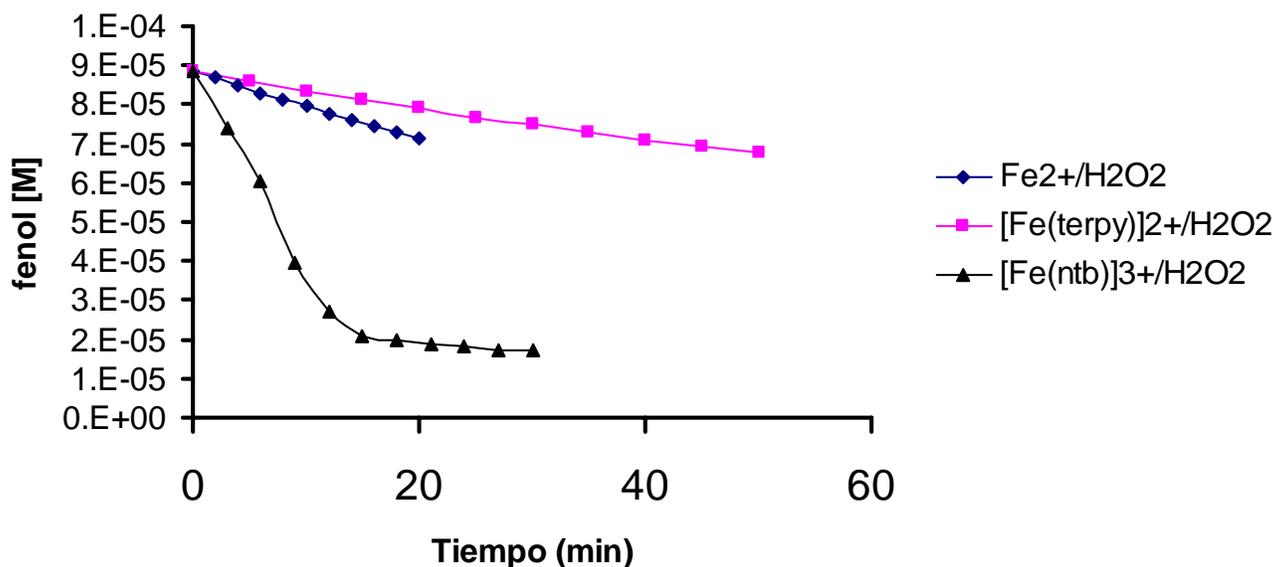


Figura 4.47 Cinética de degradación de fenol a pH 7. Fenton y Fenton modificado.

### 4.13 Evaluación de precios

La tabla 4.48 resume los cálculos para los precios de reactivos. Estos cálculos se realizaron tomando en cuenta precios actuales de los reactivos (Aldrich, 2008), proporciones molares en las reacciones y una conversión del 100%. Es necesario aclarar que estos cálculos sólo son exclusivamente a nivel laboratorio.

Tabla 4.48. Resumen de la evaluación de los costos de los catalizadores, reactivo Fenton y Fenton modificado.

<i>Catalizador</i>	<i>Formación de ligante</i>	<i>Formación de complejo de Fe</i>	<i>Precio calculado del catalizador (p/c 100g)</i>
$Fe^{2+}$			\$166.00
$[Fe(terpy)]^{2+}$		<b>- 2,2':6,2''-terpiridina:</b> 906 \$/g <b>- FeCl<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O:</b> 1.662 \$/g	\$90,646.00
$[Fe(ntb)]^{3+}$	<b>- Ácido nitrilotriacético:</b> 1.239 \$/g <b>- 1,2-diaminobenceno:</b> 0.937 \$/g	<b>- ntb:</b> 0.953 \$/g <b>- FeCl<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O:</b> 1.705 \$/g	\$153.00

## CAPÍTULO 5 DISCUSIÓN DE RESULTADOS

### 5.1 Diseño experimental

Las ecuaciones A, B y C, son polinomios de respuesta en función de la cantidad de reactivos requeridos para una degradación efectiva de fenol. Estos polinomios consideran la importancia relativa de las variables independientes y la interacción entre ellas. Los coeficientes fueron determinados mediante una regresión lineal multivariada de mínimos cuadrados. Para la degradación de fenol vía reactivo Fenton ( $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$ ) se observa que el efecto principal está dado principalmente por la dosis de  $\text{Fe}^{2+}$ , mientras que para Fenton modificado ( $[\text{Fe}(\text{terpy})]^{2+}$  y  $[\text{Fe}(\text{ntb})]^{3+}$ ), la concentración de peróxido de hidrogeno y el pH presentan mayor influencia. Las condiciones encontradas para cada sistema fueron: reactivo Fenton 5.0 mg/L  $\text{Fe}^{2+}$ /30.0 mg/L  $\text{H}_2\text{O}_2$  a pH de 4.0. La remoción de fenol (90.0 %) experimentalmente se alcanza a los 15 minutos de iniciada la reacción. Para Fenton modificado ( $[\text{Fe}(\text{terpy})]^{2+}$ ) (3.0 mg/L  $\text{Fe}^{2+}$ /30.0 mg/L de  $\text{H}_2\text{O}_2$  y pH de 3.5) experimentalmente se obtiene una remoción del 85.5% a los 30 minutos de iniciada la reacción. Y finalmente para el sistema  $[\text{Fe}(\text{ntb})]^{3+}$  (3.0 mg/L  $\text{Fe}^{3+}$ /30mg/L  $\text{H}_2\text{O}_2$  a pH de 4) la remoción experimental (74.0%) se logra a los 25 minutos de iniciada la reacción. Mostrando la efectividad adecuada para ambos sistemas.

### 5.2 Degradación de fenol: Cinética Química

La eficiencia del proceso fue evaluada mediante la evolución de la concentración de fenol como función del tiempo de reacción. Los resultados se presentan en las Figuras 4.17, 4.21, y 4.25, para los sistemas  $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$ ,  $[\text{Fe}(\text{terpy})]^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$  y  $[\text{Fe}(\text{ntb})]^{3+}/\text{H}_2\text{O}_2$  respectivamente. La velocidad de degradación de fenol para el reactivo Fenton ( $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$ ) y Fenton modificado ( $[\text{Fe}(\text{ntb})]^{3+}/\text{H}_2\text{O}_2$ ), puede describirse como una reacción de pseudo primer orden. La constante de velocidad fue determinada por el método de integración ( $k_{\text{Fe}^{2+}} = 0.1403 \text{ min}^{-1}$ ;  $k_{[\text{Fe}(\text{ntb})]^{3+}} = 0.0484 \text{ min}^{-1}$ ;  $k_{[\text{Fe}(\text{terpy})]^{2+}} = 1749.2 \text{ Lmol}^{-1}\text{min}^{-1}$ ) y corroborada por el método gráfico

( $k_{\text{Fe}^{2+}} = 0.18896 \text{ min}^{-1}$ ;  $k_{[\text{Fe}(\text{ntb})]^{3+}} = 0.0106 \text{ min}^{-1}$ ;  $k_{[\text{Fe}(\text{terpy})]^{2+}} = 1746.25 \text{ Lmol}^{-1}\text{min}^{-1}$ ).

A diferencia de los dos primeros sistemas, para el sistema  $[\text{Fe}(\text{terpy})]^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$ , la degradación de fenol obedece a una ecuación de pseudo segundo orden.

### 5.3 Reactivo Fenton contra Fenton modificado

En la figura 4.31 se muestra una comparación de las cinéticas de degradación de fenol para ambos sistemas. Se observa que la degradación de fenol vía reactivo Fenton tiene mayor rapidez de reacción, con una concentración inicial de fenol de  $8.87 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$  a los 13 minutos de iniciada la reacción (85% de remoción) (Tabla 30). En tanto, para Fenton modificado, la rapidez de reacción es ligeramente más lenta: para  $[\text{Fe}(\text{terpy})]^{2+}$  se obtiene una degradación de fenol del 85% a los 30 minutos de iniciada la reacción mientras que para  $[\text{Fe}(\text{ntb})]^{3+}$  una remoción del 85% y se logra a los 40min posterior al inicio de la reacción, La generación de intermediarios podría generar una fase de retardo (*fase lag*), en la cinética, pudiendo concluir que la rapidez de reacción se da mediante:



En la oxidación de Fenol la fase lag de la reacción de Fenton ( $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$ ) es diferente a la fase lag de la reacción de Fenton basada en ligantes. Para el primer caso cuando a la sal de hierro (II) se la agregó peróxido de hidrógeno se obtuvo una ligera fase de retardo generando probablemente intermediarios orgánicos como la 1,2 y 1,4 hidroquinonas (HQ) con iones ferrosos, según lo reportado en la literatura. Para la cinética química del sistema  $[\text{Fe}(\text{ntb})]^{3+}/\text{H}_2\text{O}_2$ , la *fase lag* obtenida es ligeramente mayor que en los otros 2 sistemas y por ello que su rapidez de reacción se ve afectada.

Sin embargo, aunque la cinética de una reacción unimolecular se puede determinar bien con una única fase exponencial, el hecho de no detectar intermediarios no es prueba de que no existan. Al contrario, significa que en caso

de existir, desaparecen a una velocidad considerablemente mayor de la que se forman.

En lo que se refiere a las dosis de los reactivos, aunque el reactivo Fenton presenta una mayor rapidez de reacción, la dosis de hierro es mayor con respecto a las reacciones con el reactivo Fenton modificado, según el diseño experimental se requieren 3.0 mg/L de hierro para Fenton modificado, cuando para la reacción con el reactivo Fenton se requieren como mínimo 5.0 mg/L para una degradación efectiva de fenol.

Cabe señalar que un exceso de ligante de hierro (<5mg/l), disminuye la eficiencia de la reacción vía Fenton modificado en medio ácido. Por el contrario, con dosis de 13.0 mg/L de  $\text{Fe}^{2+}$ , aumenta la eficiencia del reactivo Fenton significativamente. Para el Peroxido de hidrógeno, las dosis, según el diseño experimental es la misma para los tres sistemas. Es importante mencionar que la eficiencia de la reacción para la degradación de fenoles, aumenta, al aumentar las dosis de peroxido, para los tres sistemas.

#### **5.4 Degradación de 4-clorofenol (4-CP)**

Para el caso de la degradación del 4-CP Como lo muestra la figura 4.47, se puede observar que el comportamiento es similar a la degradación de fenol. Aunque, como se mencionó anteriormente, que cualquiera que sea el proceso de descomposición, éste se dificulta conforme aumenta el peso molecular de los grupos sustituidos, que en este caso se trata de un cloro, lo que hace necesario mayores dosis de hierro y peróxido para obtener una remoción significativa. Sólo para fines comparativos, por ejemplo la constante de rapidez para el reactivo Fenton modificado para degradación de Fenol, sistema  $[\text{Fe}(\text{Terpy})]^{2+}$  es de  $1746.25 \text{ Lmol}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$ , y la constante de rapidez para la degradación de 4-CP es de  $1224.30 \text{ Lmol}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$ , lo que confirma que la degradación de 4-CP es mucho más difícil a las mismas condiciones de reacción (la reacción de 4-CP es un 30% mas lenta comparada con la reacción de degradación de Fenol).

## 5.5 Degradación de fenol a pH neutro

Como se mencionó anteriormente, el pH es un factor determinante en la descomposición de compuestos orgánicos. El empleo del reactivo Fenton en medios básicos es inapropiado como se puede observar en la figura 24, por la precipitación del hierro como  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ . El sistema  $[\text{Fe}(\text{Terpy})]^{2+}$  inclusive a dosis muy elevadas de peróxido de hidrógeno (300.0 mg/L), la degradación de fenol es muy poco significativa, lo que lo hace inadecuado para usarse a valores de pH altos. Su efectividad se muy ve limitada a  $\text{pH} > 5$ , según ensayos preliminares. El empleo del  $[\text{Fe}(\text{ntb})]^{3+}$ , aunque requiere una dosis elevada de peróxido de hidrógeno (100mg/L), es el único entre los 3 sistemas que ofrece una degradación efectiva de fenol, permitiendo una degradación en medio neutro.

## 5.6 Evaluación de precios

La tabla 4.49 presenta un resumen de los cálculos en lo que se refiere al precio de los catalizadores (aproximado). En el caso del reactivo Fenton modificado se presenta desde el costo de los reactivos para la síntesis del ligante, hasta el precio del catalizador. Para el sistema  $[\text{Fe}(\text{terpy})]^{2+}$ , muestra un precio demasiado elevado, y se debe a que la terpiridina (terpy) es un ligante grado analítico. Esto ocasiona que este compuesto de hierro presente una gran desventaja frente a los otros catalizadores. Se debe tener bien presente de que se trata de una comparación a nivel de laboratorio, y el uso de este tipo de reactivos resulta caro por la propia naturaleza de los mismos. Es necesario, si así lo requiere, desarrollar síntesis alternativas de los ligantes para la formación de complejos de hierro en una mayor producción y así poder abaratar sus costos.

## CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

### **Conclusiones**

El diseño de experimentos, es una herramienta útil de la estadística, que permitió conocer el efecto de las variables que rigen el sistema degradación de fenol y 4-Cp (Fe, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> y el pH) en medio ácido por medio del reactivo Fenton y Fenton modificado, así como, las interacciones entre si de estas variables, además se pudo obtener una ecuación de primer grado para los intervalos máximos y mínimos establecidos, que permitió optimizar el tiempo de experimentación y el número de experimentos para encontrar las condiciones óptimas para el proceso de degradación de fenol, es decir, la utilización de la menor cantidad de reactivos posibles, para obtener una degradación efectiva de fenol.

En general el diseño experimental permitió:

- Evaluación y comparación minuciosa del reactivo Fenton y Fenton modificado.
- Evaluación de las dosis óptimas de estos reactivos.
- Menor tiempo de experimentación.
- Obtener menores costos; con un mínimo de experimentos se ahorra tiempo y reactivos.

Por otro lado, entre los tres sistemas el que presenta una mayor velocidad de reacción es el reactivo Fenton, sin embargo, la dosis mínima requerida de Fe es mayor comparada con el reactivo Fenton modificado, así también, es importante mencionar que la *fase lag* en los tres sistemas es distinta, en la reacción de Fenton es ligera con respecto a los sistemas Fenton modificado. A diferencia del sistema [Fe(terpy)]<sup>2+</sup> ya que esta fase es muy pequeña, lo que hace que este sistema tenga una velocidad de reacción inicial mucho mayor que los otros dos sistemas. Esto es muy conveniente dado que en este lapso de tiempo existe una degradación poco mayor al 60% en los primeros 10 minutos de reacción,

fenómeno que no ocurre con los otros dos sistemas, que presentan una *fase lag* evidente.

A valores altos de pH ( $> 4$ ) la fracción disuelta de la especie de hierro disminuye (Kwan, 1999) y además el potencial de oxidación del radical OH es disminuido con el aumento de pH (Pignatello, 1992). Por ello es que es poco efectiva la utilización del reactivo Fenton en medios básicos. Resultaría aventurado señalar cual de los dos sistemas de degradación es más efectivo (Fenton o Fenton modificado) en la degradación de contaminantes orgánicos dado que los dos presentan ventajas y desventajas. El reactivo Fenton, aunque a valores de pH alto no funciona, dentro de su rango óptimo de pH (2-4) ofrece una velocidad de reacción alta. Por su parte el reactivo Fenton modificado, sistema  $[\text{Fe}(\text{terpy})]^{2+}$  no presenta una fase lag apreciable, lo que le confiere una alta velocidad de reacción en los inicios, aunque después, esta disminuya y sea necesario un intervalo de tiempo más grande para una degradación de fenol mayor (para una degradación del 90% se requieren como mínimo 50min). Para el sistema  $([\text{Fe}(\text{ntb})]^{3+})$ , de los tres sistemas analizados, es el único que aunque requiere dosis elevada de peróxido de hidrógeno, ofrece una degradación de fenol efectiva a valores de  $>5$ .

Es necesario conocer las características del efluente a tratar, además de las implementaciones necesarias en equipos (dimensión y selección) para poder decidir cual de los 2 sistemas (Fenton y Fenton modificado) cubre de una manera adecuada nuestras necesidades, esto si se pensara en un escalonamiento a nivel industrial. Así mismo en base al somero análisis de precios realizado se encontró una diferencia significativa en cuanto a costos de reactivos, lo que seguramente determinará la preferencia por el reactivo Fenton o Fenton modificado  $([\text{Fe}(\text{ntb})]^{3+}$  o  $[\text{Fe}(\text{terpy})]^{2+})$ , sobre esta perspectiva el complejo  $[\text{Fe}(\text{terpy})]^{2+}$  no presenta perspectiva de uso.

**Recomendaciones**

- Buscar nuevos compuestos de hierro, y realizar sus respectivos ensayos para disponer de información y realizar una adecuada selección de reactivos.
- Búsqueda de combinaciones con otros procesos de tratamiento que aumenten la eficiencia del reactivo Fenton modificado, por ejemplo combinaciones con rayos UV, ultrasonidos, métodos electroquímicos o combinaciones con otros agentes oxidantes como el ozono (O<sub>3</sub>) y el oxígeno.
- Realizar pruebas con aguas residuales reales que contengan sustancias fenólicas y ofrecer una perspectiva del alcance del reactivo Fenton modificado.
- Profundizar con mayores análisis a nivel piloto para determinar la conveniencia técnica y económica para poder seleccionar el mejor catalizador.

---

**REFERENCIAS**

Agua para todos, agua para la vida, Resumen; Informe de las Naciones Unidas Sobre el Desarrollo de los Recursos Hídricos en el Mundo, UNESCO/Mundi Prensa Libros (2003).

Adriaens, P., Biological Treatment Of Chlorinated Organics. Microbial Transformation And Degradation Of Toxic Organic Chemicals, Eds., Wiley: New York., 435-486. (1995).

Agencia para sustancias tóxicas y el registro de enfermedades (ATSDR). Resumen de salud Pública: clorofenoles. Departamento de salud y servicios humanos de los Estados Unidos, Servicio de Salud Pública (1999).

Agencia para sustancias tóxicas y el registro de enfermedades (ATSDR), Resumen de salud Pública: fenol. Departamento de salud y servicios humanos de los Estados Unidos, Servicio de salud (2006).

Allen S. K., *Bulletin of Enviromental contamination and toxicology*. 702-707 (2001).

Ander P., The cellobiose-oxidizing enzymes CBQ and CBO as related to lignin and cellulose degradation — a review FEMS, *Microbiol. Rev.*, **13**, 297-311 (1994).

Arslan A., Acid dye bath effluent pretreatment using Fenton's reagent: Process optimization, reaction kinetics and effects on acute toxicity, *Dyes Pigm.*, **73**, 31-39 (2007).

Autenrieth R., "Biodegradation Of Phenolic Wastes" *J. Hazard. Mat.*, **28**, 29-53 (1991).

Barros A., Decolorizing dye wastewater from the agate industry with Fenton oxidation process, *Min. Eng.*, **19**, 87-90 (2006).

Bianchi T., Contribution of vascular-plant carbon to surface sediments across the coastal margin of Cyprus (eastern Mediterranean). *Organic Chem.*, **30**, 287-297 (1999).

Bigda, R., "Consider Fenton's Chemistry for Wastewater Treatment,". *Chem. Eng. Prog.*, **91**, 62-66 (1995).

Browne T., "Polymer-Grafted Silica: A Screening System For Polymeric Adsorption Resin Development", *Ind. Eng. Chem. Res.*, **32**, 716-725 (1993).

Bittkau A., Enhancement of the biodegradability of aromatic groundwater contaminants, *Toxic.*, 205, 201-210 (2004).

Bozzi A., Superior biodegradability mediated by immobilized Fe-fabrics of waste waters compared to Fenton homogeneous reactions, *App. Cat. B: Environ.*, **42**, 289-303 (2003).

Bravo S., Catalizadores para purificación de aguas industriales que contengan compuestos resistentes a la biodegradación. Centro de investigaciones en catálisis. Universidad Industrial de Santander, Bucaramanga, Colombia, 259-264 (2002).

Browne T., "Polymer-Grafted Silica: A Screening System For Polymeric Adsorption Resin Development", *Ind. Eng. Chem. Res.*, **32**, 716-725 (1993).

Chamarro E., Use of fenton reagent to improve organic chemical biodegradability, *Wat. Res.*, **35**, 1047-1051 (2001).

Coughlin R., "Carbon As Adsorbent And Catalyst", *I&Ec Product Res. And Dev.*, **8**, 12-23 (1969).

Dévoré, G., *Química Orgánica*, 2ª Edición, 9ª Reimpresión, Publicaciones Cultural.México, 734 (1979).

Esplugas S., Comparison of different advanced oxidation processes for phenol degradation, *Wat. Res.*, 1034-1042 (2002).

Fava F., "Aerobic Degradation And Dechlorination Of 2-Chlorophenol, 3-Chlorophenol And 4-Chlorophenol By Pseudomonas Pickettii Strai", *L. Appl. Microbiol.*, **21**, 307-312 (1995).

Georgi A., Humic acid modified Fenton reagent for enhancement of the working pH range, *App. Cat. B: Environ.*, **72**, 1-2, 26-36 (2007).

González Á., *Cinética Química*, Ediciones Síntesis, España. Pp. 22-34, 60-66. (1985)

Gray N. F.. *Calidad del agua potable. Problemas y soluciones*. 1º edición, Editorial Aaribia S. A.. Pp. 170-171, 202-224 (1998).

Greminger, D., "Solvent Extraction Of Phenols From Water", *Ind. Eng. Process Des. Dev.*, **21**, 51-54 (1982).

Hancock F. E.; Catalytic Strategies For Industrial Water Re-Use" *Cat. Tod.*, **53**, 3-9 (1999).

Hernández I., Descomposición de Fenol en medio acuoso con peróxido de hidrogeno catalizado por cenizas provenientes de la combustión del carbón mineral, Universidad Autónoma Metropolitana Azcapotzalco (2002).

Ince N., Combination Of Activated Carbon Adsorption With Light-Enhanced Chemical Oxidation Via Hydrogen Peroxide, *Wat. Res.*, **34**, 4169-4176 (2000).

Katayama H., "Biodegradation Of Phenol And Monochlorophenols By Yeast *Rhodotorula Glutinis*", *Wat. Sci. Tech.*, **30**, 59-66 (1994).

Katsumata H., Degradation of bisphenol A in water by the photo-Fenton reaction, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, **162**, 297-305 (2004).

Kawabata N., "Removal For Recovery Of Organic Pollutants From Aquatic Environment. 1. Vinylpyridine-Divinylbenzene Copolymer As A Polymeric Adsorbent For Removal And Recovery Phenol From Aqueous Solution", *Environ. Sci. Tech.*, **13**, 1396-1402 (1979).

Kiwi J., Effect of Fenton and photo-Fenton reactions on the degradation and biodegradability of 2 and 4-nitrophenols in water treatment, *App. Cat. B: Environ.*, **3**, 335-350 (1994).

Krijgsheld K., "Assesment Of Impact Of The Emission Of Certain Organochlorine Compounds On The Aquatic Environment. Part 1: Monochlorophenols And 2,4-Dichlorophenol", *Chemosphere*, **15**, 825-860 (1986).

Kwon B., Characteristics of p-chlorophenol oxidation by Fenton's reagent, *Wat. Res.*, **33**, 2110-2118 (1999).

Logan S., Fundamentos de cinética química. 1° edición, editorial Addyson-Wesley. P. 12-17 (2000).

López A., Temperature activated degradation (mineralization) of 4-chloro-3-methyl phenol by Fenton's reagent, *Chemosphere*, **59**, 397-403 (2005).

Maciel R., Phenol removal from high salinity effluents using Fenton's reagent and photo-Fenton reactions, *Chemosphere*, Vol. **57**, No. 7, 711-719 (2004).

Martínez E., 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.

Matatovmeytal Y., Optimal Temperatures For Catalytic Regeneration Of Activated Carbon", *Carbon*, **35**, 1527-1531 (1997).

Matta R., Fenton-like oxidation of 2,4,6-trinitrotoluene using different iron minerals, *Sci. Tot. Environ.*, **385**, 242-251 (2007).

Mattson L., "Surface Chemistry Of Active Carbon" *J. Coll. Interf. Sci.*, **31**,116-130 (1969).

Montgomery D., Diseño y análisis de experimentos, 2° edición , Limusa Wiley, 218-242 (2002).

Nemrov L. Nelson, Aguas Residuales Industriales. Teorias, aplicaciones: tratamiento. 1° edición, Editorial Addison-Wesley, Publuishing Company. 2-4 (1977).

Nesheiwat, F., "Clean contaminated sites using Fenton's Reagent," *Chem. Eng. Progress*, **96**, 61-66 (2000).

NIST, Libro del web de química del NIST, Base de Datos de Referencia Estándar del NIST Número 69, (2007).

Ovejero, G., "Novel Heterogeneous Catalysts In The Wet Peroxide Oxidation Of Phenol", *Wat. Sci. Tech.*, **44**, 153-160 ( 2001).

Ovejero G., "Removal of acetic acid by adsorption from an ethylene recycle stream in the ethylene-vinyl acetate copolymerization process " *Sep. Sci. Tech.*, **34**, 525-543 (1999).

Ovejero G., "Wet peroxide oxidation of phenolic solutions over different iron-containing zeolitic materials", *Ind. Eng. Chem. Res.*, **40**, 3921-3928 (2001).

Pérez M., Fenton and photo-Fenton degradation of 2-chlorophenol: Multivariate analysis and toxicity monitoring, *Cat. Tod.*, **124**, 163-171 (2007).

Pignatello J., Dark and photoassisted  $\text{Fe}^{3+}$ -Catalyzed degradation of chlorophenoxy herbicides by hydrogen peroxide, *Environ. Sci. Technol*, **26**, 944-951 (2006).

Pignatello J., Degradation and detoxification of the wood preservatives creosote and pentachlorophenol in water by the photo-Fenton reaction, *Wat. Res.*, **33**, 1151-1158 (1999).

Pirkanniemi K., Degradation of EDTA and novel complexing agents in pulp and paper mill process and waste waters by Fenton's reagent, *J. Hazard. Mat.*, **147**, 556-561 (2007).

Reiff W., Mono (2,2',2''-Terpyridine). Complexes of Iron(II). *Not. Inorg. Chem.*, **8**, 1019-1021 (1969).

Reisch M.S., "Top 50 Chemicals Production Stagned Last Year.", *Chem. Eng. News*, **72**, 12-16 (1994).

Rippen, G., Handbuch der Umwelt-Chemikalien. 4th supplementary instalment, 11/89. Landsberg/Lech (1989).

Rodríguez A., Tratamientos Avanzados de Aguas Residuales Industriales VT2, Dirección General de Universidades e Investigación España, Elecé Industria Gráfica, 18-59 (2006).

Sadana A., "Catalytic Oxidation Of Phenol In Aqueous Solution Over Copper Oxide", *Ind. Eng. Chem. Fundam.*, **13**, 127-134 (1974).

Sanford R., "Chlorophenol Dechlorination And Subsequent Degradation In Denitrifying Microcosms Fed Low Concentrations Of Nitrate", *Biodegradation*, **7**, 425-434 (1997).

Sanz J., Microwave and Fenton's reagent oxidation of wastewater. *Environ. Chem. Lett.*, **1**, 45-50 (2003).

Sanz V., Mohedano A., Homogeneous and heterogeneous Fenton oxidation of Chlorophenols, Chemical Engineering Area, Faculty of Science, UAM, Madrid España (2003).

Seoánez C., Ingeniería del medio ambiente aplicada al medio ambiente natural. Ediciones Mundi Prensa, 1º edición, pp. 277, 298, 353-376 (1996).

Siedlecka E., Influence of inorganic ions on MTBE degradation by Fenton's reagent, *J. Hazard. Mat.*, **147**, 497-502 (2007).

Skoog D., Principios de análisis instrumental, quinta edición, McGraw Hill, 912-913 (2001).

Smith J. M., Ingeniería de la Cinética Química. 3º edición, Cia. Editorial Continental, México, 22-29, 88-99 (1995).

Torrades F., Experimental design of Fenton and photo-Fenton reactions for the treatment of cellulose bleaching effluents, *Chemosphere*, **53**, 1211-1220 (2003).

Torres A., Compuestos Fenolicos: Origen Distribución y efectos en los ecosistemas marinos. Laboratorios Ecosistemas Costeros. Depto. Hidrobiología, Universidad Autónoma Metropolitana Iztapalapa, *Contactos*, **44**, 31-43 (2002).

Train, E., Quality Criteria for Water, Castle House Publications Ltd. London, 256 (1979).

Van-Vliet B., "Comparative Performance Of Syntetic Adsorbents And Activated Carbon For Specific Compound Removal From Wastewater", *J. WPCF*, **73**, No. 8, 420-426 (1981).

Wang Y., Effect of acclimation on methanogenic degradation of chlorophenols, Ann Arbor Press, Inc. Chelsea, 469-474 (1995).

Wiater P., "Gas-Phase Chemistry Of Chlorinated Phenols- Formation Of Dibenzofurans And Dibenzodioxins In Slow Combustion", *Europ. J. Organic Chem.*, **20**, 3945-3952 (2001).

Zazo J, Chemical Pathway and Kinetics of Phenol Oxidation by Fenton´s Reagent, *Environ. Sci. Tech.*, **39**, 9295-9302 (2005).

Zimmermann F., "New Waste Disposal Process", *Chem. Eng.*, 117-120 (1958).

Zimmermann F., "The Zimmerman Process And Its Aplication To The Pulp And Paper Industry", *TAPPI*, **43**, 710 (1960).

Zogorski J., "The Kinetics Adsorption Of Phenols By Granular Activated Carbon", *J. Colloid Interf. Sci.*, **55**, 329-341 (1976).

## ANEXOS

## Anexo A

Análisis elemental [Fe(terpy)]<sup>2+</sup> y espectro UV/visible.

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

#	Group	Sample Name	Sample Num.	Filename	Weight
11	1	Terpy01	11	OT4100b	.94

## Component name Concentrations

Nitrogen (%)	11.47015
Carbon (%)	50.7299
Hydrogen (%)	3.325419
Sulphur (%)	0

#	Group	Sample Name	Sample Num.	Filename	Weight
13	1	Terpy01	13	OT4100c	.953

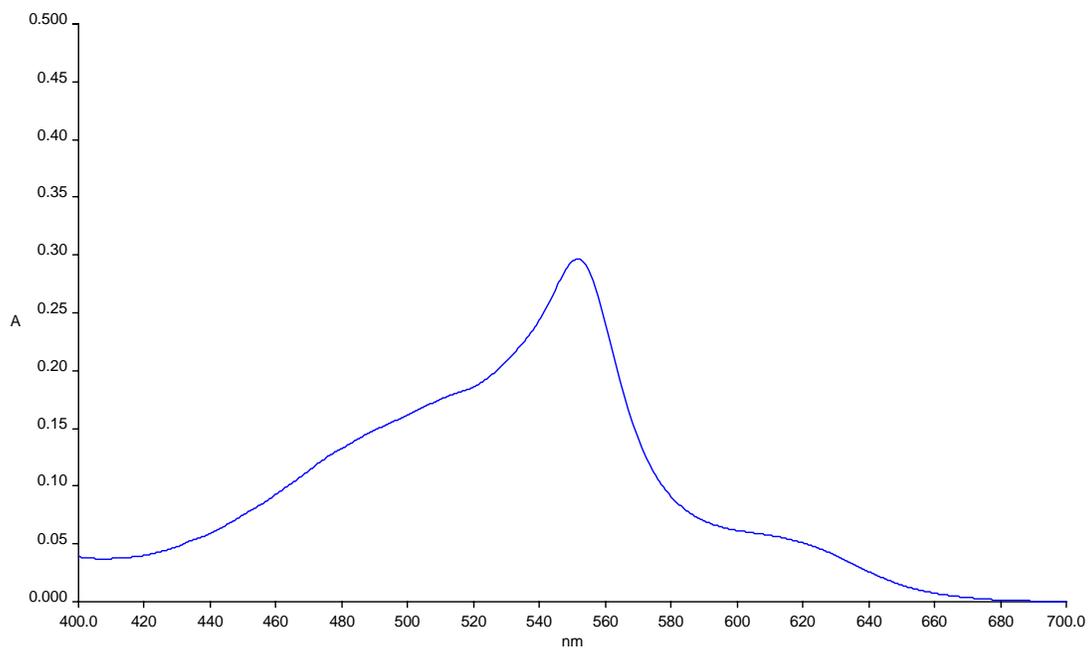
## Component name Concentrations

Nitrogen (%)	11.5276
Carbon (%)	50.96063
Hydrogen (%)	3.336882
Sulphur (%)	0

	Average	Group 1 Std. Dev.	% Rel. S. D.	Variance
Nitrogen (%)	11.49887	4.103125E-02	.3568284	1.683563E-
Carbon (%)	50.84526	.1626957	.319982	2.646989E-
Hydrogen (%)	3.331151	8.105866E-03	.2433353	6.570506E-
Sulphur (%)	0	0	0	0

% Teórico:	Analizador Elemental Fisons EA1108
C= 50.45	Fecha de análisis: 21 de Febrero 2007
H= 3.07	Realizó: Victor Hugo Lemus N.
N= 11.67	Observaciones: Ninguna.
S= 0	

Espectro de absorción del  $[\text{Fe}(\text{terpy})]^{2+}$ , según los ensayos experimentales el complejo tiene un pico de absorción a 552nm.



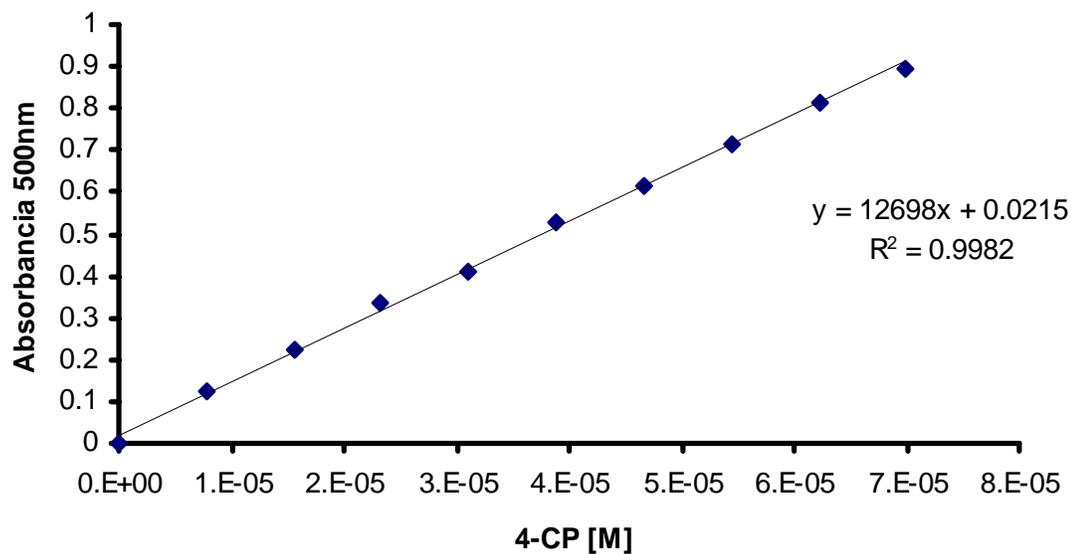
## Anexo B

### Curva de calibración de 4-CP

Resultados de la experimentación para la realización de la curva de calibración de 4-CP. De una manera similar, se realizó la curva de calibración para el fenol.

<i>N</i>	Concentración de 4-CP		Experimentos		
	<i>mg/L</i>	<i>mol/L</i>	<i>A</i> <sub>1</sub>	<i>A</i> <sub>2</sub>	<i>A</i> <sub>promedio</sub>
1	0	0	0	0	0
2	1	7.78E-06	0.122	0.121	0.121
3	2	1.56E-05	0.224	0.223	0.224
4	3	2.33E-05	0.337	0.336	0.336
5	4	3.11E-05	0.411	0.411	0.411
6	5	3.89E-05	0.529	0.528	0.529
7	6	4.67E-05	0.618	0.617	0.618
8	7	5.44E-05	0.715	0.714	0.715
9	8	6.22E-05	0.816	0.813	0.814
10	9	7.00E-05	0.892	0.891	0.892

Curva de calibración para el 4-CP.



## Anexo C

### Simulación de condiciones de operación para la degradación de fenol via reactivo Fenton modificado ( $[\text{Fe}(\text{terpy})]^{2+}$ ).

Mediante la ecuación de primer grado obtenida mediante el diseño de experimental, se simularon diversas condiciones, para obtener las dosis optimas de los reactivos. De igual manera se procedió con los otros dos sistemas ( $\text{Fe}^{2+}$ ,  $[\text{Fe}(\text{ntb})]^{3+}$ ).

Condiciones y niveles de experimentación.

Variable	Factor ( $X_c$ )	Niveles		Intervalo (A)	$x_o$
		mín. ( $x_i$ )	máx. ( $x_f$ )	$A = x_f - x_i$	$X_o = x_i + (A/2)$
$x_1$	$\text{mgL}^{-1} \text{Fe}^{2+}$	1	3.0	2.0	2.0
$x_2$	$\text{mgL}^{-1} \text{H}_2\text{O}_2$	20.0	60.0	40.0	40.0
$x_3$	pH	3.50	4.50	1.00	4.00

Ecuación de predicción de 1° er orden.

$$y = 76.26 + 5.520X_1 + 10.687X_2 - 5.572X_3 - 4.052X_1X_2 + 2.487X_1X_3 + 3.135X_2X_3 - 1.851X_1X_2X_3$$

Variables codificadas.

$$X_1 = \frac{\text{mgL}^{-1} \text{Fe}^{2+} - 2.0}{1.0}$$

$$X_2 = \frac{\text{mgL}^{-1} \text{H}_2\text{O}_2 - 40.0}{20.0}$$

$$X_3 = \frac{\text{pH} - 4.0}{0.50}$$

## Simulación de condiciones.

<i>mgL<sup>-1</sup>Fe<sup>3+</sup></i>	<i>mgL<sup>-1</sup>H<sub>2</sub>O<sub>2</sub></i>	<i>pH</i>	<i>X1</i>	<i>x2</i>	<i>x3</i>	<i>y</i>
1	20	3.5	-1	-1	-1	69.05
2	20	3.5	0	-1	-1	74.28
3	20	3.5	1	-1	-1	79.51
1	30	3.5	-1	-0.5	-1	73.92
2	30	3.5	0	-0.5	-1	78.06
3	30	3.5	1	-0.5	-1	82.19
1	40	3.5	-1	0	-1	78.80
2	40	3.5	0	0	-1	81.83
3	40	3.5	1	0	-1	84.87
1	50	3.5	-1	0.5	-1	83.68
2	50	3.5	0	0.5	-1	85.61
3	50	3.5	1	0.5	-1	87.54
1	60	3.5	-1	1	-1	88.55
2	60	3.5	0	1	-1	89.38
3	60	3.5	1	1	-1	90.22
1	20	4	-1	-1	0	56.00
2	20	4	0	-1	0	65.57
3	20	4	1	-1	0	75.15
1	30	4	-1	-0.5	0	63.37
2	30	4	0	-0.5	0	70.92
3	30	4	1	-0.5	0	78.46
1	40	4	-1	0	0	70.74
2	40	4	0	0	0	76.26
3	40	4	1	0	0	81.78
1	50	4	-1	0.5	0	78.11
2	50	4	0	0.5	0	81.60
3	50	4	1	0.5	0	85.10
1	60	4	-1	1	0	85.48
2	60	4	0	1	0	86.95

Resultados obtenidos de la simulación. Con estos resultados se realizó la cinética química correspondiente.

<i>Variables</i>	<i>[Fe(terpy)]<sup>2+</sup></i>
<i>mgL<sup>-1</sup> Fe<sup>2+</sup></i>	3.0
<i>mgL<sup>-1</sup> H<sub>2</sub>O<sub>2</sub></i>	30.0
<i>pH</i>	3.5

**Anexo D****Cinética química, cálculo de el orden de reacción, Fenton modificado [Fe(terpy)]<sup>2+</sup>.**

Con los resultados de la simulación se llevó acabo la cinética química de la reacción de degradación de fenol vía reactivo Fenton modificado. (Fe<sup>2+</sup>, [Fe(ntb)]<sup>3+</sup>). De igual manera se procedió con los otros dos sistemas, así como también para la degradación de 4-CP.

Resultados obtenidos.

<b>t (min)</b>	<b>Fenol [M]</b>	<b>Degradacion (%)</b>
0	1.03E-04	0.0
5	6.39E-05	38.1
10	4.05E-05	60.7
15	2.63E-05	74.5
20	2.02E-05	80.5
25	1.70E-05	83.5
30	1.50E-05	85.5
35	1.33E-05	87.0
40	1.24E-05	88.0
45	1.14E-05	88.9
50	1.08E-05	89.5

Cálculos para obtener el orden de reacción.

$\ln (C_A/C_{A0})$	$(1/C_A)-(1/C_{A0})$	$k$ (orden0)	$k$ (orden1)	$k$ (orden2)
0.00	0.00E+00		0 ---	---
0.48	5.94E+03	7.82E-06	9.55E-02	1188.14
0.93	1.50E+04	6.25E-06	9.33E-02	1498.26
1.37	2.83E+04	5.11E-06	9.10E-02	1887.61
1.63	3.98E+04	4.14E-06	8.15E-02	1989.81
1.80	4.91E+04	3.44E-06	7.21E-02	1964.59
1.93	5.70E+04	2.93E-06	6.42E-02	1898.60
2.05	6.55E+04	2.56E-06	5.85E-02	1870.84
2.12	7.09E+04	2.27E-06	5.29E-02	1773.41
2.20	7.80E+04	2.04E-06	4.89E-02	1733.57
2.26	8.29E+04	1.84E-06	4.51E-02	1657.68

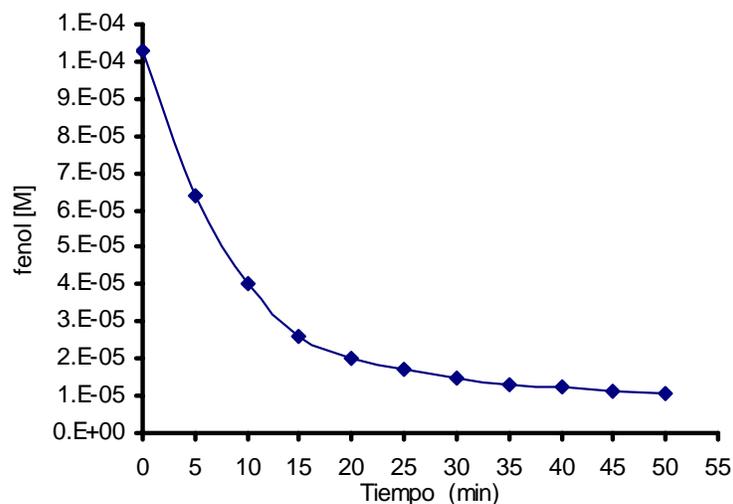
Donde  $C_A$  es la concentración de fenol,  $C_{A0}$  es la concentración inicial de fenol y  $k$  es el orden de reacción.

Análisis estadístico.

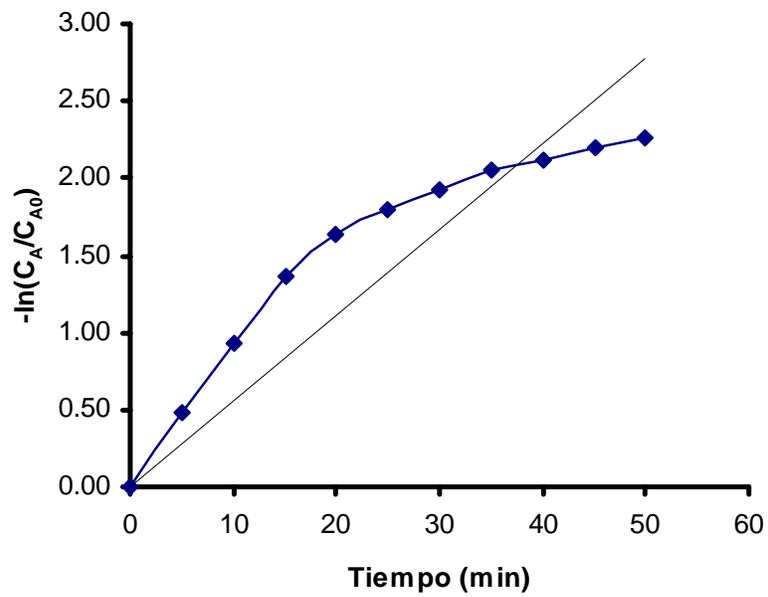
	$k$ (orden0)	$k$ (orden1)	$k$ (orden2)
<b>Promedio k's</b>	3.84E-06	0.10	1746.250
<b>Desv. Std.</b>	1.99E-06	0.02	246.629
<b>% Error</b>	51.86	27.2	14.1230
<b>t 1/2 (min)</b>	13.41	9.86	5.5600

Método gráfico para la determinación del orden de reacción, sistema  $\text{Fe}(\text{terpy})]^{2+}$

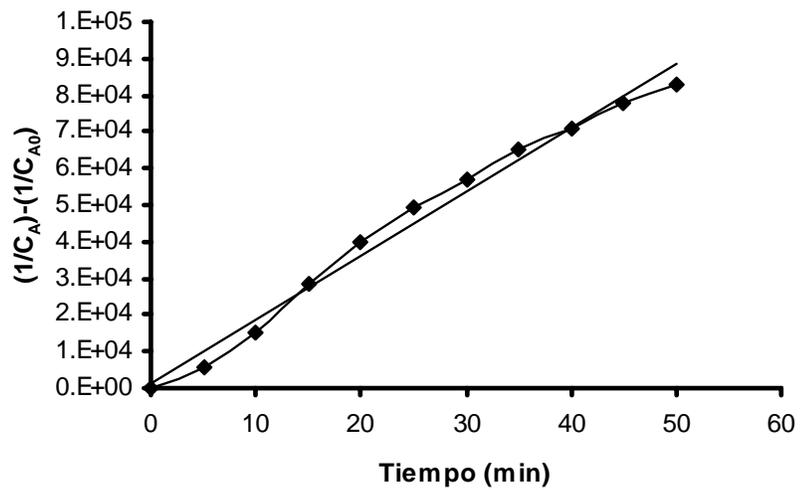
Método gráfico para determinar el orden reacción (orden 0).



Método gráfico para determinar el orden reacción (orden 1).



Método gráfico para determinar el orden reacción (orden 2).



Espectro de absorción de la cinética química en la degradación de fenol con el reactivo Fenton modificado,  $[\text{Fe}(\text{terpy})]^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$ .

