



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

FACULTAD DE QUÍMICA

**DEGRADACIÓN DE 2,4,6-TRICLOROFENOL POR DIFERENTES
OXIDANTES: ANÁLISIS COMPARATIVO**

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE:

INGENIERO QUÍMICO.

P R E S E N T A :

CÉSAR GUSTAVO MENDOZA SERRATO



MÉXICO, D.F.

2012

JURADO ASIGNADO:

PRESIDENTE: Profesor: Dra. Hilda Elizabeth Calderón Villagómez

VOCAL: Profesor: Dra. Landy Irene Ramírez Burgos

SECRETARIO: Profesor: Dr. Pandiyan Thangarasu

1er. SUPLENTE: Profesor: Dra. Elena Ivanovna Klimova

2° SUPLENTE: Profesor: Dr. Alfonso Duran Moreno.

SITIO DONDE SE DESARROLLÓ EL TEMA:

LABORATORIO 114, EDIFICIO F, FACULTAD DE QUÍMICA, C.U., UNAM

ASESOR DEL TEMA: DR. THANGARASU PANDIYAN

SUPERVISOR TÉCNICO: M. EN C. JOSÉ GUADALUPE HERNÁNDEZ HERNÁNDEZ.

SUSTENTANTE: CÉSAR GUSTAVO MENDOZA SERRATO.

A la **UNAM** mi alma mater en especial a la **Facultad de Química**, por darme el conocimiento y la formación necesaria, siempre les viviré agradecido, llevare con orgullo siempre sus colores azul y oro.

Al Dr. **Thangarasu Pandiyan** mi reconocimiento y afecto por haberme aceptado como su alumno, por brindarme su paciencia, apoyo y conocimiento para realizar esta tesis.

A la Dra. **Hilda Elizabeth Calderón Villagómez** por la atención que me brindo para la realización de esta tesis, sus observaciones y comentarios contribuyeron a enriquecer y mejorar este trabajo.

A la Dra. **Landy Irene Ramírez Burgos** por su apoyo y asesoría para la realización de este trabajo.

Al M. en C. **José Guadalupe Hernández Hernández** por su ayuda a lo largo de este tiempo, por ser guía en mi formación profesional y por asesorarme para la realización de este trabajo.

A **Carlos Alberto Huerta Aguilar** por su valiosa amistad y la ayuda que me brindo para realizar este trabajo, así como por la paciencia que tuvo para explicarme.

Quiero dedicar esta tesis en especial a mi padre **Miguel Mendoza Hernández** a mi madre **Otilia Serrato Duque** y mi hermana **Dalia Itzel Mendoza Serrato**, por todo el apoyo que me han brindado todos estos años, pero sobre todo por el cariño, paciencia y palabras de ánimo que me han dado todos estos años, sin ellos este sueño no sería posible.

También la quiero dedicar a mis amigos **Beto, Chava y Leo** sin ellos la estancia en la UNAM no sería lo mismo, por el apoyo que me brindaron durante la carrera, por todos los momentos que pasamos juntos, tanto buenos como malos, esas anécdotas quedaran para contarlas y valla que son varias, por brindarme su amistad y por alentarme a alcanzar mis metas, cuentan con mi sincera amistad. A **Alejandra Villegas** por darme su amistad y por los buenos deseos que siempre ha tenido para mí. A **Marco Antonio** por todo lo vivido, después de conocerte ya no veo a los policías igual, espero ya no choque. A **Alejandra Karina**, con quien trabaje en las últimas materias, somos un buen equipo, gracias por tu amistad. A **Diana Atenea**, por todos los momentos que hemos pasado juntos, por escucharme y siempre tener las palabras exactas para hacerme sentir mejor, por su amistad y cariño. A todos los amigos con los que he convivido en esta magnífica facultad **Víctor, Sandy, Oscar, Polet, Dulce, Jonathan, Alejandro, Celeste, Jenny, Ingrid, Dianita, Less** y a todos mis demás amigos que me faltó mencionar.

| | Índice. |
|---|----------------|
| 1.0 Introducción | 7 |
| 2.0 Marco teórico | 10 |
| 2.1 Generalidades del agua en el mundo | 10 |
| 2.2 Generalidades del agua residual | 14 |
| 2.3 Características del agua residual | 14 |
| 2.4 Tipos de tratamientos para la eliminación de contaminantes de las aguas residuales | 15 |
| 2.5 Tratamientos para la eliminación de materia en suspensión | 16 |
| 2.6 Tratamientos para la eliminación de materia disuelta | 19 |
| 2.7 Tratamientos biológicos | 20 |
| 2.8 Tratamientos terciarios | 21 |
| 2.9 Procesos de oxidación avanzada (POA's) | 24 |
| 3.0 Objetivos | 34 |
| 3.1 Objetivo general | 34 |
| 3.1.1 Objetivos particulares | 34 |
| 3.2 Hipótesis. | 34 |
| 4.0 Metodología | 35 |
| 4.1 Metodología experimental | 35 |
| 4.2 Reactivos | 35 |
| 4.3 Medición física | 35 |
| 4.4 Formación del dióxido de cloro (ClO ₂) y caracterización | 37 |
| 4.5 Degradación de fenoles por medio de reacción de Fenton | 39 |
| 4.6 Degradación de fenoles por medio de dióxido de cloro | 40 |
| 4.7 Determinación de 2,4,6-triclorofenol por medio del método colorimétrico directo del 2,4,6-triclorofenol | 41 |
| 4.8 Curva de calibración del 2,4,6-triclorofenol | 41 |
| 4.9 Diseño de experimental factorial tipo 2 ^k | 42 |

| | | |
|------------|---|-----------|
| 4.9.1 | Planeación experimental | 43 |
| 4.9.2 | Cálculo y análisis del efecto de las variables | 45 |
| 4.10 | Diseño de experimentos 2^k factorial para la degradación de 2,4,6-triclorofenol | 47 |
| 5.0 | Resultados y discusión | 49 |
| 5.1 | Análisis estadístico de la remoción de 2,4,6-triclorofenol | 49 |
| 5.1.1 | Cálculo de los efectos de las variables y su interpretación | 50 |
| 5.1.2 | Análisis de los datos de la oxidación de 2,4,6-triclorofenol por varianza ANOVA | 64 |
| 5.1.3 | Análisis de residuales | 66 |
| 5.1.4 | Aplicación de la superficie de respuesta (MSR) a los resultados de la oxidación del 2,4,6-triclorofenol | 70 |
| 5.1.5 | Modelo matemático y simulación para cada método | 78 |
| 5.2 | Estudio cinético de la oxidación del 2,4,6-triclorofenol | 82 |
| 6.0 | Conclusiones y recomendaciones | 85 |
| 6.1 | Conclusiones | 85 |
| 6.2 | Recomendaciones | 86 |
| 7.0 | Bibliografía | 87 |

1.0. Introducción

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 constata en el primer informe de Naciones Unidas sobre el desarrollo de los recursos hídricos del mundo, "Agua para todos, agua para la vida" ¹. El sector productor no sólo es el que más gasta, también es el que más contamina. Los efluentes de varias industrias petroquímicas, químicas y farmacéuticas tiene disueltos compuestos orgánicos como alcoholes, aminas, bencenos, derivados aromáticos, éteres y fenoles en diversas concentraciones, siendo éstos tóxicos y peligrosos en la naturaleza. 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 ¹.

Cada vez se ocupa una mayor cantidad de agua, debido al crecimiento industrial, lo cual genera por ende mayor cantidad de aguas residuales que llevan en si subproductos, que por lo general son dañinos para el medio ambiente. Por ejemplo, las aguas residuales de las refinerías mexicanas contienen compuestos fenólicos (fenoles, *orto*, *meta* y *para-cresol*, y trimetil fenol) que son generados por la sosa gastada, estos compuestos, al ser altamente tóxicos ocasionan serios problemas ambientales por su elevada dificultad para ser degradados, además de que permanecen en el suelo, afectando a los sistemas biológicos y la agricultura ².

Cada año aumenta el número de productos químicos en el mercado, los cuales de una u otra forma terminan en las aguas residuales tanto industriales como domésticas. Los principales residuos contaminantes suelen ser materia orgánica, solidos suspendidos, metales pesados así como componentes inorgánicos. Uno de los componentes químicos tóxicos, que es muy usado en la industria, generalmente en el proceso de generación de saborizantes y fertilizantes, es el

fenol, si bien este compuesto es muy práctico, presenta la desventaja de producir compuestos indeseables en las aguas residuales de dichos procesos, algunos de los compuestos altamente tóxicos generados son los clorofenoles que afectan directamente al ambiente. A pesar de que los clorofenoles son utilizados en la fabricación de pesticidas y desinfectantes, su tratamiento inadecuado genera problemas ambientales ³. Por su alta toxicidad, ha sido un factor de preocupación mundial la disposición al ambiente que se le tenga que dar, por lo que han surgido normas para su regularización. Se han empleado métodos biológicos para remover los clorofenoles de los efluentes, sin embargo, a altas concentraciones, estos procesos suelen ser muy lentos, por la toxicidad que presentan para los microorganismos, generando además subproductos dañinos ⁴.

Un método alternativo es la incineración, que es efectivo, sin embargo, no siempre suele ser factible económicamente, además de que se tienen emisiones provenientes del incinerador. Una alternativa, que ha tenido mucho auge, es emplear agentes químicos que transformen a los compuestos orgánicos, en compuestos inocuos mediante un proceso de oxidación, haciendo los productos secundarios menos tóxicos ⁵. Una de las técnicas más usadas para la degradación de compuestos fenólicos es la desarrollada por H.J.H. Fenton, esta técnica se basa en la generación de radicales hidroxilo ($\cdot\text{OH}$) por la combinación de sales de hierro (II) con peróxido de hidrógeno (H_2O_2). Se ha observado que por medio de esta técnica se pueden degradar los compuestos fenólicos, de manera rápida y no selectiva con la mayoría de los compuestos orgánicos contenidos en los efluentes ⁶. La reacción de Fenton tiene un gran potencial para ser ocupada en el tratamiento de contaminantes tóxicos, de aguas industriales para obtener sustancias inocuas amigables con el ambiente. Este método es considerado un Proceso de Oxidación Avanzada (POA's) ⁷.

Se ha demostrado que los radicales libres producidos por la reacción de Fenton pueden oxidar los compuestos aromáticos y fenólicos, reaccionando de manera rápida y no selectiva. También, se ha considerado que los radicales de carbono, generados por el ataque del radical hidroxilo, pueden reaccionar con el oxígeno

para producir radicales órgano-peroxidados, y que éstos a su vez se pueden descomponer para formar radicales $\text{HO}_2\cdot$ y en algunos casos los radicales orgánicos pueden ser reducidos por Fe (II) u oxidados por Fe(III). Sin embargo, las condiciones a las que se lleva a cabo esta reacción son complejas ⁸.

Otra técnica que actualmente ha tomado un papel importante en el tratamiento de efluentes es el dióxido de cloro, por su fácil aplicación; la técnica más usada para su síntesis es la desarrollada por Sir. Humphrey Davy (1814), quien es su descubridor, la cual consiste en la acidificación de clorato de potasio (KClO_3) o clorito de sodio (NaClO_2). Hoy en día el dióxido de cloro es muy utilizado en E.E.U.U., cerca de 300 plantas de tratamiento de agua residual lo ocupan como desinfectante, desodorizante, inhibidor y oxidante en el tratamiento de aguas residuales ⁹. Una ventaja del dióxido de cloro es que para que reaccione con los contaminantes, no necesita un pH específico, aumentando su margen de aplicabilidad, otra ventaja es que el ClO_2 es soluble en agua, con la cual no reacciona. El dióxido de cloro, se comporta como oxidante dada su capacidad para aceptar un solo electrón, reduciéndose a ion clorito (ClO_2^-), en los centros ricos en electrones de las moléculas orgánicas.

Para minimizar el impacto de los compuestos tóxicos al ambiente es necesario resolver problemas de ingeniería y establecer mecanismos que reduzcan la cantidad de residuos indeseables de los procesos industriales en las aguas residuales, por lo que este trabajo hace una comparación entre dos métodos existentes de oxidación avanzada para encontrar el oxidante más eficaz para ser empleado en el tratamiento de estos compuestos.

2.1. Generalidades del agua en el mundo

El agua es considerada una sustancia vital para el correcto funcionamiento de los seres vivos y los ecosistemas. En la tierra existe alrededor de 1'400, 000,000 km³ de agua, de la cual el 97.5% es salada y solo el 2.5% es dulce, de este porcentaje la mayoría se encuentra congelada en los polos, lo que nos deja una pequeña parte disponible para nuestras necesidades ¹⁰. El ciclo hidrológico es el encargado de la renovación de este vital líquido. El 72% de la precipitación total en el mundo cae en el mar y solo el 28% se precipita en la tierra, de la cual la gran mayoría se pierde por métodos físicos o biológicos y solo una pequeña fracción se almacena en los cuerpos de agua, de los cuales posteriormente podemos ocupar.

Hace poco tiempo la descarga de residuos a los ríos y a los drenajes municipales era la mejor opción, para su eliminación, dejando el tratamiento de éstos a la capacidad de auto purificación del ambiente, hasta que esta ya no fue suficiente. Actualmente en todo el mundo se está poniendo especial énfasis en la protección del ambiente, tanto en la reducción de contaminantes como en la remediación de la contaminación ambiental, debida a los distintos tipos de sustancias nocivas que se han ido sumando a lo largo del tiempo. La generación de nuevos productos, así como el aumento en las cantidades producidas tanto de intermediarios como de productos finales, sumado a la energía consumida por los procesos industriales, transporte de insumos y productos etc., ha llevado a un aumento drástico de la contaminación de los efluentes acuosos naturales por la incorporación de descargas de efluentes industriales, domésticos y de servicios públicos entre otros. La mayor parte del suelo mexicano es árido o semiárido, sólo el 33% es considerado húmedo-subhúmedo. El promedio de la precipitación anual es de 777mm de los cuales aproximadamente el 27% se transforma en un escurrimiento de 13,488 m³/s. Se extraen cerca de 186.4 km³ por año (5,920 m³/s), esto es, el 45% de la precipitación del país ¹¹.

El principal problema, es que la contaminación generada en parques industriales, así como en las grandes ciudades ha llegado a niveles no permitidos de sustancias tóxicas, impactando en la salud de los seres humanos. Los distintos procesos industriales, actividades agrícolas, servicios públicos etc. han ocasionado la contaminación del agua, suelo y aire con una gran variedad de sustancias tóxicas provenientes de sus descargas.

Anualmente las plantas industriales descargan grandes cantidades de desechos tóxicos en el aire, ríos, lagos y océanos, afectando tanto a la atmósfera y mantos freáticos como a la flora y fauna existente en estos sitios. Las descargas de los contaminantes pueden deberse a motivos estructurales (descarga continua en los efluentes acuosos) o accidentes (derrames por diversos motivos). La organización mundial de la salud define la contaminación del agua dulce de la siguiente forma: **“...Debe considerarse que un agua está contaminada, cuando su composición o su estado están alterados de tal modo que ya no reúnen las condiciones a una u otra o al conjunto de utilidades a las que se hubiera destinado en su estado natural...”**¹⁰. El agua que ha sido contaminada muestra una serie de alteraciones físicas (color, densidad, temperatura, suspensiones, radioactividad, etc.) químicas (composición, sustancias disueltas, etc.) y biológicas, por lo que no puede cumplir su función biológica¹⁰. La tabla 2.1 muestra algunos de los contaminantes más comunes, así como las industrias y los porcentajes de su contribución a la generación de dichas sustancias.

Tabla 2.1 Emisoras directas de contaminantes inorgánicos en agua clasificados por actividad (1/2) ³

| COMPUESTOS | INDUSTRIAS |
|---------------------------|--|
| Arsénico y sus compuestos | Industrias del metal e instalaciones de calcinación y síntesis de minerales metálicos (22%) Industria química inorgánica de base o fertilizantes (20%) Producción de cemento y materiales cerámicos (18%) Plantas de procesado de residuos peligrosos (10%) |
| Cadmio y sus compuestos | Industrias del metal e instalaciones de calcinación y síntesis de minerales metálicos (66%) |
| Cloruros | Plantas de combustión (40%) Industria química inorgánica de base o fertilizantes (30%) Industria Química Orgánica de base (20%) |
| Cromo y sus compuestos | Industrias del metal e instalaciones de calcinación y síntesis de minerales metálicos (87%) |
| Cianuros | Industrias del metal e instalaciones de calcinación y síntesis de minerales metálicos (80%) Industria Química Orgánica de base (10%) |
| Fluoruros | Industria química inorgánica de base o fertilizantes (54%) Industrias del metal e instalaciones de calcinación y síntesis de minerales metálicos (22%) Industria Química Orgánica de base (17%) |
| Mercurio y sus compuestos | Industria química inorgánica de base o fertilizantes (31%) Industrias del metal e instalaciones de calcinación y síntesis de minerales metálicos (18%) Industria Química Orgánica de base (14%) |

Tabla 2.1. Emisoras directas de contaminantes inorgánicos en agua clasificados por actividad (2/2) ³

| | |
|--|---|
| Benceno, tolueno, etilbenceno y xilenos (BTEX) | Industria Química Orgánica de base (56%) Industrias del petróleo y del gas (17%) Industrias del metal e instalaciones de calcinación y síntesis de minerales metálicos (11%) |
| Cloroalcanos | Industria química inorgánica de base o fertilizantes (100%) |
| 1,2,-Dicloroetano (DCE) | Productos químicos orgánicos de base (63%) Productos químicos inorgánicos de base o fertilizantes (36%) |
| Diclorometano (DCM) | Productos químicos orgánicos de base (48%) Industria farmacéutica (30%) |
| Fenoles | Productos químicos orgánicos de base (47%) Refinerías de petróleo y de gas (23%) Industrias del metal e instalaciones de calcinación y síntesis de minerales metálicos (11%) |
| Hexaclorobenceno (HCB) Hexaclorobutadieno (HCBd) Hexaclorciclohexano (HCH) | Productos químicos orgánicos de base (~90%) |
| Pentaclorofenol (PCP) | Industrias del metal e instalaciones de calcinación y síntesis de minerales metálicos (100%) |
| Triclorobencenos (TCB) | Productos químicos orgánicos de base (56%) Productos químicos inorgánicos de base o fertilizantes (44%) |
| Tricloroetileno (TRI) | Industrias del metal e instalaciones de calcinación y síntesis de minerales metálicos (32%) Productos químicos orgánicos de base (31%) Tratamiento de superficies con disolventes orgánicos (24%) |

2.2. Generalidades del agua residual

La calidad del agua depende de la cantidad y tipo de sustancias que contenga, lo que también define su conveniencia para aplicaciones específicas. El agua residual es aquella que tiene una composición variada, proveniente de usos municipales, comerciales, industriales, domésticos, pecuarios y de servicios agrícolas. Al agua residual se le puede dividir en 3 grupos dependiendo del tipo de contaminante que tenga (Tabla 2.2).

Tabla 2.2. Características del agua residual ¹²

| | |
|-------------------------|---|
| Agentes físicos | Sólidos suspendidos Calor Radioactividad |
| Agentes químicos | pH Sustancias consumidoras de oxígeno disuelto Sustancias tóxicas Nutrientes Grasas y aceites |
| Agentes microbiológicos | virus bacterias protozoarios Helminths |

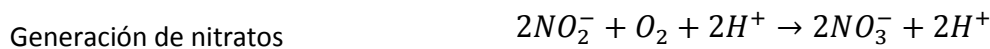
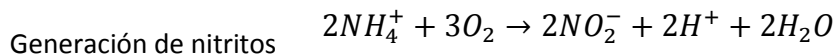
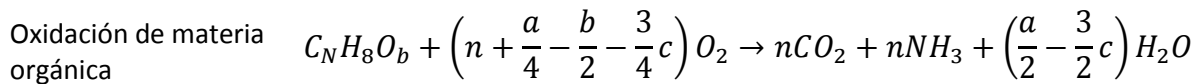
2.3. Características del agua residual

Sólidos suspendidos.- La materia en suspensión del agua residual consta de sólidos flotantes, sedimentables y coloidales, por su composición pueden ser radioactivos, orgánicos, inorgánicos o contribuir al aumento de una sustancia en solución (por un metal). Los sólidos suspendidos en el agua residual suelen provenir principalmente de fuentes domésticas, pecuarias, agrícolas e industriales, además de que también ocurre de forma natural.

Calor.- En muchos procesos industriales, se utiliza agua como refrigerante debido a su capacidad calorífica, cuando ésta se desecha en un cuerpo receptor, le transfiere su energía calorífica y aumenta su temperatura. Por otra parte, la solubilidad del oxígeno, como la de todos los gases, disminuye en la medida que se aumenta la temperatura.

pH.- El pH afecta al medio ambiente cuando se saca de balance, dañando principalmente la vida acuática, el intervalo en el que la mayoría de los microorganismos y peces se desarrollan es de pH entre 6.5 y 8.5.

Sustancias consumidoras de oxígeno disuelto.- la materia orgánica es considerada como sustancia consumidora de oxígeno, debido a que en combinación con el agua se oxida y transforma en compuestos simples, como bióxido de carbono y agua, por interacción de bacterias aerobias. Otro compuesto que es oxidado por interacción de bacterias aerobias es el nitrógeno amoniacal, el cual es transformado en nitritos y nitratos ¹³.



2.4. Tipos de tratamientos para la eliminación de contaminantes de las aguas residuales

El tratamiento de las aguas residuales es una práctica que, si bien se lleva realizando desde la antigüedad, hoy en día resulta algo fundamental para mantener nuestra calidad de vida. Son muchas las técnicas de tratamiento con larga tradición y, evidentemente, se ha mejorado mucho en el conocimiento y diseño de las mismas a lo largo de los años.

Los tratamientos a los que se deben someter los efluentes tienen que garantizar la eliminación o recuperación del compuesto orgánico en el grado requerido por la legislación que regula el vertido del efluente o para garantizar las condiciones mínimas del proceso en el caso de reutilización o recirculación de la corriente para uso interno. El nivel máximo admisible de contaminante puede conseguirse mediante la utilización de diversas técnicas tanto destructivas como no destructivas. En el ámbito del tratamiento de contaminantes en efluentes acuosos, la aplicación de una técnica no destructiva se entiende como una etapa previa de concentración antes de abordar su destrucción química. El carácter oxidable de la materia orgánica hace que la transformación en compuestos no tóxicos consista, en casos extremos (aunque no necesariamente), en la mineralización o conversión a dióxido de carbono y agua. En muchos casos, el objetivo de los procesos de oxidación no es la mineralización completa, sino la transformación de los contaminantes en sustancias biodegradables que permitan la descarga sin originar problemas de ecotoxicidad ³. En cuanto a los métodos destructivos de oxidación, éstos se clasifican en dos categorías: los métodos directos y avanzados.

Los procedimientos directos se define como aquellos que utilizan oxígeno como agente oxidante e incluyen la incineración, la oxidación húmeda (Wet Air Oxidation = WAO), la oxidación húmeda catalítica (Catalytic Wet Air Oxidation = CWAO) la supercrítica (Supercritical Wet Air Oxidation = SWAO) y la oxidación anódica (AO) o electroquímica ³. A la hora de revisar los tratamientos unitarios más convencionales no resulta fácil establecer una clasificación universal. Una de las formas más utilizadas es en función de los contaminantes presentes en el agua residual, o también en función del fundamento del tratamiento (químico, físico o biológico).

2.5. Tratamientos para la eliminación de materia en suspensión

La materia en suspensión puede ser de diversa índole, desde partículas de varios centímetros y muy densas (por lo general inorgánicas), hasta suspensiones coloidales muy estables y con tamaños de partícula de hasta unos pocos nanómetros (normalmente de naturaleza orgánica). Los procesos para retirar

estas partículas en suspensión suelen ser los primeros por los que pasan los efluentes acuosos, ya que su presencia no suele ser deseable en otros pasos o equipos del proceso a que se someterán. Para eliminar este tipo de contaminación de las aguas residuales, suele ocuparse primero este tipo de operación. La eliminación de estas partículas sólidas se hace principalmente por medios mecánicos. Sin embargo, para favorecer esta separación suele usarse aditivos químicos, denominando a estos como procesos fisicoquímicos.

A continuación se describen algunas de las operaciones unitarias más comunes. La preferencia de una sobre otra dependerá primordialmente de la naturaleza de las partículas a separar (tamaño, densidad, forma, etc.).

Desbaste

Es una operación en la que se separan partículas de gran tamaño, haciendo circular el agua a tratar a través de rejillas metálicas, construidas con barras metálicas de 6 o más mm, las cuales se estarán limpiando por rastrillos generalmente metálicos. En algunos casos (dependiendo del sólido), se utilizan trituradoras, para reducir el tamaño de los sólidos, para posteriormente separarse por sedimentación u otra operación ¹⁴.

Sedimentación

En esta operación se aprovecha la fuerza de gravedad la cual hará que una partícula más densa que el agua tenga una trayectoria descendente, precipitándose en el sedimentador. Aumentará la eficiencia de esta técnica al aumentar la velocidad de sedimentación de las partículas. Este tipo de operación se ocupa para partículas grandes y densas, como la arena, este tipo de sólidos se tiene en pocas ocasiones en las descargas de las industrias. Por lo general en las descargas industriales contienen sólidos poco densos, por lo que, para hacer más eficaz la operación se hace una coagulación-floculación previa. Las partículas depositadas en el fondo se denominan “fangos” ³, los cuales se arrastran por el uso de rasquetas, para ser movidas a la salida, por lo regular estos lodos se someten a otras operaciones para reducir su volumen y darles un destino final ³.

Filtración

En esta operación se hace pasar el agua a través de un medio poroso, con el fin de detener la mayor cantidad posible de materia en suspensión. En la industria existe una gran variedad de materiales para llevar a cabo la filtración. En la industria el medio más usado para la filtración es un lecho de arena, de altura variable, el cual está conformado de capas de distinto tamaño de partícula. Esta operación es usada en el tratamiento de agua potable, así como en el tratamiento de agua para su reutilización, cuando ésta ya ha pasado por operaciones anteriores y es necesario eliminar materia en suspensión, de menor tamaño. Existen varias clasificaciones de los sistemas de filtración, como son: por gravedad, presión lenta o rápida, de torta o profundidad, etc. Actualmente en varias aplicaciones, este método está siendo desplazado por la utilización de membranas ¹⁵.

Flotación

Operación física que consiste en generar pequeñas burbujas de gas, generalmente aire, que se pegarán en la materia flotante, siendo así elevadas a la superficie en donde serán removidas del sistema. Esta operación se ocupa para eliminar materia en suspensión que tenga densidad inferior o similar a la del agua, así como para separar aceites y grasas que se encuentren en emulsión, en este caso las burbujas de gas ayudan a flotar a las gotas, dado que generalmente la densidad de estos líquidos es menor que la del agua. Actualmente la utilización de tensoactivos ha ayudado a que esta operación se pueda ocupar para separar partículas con una mayor densidad que la del agua. Esta operación es utilizada por lo regular en las descargas provenientes de refinerías, industrias alimenticias, pinturas etc ¹⁶.

Coagulación-Floculación

En el agua pueden existir suspensiones coloidales, las cuales tendrán un tamaño de partícula pequeño (10^{-6} , 10^{-9} m), las cuales suelen ser estables, lo que hará que la sedimentación sea muy lenta o casi nula, en estos casos se agrega un

agente químico, conocido como coagulante, que desestabilice la suspensión coloidal y después favorezca la floculación de las partículas para hacer sencilla su sedimentación. Esta operación suele ocuparse para el tratamiento de agua potable y residual urbana, así como en las descargas provenientes de la industria alimenticia, papelera, textiles, etc. Como agente coagulante se utilizan productos químicos que aportan carga eléctrica contraria a la del coloide. Habitualmente se utilizan sales con cationes de alta relación carga/masa (Fe^{3+} , Al^{3+}), junto con un polielectrolito orgánico³.

2.6. Tratamientos para la eliminación de materia disuelta

Al igual que en la materia en suspensión, la materia disuelta puede tener características muy variadas, desde grandes cantidades de sales orgánicas o inorgánicas, hasta pequeñas cantidades de sustancias inorgánicas como los metales, o compuestos orgánicos como pesticidas, que también es importante su eliminación, dado su alto grado de toxicidad¹⁴.

Precipitación

Consiste en solidificar la sustancia disuelta, por la adición de un reactivo que forme un compuesto insoluble con dicha sustancia, haciendo así más fácil su eliminación. Un reactivo muy común en este tipo de operaciones es el Ca^{2+} , debido a que forma un gran número de sales insolubles y posee capacidad coagulante, por este tipo de proceso es utilizado para la eliminación de fosfatos (nutrientes)¹⁷.

Procesos electroquímicos

Para este método se ocupan técnicas electroquímicas, pasando una corriente eléctrica a través del agua, que contiene un electrolito para este fin, provocando reacciones de óxido-reducción, en el cátodo y en el ánodo. El reactor electroquímico más usado es el de tipo filtro-prensa, el cual es parecido a las celdas de combustible. Este proceso permite el crecimiento modular del área,

donde cada módulo se compone de un elemento catódico de bajo sobre voltaje a hidrogeno (Pt, Au, Acero inoxidable, Ni, etc.) y un elemento anódico que tendrá como base óxidos de metales nobles.

Desinfección

En este método lo que se busca es la destrucción o desactivación de los microorganismos que puedan causar enfermedades, ya que el agua es uno de los principales medios por los que se transmiten. Si el agua es para consumo humano es imprescindible la desinfección de la misma. En el caso de las industrias, se utiliza para eliminar microorganismos patógenos y cualquier otro organismo vivo que presenten. La desinfección se lleva a cabo a través de varios tratamientos, como son: Tratamientos físicos (calor, radiación...), ácido-base etc., pero los más utilizados son los que se basan en la adición de agentes oxidantes, el más común es el Cl₂ y algunos de sus derivados, o bien procesos de oxidación avanzada (POA's) ¹⁸.

2.7. Tratamientos biológicos

En esta parte están comprendidos por una gran variedad de tratamientos de los cuales su común denominador es el uso de microorganismos, (principalmente bacterias), por medio de los cuales se realiza la eliminación de componentes indeseables del agua, aprovechando la actividad metabólica de estos organismos. Este tipo de procesos se utiliza para la eliminación de materia orgánica biodegradable, tanto soluble como coloidal, así como para eliminar elementos nutrientes (N y P) que se encuentren presentes en las descargas ³.

Este tipo de tratamientos se divide básicamente en 3:

Sistemas aerobios:

Este tratamiento se realiza en presencia de O₂ lo que hace que este elemento sea el aceptor de electrones, presentan rendimientos energéticos elevados, presentan

una generación importante de fangos, provocados por el crecimiento de las bacterias aerobias, en el caso de aguas residuales su aplicación suele ser condicionada, por la baja solubilidad del oxígeno en el agua ¹⁸.

Sistemas anaerobios:

En este caso el aceptor de electrones puede ser el CO_2 o parte de la propia materia orgánica, obteniendo como producto secundario el carbono en su estado más reducido CH_4 , con este proceso se tiene la obtención de gas combustible ¹⁸.

Sistemas anóxicos:

En este sistema hay ausencia de O_2 y la presencia del NO_3^- hace que el elemento aceptor de electrones sea este último, transformándose en N_2 , el cual es un compuesto inerte, por lo que en ciertas ocasiones es posible conseguir la eliminación biológica de nitratos (desnitrificación) ¹⁸.

2.8. Tratamientos terciarios

El objetivo principal de los tratamientos terciarios es la eliminación de contaminantes específicos del agua residual. Este tipo de tratamientos es mucho más específico e importante desde el punto de vista industrial, por lo cual en los últimos años han tenido muchas innovaciones. Tienen la ventaja de ser muy variados, dándoles la ventaja de adecuarse fácilmente con las necesidades de tratamiento de aguas residuales de diversas industrias. Aplicar estos tratamientos suele ser caro por lo cual generalmente se ocupan cuando el agua va a ser reutilizada o cuando hay que remover algún contaminante especialmente peligroso

¹⁹.

Algunos de los procesos que se consideran terciarios son:

Adsorción

Consiste en la captación de sustancias solubles en la superficie de un sólido. Un parámetro que hay que tener en cuenta será la superficie específica del sólido, ya que la sustancia que queremos separar se posará sobre ésta, así entre mayor superficie específica tenga mayor será la remoción del contaminante ¹⁴.

Intercambio iónico

En este tipo de proceso se utiliza un material, generalmente resinas de intercambio iónico, que son capaces de retener sobre su superficie los iones disueltos en el agua, y posteriormente los libera con una disolución de un fuerte regenerante ³.

Separación por membranas:

Las membranas son barreras físicas que separan dos fases, impidiendo el paso a moléculas de forma selectiva. De esta forma se separan los contaminantes del agua formando un afluyente acuoso depurado. Las membranas pueden ser fabricadas con materiales poliméricos, cerámicos o metálicos. Existen algunas membranas cargadas eléctricamente, éstas pueden ser densas o porosas, con restos aniónicos o catiónicos fijos en la estructura de la membrana, la separación se da por la carga contenida, siendo excluidos los compuestos que tengan la misma carga que la membrana ²⁰.

Hoy en día, en todo el mundo, la contaminación de las aguas residuales de un gran número de industrias y de diversa índole (industrias químicas, metalúrgicas y petroquímicas) es un grave problema que tenemos que enfrentar. Las nuevas legislaciones en cuestiones ambientales hacen necesario la modificación de los procesos e instalaciones existentes, además es importante lograr la reutilización del agua. Existen algunos compuestos contaminantes en las aguas residuales que hacen difícil la reutilización del agua dado que no son fáciles de remover, los compuestos aromáticos como benceno, tolueno, fenoles, cresoles, naftalenos,

aminas etc. por mencionar algunos, son altamente usados en las industrias. Los compuestos aromáticos son altamente tóxicos y estables, además de ser difíciles de degradar por los métodos convencionales u oxidación biológica.

Hoy en día se están investigando métodos alternos para eliminar estos compuestos, la mayoría de estos nuevos procedimientos necesitan grandes cantidades de energía, lo que hace poco práctico su utilización. Se han obtenido buenos resultados en el tratamiento de aguas residuales con la utilización del ozono como un agente oxidante, pero existe la desventaja (además de los altos consumos de energía) de que el equipo requerido para generar el ozono es muy sofisticado y por ende costoso ³. Algunos más utilizan como agentes oxidantes peróxidos e hidroperóxidos orgánicos, haciéndose reaccionar a condiciones de operación muy cercanas a las atmosféricas, presentando la desventaja de ser costosos, además, durante la oxidación se forman compuestos de igual o mayor toxicidad, haciéndolos poco prácticos ¹⁸. Otra forma de degradar los compuestos antes mencionados es la degradación electrocatalítica, que se basa en la utilización de electrodos específicos para generar “*in situ*” los agentes oxidantes necesarios para la degradación de los compuestos contaminantes, pero ya que la energía eléctrica actualmente tiene costos elevados, darle a este tipo de degradación una aplicación industrial es complicado y poco recomendable ²¹. En los últimos años ha surgido como una fuente alterna el peróxido de hidrogeno para la oxidación terciaria, este compuesto puede ser empleado sin catalizadores para degradar compuestos nitrogenados, aldehídos, clorados y sulfurados, generalmente para hacer más rápidas estas reacciones se llevan a cabo en condiciones alcalinas y con alta temperatura. Para poder degradar de una manera más eficiente estos y otros compuestos se puede ocupar el peróxido de hidrogeno en presencia de catalizadores, luz UV y ozono, estos compuestos favorecerán la formación de HO₂• y HO• radicales, ocupando su alto potencial de oxidación para llevar a cabo la degradación³.

2.9. Procesos de oxidación avanzada (POA's)

Se define como Procesos de Oxidación avanzada (POA's), a los procesos que implican la generación de radicales hidroxilo ($\cdot\text{HO}$), en fase acuosa, para que, por medio de su interacción, logren la oxidación de los compuestos orgánicos en el medio. Son una serie de métodos que aprovechan la alta reactividad del radical hidroxilo, siendo la diferencia la forma de generar dichos radicales. Los más utilizados son combinaciones de peróxido de hidrogeno, ozono, radiación ultravioleta y fotocatalisis ²². Algunos otros POA's se basan en la utilización de oxidación supercritica del agua (374°C y 221bar), sonólisis, haz de electrones, cavitación electrohidráulica, radiación gamma (γ), plasmas no térmicos etc. ²³. Debido a la alta reactividad del agente oxidante los POA's tienen una baja selectividad, que en el caso del tratamiento de aguas residuales es deseable. Este tipo de procesos solo debe utilizarse cuando por otros procesos más sencillos no logren degradar lo necesario, esto debido al alto costo de sus reactivos (tales como agua oxigenada y ozono) ²⁴.

Los procesos de oxidación avanzada se dividen principalmente en 2 categorías: procesos homogéneos y procesos heterogéneos, en la cual los primeros tienen la subcategoría de procesos homogéneos con aporte de energía y sin presencia de energía (Tabla 2.3).

Tabla 2.3. Clasificación de los procesos de oxidación avanzada ³

| CLASIFICACIÓN DE LOS POA'S | |
|----------------------------|--|
| PROCESOS HOMOGÉNEOS | |
| | <p>1. Sin aporte de energía externa.</p> <ul style="list-style-type: none"> • Ozonización con peróxido de hidrógeno (O_3/H_2O_2) y $O_3/H_2O_2/ OH\cdot$). • Ozonización en medio alcalino ($O_3/ OH\cdot$). • Peróxido de hidrogeno y catalizador (H_2O_2/Fe^{2+}). • Dióxido de cloro. |
| | <p>2. Con aporte de energía externa.</p> <p>2.1 Energía proveniente de radiación ultravioleta (UV) Ozonización y radiación ultravioleta (O_3/UV). Peróxido de hidrogeno y radiación ultravioleta (H_2O_2/UV) Foto- Fenton ($Fe^{2+}/H_2O_2/UV$)</p> <p>2.2 Energía procedente de ultrasonido (US) Ozonización y ultrasonidos (O_3/US). Peróxido de hidrogeno y ultrasonido (H_2O_2/US).</p> <p>2.3 Electroquímica. Oxidación electroquímica. Oxidación anódica. Electro – Fenton.</p> |
| PROCESOS HETEROGÉNEOS. | |
| | <p>Procesos heterogéneos. Ozonización catalítica. Ozonización fotocatalítica. Fotocatálisis heterogénea.</p> |

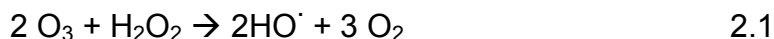
Estos procesos tienen como característica en común, la capacidad de tratar efluentes con una concentración máxima de 5 g/L de demanda química de oxígeno (DQO), para tratar efluentes con concentraciones mayores es necesario ocupar mayor cantidad de agente oxidante así como mejorar el balance energético de dicho proceso, esto hace que sea preferible técnicas de oxidación directas, por ejemplo la oxidación húmeda ³.

A) Ozonización en medio alcalino

El ozono en el agua es inestable por lo que se descompone en una serie de reacciones que generan radicales hidroxilo. La velocidad de auto descomposición del ozono en agua, se incrementa conforme se incrementa el pH, así como la producción de radicales. Bajo estas condiciones, la oxidación de compuestos orgánicos en los efluentes, se lleva a cabo por la combinación de dos mecanismos: el indirecto, en el cual, los radicales hidroxilo son los que actúan como oxidantes, y el directo, en éste se da la reacción entre la molécula orgánica y el ozono de la disolución, la vía indirecta es más rápida, entre 10^6 y 10^9 veces más rápida que la reacción directa, que es la que se lleva a cabo con el ozono molecular. La principal desventaja es el alto costo que implica la producción del ozono. Otra desventaja que presentan es que los aniones carbonato y bicarbonato, los cuales abundan en algunas aguas residuales y naturales, son agentes neutralizantes de radicales que reaccionan con los iones hidroxilo del medio formando así radicales carbonato o bicarbonato los cuales no intervienen en la mineralización de la materia orgánica ³.

B) Ozonización con peróxido de hidrogeno (O_3/H_2O_2) y ($O_3/H_2O_2/OH^-$)

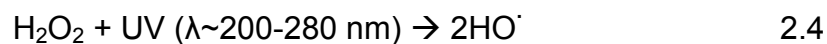
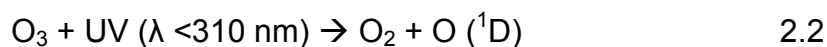
Al combinar el peróxido de hidrogeno con el ozono provoca que inicie un ciclo de descomposición, por el cual obtenemos un mol de radicales hidroxilo por cada mol de ozono que se ha descompuesto:



Este proceso se basa principalmente en la degradación indirecta por vía radical. Para poder obtener las condiciones óptimas de la reacción con la materia orgánica debe ser obtenida experimentalmente para cada aplicación ³.

C) Métodos ozono-ultravioleta: O_3/UV , H_2O_2/UV y $O_3/H_2O_2/UV$

La foto-oxidación directa por medio de radiación UV es aplicable siempre y cuando los contaminantes orgánicos absorban dicha radiación, es necesario que los compuestos orgánicos presenten una especificidad razonable en comparación con otros compuestos que se encuentren presentes en el medio. Sin embargo la mayoría de los contaminantes orgánicos presentan absorbancias bajas, además de que las reacciones fotoquímicas que se llevan a cabo, tienden a generar mezclas complejas de intermediarios y productos, sin lograr la mineralización del contaminante. Una de las formas de acelerar las reacciones fotocatalíticas es adicionar al medio de reacción ozono, peróxido de hidrógeno o ambos, ya que estos al absorber luz ultravioleta se descomponen originando radicales.



Para que este proceso sea eficiente se necesita que el compuesto orgánico a degradar también absorba radiación ultravioleta en caso contrario la velocidad de degradación será menor. Si bien es cierto que se obtienen buenos rendimientos con la combinación de peróxido de hidrogeno y ozono, tiene la desventaja de que el costo de producción de radiación, así como de los reactivos es elevado, además de que el óptimo de la dosificación del peróxido tiene que ser determinado para cada caso ³.

D) Oxidación avanzada con ultrasonido (O_3/US y $\text{H}_2\text{O}_2/\text{US}$)

Últimamente se ha ocupado el ultrasonido como fuente de energía para la degradación de compuestos orgánicos en medio acuoso. Por medio del ultrasonido se generan burbujas de cavitación que van creciendo por medio de los ciclos de compresión-descompresión hasta que alcanzan un tamaño crítico por el cual implotan transformando la energía en calor. La temperatura y presión que se puede alcanzar en el interior de las moléculas es aproximadamente de 5000°C y 1000 bar, condiciones a las cuales las moléculas de agua se descomponen homolíticamente generando radicales HO^\cdot y H^\cdot , estos radicales pueden recombinarse o reaccionar con las moléculas orgánicas del medio de reacción, aun cuando se tienen moléculas orgánicas complejas, estas se pueden ir degradando. Conforme se aumente la frecuencia del ultrasonido se aumentará la eficacia de este método. Se puede facilitar la formación de radicales en el medio por la adición de moléculas que se rompan con más facilidad las cuales pueden ser ozono o peróxido de hidrogeno. La desventaja que tienen estos métodos es que la generación de ultrasonido es costosa, además de que se encuentra en fase de desarrollo lo que no lo hace una alternativa viable ³.

E) Métodos electroquímicos

Estos métodos se basan en la utilización de energía eléctrica para romper los enlaces de las moléculas. Entran en la clasificación de oxidaciones avanzadas por que los electrones son transferidos al compuesto orgánico hasta última instancia, mediante la intervención del radical hidroxilo, sin embargo la oxidación electroquímica esta favorecida termodinámicamente sobre la oxidación del agua. Este tipo de procesos tiene la ventaja de que no es necesario la introducción de reactivos a la disolución. Cuando se lleva a cabo una oxidación catódica, se oxidan los compuestos orgánicos a partir de radicales hidroxilos generados en un

ánodo, a partir de moléculas de agua. En el caso de la oxidación electroquímica, se hace reaccionar a los compuestos orgánicos con oxidantes moleculares generados electroquímicamente, como por ejemplo el peróxido de hidrógeno que se genera en cátodos de grafito a partir del oxígeno que está disuelto en el medio:



Se incrementa la capacidad oxidativa del peróxido de hidrógeno en medio ácido con la introducción de una sal de Fe(II) de una forma parecida al reactivo de Fenton. Para este caso, se agrega al mecanismo una reducción catódica directa para la regeneración del catalizador.



Este proceso es conocido como electro-Fenton, además puede combinarse con radiación UV (foto-electro-Fenton). Por lo general se ocupa un ánodo que puede ser de Pb/PbO₂ o platino. La desventaja de este método es que presenta un costo mayor comparado con otros procesos de oxidación avanzada, además de que por lo general hay que agregar una sal para hacer al medio un efluente conductor³.

F) Ozonización catalítica (O₃/Cat.)

La catálisis heterogénea como método de oxidación avanzada tiene la ventaja, de separación del producto, los catalizadores más usados en ozonización son los óxidos de metales de transición (MnO₂, TiO₂, Al₂O₃), metales u óxidos soportados (Cu/Al₂O₃, TiO₂/Al₂O₃), carbón activado granular (GAC) y sistemas mesoporosos, como silicatos MCM (Mesoporous Catalytic Material) o SBA (Santa Barbara Amorphous). La eficacia de la ozonización va a depender de las propiedades físicas y químicas de la superficie química así como de su interacción con las especies que tengamos en la disolución, que en gran medida responden al pH que se tenga en el medio de reacción. La mayoría de los catalizadores usados para la ozonización tienen un comportamiento anfótero en medio acuoso, por lo cual son capaces de intercambiar cationes y aniones. Se ha reportado que en este tipo de método la demanda química de oxígeno (DQO) utilizando ozono en presencia de un catalizador es más eficaz que la que se tiene mediante ozono alcalino³.

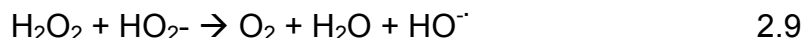
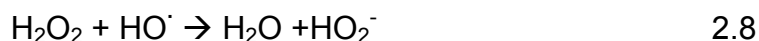
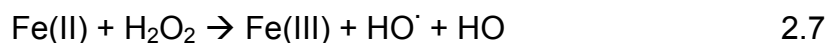
G) Procesos fotocatalíticos (O₃/TiO₂/UV y H₂O₂/TiO₂/UV)

Este proceso está basado en la fotoexcitación de un semiconductor sólido, como resultado de la absorción de radiación electromagnética, por lo general en la zona del UV próximo. Lo que hace la radiación es excitar a los electrones de la banda de valencia del sólido, logrando huecos caracterizados por su alto potencial de

oxidación. Estos huecos no solo oxidan a la molécula orgánica, sino que es posible que lleven a cabo la descomposición del agua para formar radicales hidroxilo, que a su vez participan en las reacciones de degradación de la materia orgánica. El fotocatalizador más utilizado es el dióxido de titanio, tanto en forma de rutilo como de anatasa. Dado que el dióxido de titanio puede ser activado mediante radiación ultravioleta hasta 380 nm, hace que pueda utilizarse como fotocatalizador solar ya que este tipo de radiación comienza en unos 300 nm. Los mejores resultados para este método se obtienen para pH ligeramente ácidos y combinándolo con otros generadores de hidroxilos, como el ozono o el peróxido de hidrogeno³.

H) Peróxido de hidrogeno y catalizador (H_2O_2/Fe^{2+})

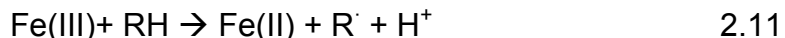
A la interacción que se forma entre el peróxido de hidrógeno y las sales de hierro se le llama reacción de Fenton en honor a H. J. H. Fenton (1894). Es un sistema catalítico homogéneo en el cual una sal de hierro por lo regular $FeSO_4$, genera radicales hidroxilo por la interacción con el peróxido de hidrogeno con la forma reducida, Fe(II). El mecanismo es el siguiente²⁵:



Al interaccionar la forma reducida del hierro genera en última instancia radicales hidroxilo, los cuales pueden intervenir en la oxidación directa del hierro:



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



La reacción del Fe(II) con el peróxido de hidrogeno será la que determine la velocidad de reacción, por lo que la concentración de hierro limita la velocidad de oxidación. Por lo regular, las relaciones de $Fe:H_2O_2$ manejadas para éste proceso son 1-10%, debido a que a cargas de catalizador menores, la velocidad de reacción es muy baja. También se puede dar el caso de que los productos de reacción (ácidos orgánicos) secuestren el hierro, sacándolo del ciclo catalítico. Un factor importante es el pH ya que esta técnica está limitada a pH de 3- 5, en medio básico se tiene una pérdida de eficacia relacionada con la transición del hierro de

la forma ferrosa hidratada a especies férricas coloidales, las cuales se descomponen en hierro, oxígeno y agua, sin la formación de radicales hidroxilo ²⁶.

Actualmente se investiga como extender el intervalo de pH al cual se puede aplicar la reacción de Fenton, pero existen pocas aplicaciones comerciales para medios básicos, este método presenta la desventaja de que es necesario controlar el pH de forma permanente, aumentando el costo por el consumo de reactivos para llevar a cabo este control. La reacción de Fenton se ocupa esencialmente como pre-tratamiento cuando se tienen cargas orgánicas en el medio mayores a 500 mg/L de demanda química de oxígeno (DQO). En corrientes más diluidas, la selectividad tiende a disminuir. Al hacer el pre-tratamiento, los compuestos orgánicos se degradan a fragmentos ácidos, los cuales son adecuados para un tratamiento biológico ³. La importancia en este método está en que hoy en día, es utilizado en el tratamiento de aguas residuales, ya que es capaz de degradar compuestos tóxicos de dichas aguas tales como fenoles y herbicidas ²⁷.

1) Aplicaciones del reactivo de Fenton

Se ha demostrado que el reactivo de Fenton es efectivo para la decoloración de aguas residuales, las cuales contienen diversas tintas (reactivas, directas, dispersas, ácidas y básicas), también se ha demostrado que este método es útil para la remoción de tensoactivos que son ampliamente utilizados en los detergentes tanto domésticos como industriales. Su importancia en las aguas residuales industriales radica en que pueden ser degradados por este método los compuestos fenólicos, ya que estos compuestos presentan un alto grado de toxicidad. Las aguas industriales que contienen compuestos fenólicos provienen de un gran número de industrias como la petroquímica, lubricantes, refinerías etc., presentando cada una diversos compuestos fenólicos, por lo cual las condiciones óptimas del tratamiento serán en función de las particularidades del efluente ²⁷.

Principales ventajas y desventajas del reactivo de Fenton ³:

- El peróxido de hidrogeno y el hierro son compuestos baratos.
- No requiere luz como catalizador, por lo cual su diseño es más sencillo.
- No forma compuestos orgánicos clorados durante la oxidación.
- Los contaminantes tratados "in-situ" se convierten en compuestos inocuos como H₂O, CO₂ o O₂.
- La reacción solo puede realizarse en pH ácidos (3-5)
- Durante el proceso de degradación pueden generarse lodos que tendrán que ser tratados posteriormente.

J) Foto-Fenton (Fe^{2+} / H_2O_2 /UV)

El proceso foto-Fenton es un proceso homogéneo fotocatalítico, el cual tiene sus bases en la producción de radicales hidroxilo a partir de la reacción de Fenton ($H_2O_2 + Fe^{2+}$). Esta reacción es acelerada por medio de la radiación ultravioleta-visible (longitudes de onda mayores a 300nm). La fotólisis de complejos es la que ayuda a la regeneración del Fe(III), favoreciendo el ciclo catalítico que se mencionó anteriormente para Fenton.

K) Dióxido de cloro (ClO_2)

El dióxido de cloro es considerado un oxidante fuerte y biocida de amplio espectro, es un gas verde-amarillo, con olor irritante, muy soluble en agua con la cual no reacciona. Reacciona violentamente cuando se encuentra en concentraciones mayores al 10% en solución acuosa o menores concentraciones cuando hay presencia de agentes reductores, como gas es altamente inestable, se descompone como se expresa en la ecuación 2.12:



El dióxido de cloro se descompone también en presencia de luz UV, formando compuestos transitorios oxiclорados, los cuales pueden resultar altamente corrosivos²⁸. El ClO_2 no puede ser almacenado y trasportado con facilidad debido a que es altamente inestable, por lo cual tiene que ser producido *insitu*, para su preparación se utiliza clorito de sodio ($NaClO_2$) y clorato de sodio ($NaClO_3$), los cuales tienen que ser manejados con cuidado, ya que son oxidantes fuertes. El dióxido de cloro para ser almacenado se debe de tener a temperatura ambiente y en un lugar obscuro, ya que bajo esas condiciones presenta una velocidad de descomposición lenta²⁹.

En la literatura se reporta que se necesita aproximadamente 2 moles de ClO_2 por mol de fenol oxidado. El ClO_2 que se consume en la reacción de oxidación pasa a clorato en aproximadamente un 90%, el resto de los productos están formados por Cl_2 y trazas de compuestos clorados (Figura 1)³⁰. La reactividad de los fenoles con el ClO_2 se propone de la siguiente manera:

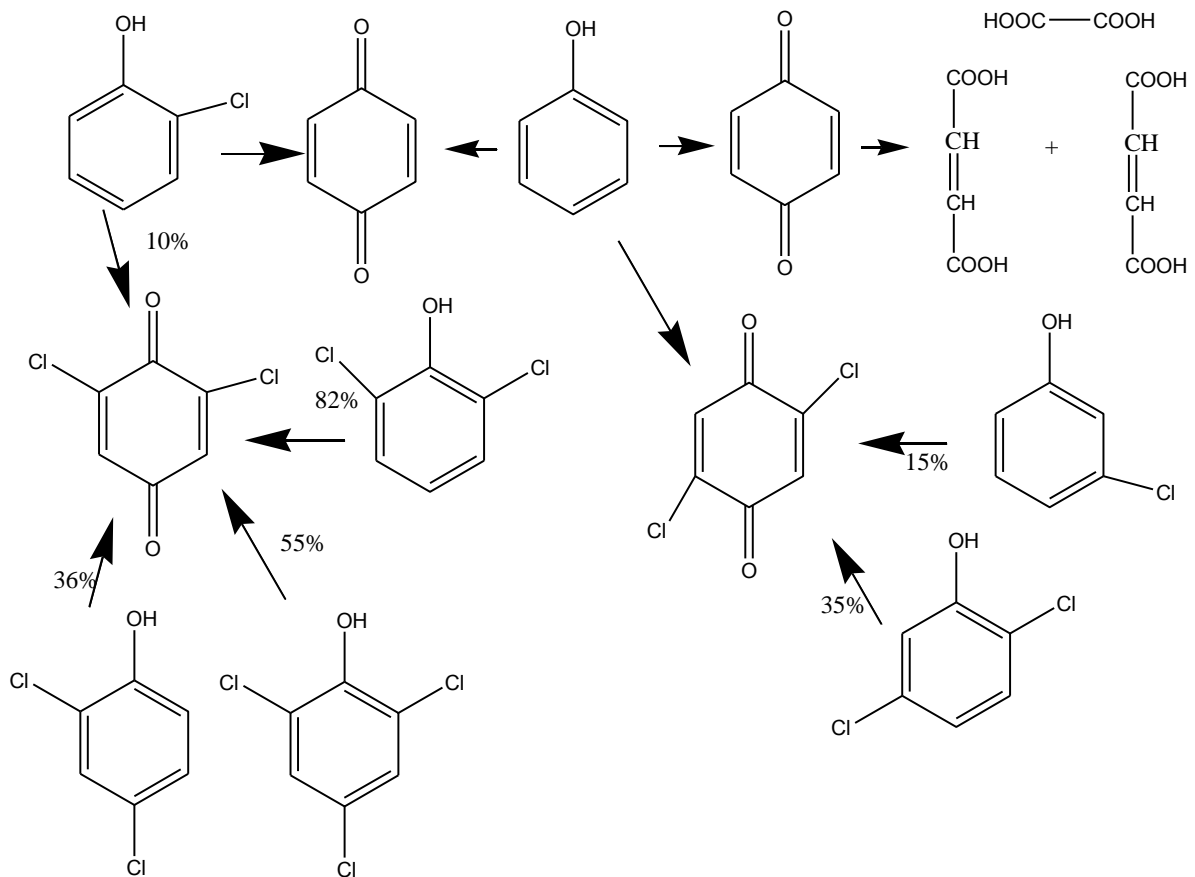


Figura 2.1 Reacciones de oxidación de fenol con ClO_2 ³¹

Los productos que se obtienen como mayoría son p-benzoquinona y 2-clorobenzoquinona, sin embargo, después de una oxidación extendida con exceso de ClO_2 se tienen como productos mayoritarios ácidos carboxílicos procedentes a su vez de benzoquinonas (Figura 2.1).

El dióxido de cloro tiene como ventaja que al no reaccionar con el agua su poder como oxidante así como desinfectante no depende del pH, por lo cual puede ser usado tanto a pH bajos como altos, además su síntesis es fácil y parte de reactivos baratos y de fácil obtención como son cloritos de sodio (NaClO_2) y anhídrido acético ¹⁰. Por ser un gas inestable se descompone fácilmente con la luz del sol, por lo que es necesario un manejo y almacenamiento adecuados, también al ser un gas volátil puede verse afectada la velocidad de reacción si se excede la temperatura de vaporización de este compuesto ²⁹.

En POA's que se requiere energía externa suele ser costosa su aplicación debido a los gastos inherentes a la generación de dicha energía, los POA's que no necesitan energía externa, como se mencionó suelen ser difíciles de aplicar o funcionan dentro de intervalos definidos, por lo cual es necesario ver las

propiedades y composiciones que presenta cada efluente industrial y analizar que método es el más conveniente para su tratamiento. Los métodos que más se han estudiado en la última década son el reactivo de Fenton y la oxidación por medio de dióxido de cloro, dado que presentan ventajas sobre los demás métodos. En las tablas 2.4 y 2.5 se enumeran las ventajas y desventajas de la utilización del método de Fenton y Dióxido de cloro respectivamente.

Tabla 2.4. Ventajas y desventajas de la oxidación con reactivo de Fenton ¹⁰

| Ventajas | Desventajas |
|--|---|
| <ul style="list-style-type: none"> -No se forman compuestos clorados. -El hierro y el peróxido de hidrogeno son baratos y no tóxicos -Bueno como pre-tratamiento para cargas orgánicas menores a 500 mg/l -No necesita luz como catalizador por lo que el diseño es sencillo. -Degrada a ácidos carboxílicos. -por la presencia de hierro permite floculación con cal -Hay investigaciones para ampliar el rango de pH. | <ul style="list-style-type: none"> -Solo se puede aplicar a rangos de pH entre 3 y 5. -Se necesita un control cuidadoso del pH. -Se necesita una dosificación estricta de los reactivos. -Entre más refractarios sean los compuestos se necesitaran temperaturas más altas para su oxidación. |

Tabla 2.5. Ventajas y desventajas de la oxidación con dióxido de cloro ³²

| Ventajas | Desventajas |
|--|---|
| <ul style="list-style-type: none"> -Fuerte biocida. -Independiente del pH. -Fácil aplicación. -Sus productos son p-benzoquinona y en el caso de oxidaciones extendidas se llega a ácidos carboxílicos. -Reactivos baratos | <ul style="list-style-type: none"> -Reacciona violentamente en solución acuosa a concentraciones mayores del 10 % -Reacciona en concentraciones bajas en presencia de agentes reductores. -Se descompone en presencia de luz UV. -Al ser un gas volátil se ve afectada la velocidad de reacción si se excede la temperatura de vaporización |

Las reacciones basadas en los radicales libres tienen la habilidad de oxidar efectivamente muchos contaminantes orgánicos por su electrón no apareado ³³.

La oxidación química es una técnica prometedora para destruir compuestos orgánicos clorados en aguas residuales que presentan una amenaza para el medio ambiente (^{34, 35, 36, 37}).

3.1 Objetivo general

Evaluar a nivel laboratorio el uso de la reacción de Fenton y dióxido de cloro en la remoción de 2,4,6-triclorofenol de una muestra de concentración conocida y hacer la comparación entre dichos métodos.

3.1.2 Objetivos particulares

- Degradar 2,4,6-triclorofenol por medio de la reacción de Fenton determinando las condiciones óptimas de reacción, por medio del diseño de experimentos 2^k .
- Degradar 2,4,6-triclorofenol por medio de dióxido de cloro determinando las condiciones óptimas por medio del diseño de experimentos 2^k .
- Obtener la velocidad de reacción para ambos métodos.
- Hacer la simulación matemática para ambos métodos.

3.2. Hipótesis

Tanto el método de Fenton como el método de dióxido de cloro serán eficaces para la degradación de 2,4,6-triclorofenol, pero con distintos porcentajes de remoción, esperando mayor rendimiento en el método de Fenton con respecto al método de dióxido de cloro.

4.1. Metodología experimental

De acuerdo a los objetivos planteados y la hipótesis a comprobar en este proyecto, se estableció una metodología experimental para desarrollar de manera ordenada cada uno de los pasos propuestos, para así obtener resultados coherentes y repetitivos que sean satisfactorios. En la figura 4.1 se muestra la metodología utilizada durante la parte experimental de este trabajo. Posteriormente se hace un desglose de los aspectos más importantes, así como de las técnicas analíticas utilizadas.

4.2. Reactivos

Los reactivos empleados en este trabajo son los siguientes:

- El fenol a utilizar fue 2,4,6-triclorofenol (Sigma-Aldrich)
- Para la preparación del oxidante ClO_2 se utilizó clorito de sodio (Sigma-Aldrich), anhídrido acético y ácido perclórico (J. T. Baker)
- En la medición de 2,4,6-triclorofenol por método colorimétrico se empleó 4-aminoantipiridina, ferrocianuro de potasio, hidróxido de amonio (todos los anteriores Sigma-Aldrich) y tampón de fosfatos (J. T. Baker)

4.3. Medición física

Las mediciones realizadas en este trabajo fueron:

Determinaciones de pH, estas se llevaron a cabo en un potenciómetro Oakton modelo pH1100 series a temperatura ambiente, calibrado con soluciones buffer de pH 4.0, 7.0 y 9.0. Para la detección del 2,4,6-triclorofenol y caracterización del ClO_2 se utilizó **espectrofotometría UV/Vis** en un equipo Perkin-Elmer modelo Lambda-2. El análisis estadístico y el diseño de experimentos 2^k se realizaron en el software Design-Expert® y Wolfram Mathematica®.

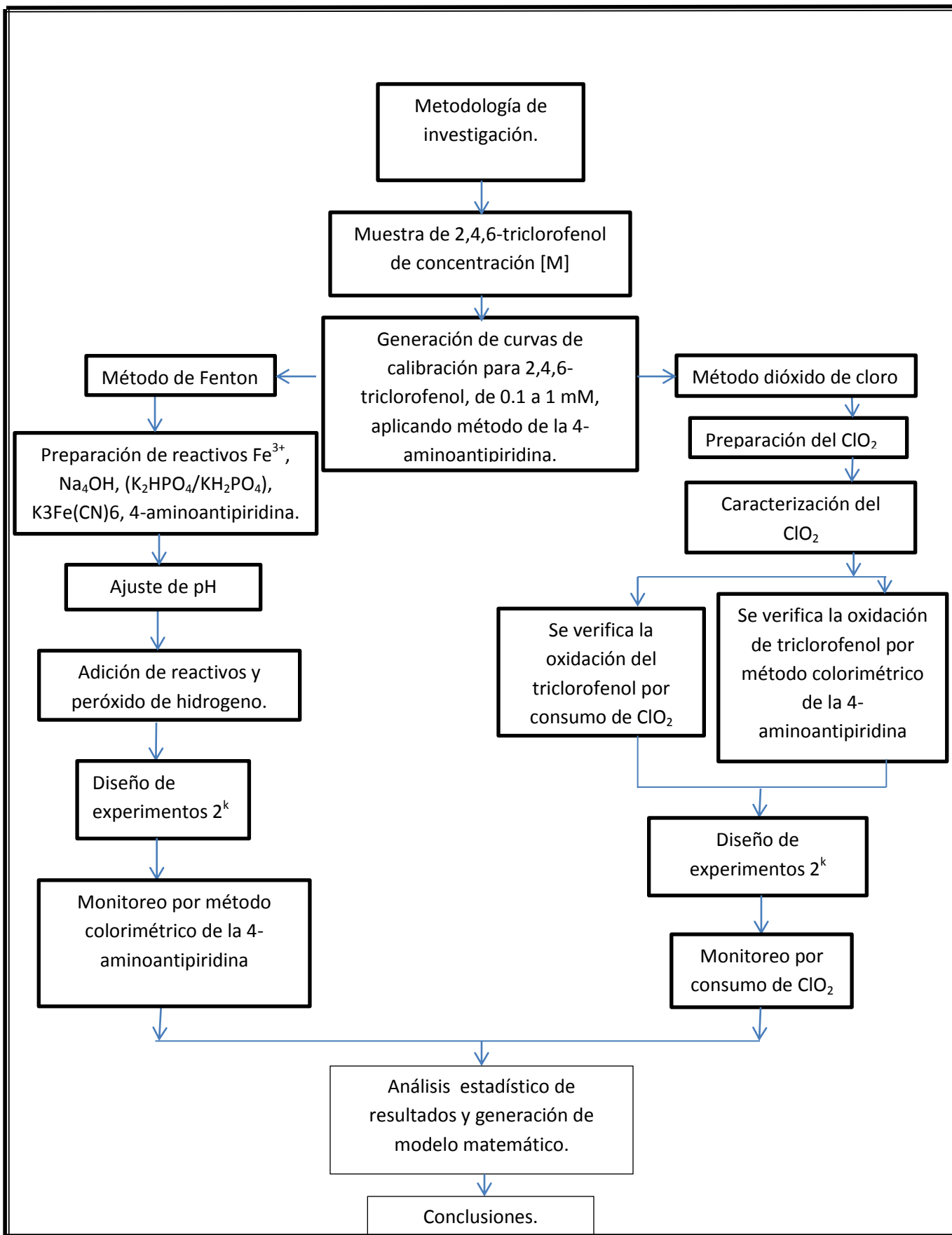


Figura 4.1. Diagrama general de metodología experimental, empleada en el estudio

4.4. Formación del dióxido de cloro (ClO_2) y caracterización

El dióxido de cloro fue preparado como lo establece W. Masschelein³⁸ por medio de la reacción de acidificación de una solución de clorito de sodio con anhídrido acético a temperatura ambiente³⁹, por este método se tiene reportada una eficiencia de $52\% \pm 2$. Se adicionaron 0.5 mol de anhídrido acético por cada mol de clorito de sodio, con agitación constante, por un periodo de aproximadamente media hora. Por medio de esta reacción se obtiene ClO_2 , Cl_2 y subproductos gaseosos, los que se burbujearon en recipientes con agua sumergidos en hielo a través de distintas etapas para tener al final ClO_2 en solución acuosa (Figura 4.2). Una vez que se tiene el ClO_2 en disolución acuosa se caracterizó por UV/Vis teniendo una banda en la región UV a 360 nm.



Figura 4.2. Sistema para la producción de dióxido de cloro a nivel laboratorio

La reacción de formación de ClO_2 se llevó a cabo a escala laboratorio en volúmenes de aproximadamente 100 ml cada vez, se utilizaron 4 frascos de vidrio conectados entre sí, de los cuales en el primero se llevó a cabo la reacción teniendo clorito de sodio en solución acuosa y adicionando poco a poco el anhídrido acético concentrado, de lo contrario la reacción puede ser explosiva. En los otros frascos se burbujeo la mezcla de gases para ir purificando y así obtener el 3^{er} frasco el ClO_2 en disolución acuosa con alta pureza. Para evitar la degradación del ClO_2 se mantiene el sistema a una temperatura aproximada de 2°C sumergiendo en hielo cada uno de los recipientes.

La reacción empleada para la obtención de ClO_2 , es la reportada por Maschelein ³¹:



Se utilizó una relación estequiometria de 1:1 de clorito de sodio/ anhídrido acético, para garantizar la capacidad ácida del sistema se puso en exceso el anhídrido acético, la reacción se llevo a cabo en solución acuosa, para posteriormente ir burbujeando el gas obtenido en diversos contenedores con agua, con la finalidad de obtener el dióxido de cloro en solución acuosa.

El rendimiento de la reacción de formación del dióxido de cloro se mejora al utilizar agua corriente, en lugar de agua destilada, debido a que esta contiene cloro, que ayuda a catalizar la reacción.

Después de producir el dióxido de cloro es necesario caracterizarlo midiendo su absorbancia, en el pico reportado por la literatura a ~360 nm, por medio de un espectrofotómetro UV/Vis Perkin-Elmer Lambda 2, con la cual se obtendrá la concentración del ClO_2 , aplicando la ley de Lambert-Beer. La cual está definida por la ecuación 5.1⁴⁰:

$$A = \varepsilon * C * l \quad 5.1$$

Dónde:

A= Absorbancia

ϵ = Absortividad molar ($\text{mol}^{-1}\text{cm}^{-1}$)

l=Longitud de paso de luz (nm)

La caracterización del dióxido de cloro por medio UV/Vis después de su generación, se muestra en la figura 5.2 en la cual se observa un pico a 360 nm.

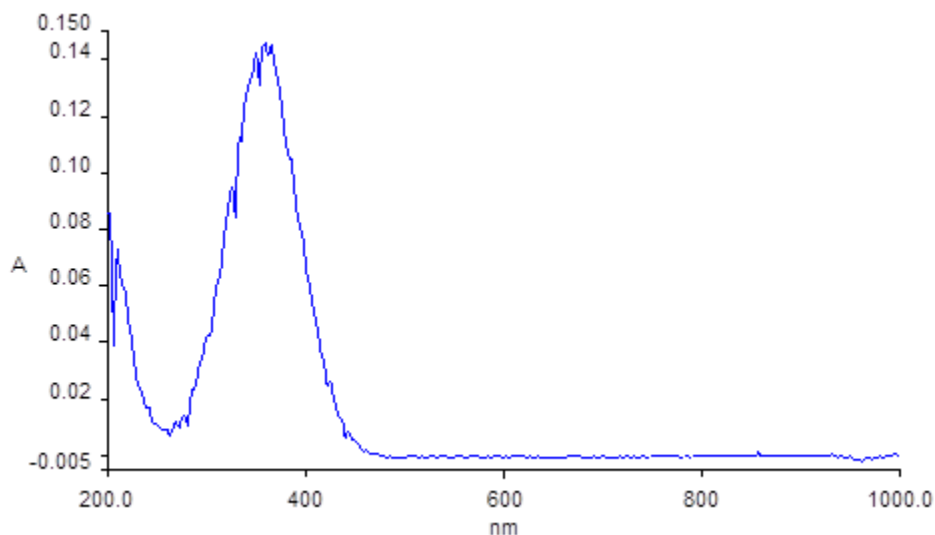


Figura 5.2. Caracterización del dióxido de cloro producido en el laboratorio

El dióxido de cloro puede ser almacenado en solución acuosa ya que es un oxidante estable a bajas temperaturas y altos grados de pureza, sin embargo, después de 2 meses comienza a descomponerse lentamente.

4.5. Degradación de fenoles por medio de reacción de Fenton

La degradación de los fenoles por medio de la reacción de Fenton se realiza en vasos de precipitados de 50 mL, con agitación, a temperatura ambiente y presión atmosférica. Debido a que la iluminación fluorescente de la habitación

prácticamente no ejerce influencia alguna en el sistema en comparación con la oscuridad total ⁴¹, no se requirió ninguna cámara especial para controlar la exposición a la luz de la mezcla de reacción. Los experimentos de degradación iniciaron adicionando 5mL de una solución de 2,4,6-triclorofenol 1×10^{-3} M en etanol-agua (50-50), se ajusta el pH de la muestra (3 ó 4) con H_2SO_4 o NaOH, para posteriormente adicionar el $FeCl_3$ y el H_2O_2 al 30%, es de suma importancia que se adicionen en 2 y 5 partes respectivamente, esto para aumentar la eficacia del proceso. Se deja reaccionar durante 30 min, al completar dicho tiempo se detiene la reacción con una solución de metanol (0.1 M) y/o catalasa (suspensión en $(NH_4)_2SO_4$ 3.2 M, 35.8 mg de proteína/mL). Todos los experimentos se realizan por triplicado para asegurar su reproducibilidad. La medición del 2,4,6-triclorofenol se realiza por el método colorimétrico directo de la 4-aminoantipiridina.

4.6. Degradación de fenoles por medio de dióxido de cloro

Los experimentos para la degradación de 2,4,6-triclorofenol por medio de dióxido de cloro se llevan a cabo a temperatura y presión atmosférica, en tubos de ensaye con agitación, adicionando 5 mL de una disolución de 2,4,6-triclorofenol 1×10^{-3} M (sustrato) en etanol-agua (50-50), posteriormente se adiciona el dióxido de cloro con una relación de 1mol de oxidante por 1mol de sustrato (1:1), se deja reaccionar durante 1 hora, posteriormente se detiene la reacción con 1 mL de una disolución de metanol 0.1M. La medición del 2,4,6-triclorofenol se realiza por medio del consumo de ClO_2 , midiendo la absorbancia a 360 nm, por medio del método colorimétrico directo de la 4-aminoantipiridina.

4.7. Determinación de 2,4,6-triclorofenol por medio del método colorimétrico directo de la 4-aminoantipiridina.

El método colorimétrico se realiza de la siguiente manera: se toman muestras de 5 mL de la solución a evaluar, se adicionan 125 μL de NH_4OH 0.5N y se ajusta el pH (7.9 ± 0.1) por medio de la adición de tampón fosfato ($\text{K}_2\text{HPO}_4/\text{KH}_2\text{PO}_4$), posteriormente se adicionan 50 μL de una solución de 4-aminoantipiridina 9.8×10^{-2} M y 50 μL de la solución de $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ 0.24M, manteniendo la agitación durante todo el proceso, al cabo de 15 minutos se lee la absorbancia en el espectrofotómetro UV/Vis a una longitud de onda de 500nm. Para calcular la concentración de la muestra se ocupa una curva de calibración previamente determinada para diversas concentraciones de fenol.

4.8. Curva de calibración del 2,4,6-triclorofenol

La curva de calibración fue determinada mediante la preparación de un blanco (etanol/agua, 50/50), se tomaron soluciones patrón de 2,4,6-triclorofenol a distintas concentraciones, a las cuales se les aplicó el método colorimétrico de la 4-aminoantipiridina, el cual consiste en agregar hidróxido de amonio (NH_4OH , 5N), tampón fosfato ($\text{K}_2\text{HPO}_4/\text{KH}_2\text{PO}_4$), 4-aminoantipiridina ($\text{C}_{11}\text{H}_{13}\text{N}_3\text{O}$, 9.8×10^{-2} M) y el ferrocianuro de potasio [$\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$, 0.24M], en las cantidades y el orden indicado en la metodología, los experimentos para la curva de calibración de realizaron por triplicado. La absorbancia de las distintas muestras se determinó por medio de espectrofotometría UV/vis tomando como referencia una longitud de onda de 500 nm. Posteriormente se realiza una gráfica de absorbancia vs concentración a la que se le hizo una regresión lineal obteniendo una correlación de 0.9896, por medio de esta curva es posible obtener concentraciones reales de fenol a partir de las absorbancias obtenidas experimentalmente (Figura 5.1).

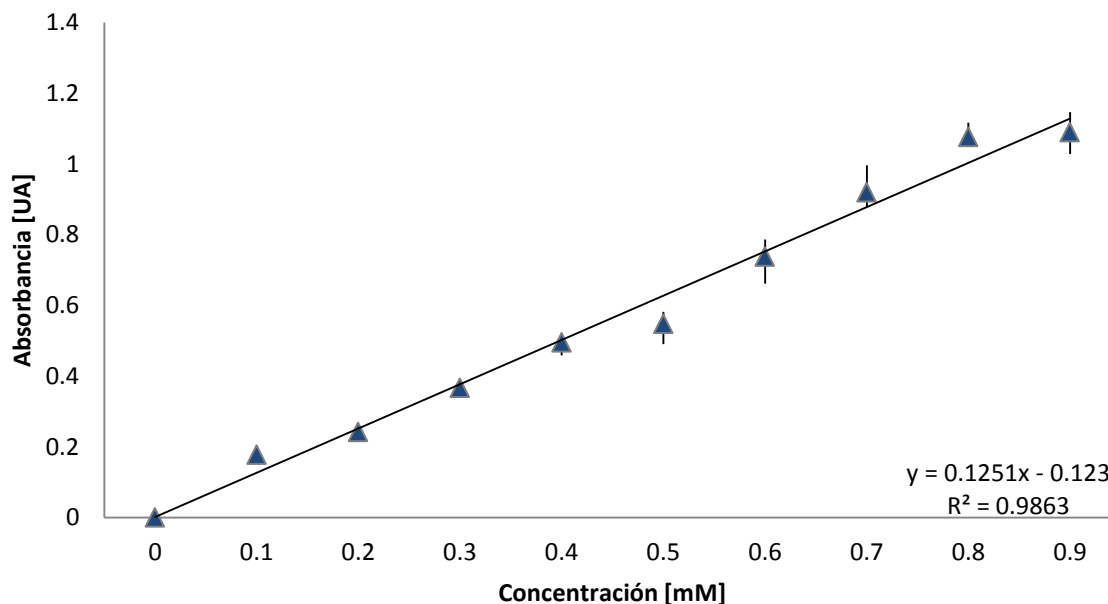


Figura 5.1. Curva de calibración de 2,4,6-triclorofenol a diferentes concentraciones por método colorimétrico (4-aminoantipiridina)

4.9. *Diseño de experimental factorial tipo 2^k*

Para poder optimizar procesos de fabricación, condiciones de reacción y métodos de análisis entre otros, es necesario conocer a las variables que influyan significativamente en el sistema y como afectan al sistema. Por lo regular esta información no está disponible, por lo que se tiene que generar experimentando. Primero se genera una lista de todas las variables que podrían influir en la respuesta, después se realizan una serie de experimentos en los cuales se fijan las variables que nos interese modificar, se anota el valor de las que no se pueden modificar, variamos las restantes y finalmente se obtiene información comparando la variación de la respuesta entre los experimentos realizados. Debido a que generalmente el tiempo es limitado y los costos elevados, obliga a realizar solo los experimentos que sean imprescindibles, el método tradicional de ir variando un factor a la vez no suele ser la mejor opción, por lo general se realizan más experimentos de los necesarios y a pesar de ello generan poca información.

El diseño factorial completo 2^k describe los experimentos más adecuados, para conocer simultáneamente que efecto tienen k factores sobre una respuesta y descubrir si interaccionan entre ellos. Estos experimentos están diseñados de forma que se varíen simultáneamente varios factores, pero, evita que se cambien siempre en la misma dirección, al no haber factores correlacionados se evitan experimentos redundantes. Los experimentos se completan de tal forma que la información buscada se obtiene de la combinación de las respuestas de todos ellos, esto permite encontrar la información con el mínimo número de experimentos, (y por ende, con el menor costo) y con la menor incertidumbre posible.

En este caso se hizo un diseño factorial de tipo $N=2^k$, donde el exponente tomara valor de 3, esto se refiere al número de variables independientes o factores de un experimento, mientras que la base (2) se refiere a los distintos niveles que tomaran esas variables o factores. El empleo de este diseño factorial permite la estimación de los efectos en una respuesta (variable dependiente) para cada una de las variables independientes involucradas en el experimento, también pueden ser estimados los efectos que presenten las interacciones de dos o más factores.

4.9.1. Planeación experimental

Antes de hacer el diseño de experimentos 2^k , se realiza una serie de experimentos conforme a los datos reportados en la literatura, para establecer las condiciones de reacción de Fenton y la reacción de degradación con dióxido de cloro, así como para encontrar las variables sujetas a estudio en dicho diseño experimental. Una vez establecidas las condiciones para los experimentos se identificaron las siguientes variables:

Para Fenton.

$$X_1 = \text{cantidad de } Fe^{3+} \text{ [mg/L]}$$

$$X_2 = \text{cantidad de } H_2O_2 \text{ [mg/L]}$$

$$X_3: pH$$

Para ClO₂:

$X_1 = \text{concentración del contaminante [M]}$

$X_2 = \text{relación [ClO}_2\text{]}/[\text{contaminante}]$

$X_3 = \text{temperatura [}^\circ\text{C]}$

El diseño de experimentos 2³ factorial se realizó por un arreglo gráfico conocido como arreglo de Yates, en este tipo de arreglo el signo + representa el nivel alto de la variable a considerar y el signo – representa el nivel bajo (Tabla 4.1).

Tabla 4.1. Matriz del diseño de experimentos para la degradación de 2,4,6-triclorofenol

| Combinación | 1 | A | B | C | AB | AC | BC | ABC |
|--|---|---|---|---|----|----|----|-----|
| tratamiento | | | | | | | | |
| (1) | + | - | - | - | + | + | + | - |
| X ₁ | + | + | - | - | - | - | + | + |
| X ₂ | + | - | + | - | - | + | - | + |
| X ₁ ,X ₂ | + | + | + | - | + | - | - | - |
| X ₃ | + | - | - | + | + | - | - | + |
| X ₁ ,X ₃ | + | + | - | + | - | + | - | - |
| X ₂ ,X ₃ | + | - | + | + | - | - | + | - |
| X ₁ ,X ₂ ,X ₃ | + | + | + | + | + | + | + | + |

Donde X₁, X₂ y X₃ tomaran los valores según la Tabla 4.2 y Tabla 4.3

Tabla 4.2. Parámetros de trabajo para el experimento 2³ factorial de Fenton

| símbolo | Variable | Nivel alto (+) | Nivel bajo (-) | Unidades |
|----------------|-------------------------------|----------------|----------------|----------|
| x ₁ | Fe ³⁺ | 9 | 1 | mg/L |
| x ₂ | H ₂ O ₂ | 66.6 | 6.7 | g/L |
| x ₃ | pH | 4 | 3 | |

Tabla 4.3. Parámetros de trabajo para el experimento 2^3 factorial del método de ClO_2

| Símbolo | Variable | Nivel alto (+) | Nivel bajo (-) | Unidades |
|---------|----------------------------|----------------|----------------|----------|
| x_1 | Concentración contaminante | 0.001 | 0.0005 | M |
| x_2 | Relación oxidante/sustrato | 2:1 | 1:1 | |
| x_3 | temperatura | 20 | 10 | °C |

Los experimentos para el diseño de experimentos del método de Fenton se realizaron a temperatura ambiente, para ambos métodos se adicionaron los reactivos de acuerdo a las cantidades antes descritas en las tablas 4.2 y 4.3, posteriormente se realiza la lectura por medio de la 4-aminoantipiridina para el caso de Fenton y por disminución de la absorbancia del ClO_2 para el caso de este método, análogamente se corrobora por medio de la 4-Aminoantipiridina. Todos los experimentos se realizaron por triplicado para asegurar su reproducibilidad. Todo el análisis estadístico y las gráficas fueron creados por medio del software Design Expert Plot versión 8.0.1.6.

4.9.2. Cálculo y análisis del efecto de las variables

Al hacer los experimentos 2^k factorial, lo que se busca es conocer el impacto de los efectos de cada una de las variables que se encuentran presentes en el experimento, por lo cual, se utilizan una serie de técnicas estadísticas tales como el análisis de varianza (ANOVA). Lo que se busca con el experimento es encontrar los efectos que mejor describan el comportamiento del sistema. Para conocer la importancia de las variables sujetas a estudio, es necesario, calcular cada uno de los efectos y contrastes de los parámetros estudiados:

$$\text{Contraste de } X_1 = [x_1 + x_1x_2 + x_1x_3 + x_1x_2x_3 - (1) - x_2 - x_3 - x_2x_3] \quad 4.1$$

$$\text{Efecto de } X_1 = \frac{\text{contraste}}{n^{k-1}} \quad 4.2$$

Por medio de la obtención y estudio de los efectos, se establecieron las condiciones óptimas para la remoción del contaminante, por los dos métodos de estudio. Por medio de programas computacionales, especializados en estadística y del análisis de varianza se obtiene un polinomio de primer orden de acuerdo a la ecuación general 4.3.

$$y = \beta_0 + \beta_1x_1 + \beta_2x_2 + \beta_3x_3 + \beta_{1,2}x_1x_2 + \beta_{1,3}x_1x_3 + \beta_{2,3}x_2x_3 + \beta_{1,2,3}x_1x_2x_3 + \varepsilon \quad 4.3$$

Donde β es el coeficiente de regresión y x son las variables independientes.

Una vez conocido el modelo matemático, es posible conocer, las condiciones en las cuales se tendrán los mejores rendimientos en la remoción del 2,4,6-triclorofenol.

Para el uso de la ecuación anterior (Ecuación 4.3), las variables X_1 , X_2 y X_3 se transforman en variables codificadas empleando las siguientes ecuaciones:

Para el método de Fenton

$$x_1 = \frac{X[Fe^{3+}] - \frac{[Fe^{3+}]_{bajo} + [Fe^{3+}]_{alto}}{2}}{\frac{[Fe^{3+}]_{bajo} - [Fe^{3+}]_{alto}}{2}} \quad 4.4$$

$$x_2 = \frac{X[H_2O_2] - \frac{[H_2O_2]_{bajo} + [H_2O_2]_{alto}}{2}}{\frac{[H_2O_2]_{bajo} - [H_2O_2]_{alto}}{2}} \quad 4.5$$

$$x_3 = \frac{X pH - \frac{pH_{bajo} + pH_{alto}}{2}}{\frac{pH_{bajo} - pH_{alto}}{2}} \quad 4.6$$

Para el método de dióxido de cloro:

$$x_1 = \frac{X[\text{sustrato}] - \frac{[\text{sustrato}]_{\text{bajo}} + [\text{sustrato}]_{\text{alto}}}{2}}{\frac{[\text{sustrato}]_{\text{bajo}} + [\text{sustrato}]_{\text{alto}}}{2}} \quad 4.4$$

$$x_2 = \frac{X[\text{sustrato}] - \frac{[\text{sustrato}] + [\text{sustrato} \cdot 2]}{2}}{\frac{[\text{sustrato}] + [\text{sustrato} \cdot 2]}{2}} \quad 4.5$$

$$x_3 = \frac{X T - \frac{T_{\text{bajo}} + T_{\text{alto}}}{2}}{\frac{T_{\text{bajo}} + T_{\text{alto}}}{2}} \quad 4.6$$

Donde [sustrato] es la concentración molar del sustrato.

4.10. Diseño de experimentos 2^k factorial para la degradación de 2,4,6-triclorofenol

En la literatura para la degradación de 2,4,6-triclorofenol, por medio de la reacción de Fenton, se reportan tres factores que son los que determinan la eficiencia de la reacción (concentración del o activador, concentración del oxidante y valor del pH). En el experimento se identifica y cuantifica cada uno de los efectos de los factores presentes en la reacción, buscando sus niveles máximo (+) y mínimo (-), posteriormente se varían cada uno de los factores dejando los demás constantes. De los experimentos hechos se determinó que el intervalo en que se lleva a cabo la remoción del 2,4,6-tricloro fenol son los establecidos en la tabla 4.2 y 4.3. En la literatura se reporta que la reacción de Fenton se lleva a cabo a un pH entre 3 y 5, sin embargo, a pH 5 se forma un precipitado y se obtiene un rendimiento muy bajo, por lo cual para este estudio se considera un intervalo de pH 3 a pH 4. Se deja reaccionar durante 30 min, al cabo de los cuales se obtienen buenos porcentajes de remoción.

Con este diseño de experimentos es posible estudiar los siguientes aspectos:

- a) El efecto individual presentado por cada una de las variables.
- b) Buscar las condiciones de reacción a las cuales se tengan los mejores porcentajes de remoción con la menor cantidad de reactivos posible.

5. Resultados y discusión

5.1. Análisis estadístico de la remoción de 2,4,6-triclorofenol.

Los resultados de la oxidación del 2,4,6-triclorofenol se promediaron, y se resumieron en una matriz de coeficientes de contraste y el estudio de los efectos de cada una de las variables y sus interacciones se realizaron por análisis de varianza ANOVA y superficie de respuesta. Los datos de la tabla 5.1 y 5.2 muestran el promedio de las diferentes repeticiones realizadas de cada uno de los experimentos, tanto para Fenton como para dióxido de cloro respectivamente, los cuales se hicieron por triplicado para garantizar la reproducibilidad y minimizar los errores.

Tabla 5.1. Degradación de 2,4,6-triclorofenol por Fenton

| Corrida | Variables reales | | | | Variables codificadas | | | % de remoción. | | | Respuesta | |
|---------|------------------|--------------------------------|-----------------------------|---|-----------------------|----|----|----------------|------|------|-----------|-----------|
| | °N | 2,4,6-triclorofenol [mg/L, mM] | Fe ³⁺ [mg/L, mM] | H ₂ O ₂ [gr/L, M] | pH | x1 | x2 | x3 | y1 | y2 | y3 | \bar{y} |
| 1 | | 197.5 | 1 | 6.7 | 3 | - | - | - | 10.4 | 9.8 | 9.8 | 10.0 |
| 2 | | 197.5 | 9 | 6.7 | 3 | + | - | - | 27.1 | 22.6 | 27.8 | 25.8 |
| 3 | | 197.5 | 1 | 66.6 | 3 | - | + | - | 96.0 | 96.1 | 95.5 | 95.9 |
| 4 | | 197.5 | 9 | 66.6 | 3 | + | + | - | 91.1 | 92.8 | 93.4 | 92.4 |
| 5 | | 197.5 | 1 | 6.7 | 4 | - | - | + | 15.7 | 28.1 | 39.3 | 27.7 |
| 6 | | 197.5 | 9 | 6.7 | 4 | + | - | + | 15.8 | 7.0 | 1.4 | 8.0 |
| 7 | | 197.5 | 1 | 66.6 | 4 | - | + | + | 93.1 | 93.5 | 93.3 | 93.3 |
| 8 | | 197.5 | 9 | 66.6 | 4 | + | + | + | 95.1 | 93.8 | 93.2 | 94.0 |

Dónde: y_1, y_2, y_3 son los de remoción en cada corrida experimental y \bar{y} es el promedio del de remoción.

Tabla 5.2. Degradación de 2,4,6-triclorofenol por dióxido de cloro

| Corrida | Variables reales | | | | Variables codificadas | | | % de remoción. | | | Respuesta | |
|---------|------------------|--------------------------------|-----------------------------|---|-----------------------|----|----|----------------|------|------|-----------|-----------|
| | °N | 2,4,6-triclorofenol [mg/L, mM] | Fe ³⁺ [mg/L, mM] | H ₂ O ₂ [gr/L, M] | pH | x1 | x2 | x3 | y1 | y2 | y3 | \bar{y} |
| 1 | | 197.5 | 1 | 6.7 | 3 | - | - | - | 35.5 | 29.3 | 42.4 | 35.7 |
| 2 | | 197.5 | 9 | 6.7 | 3 | + | - | - | 19.0 | 26.4 | 24.1 | 23.2 |
| 3 | | 197.5 | 1 | 66.6 | 3 | - | + | - | 15.0 | 17.1 | 15.5 | 15.8 |
| 4 | | 197.5 | 9 | 66.6 | 3 | + | + | - | 9.2 | 8.8 | 8.4 | 8.8 |
| 5 | | 197.5 | 1 | 6.7 | 4 | - | - | + | 34.2 | 46.0 | 37.9 | 39.4 |
| 6 | | 197.5 | 9 | 6.7 | 4 | + | - | + | 18.1 | 20.8 | 18.3 | 19.1 |
| 7 | | 197.5 | 1 | 66.6 | 4 | - | + | + | 20.2 | 15.1 | 18.3 | 17.9 |
| 8 | | 197.5 | 9 | 66.6 | 4 | + | + | + | 10.5 | 8.9 | 9.2 | 9.5 |

Dónde: y₁, y₂, y₃ son los de remoción en cada corrida experimental y \bar{y} es el promedio del de remoción.

5.1.1. Cálculo de los efectos de las variables y su interpretación

Los efectos reales de la oxidación de 2,4,6-triclorofenol (Tabla 5.3) se calcularon para todas las variables de las diferentes combinaciones de tratamientos, para elegir los que verdaderamente pueden afectar el comportamiento del sistema. El análisis de resultados se realizó con el siguiente orden:

- Análisis de varianza (ANOVA) aplicada a los resultados de la oxidación, para ver que variable presenta una influencia significativa, desde el punto de vista estadístico.
- El desarrollo de un modelo matemático que se aproxime a las condiciones óptimas de operación del sistema.

Los efectos de las variables y su interacción, se evaluaron en la ecuación de coeficientes de contrastes (ecuación 4.1 y 4.2, capítulo 4):

$$\text{Contraste de } X_1 = [x_1 + x_1x_2 + x_1x_3 + x_1x_2x_3 - (1) - x_2 - x_3 - x_2x_3] \quad 4.1$$

$$\text{Efecto de } X_1 = \frac{\text{contraste}}{n^{k-1}} \quad 4.2$$

En donde n= número de réplicas del experimento, k= número de variables analizadas (para este trabajo n=3 y k=3) y el contraste es la diferencia en los resultados obtenidos, utilizando los niveles (+) y (-) en cada tratamiento.

Por ejemplo, para el contraste de X_1 , se suman todos aquellos tratamientos en los cuales la variable “ X_1 ” se encuentre en su nivel alto (x_1 , x_1x_2 y $x_1x_2x_3$) y se le restaran todos aquellos tratamientos en los que la variable “ X_1 ” se encuentren en su nivel bajo (x_2 , x_3 y x_2x_3), (Tabla 5.3 y 5.4), de forma parecida se calculan los valores de los efectos de las variables X_2 y X_3 , así como sus interacciones, tanto para Fenton como para dióxido de cloro. Sin embargo, para valores de k muy elevados, calcular las interacciones se torna complicado, por lo cual, se usa un método alternativo $X_iX_j\dots X_k = (X_1\pm i)(X_2\pm j)\dots(K\pm k)$, donde un signo negativo dentro del paréntesis indica que el factor está incluido en el efecto y un signo positivo dice que el factor no está incluido. Por ejemplo el contraste de la interacción $X_{1,2}$ se determinó expandiendo el término derecho del contraste

$$\text{Contraste}_{1,2} = (X_1 - 1)(X_2 - 1)(X_3 + 1) \quad 5.1$$

$$\text{Contraste de } X_{1,2} = [x_1x_2x_3 + x_1x_2 + x_3 + (1) - x_1x_3 - x_2x_3 - x_1 - x_2] \quad 5.2$$

Para los experimentos de oxidación de 2,4,6-triclorofenol por Fenton y dióxido de cloro se utilizó el modelo de regresión:

$$y = \beta_0 + \beta_1x_1 + \beta_2x_2 + \beta_3x_3 + \beta_{1,2}x_1x_2 + \beta_{1,3}x_1x_3 + \beta_{2,3}x_2x_3 + \beta_{1,2,3}x_1x_2x_3 + \varepsilon \quad 4.3$$

Donde x_1 es la variable codificada que representa la concentración de Fe^{3+} ; x_2 corresponde a la concentración de H_2O_2 , x_3 corresponde con el valor de pH y β son los coeficientes de regresión.

Tabla 5.3 Degradación de 2,4,6-triclorofenol por reacción de Fenton

| 2,4,6-triclorofenol | variables codificadas | | | | % de remoción. | | | respuesta |
|---------------------|-----------------------|-------|-------|-------|----------------|-------|-------|-----------|
| tratamiento | I | x_1 | x_2 | x_3 | Y_1 | Y_2 | Y_3 | Y_t |
| (1) | 1 | -1 | -1 | -1 | 10.4 | 9.8 | 9.8 | 30.0 |
| x1 | 1 | 1 | -1 | -1 | 27.1 | 22.6 | 27.8 | 77.5 |
| x2 | 1 | -1 | 1 | -1 | 96.0 | 96.1 | 95.5 | 287.6 |
| x1x2 | 1 | 1 | 1 | -1 | 91.1 | 92.8 | 93.4 | 277.3 |
| x3 | 1 | -1 | -1 | 1 | 15.7 | 28.1 | 39.3 | 83.1 |
| x1x3 | 1 | 1 | -1 | 1 | 15.8 | 7.0 | 1.4 | 24.1 |
| x2x3 | 1 | -1 | 1 | 1 | 93.1 | 93.5 | 93.3 | 279.9 |
| x1x2x3 | 1 | 1 | 1 | 1 | 95.1 | 93.8 | 93.2 | 282.0 |

Tabla 5.4 Degradación de 2,4,6-triclorofenol por reacción de dióxido de cloro

| 2,4,6-triclorofenol | variables codificadas | | | | % de remoción. | | | respuesta |
|---------------------|-----------------------|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|
| tratamiento | I | x ₁ | x ₂ | x ₃ | Y ₁ | Y ₂ | Y ₃ | Y _t |
| (1) | 1 | -1 | -1 | -1 | 35.5 | 29.3 | 42.4 | 107.1 |
| x1 | 1 | 1 | -1 | -1 | 19.0 | 26.4 | 24.1 | 69.5 |
| x2 | 1 | -1 | 1 | -1 | 15.0 | 17.1 | 15.5 | 47.5 |
| x1x2 | 1 | 1 | 1 | -1 | 9.2 | 8.8 | 8.4 | 26.4 |
| x3 | 1 | -1 | -1 | 1 | 34.2 | 46.0 | 37.9 | 118.1 |
| x1x3 | 1 | 1 | -1 | 1 | 18.1 | 20.8 | 18.3 | 57.2 |
| x2x3 | 1 | -1 | 1 | 1 | 20.2 | 15.1 | 18.3 | 53.6 |
| x1x2x3 | 1 | 1 | 1 | 1 | 10.5 | 8.9 | 9.2 | 28.6 |

Se obtuvieron los efectos para las variables X₁, X₂, X₃ y sus interacciones de acuerdo a las ecuaciones 4.1, 4.2 y 5.1.

Los siguientes efectos y contrastes son para la oxidación por reacción de Fenton

$$\begin{aligned} \text{Contraste } x_1 &= 77.5 + 277.3 + 24.1 + 282 - 30 - 287 - 83.1 - 279.9 \\ &= -19.6 \end{aligned} \quad 5.3$$

$$\text{Efecto } X_1 = \frac{\text{Contraste } X_1}{n2^{k-1}} = \frac{-19.6}{3 * 2^2} = \frac{-19.6}{12} = -1.64 \quad 5.4$$

$$\begin{aligned} \text{Contraste } x_2 &= 287.6 + 277.3 + 279.9 + 282.0 - 30.0 - 77.5 - 83.1 - 24.1 \\ &= 912.1 \end{aligned} \quad 5.5$$

$$\text{Efecto } X_2 = \frac{\text{Contraste } X_1}{n2^{k-1}} = \frac{912.1}{3 * 2^2} = \frac{912.1}{12} = 76.0 \quad 5.6$$

$$\begin{aligned} \text{Contraste } x_3 &= 83.1 + 24.1 + 279.9 + 282.0 - 30.0 - 77.5 - 287.6 - 277.3 \\ &= -3.4 \end{aligned} \quad 5.7$$

$$\text{Efecto } X_3 = \frac{\text{Contraste } X_1}{n2^{k-1}} = \frac{-3.4}{3 * 2^2} = \frac{-3.4}{12} = -0.28 \quad 5.8$$

$$\begin{aligned} \text{Contraste } x_{1,2} &= 277.3 - 77.5 - 287.6 + 30 + 282.0 - 279.9 - 24.1 + 83.1 \\ &= 3.3 \end{aligned} \quad 5.9$$

$$\text{Efecto } X_{1,2} = \frac{\text{Contraste } X_1}{n2^{k-1}} = \frac{3.3}{3 * 2^2} = \frac{3.3}{12} = 0.28 \quad 5.10$$

$$\begin{aligned} \text{Contraste } x_{1,3} &= 30.0 - 77.5 + 287.6 - 277.3 - 83.1 + 24.1 - 279.9 + 288.0 \\ &= -93.9 \end{aligned} \quad 5.11$$

$$\text{Efecto } X_{1,3} = \frac{\text{Contraste } X_1}{n2^{k-1}} = \frac{-93.9}{3 * 2^2} = \frac{-93.9}{12} = -7.83 \quad 5.12$$

$$\begin{aligned} \text{Contraste } x_{2,3} &= 30 + 77.5 - 287.6 - 277.3 - 83.1 - 24.1 + 279.9 + 282.0 \\ &= -2.6 \end{aligned} \quad 5.13$$

$$\begin{aligned} \text{Contraste } x_{1,2,3} &= 282.0 - 279.9 - 24.1 + 83.1 - 277.3 + 287.6 + 77.5 - 30.0 \\ &= 118.9 \end{aligned} \quad 5.14$$

$$\text{Efecto } X_{2,3} = \frac{\text{Contraste } X_1}{n2^{k-1}} = \frac{118.9}{3 * 2^2} = \frac{118.9}{12} = 9.9 \quad 5.15$$

También se calcularon los efectos por el algoritmo de Yates. Para este algoritmo se ordenaron de manera estándar los promedios obtenidos de cada corrida experimental como se muestra en la tabla 5.5 y 5.6 columna y, una vez ordenado el diseño experimental con el formato estándar, se calcularon los efectos de las variables de la siguiente manera: los primeros 4 valores de la columna (Ex_1), se obtienen sumando los cuatro pares de la columna (y), mientras que los 4 n meros restantes se obtienen restando el número de arriba al de debajo de cada par. De igual manera se calculan las columnas Ex_2 y Ex_3 , con la diferencia que la columna Ex_2 se obtiene de la columna Ex_1 , y la columna Ex_3 se obtiene de la columna Ex_2 .

Tabla 5.5. Algoritmo de Yates para el cálculo de los efectos de las variables independientes y su interacción para la oxidación de 2,4,6-triclorofenol por método de Fenton.

| N | x ₁ | x ₂ | x ₃ | x _{1,x₂} | x _{1,x₃} | x _{2,x₃} | x _{1,x₂,x₃} | \bar{Y} | Ex ₁ | Ex ₂ | Ex ₃ | media | Efectos | Variables |
|---|----------------|----------------|----------------|------------------------------|------------------------------|------------------------------|--|-----------|-----------------|-----------------|-----------------|-------|---------|-----------|
| 1 | - | - | - | + | + | + | - | 10.0 | 35.9 | 224.2 | 447.2 | 8 | 55.9 | (1) |
| 2 | + | - | - | - | - | + | + | 25.8 | 188.3 | 223.0 | -6.5 | 4 | -1.6 | x1 |
| 3 | - | + | - | - | + | - | + | 95.9 | 35.7 | 12.4 | 304.0 | 4 | 76.0 | x2 |
| 4 | + | + | - | + | - | - | - | 92.4 | 187.3 | -18.9 | 1.1 | 4 | -0.3 | x1x2 |
| 5 | - | - | + | + | - | - | + | 27.7 | 15.8 | 152.4 | -1.1 | 4 | 0.3 | x3 |
| 6 | + | - | + | - | + | - | - | 8.0 | -3.4 | 151.6 | -31.3 | 4 | -7.8 | x1x3 |
| 7 | - | + | + | - | - | + | - | 93.3 | -19.6 | -19.3 | -0.9 | 4 | -0.2 | x2x3 |
| 8 | + | + | + | + | + | + | + | 94.0 | 0.7 | 20.4 | 39.6 | 4 | 9.9 | x1x2x3 |

De la misma manera, se hicieron los cálculos para la oxidación del 2,4,6-triclorofenol por medio del método de oxidación con dióxido de cloro para determinar los parámetros del diseño de experimentos.

Tabla 5.6. Algoritmo de Yates para el cálculo de los efectos de las variables independientes y su interacción para la oxidación de 2,4,6-triclorofenol por método de dióxido de cloro

| N | x ₁ | x ₂ | x ₃ | x _{1,x₂} | x _{1,x₃} | x _{2,x₃} | x _{1,x₂,x₃} | Y | Ex ₁ | Ex ₂ | Ex ₃ | media | Efectos | Variables |
|---|----------------|----------------|----------------|------------------------------|------------------------------|------------------------------|--|------|-----------------|-----------------|-----------------|-------|---------|-----------|
| 1 | - | - | - | + | + | + | - | 35.7 | 58.9 | 83.5 | 169.4 | 8 | 21.2 | -1 |
| 2 | + | - | - | - | - | + | + | 23.2 | 24.7 | 85.8 | -48.2 | 4 | -12.0 | x1 |
| 3 | - | + | - | - | + | - | + | 15.8 | 58.4 | -19.6 | -65.3 | 4 | -16.3 | x2 |
| 4 | + | + | - | + | - | - | - | 8.8 | 27.4 | -28.6 | 17.4 | 4 | 0.6 | x1x2 |
| 5 | - | - | + | + | - | - | + | 39.4 | -12.5 | -34.2 | 2.3 | 4 | 4.4 | x3 |
| 6 | + | - | + | - | + | - | - | 19.1 | -7.0 | -31.0 | -9.1 | 4 | -2.3 | x1x3 |
| 7 | - | + | + | - | - | + | - | 17.9 | -20.3 | 5.5 | 3.2 | 4 | 0.8 | x2x3 |
| 8 | + | + | + | + | + | + | + | 9.5 | -8.3 | 11.9 | 6.4 | 4 | 1.6 | x1x2x3 |

Las tablas 5.7 y 5.9 muestran los datos de las variables y su interacción de la oxidación del 2,4,6-triclorofenol por ambos métodos de estudio.

Tabla 5.7. Efectos obtenidos para el diseño de experimentos de Fenton

| Método | Sustrato | I | x ₁ | x ₂ | x ₃ | x ₁ ,x ₂ | x ₁ ,x ₃ | x ₂ ,x ₃ | x ₁ ,x ₂ ,x ₃ |
|--------|----------------------|-------|----------------|----------------|----------------|--------------------------------|--------------------------------|--------------------------------|--|
| C.C. | 2,4,6-triclorofenol. | 55.90 | -1.64 | 76.01 | 0.28 | -0.28 | -7.83 | -0.22 | 9.91 |
| A.Y. | 2,4,6-triclorofenol. | 55.90 | -1.64 | 76.01 | 0.28 | -0.28 | -7.83 | -0.22 | 9.91 |

Dónde: C.C. significa arreglo de coeficientes de contrastes; A.Y. es arreglo de Yates; (x₁,x₂,x₃) con las variables independientes (x₁= [Fe³⁺]; x₂=[H₂O₂]; x₃= pH).

Tabla 5.8. Efectos obtenidos para el diseño de experimentos de dióxido de cloro

| Método | Sustrato | I | x ₁ | x ₂ | x ₃ | x ₁ ,x ₂ | x ₁ ,x ₃ | x ₂ ,x ₃ | x ₁ ,x ₂ ,x ₃ |
|--------|----------------------|-------|----------------|----------------|----------------|--------------------------------|--------------------------------|--------------------------------|--|
| C.C. | 2,4,6-triclorofenol. | 21.17 | -12.05 | -16.32 | 4.36 | 0.57 | -2.26 | 0.80 | 1.61 |
| A.Y. | 2,4,6-triclorofenol. | 21.17 | -12.05 | -16.32 | 4.36 | 0.57 | -2.26 | 0.80 | 1.61 |

Dónde: C.C. significa arreglo de coeficientes de contrastes; A.Y. es arreglo de Yates; (x₁,x₂,x₃) con las variables independientes (x₁= [Fe³⁺]; x₂=[H₂O₂]; x₃= pH).

Los efectos más altos para la reacción de oxidación por método de Fenton son X₂ y X₃ y la interacción X₁, X₂, X₃, mientras que para la reacción de oxidación por dióxido de cloro es la variable X₃ y las interacciones X₁X₂, X₂X₃, X₁X₂X₃. Estas observaciones estuvieron apoyadas por el uso de software matemático Design Expert Plot versión 8.0.6.

Por ejemplo, los efectos obtenidos por coeficientes de contrastes, arreglo de Yates y mediante el empleo del software computacional Design-Expert para la degradación por método de Fenton fueron analizados, mediante la construcción de una gráfica de probabilidad normal de las estimaciones de los efectos. Para esta gráfica se seleccionaron aquellos valores que no entran en la recta del modelo, descartando los valores que se ajusten a la línea recta ya que no son significantes para el sistema (Figura 5.3).

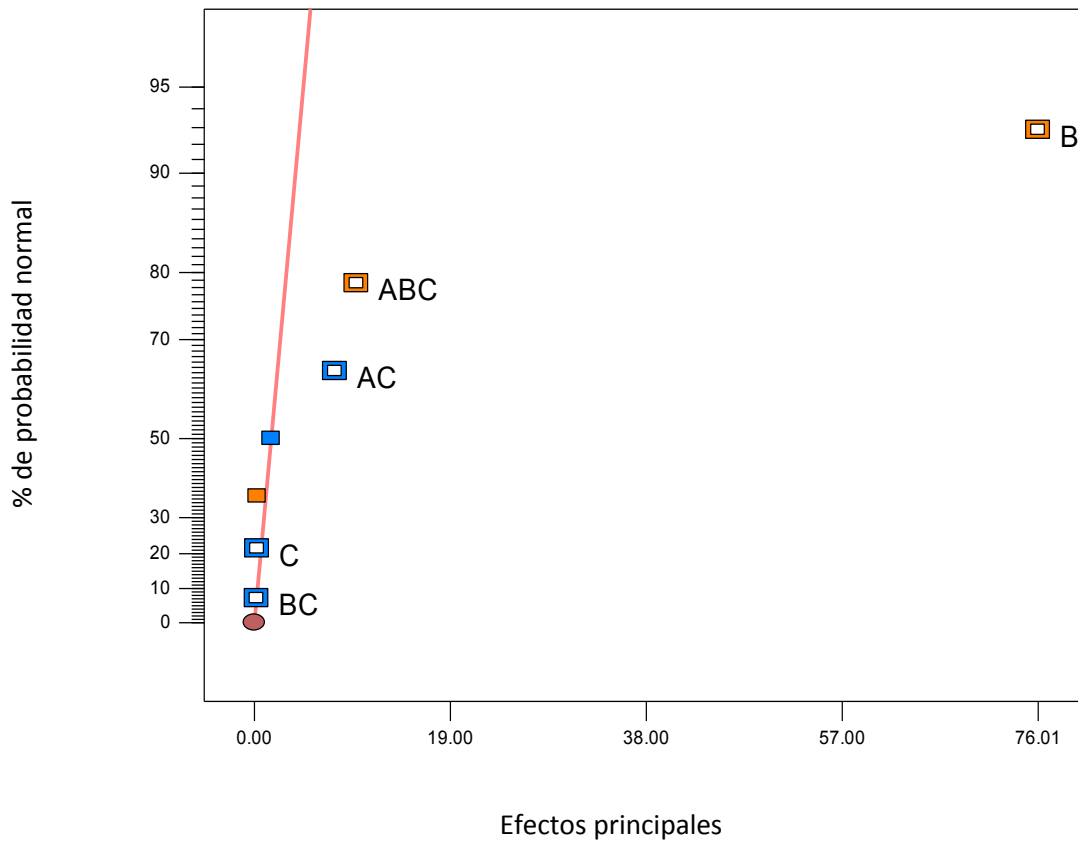


Figura 5.3. Efectos obtenidos por diseño factorial 2^k para la reacción de oxidación por método de Fenton

De igual manera se construyó la gráfica de probabilidad normal de la estimación de los efectos para la reacción de oxidación por medio de dióxido de cloro (Figura 5.4).

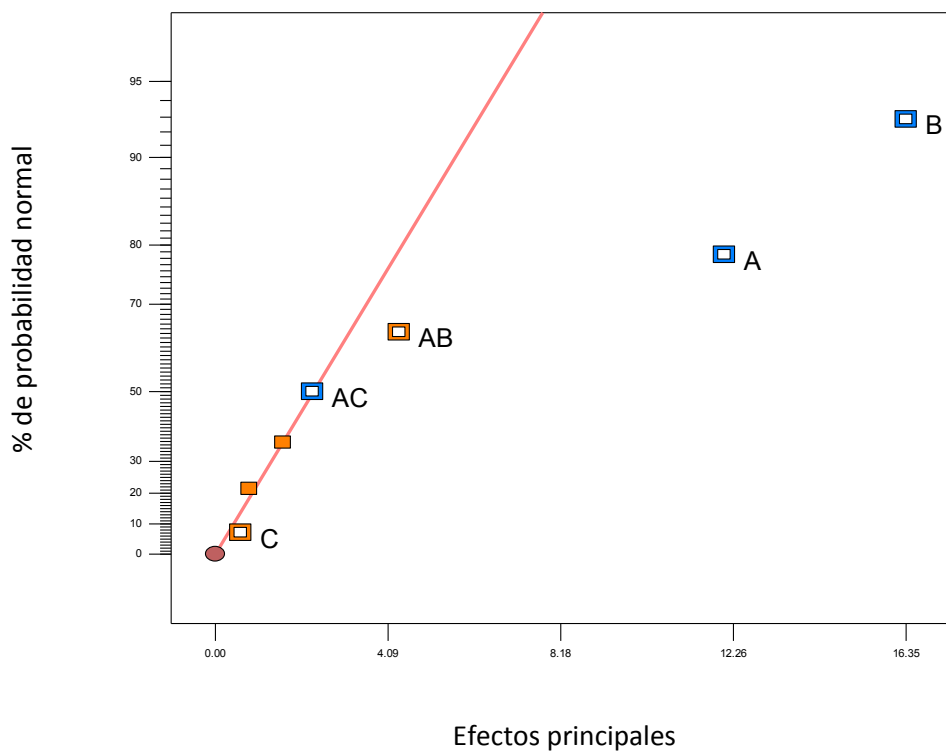
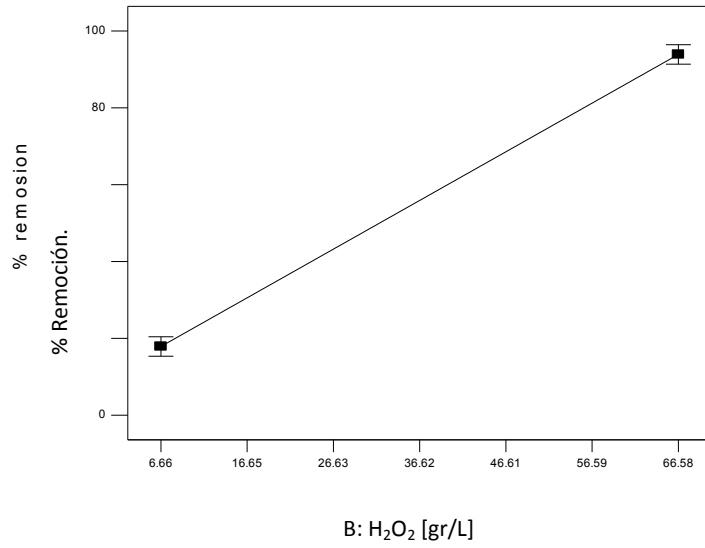


Figura 5.4. Efectos obtenidos por diseño factorial 2^k para la reacción de oxidación por método de dióxido de cloro

Los resultados de las gráficas (Figuras 5.3 y 5.4) confirman lo propuesto anteriormente. La figura 5.5 a 5.8 representa las interacciones y efectos más importantes para la oxidación por método de Fenton, mientras que la gráfica 5.4 representa las interacciones y los efectos de la oxidación por método de dióxido de cloro.

% remosion
X1 = B: H2O2
Actual Factors
A: Fe 3+ = 2.95
C: pH = 3.50

a)



b)

% remosion
X1 = C: pH
Actual factors
A: Fe 3+ = 2.95
B: H2O2 = 36.62

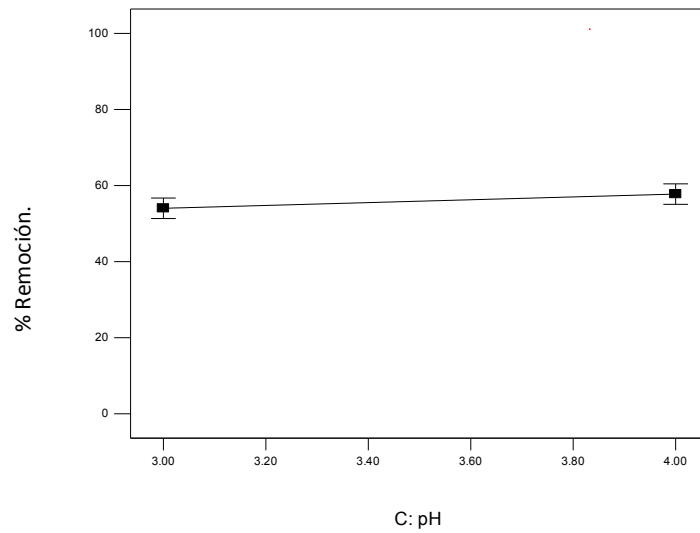
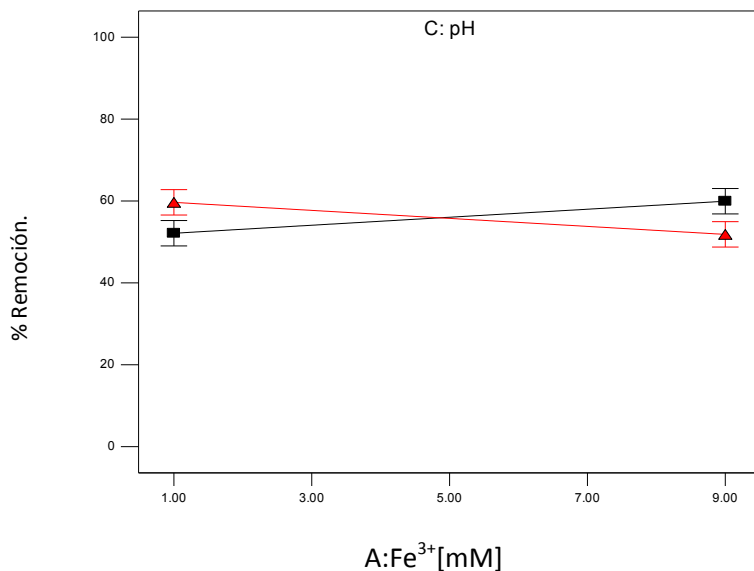


Figura. 5.5. Efectos principales para la oxidación de 2,4,6-triclorofenol por método de Fenton

% remosion
 X1 = A: Fe 3+
 X2 = C: pH
 Actual Factor
 B: H2O2 = 36.62
 C- 3.00
 C+ 4.00

a).



b).

% remosion
 X1 = B: H2O2
 X2 = C: pH
 Actual Factor
 A: Fe 3+ = 2.95
 C- 3.00
 C+ 4.00

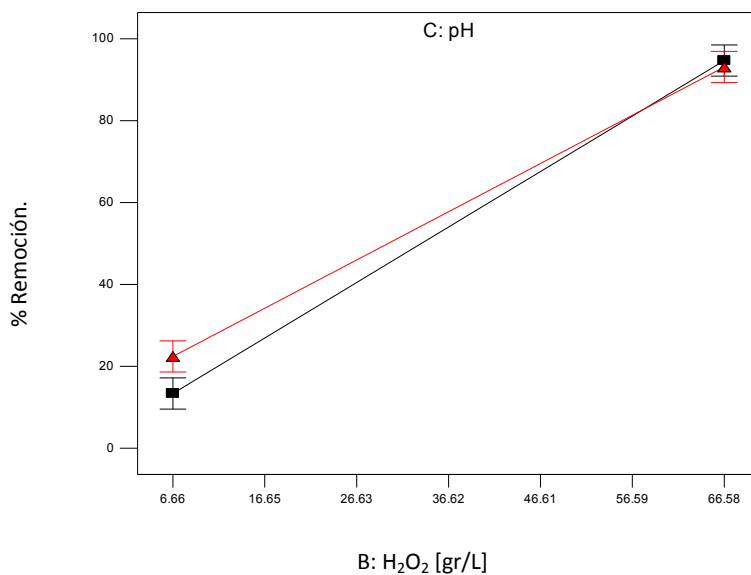
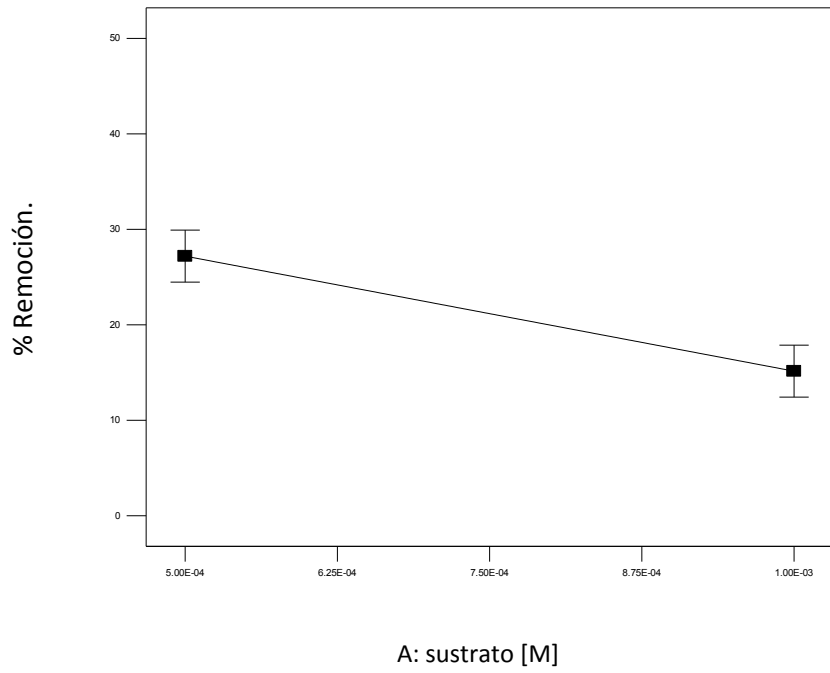


Figura 5.6. Interacciones principales para la oxidación de 2,4,6-triclorofenol por método de Fenton

R1
X1 = A: [] sustrato
Actual Factors
B: oxidante/sustrato = 1.50
C: Temperatura = 17.50

a).



b).

R1
X1 = B: oxidante/sustrato
Actual Factors
A: [] sustrato = 7.50E-04
C: Temperatura = 17.50

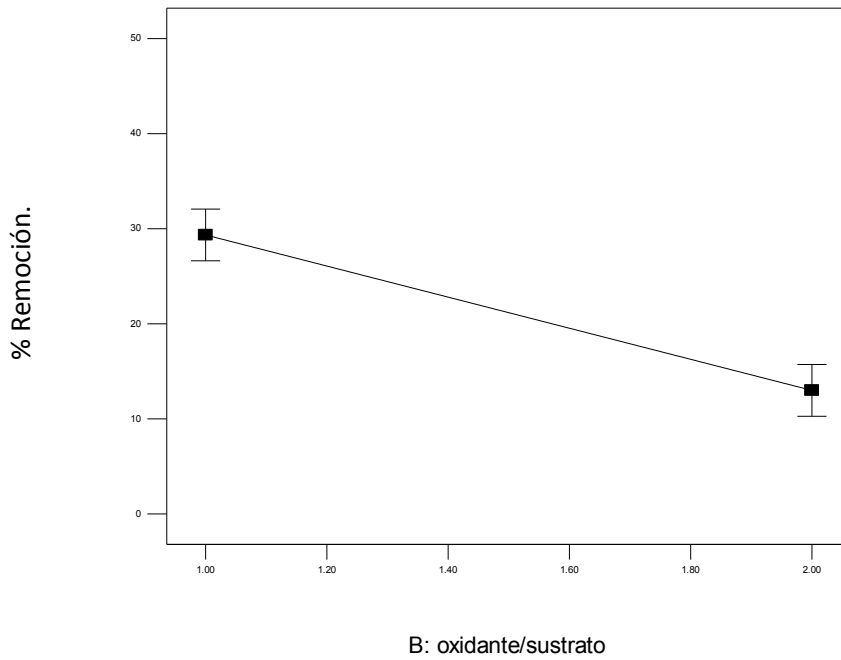


Figura 5.7. Efectos principales para la oxidación de 2,4,6-triclorofenol por método de dióxido de cloro. (1/2)

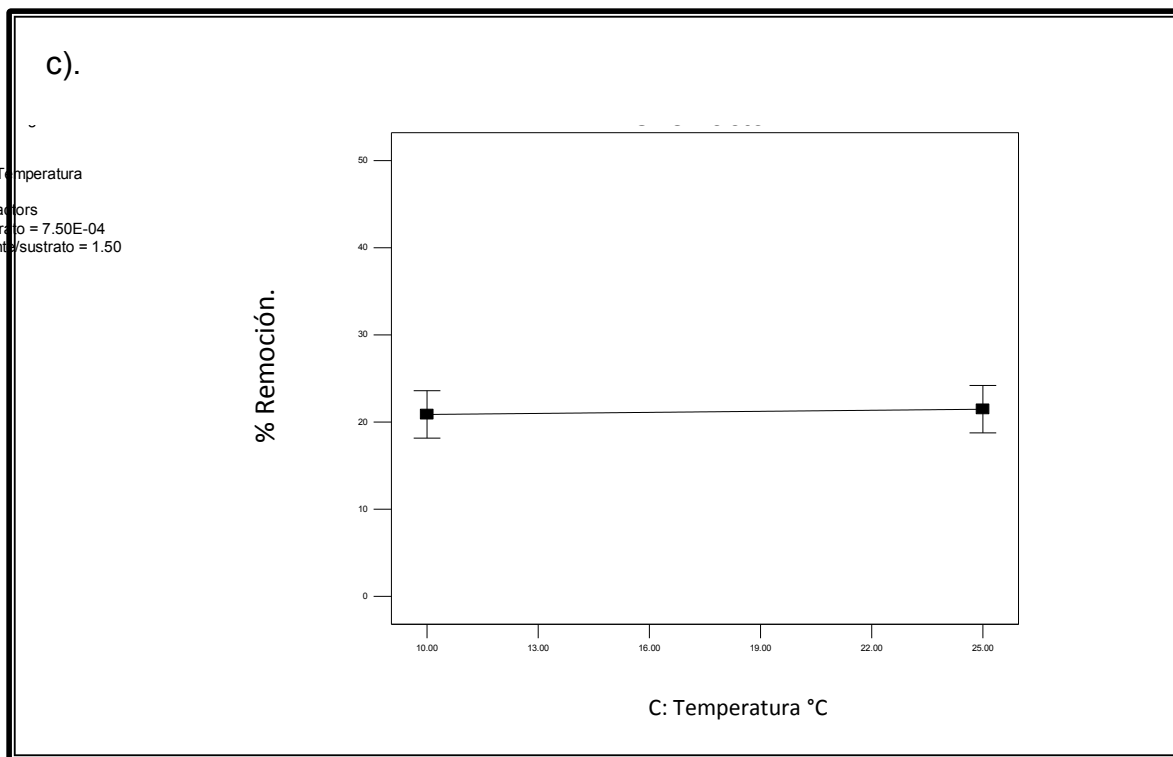


Figura 5.7 Efectos principales para la oxidación de 2,4,6-triclorofenol por método de Fenton (2/2)

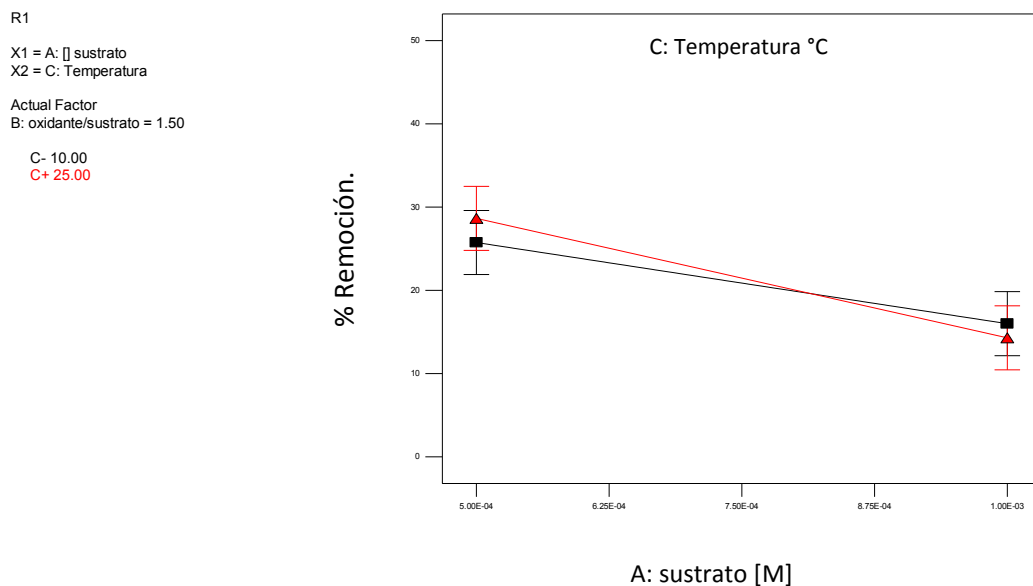


Figura 5.8. Interacción principal para la oxidación de 2,4,6-triclorofenol por método de dióxido de cloro

En las gráficas de los efectos principales para el método de Fenton (Figura 5.5) se puede observar en a y b, que las variables presentan efectos positivos, lo cual indica, que se debe de realizar la reacción de oxidación en los niveles altos de dichas variables, para aumentar la eficacia de la reacción, sin embargo, existen dos interacciones significativas (Figura 5.6, a y b), las cuales indican que se tendrán mejores resultados a concentración media de X_3 , y a niveles altos de X_1 y X_2 .

Para el caso de degradación por el método de dióxido de cloro, se observan (Figura 5.7, a, b y c), los efectos principales, en los cuales, X_2 y X_3 tienen una tendencia negativa por lo cual para obtener mayores resultados se tiene que hacer la reacción con los niveles bajos de dichas variables, la variable X_3 presenta una tendencia positiva, lo que indica que se tendrá que utilizar con sus niveles altos, para este método existe una interacción principal (Figura 5.8), la cual indica que se tiene que llevar a cabo la reacción con los niveles altos de X_1 y X_3 , así que los efectos individuales carecen de valides quedando las condiciones óptimas en X_2 en su nivel mínimo, X_1 y X_3 en su nivel máximo.

Se calcularon las sumas de cuadrados de los contrastes (Ecuación 5.16), tanto para el método de Fenton como para el método de dióxido de cloro, para conocer la contribución porcentual de cada una de las variable en las reacciones de oxidación de 2,4,6-triclorofenol.

$$SS = \frac{[Contraste]^2}{8 * n} \quad 5.16$$

Por ejemplo para el método de Fenton la suma de cuadrados de sus variables es:

$$SS_{X1} = \frac{[-19.6]^2}{8 * 3} = 16.08 \quad 5.17$$

$$SS_{X2} = \frac{[912.1]^2}{8 * 3} = 34663.05 \quad 5.18$$

$$SS_{X3} = \frac{[3.3]^2}{8 * 3} = 0.46 \quad 5.19$$

También se calculó la suma de cuadrados para las interacciones presentes en el método. Por ejemplo, para el método de Fenton.

$$SS_{X1,2} = \frac{[-3.4]^2}{8 * 3} = 0.47 \quad 5.20$$

$$SS_{X1,3} = \frac{[-93.9]^2}{8 * 3} = 367.61 \quad 5.21$$

$$SS_{X2,3} = \frac{[-2.6]^2}{8 * 3} = 0.28 \quad 5.22$$

$$SS_{X1,2,3} = \frac{[118.9]^2}{8 * 3} = 588.77 \quad 5.20$$

De la misma manera se realiza la suma de cuadrados para el método de dióxido de cloro, en base a la suma de cuadrados de ambos métodos, se calcula la contribución porcentual de sus variables y contribuciones (Tablas 5.9 y 5.10).

Tabla 5.9. Resumen de la estimación de efectos y suma de cuadrados para el método de Fenton

| Factor. | Estimación del efecto. | Suma de cuadrados. | Contribución porcentual. |
|---------|------------------------|--------------------|--------------------------|
| x1 | -1.64 | 16.08 | 0.0446 |
| x2 | 76.01 | 34663.05 | 96.1759 |
| x3 | 0.28 | 0.46 | 0.0013 |
| x1x2 | -0.28 | 0.47 | 0.0013 |
| x1x3 | -7.83 | 367.61 | 1.0200 |
| x2x3 | -0.22 | 0.28 | 0.0008 |
| x1x2x3 | 9.91 | 588.77 | 1.6336 |
| Error | | 404.59 | 1.1226 |
| Total. | | 36041.32 | 100.00 |

Tabla 5.10. Resumen de la estimación de efectos y suma de cuadrados para el método de dióxido de cloro

| Factor | Estimación del efecto. | Suma de cuadrados. | Contribución porcentual. |
|--------|------------------------|--------------------|--------------------------|
| x1 | -12.05 | 870.51 | 30.61 |
| x2 | -16.32 | 1597.94 | 56.20 |
| x3 | 4.36 | 114.15 | 4.01 |
| x1x2 | 0.57 | 1.97 | 0.07 |
| x1x3 | -2.26 | 30.75 | 1.08 |
| x2x3 | 0.80 | 3.83 | 0.13 |
| x1x2x3 | 1.61 | 3.83 | 0.13 |
| error | | 220.55 | 7.76 |
| Total. | | 2843.54 | 100.00 |

Al observar las sumas de cuadrados para el método de Fenton se aprecia que la mayor contribución de la eficiencia de la oxidación de fenoles está dada por X_2 , X_1X_3 y $X_1X_2X_3$; en donde $X_1 = [Fe^{3+}]$, $X_2 = [H_2O_2]$ y $X_3 = pH$. Para el método de dióxido de cloro al analizar la tabla 5.10, se ve que la mayor contribución a la eficiencia es de las variables X_1 , X_2 , X_3 y por la interacción X_1X_3 ; en donde $X_1 =$ concentración del 2,4,6-triclorofenol, $X_2 =$ relación oxidante/sustrato y $X_3 =$ temperatura.

5.1.2. Análisis de los datos de la oxidación de 2,4,6-triclorofenol mediante análisis de varianza (ANOVA)

El análisis de varianza se emplea para la obtención de las magnitudes de los coeficientes (β). La probabilidad (valor-P) es el efecto estadístico de un factor ($P \leq 0.5$) lo que indica un nivel de confianza del 95 .

Tabla 5.11. ANOVA para la degradación de 2,4,6-triclorofenol por método de Fenton

| Factor | Estimación del efecto | Suma de cuadrados | Grados de libertad | cuadrados medios | Valor "F" | valor P P≤0.05 |
|---------------|------------------------------|--------------------------|---------------------------|-------------------------|------------------|--------------------------|
| x1 | -1.64 | 16.08 | 1 | 16.08 | 0.6360 | 0.440587 |
| x2 | 76.01 | 34663.05 | 1 | 34663.05 | 1370.78 | 6.2823x10 ⁻¹⁷ |
| x3 | 0.28 | 0.46 | 1 | 0.46 | 0.0183 | 0.901514 |
| x1x2 | -0.28 | 0.47 | 1 | 0.47 | 0.0188 | 0.895199 |
| x1x3 | -7.83 | 367.61 | 1 | 367.61 | 14.5374 | 0.00154532 |
| x2x3 | -0.22 | 0.28 | 1 | 0.28 | 0.0112 | 0.914164 |
| x1x2x3 | 9.91 | 588.77 | 1 | 588.77 | 23.2833 | 0.000187617 |
| error | | 404.59 | 16 | 25.29 | | |
| Total. | | 36041.32 | 23 | | | |

Tabla 5.12. ANOVA para la degradación de 2,4,6-triclorofenol por método de dióxido de Cloro

| Variabes. | Efecto | Suma de cuadrados. | Grados de libertad | Cuadrados medios | Valor "F" | Valor P P≤0.05 |
|------------------|---------------|---------------------------|---------------------------|-------------------------|------------------|-----------------------|
| x1 | -12.05 | 870.37 | 1 | 870.372 | 66.68 | 4.24x10 ⁻⁷ |
| x2 | -16.32 | 1597.89 | 1 | 1597.89 | 122.41 | 6.61x10 ⁻⁹ |
| x3 | 0.57 | 1.97 | 1 | 1.96654 | 0.15 | 0.703 |
| x1x2 | 4.36 | 114.19 | 1 | 114.188 | 8.75 | 0.009 |
| x1x3 | -2.26 | 30.71 | 1 | 30.7134 | 2.35 | 0.144 |
| x2x3 | 0.79 | 3.83 | 1 | 3.832 | 0.29 | 0.595 |
| x1x2x3 | 1.61 | 15.50 | 1 | 15.5043 | 1.19 | 0.292 |
| error | | 208.84 | 16 | 13.0526 | | |
| total | | 2843.31 | 23 | | | |

En las tablas 5.12 y 5.13 se observan los efectos principales y su interacción para el método de Fenton y el método de dióxido de cloro respectivamente, los cuales indican que los datos obtenidos por ANOVA confirman los resultados obtenidos por coeficientes de contraste y por el algoritmo de Yates. Los factores que presentan valores de P menores a 5.0% son estadísticamente importantes mientras que los valores P mayores a 5.0% indican poca interacción.

5.1.3. Análisis de residuales

El análisis de varianza se utiliza para determinar si los resultados están dentro de una distribución normal y determinar qué valores se alejan de la tendencia a través del modelo matemático. También se obtiene y se analiza el error de probabilidad por medio del análisis residual. Por ejemplo del análisis de los efectos para el método de Fenton (Figuras 5.5 y 5.6) se pueden ver los efectos e interacciones principales, los cuales se utilizaron para construir el modelo de regresión para la oxidación del 2,4,6-triclorofenol, en el cual los valores residuales derivados en el cálculo son el error de probabilidad.

El análisis residual se realiza por medio del software Design-Expert, las figuras 5.9 y 5.10 muestran las gráficas de residuales vs probabilidad normal, en la cual se observa que los datos ajustan a una línea recta, lo que indica que las variables e interacciones principales, siendo elegido para el método de Fenton X_2 , X_3 , X_1X_3 , X_2X_3 , $X_1X_2X_3$ y para el método por dióxido de cloro X_1 , X_2 , X_3 , X_1X_2 y X_1X_3 , satisfacen el análisis.

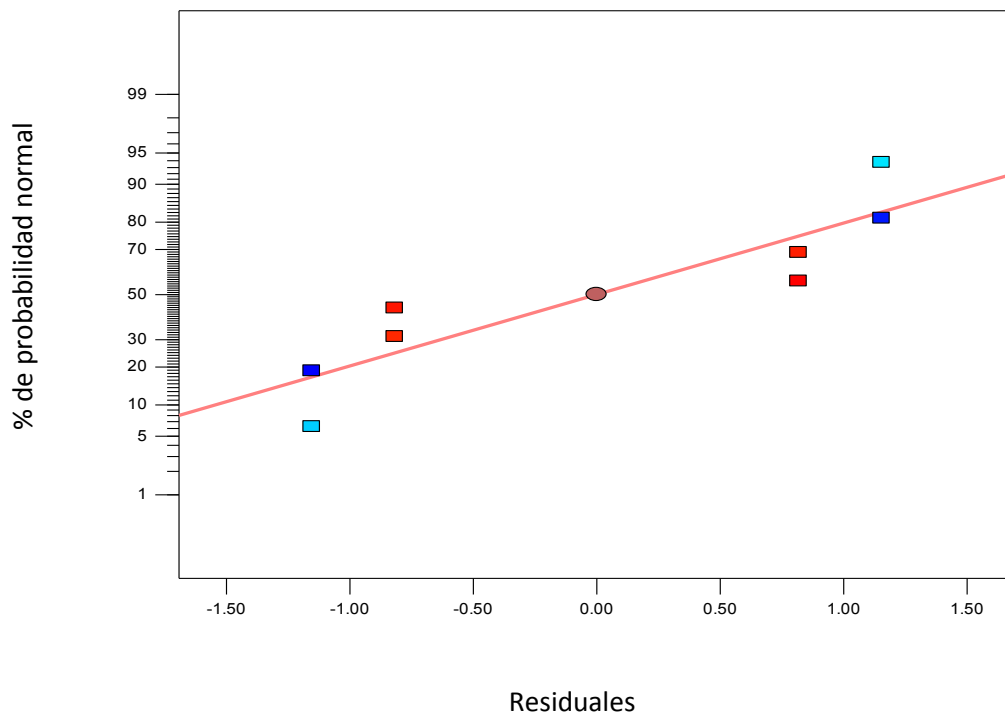


Figura 5.9. Probabilidad normal de los residuales, método de Fenton

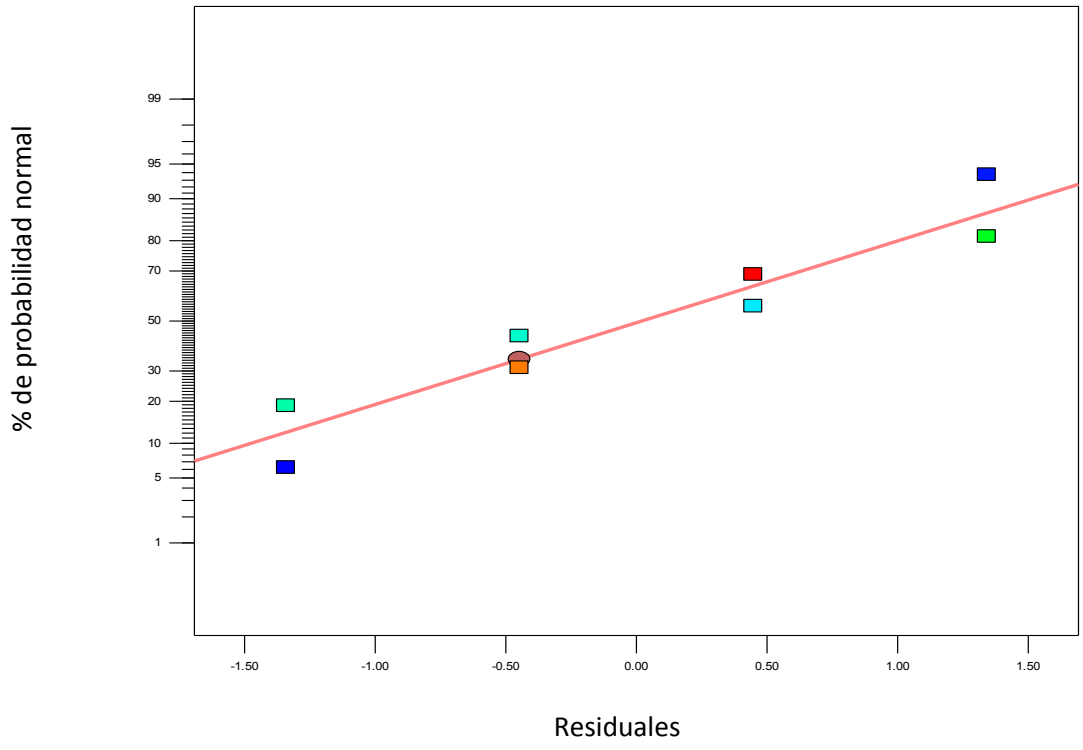
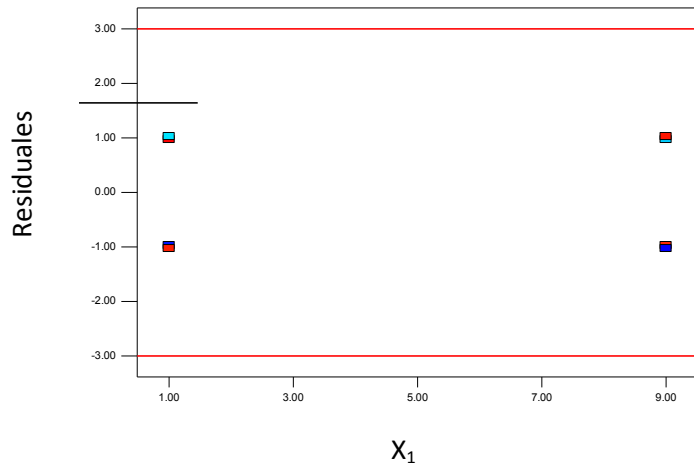


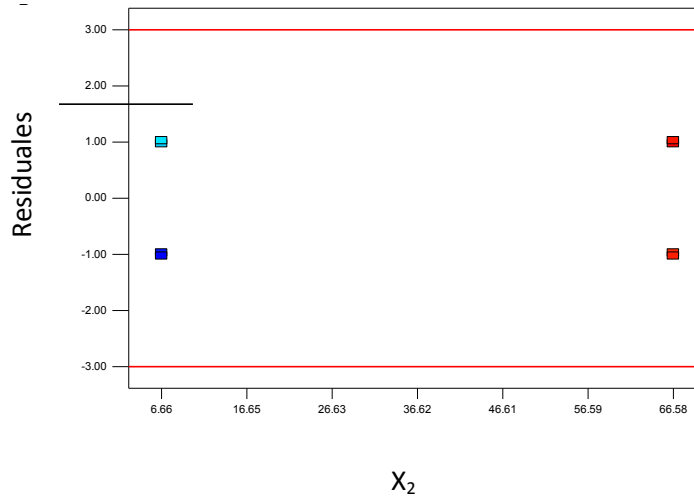
Figura 5.10. Probabilidad normal de los residuales, método de dióxido de cloro

La figura 5.11 y 5.12 muestra las gráficas de los errores bajo las condiciones optimadas del diseño de experimentos, los cuales presentan una distribución regular entre los valores positivos y negativos, lo que indica que los errores experimentales fueron menores y distribuidos de manera equitativa, por lo que se tiene una mayor reproducibilidad.

Color points by value of % remosion:
95.87
8.04



Color points by value of % remosion:
95.87
8.04



Color points by value of % remosion:
95.87
8.04

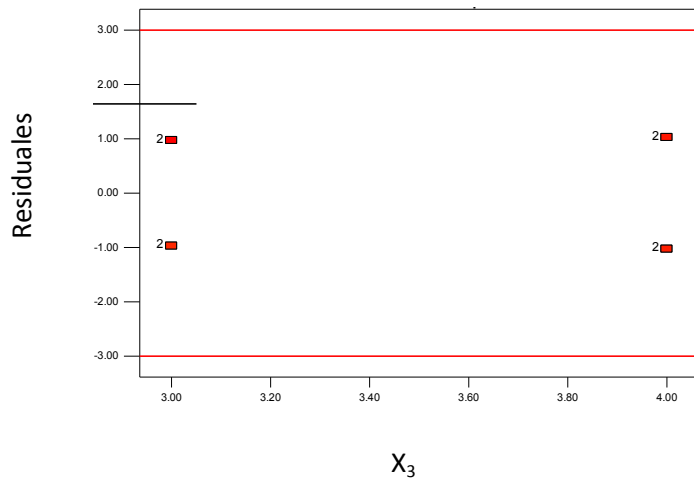


Figura 5.11. Errores del diseño factorial 2^k para el método de Fenton

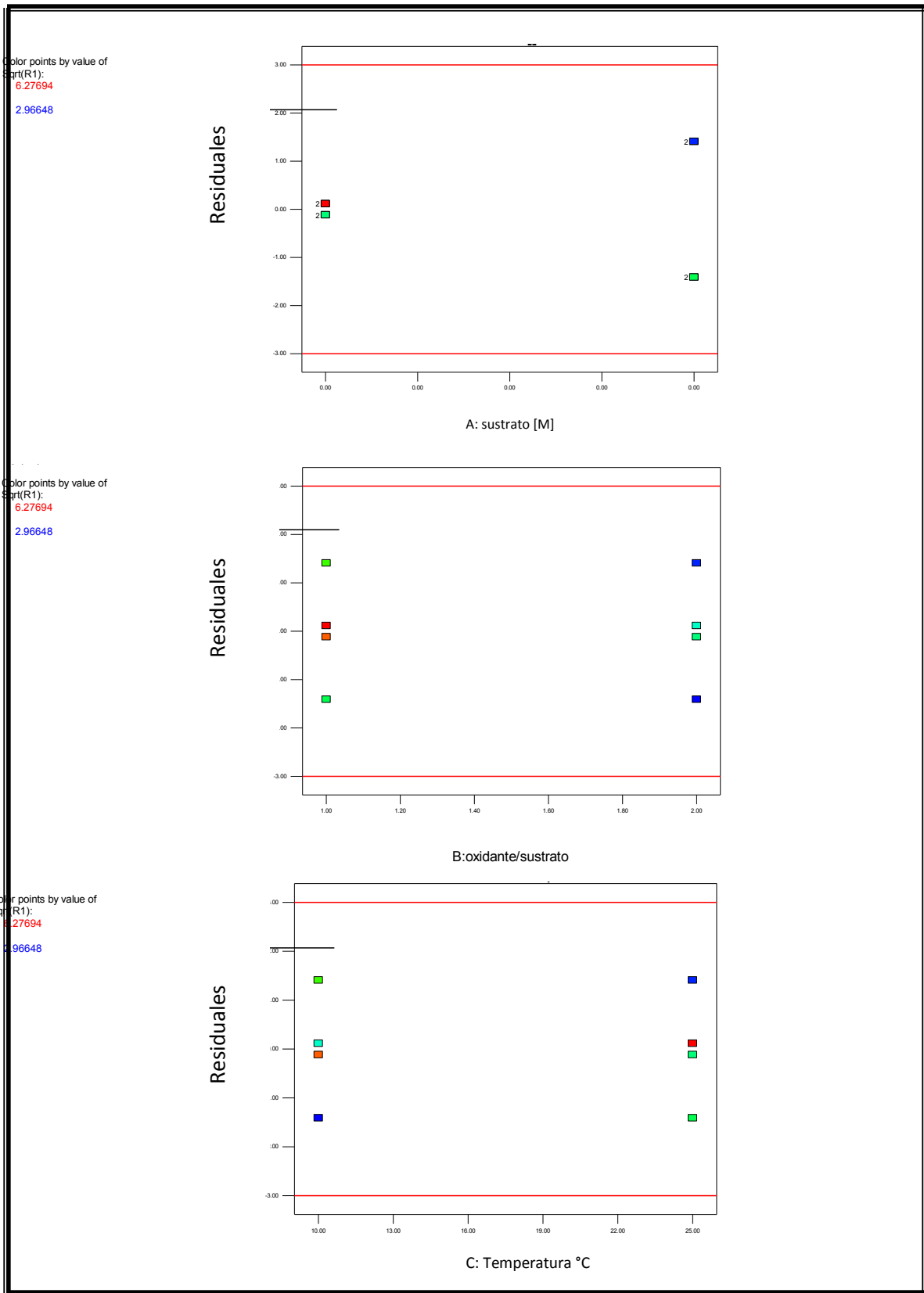


Figura. 5.12. Errores del diseño de experimentos 2^k para el método de dióxido de cloro

5.1.4. Aplicación de la superficie de respuesta (MSR) a los resultados de la oxidación del 2,4,6-triclorofenol

Las gráficas de superficie de respuesta tridimensionales como las gráficas de contorno se generaron con la ecuación de predicción del modelo estadístico de regresión que se obtuvo por medio del software computacional Design-Expert; estas gráficas muestran el efecto que tienen 2 variables sobre una respuesta (porcentaje de remoción del 2,4,6-triclorofenol), manteniendo constante la tercer variable.

Al analizar las gráficas de superficie para el método de Fenton se observa el máximo porcentaje de remoción de 2,4,6-triclorofenol, al realizar la reacción con nivel bajo de $X_1 = \text{Fe}^{3+}$ (1 mg/L), nivel alto de $X_2 = [\text{H}_2\text{O}_2]$ (66.6 g/L) y nivel bajo de $X_3 = \text{pH}$ (3.0). Para el método de dióxido de cloro se obtiene el máximo de reacción al utilizar las 3 variables en sus niveles máximos (X_1 =[sustrato], X_2 =oxidante/sustrato y X_3 =temperatura [°C]), sin embargo, también se podría ocupar X_3 en su nivel mínimo, pero con la consecuencia de que su eficiencia bajaría, en poco grado. Las líneas paralelas observadas en las gráficas de contorno indican que solo los factores tienen efectos principales sobre el sistema, mientras que las que presentan curvas indican interacción entre las variables.

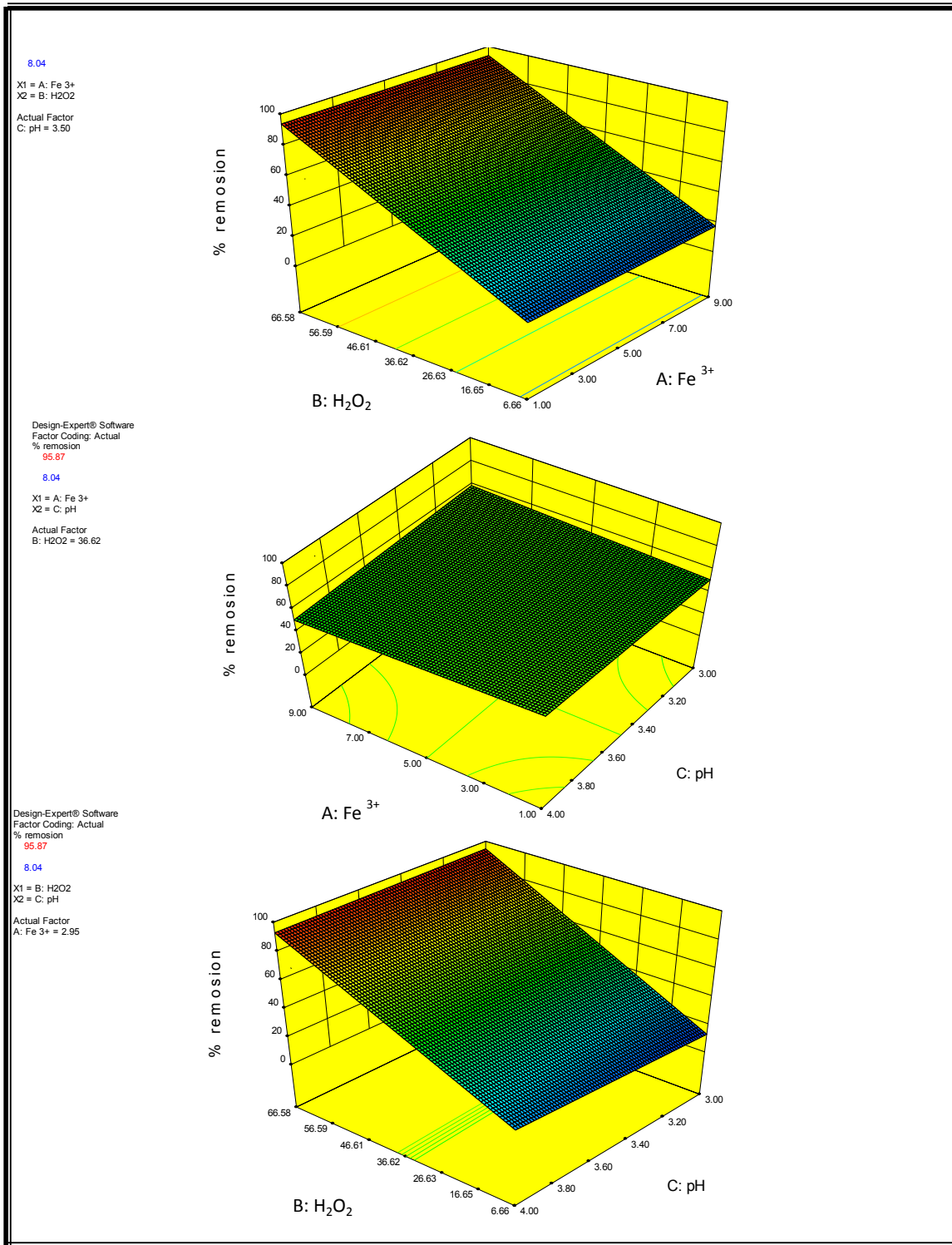
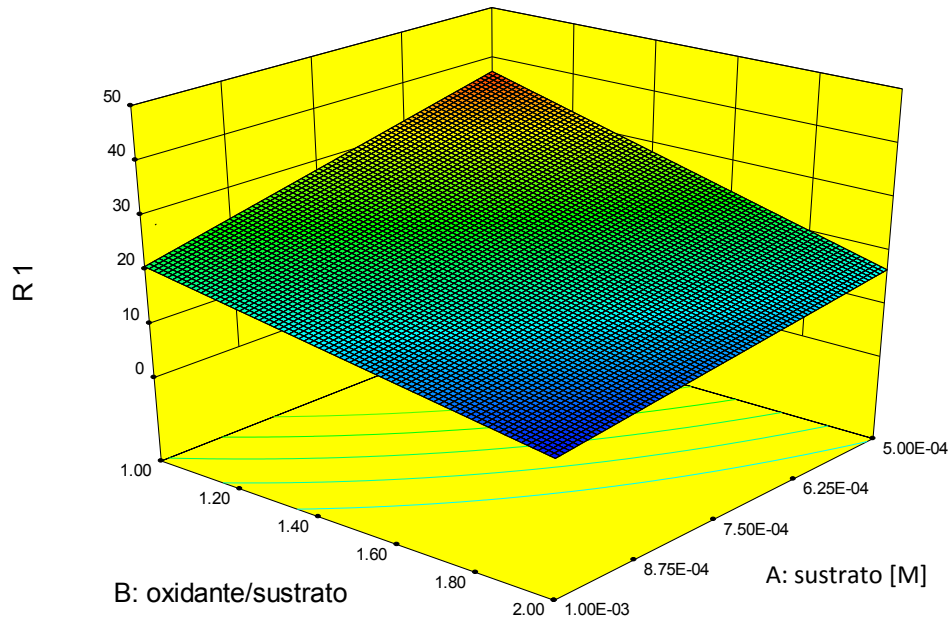


Figura 5.13. Superficie de respuesta para el método de Fenton

8.8

X1 = A: [] sustrato
X2 = B: oxidante/sustrato
Actual Factor
C: Temperatura = 17.50



8.8

X1 = A: [] sustrato
X2 = C: Temperatura
Actual Factor
oxidante/sustrato = 1.50

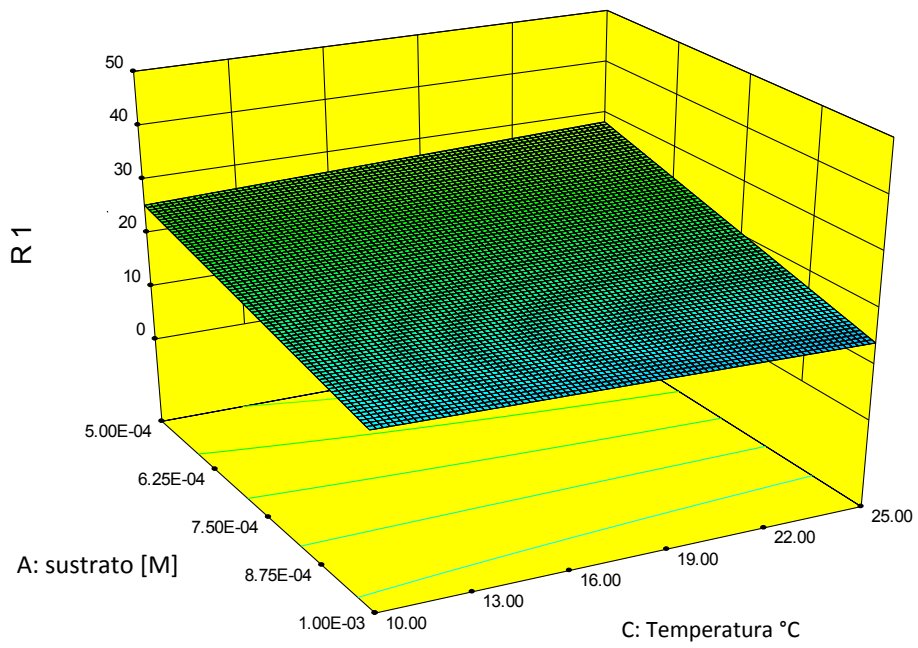
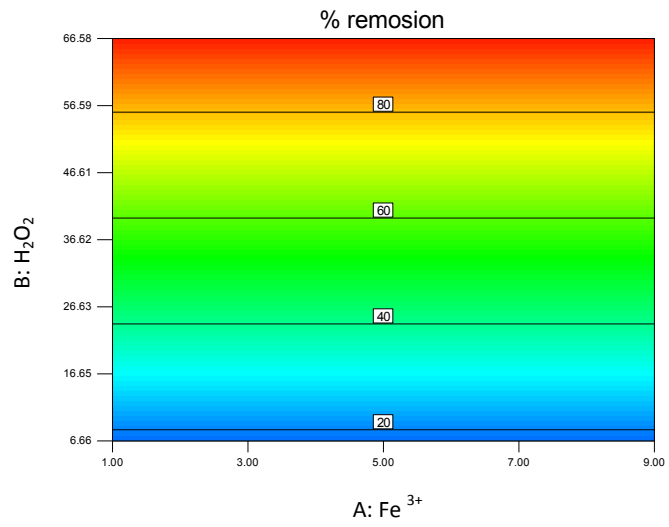
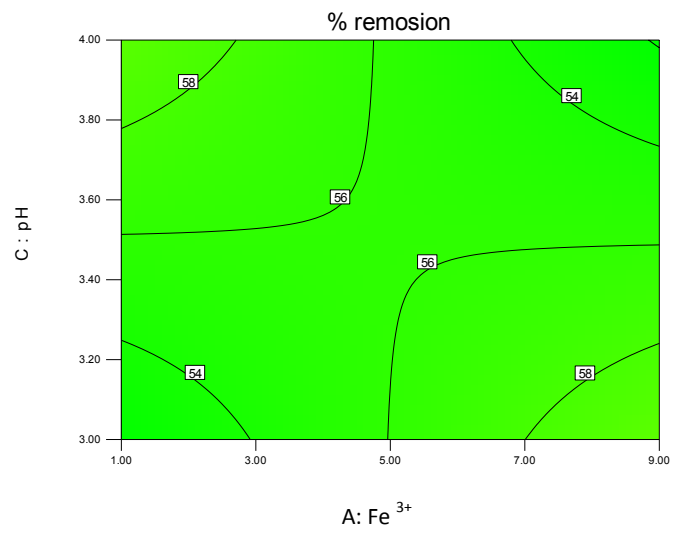


Figura 5.14. Superficie de respuesta para el método de dióxido de cloro

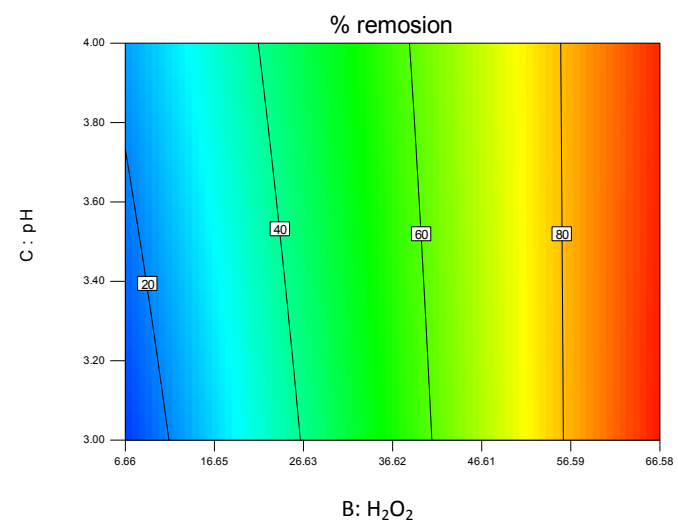
Design-Expert Software
 Factor Coding: Actual
 % remosion
 95.87
 8.04
 X1 = A: Fe³⁺
 X2 = B: H₂O₂
 Actual Factor
 C: pH = 3.50



Design-Expert Software
 Factor Coding: Actual
 % remosion
 95.87
 8.04
 X1 = A: Fe³⁺
 X2 = C: pH
 Actual Factor
 B: H₂O₂ = 36.62



Design-Expert Software
 Factor Coding: Actual
 % remosion
 95.87
 8.04
 X1 = B: H₂O₂
 X2 = C: pH
 Actual Factor
 A: Fe³⁺ = 2.5



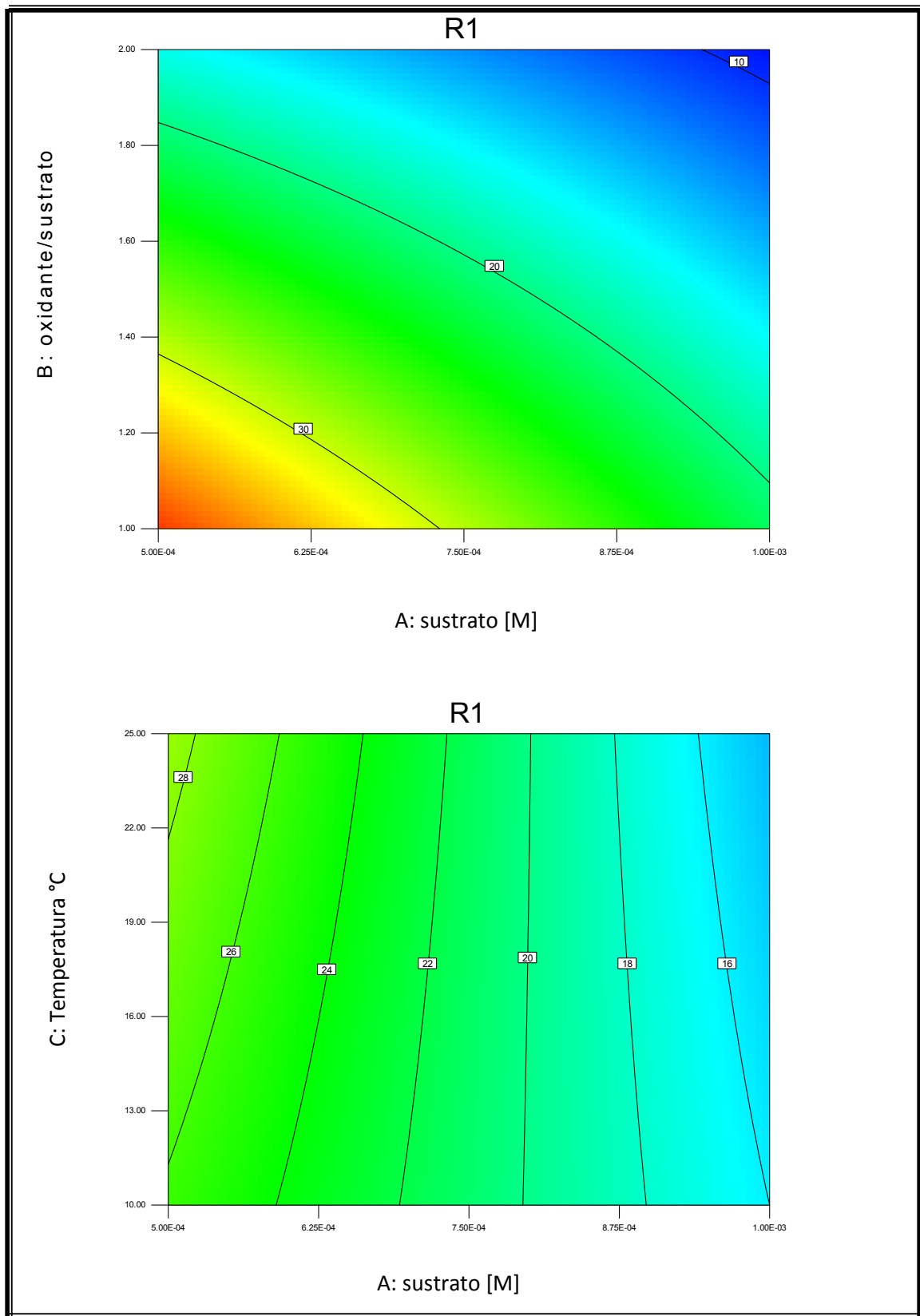
5.15. Contorno para el método de Fenton

39.4

8.8

A: [] sustrato
B: oxidante/sustrato

Factor
temperatura = 17.50



39.4

8.8

A: [] sustrato
C: Temperatura

Factor
oxidante/sustrato = 1.50

Figura 5.16. Contorno para el método de dióxido de cloro

La salida condensada del software computacional Desing-Expert versión 8.1.6, muestra la salida después de suprimir los términos de las interacciones no significativas. El modelo reducido contiene solo los efectos e interacciones significativas para la oxidación del 2,4,6-triclorofenol por el método de Fenton (Tabla 5.13) y por el método de dióxido de cloro (Tabla 5.14).

Tabla 5.13. Salida de Design-Expert para el método de Fenton

| Response 1 % remoción | | | | | | |
|--|----------------------|------|-----------------------|------------|------------------|-------------|
| ANOVA for selected factorial model | | | | | | |
| Analysis of variance table [Partial sum of squares - Type III] | | | | | | |
| Source | Sum of Squares | df | Mean Square | F Value | p-value Prob > F | |
| Model | 11872.45 | 5.00 | 2374.49 | 857.84 | 0.0012 | significant |
| B-H2O2 | 11553.52 | 1.00 | 11553.52 | 4173.96 | 0.0002 | |
| C-pH | 0.16 | 1.00 | 0.16 | 0.06 | 0.8340 | |
| AC | 122.46 | 1.00 | 122.46 | 44.24 | 0.0219 | |
| BC | 0.10 | 1.00 | 0.10 | 0.03 | 0.8689 | |
| ABC | 196.22 | 1.00 | 196.22 | 70.89 | 0.0138 | |
| Residual | 5.54 | 2.00 | 2.77 | | | |
| Cor Total | 11877.99 | 7.00 | | | | |
| Std. Dev. | 1.66 | | R-Squared | 0.9995 | | |
| Mean | 55.90 | | Adj R-Squared | 0.9985 | | |
| C.V. % | 2.98 | | Pred R-Squared | 0.9925 | | |
| PRESS | 88.58 | | Adeq Precision | 59.82 | | |
| Factor | Coefficient Estimate | df | Standard Error | 95% CI Low | 95% CI High | VIF |
| Intercept | 55.90 | 1 | 0.59 | 53.37 | 58.43 | |
| B-H2O2 | 38.00 | 1 | 0.59 | 35.47 | 40.53 | 1 |
| C-pH | -0.14 | 1 | 0.59 | -2.67 | 2.39 | 1 |
| AC | -3.91 | 1 | 0.59 | -6.44 | -1.38 | 1 |
| BC | -0.11 | 1 | 0.59 | -2.64 | 2.42 | 1 |
| ABC | 4.95 | 1 | 0.59 | 2.42 | 7.48 | 1 |
| Final Equation in Terms of Coded Factors: | | | | | | |
| % removal = | | | | | | |
| 55.90 | | | | | | |
| 38.00 * X ₂ | | | | | | |
| -0.14 * X ₃ | | | | | | |
| -3.91 * X ₁ * X ₃ | | | | | | |
| -0.11 * X ₂ * X ₃ | | | | | | |
| 4.9 * X ₁ * X ₂ * X ₃ | | | | | | |
| Final Equation in Terms of Coded Factors: | | | | | | |
| % removal = | | | | | | |
| 9.48888889 | | | | | | |
| 1.294099 * H2O2 | | | | | | |
| 0.83405556 * pH | | | | | | |
| -0.16903333 * Fe 3+ * pH | | | | | | |
| -0.01724325 * H2O2 * pH | | | | | | |
| 0.00198007 * Fe 3+ * H2O2 * pH | | | | | | |

Tabla 5.14. Salida de Design-Expert para el método de dióxido de cloro

| Response | | | | | | |
|--|---|----|----------------|-------------|------------------|-------------|
| 1 Remoción | | | | | | |
| ANOVA for selected factorial model | | | | | | |
| Analysis of variance table [Partial sum of squares - Type III] | | | | | | |
| Source | Sum of Squares | df | Mean Square | F Value | p-value Prob > F | |
| Model | 874.195 | 5 | 174.839 | 54.6371875 | 0.0181 | significant |
| A- Substratum [M] | 290.405 | 1 | 290.405 | 90.7515625 | 0.0108 | |
| B-oxidant/substratum | 534.645 | 1 | 534.645 | 167.076563 | 0.0059 | |
| C-Temperature | 0.72 | 1 | 0.72 | 0.225 | 0.6820 | |
| AB | 37.845 | 1 | 37.845 | 11.8265625 | 0.0751 | |
| AC | 10.58 | 1 | 10.58 | 3.30625 | 0.2106 | |
| Residual | 6.4 | 2 | 3.2 | | | |
| Cor Total | 880.595 | 7 | | | | |
| Std. Dev. | 1.78885438 | | R-Squared | 0.99273219 | | |
| Mean | 21.175 | | Adj R-Squared | 0.97456265 | | |
| C.V. % | 8.44795458 | | Pred R-Squared | 0.88371499 | | |
| PRESS | 102.4 | | Adeq Precision | 19.8167648 | | |
| Factor | Coefficient Estimate | df | Standard Error | 95% CI Low | 95% CI High | VIF |
| Intercept | 21.175 | 1 | 0.63245553 | 18.4537635 | 23.8962365 | |
| A- substratum [M] | -6.025 | 1 | 0.63245553 | -8.74623652 | -3.30376348 | 1 |
| B-oxidant/substratum | -8.175 | 1 | 0.63245553 | -10.8962365 | -5.45376348 | 1 |
| C-Temperature | 0.3 | 1 | 0.63245553 | -2.42123652 | 3.02123652 | 1 |
| AB | 2.175 | 1 | 0.63245553 | -0.54623652 | 4.89623652 | 1 |
| AC | -1.15 | 1 | 0.63245553 | -3.87123652 | 1.57123652 | 1 |
| Final Equation in Terms of Coded Factors: | | | | | | |
| | Removal | = | | | | |
| | 21.175 | | | | | |
| | -6.025 * A | | | | | |
| | -8.175 * B | | | | | |
| | 0.3 * C | | | | | |
| | 2.175 * A * B | | | | | |
| | -1.15 * A * C | | | | | |
| Final Equation in Terms of Actual Factors: | | | | | | |
| | Removal | = | | | | |
| | 74.6 | | | | | |
| | -39466.6667 * substratum | | | | | |
| | -29.4 * oxidant/substratum | | | | | |
| | 0.5 * Temperature | | | | | |
| | 17400 * substratum * oxidant/substratum | | | | | |
| | -613.333333 * substratum * Temperature | | | | | |

El modelo de regresión para la degradación del 2,4,6-triclorofenol se ajusta a un polinomio lineal, dado que la probabilidad (P) es menor a 5.0% y por ende el nivel de confianza es mayor al 95%. El coeficiente de variabilidad total R^2 (R-Squared), significa la variación en la eficiencia de remoción del 2,4,6-triclorofenol, por los métodos de Fenton y Dióxido de cloro obtenida a través del análisis de varianza. Por ejemplo para R^2 en un intervalo de $0 \leq R^2 \leq 1$, un valor cercano a cero, indicaría que no se afecta la reacción y un valor cercano a 1 afecta la remoción significativamente. En este caso se tiene tanto para el método de Fenton, como para el método de dióxido de cloro una $R^2 = 0.99$, estos valores indican que se puede utilizar la ecuación de predicción obtenida por el diseño de experimentos 2^k factorial, para la búsqueda de las condiciones óptimas.

El análisis de varianza también presenta la R^2 “ajustada” (Adj R-Squared) y R^2 predeterminada (Pred R^2 -Squared). El estadístico R^2 “ajustada” mide el número de factores presentes que explican la variabilidad de los datos nuevos al aumentar o disminuir el número de variables, en otras palabras ajusta el tamaño del modelo. Los resultados para el método de Fenton son: R^2 -ajustada= 0.99 y R^2 -predeterminada=0.99 y para el método de dióxido de cloro son: R^2 -ajustada= 0.97 y R^2 -predeterminada=0.87, una diferencia menor a 0.20 entre R^2 -predicha y R^2 -ajustada, confirma que el modelo es utilizable. Otro valor que ratifica los modelos es el valor de la precisión adecuada (“Adeq Precision”), que mide la relación de la señal de ruido, lo deseable es que este valor sea superior a 4 y se tiene para el método de Fenton un valor de 59.82 y para el método de dióxido de cloro un valor de 19.25, lo que confirma una señal apropiada para usar este modelo en la oxidación de 2,4,6-triclorofenol.

5.1.5. Modelo matemático y simulación para cada método

Con los valores de los efectos mostrados en la tabla 4.2 y 4.3, el uso del método de mínimos cuadrados y el paquete computacional Desing-Expert se obtuvieron los modelos matemáticos para cada método empleado para la remoción de 2,4,6-triclorofenol (Tabla 5.15). Las ecuaciones de predicción completas y ajustadas obtenidas del diseño de experimentos factorial 2^3 explican de forma matemática, las interacciones que hay entre cada una de las combinaciones de los distintos niveles (-) y (+) y sólo son válidas para aplicarse bajo las condiciones experimentadas, de lo contrario, deberán hacerse más corridas experimentales, esto para comprobar si la ecuación aplica o no. Esta ecuación polinomial puede ser utilizada para la creación de modelos matemáticos.

Tabla 5.15. Modelos matemáticos para cada método

| Método | Modelo matemático ajustado (Desing-Expert) |
|-------------------------|---|
| Fenton | % Remoción= $55.8975 + 38.0025 \cdot X_2 - 0.14 \cdot X_3 - 3.9125 \cdot X_1 \cdot X_3 - 0.11 \cdot X_2 \cdot X_3 + 4.9525 \cdot X_1 \cdot X_2 \cdot X_3$ |
| Dióxido de cloro | % Remoción = $4.46166613 - 0.65274641 \cdot X_1 - 0.8980544 \cdot X_2 + 0.02841956 \cdot X_3 + 0.11347787 \cdot X_1 \cdot X_2 - 0.11105844 \cdot X_1 \cdot X_3$ |

Se simularon diferentes condiciones de tratamiento para cada variable independiente dentro de los intervalos máximos y mínimos establecidos para diferentes condiciones teóricas y se sustituyeron en las variables codificadas. Las tablas 5.16 y 5.17 muestran los resultados obtenidos al hacer la simulación del método de Fenton y dióxido de cloro respectivamente (Figura 5.17 y 5.18).

Tabla 5.16. Simulación del modelo matemático para el método de Fenton mediante la sustitución de la variable $X_1 = [\text{Fe}^{3+}]$

| Fe 3+ | H2O2 | pH | Variables codificadas | | | % remoción |
|-------|-------|------|-----------------------|------|-------|------------|
| | | | X1 | X2 | X3 | |
| 0.05 | 66.60 | 3.00 | -0.99 | 0.82 | -0.14 | 94.73 |
| 0.10 | 66.60 | 3.00 | -0.98 | 0.82 | -0.14 | 94.72 |
| 0.15 | 66.60 | 3.00 | -0.97 | 0.82 | -0.14 | 94.71 |
| 0.20 | 66.60 | 3.00 | -0.96 | 0.82 | -0.14 | 94.71 |
| 0.25 | 66.60 | 3.00 | -0.95 | 0.82 | -0.14 | 94.70 |
| 0.50 | 66.60 | 3.00 | -0.90 | 0.82 | -0.14 | 94.67 |
| 0.75 | 66.60 | 3.00 | -0.85 | 0.82 | -0.14 | 94.64 |
| 1.00 | 66.60 | 3.00 | -0.80 | 0.82 | -0.14 | 94.61 |
| 1.50 | 66.60 | 3.00 | -0.70 | 0.82 | -0.14 | 94.54 |
| 2.00 | 66.60 | 3.00 | -0.60 | 0.82 | -0.14 | 94.48 |
| 2.50 | 66.60 | 3.00 | -0.50 | 0.82 | -0.14 | 94.41 |
| 3.00 | 66.60 | 3.00 | -0.40 | 0.82 | -0.14 | 94.35 |
| 3.50 | 66.60 | 3.00 | -0.30 | 0.82 | -0.14 | 94.29 |
| 4.00 | 66.60 | 3.00 | -0.20 | 0.82 | -0.14 | 94.22 |
| 4.50 | 66.60 | 3.00 | -0.10 | 0.82 | -0.14 | 94.16 |
| 5.00 | 66.60 | 3.00 | 0.00 | 0.82 | -0.14 | 94.10 |
| 5.50 | 66.60 | 3.00 | 0.10 | 0.82 | -0.14 | 94.03 |
| 6.00 | 66.60 | 3.00 | 0.20 | 0.82 | -0.14 | 93.97 |
| 6.50 | 66.60 | 3.00 | 0.30 | 0.82 | -0.14 | 93.90 |
| 7.00 | 66.60 | 3.00 | 0.40 | 0.82 | -0.14 | 93.84 |
| 7.50 | 66.60 | 3.00 | 0.50 | 0.82 | -0.14 | 93.78 |
| 8.00 | 66.60 | 3.00 | 0.60 | 0.82 | -0.14 | 93.71 |
| 8.50 | 66.60 | 3.00 | 0.70 | 0.82 | -0.14 | 93.65 |
| 9.00 | 66.60 | 3.00 | 0.80 | 0.82 | -0.14 | 93.59 |
| 9.50 | 66.60 | 3.00 | 0.90 | 0.82 | -0.14 | 93.52 |
| 10.00 | 66.60 | 3.00 | 1.00 | 0.82 | -0.14 | 93.46 |
| 10.50 | 66.60 | 3.00 | 1.10 | 0.82 | -0.14 | 93.39 |
| 11.00 | 66.60 | 3.00 | 1.20 | 0.82 | -0.14 | 93.33 |
| 11.50 | 66.60 | 3.00 | 1.30 | 0.82 | -0.14 | 93.27 |
| 12.00 | 66.60 | 3.00 | 1.40 | 0.82 | -0.14 | 93.20 |
| 12.50 | 66.60 | 3.00 | 1.50 | 0.82 | -0.14 | 93.14 |
| 13.00 | 66.60 | 3.00 | 1.60 | 0.82 | -0.14 | 93.08 |
| 13.50 | 66.60 | 3.00 | 1.70 | 0.82 | -0.14 | 93.01 |
| 14.00 | 66.60 | 3.00 | 1.80 | 0.82 | -0.14 | 92.95 |

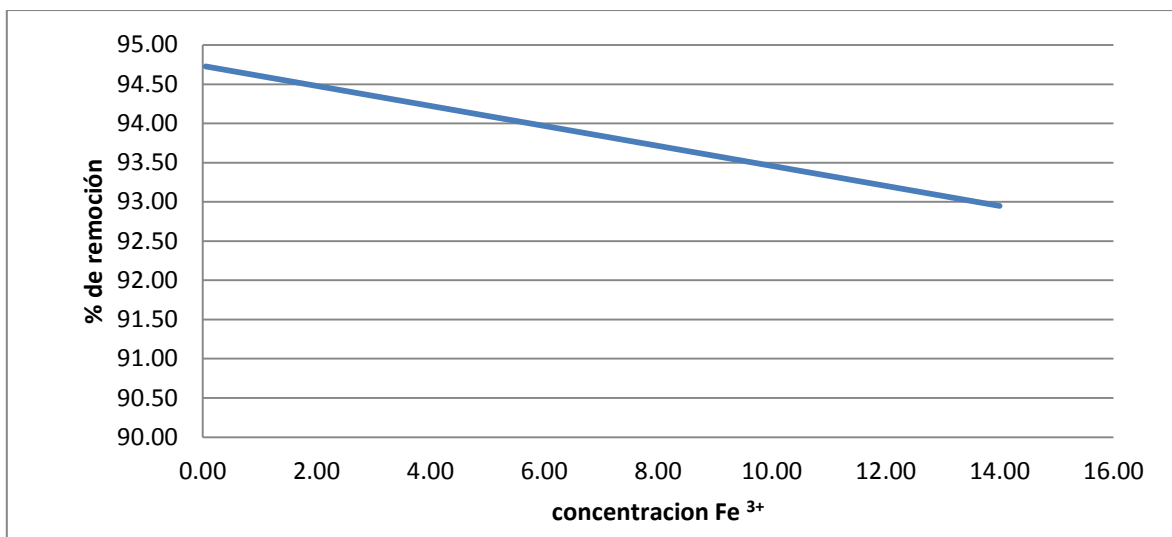


Figura 5.17. Resultados de la simulación en el modelo matemático para el método de Fenton

Tabla 5.17 Simulación del modelo matemático para el método de Fenton mediante la sustitución de la variable X_1 = sustrato [M] (1/2).

| [sustrato] | Relación | T | Variables X1 | codificadas X2 | X3 | % remoción |
|------------|----------|---------|-----------------|-------------------|--------|------------|
| 0.00100 | 0.0010 | 25.0000 | 0.3333 | 0.3333 | 0.4286 | 32.2880 |
| 0.00099 | 0.0010 | 25.0000 | 0.3200 | 0.3200 | 0.4286 | 32.8359 |
| 0.00098 | 0.0010 | 25.0000 | 0.3067 | 0.3067 | 0.4286 | 33.3839 |
| 0.00097 | 0.0010 | 25.0000 | 0.2933 | 0.2933 | 0.4286 | 33.9319 |
| 0.00096 | 0.0010 | 25.0000 | 0.2800 | 0.2800 | 0.4286 | 34.4798 |
| 0.00095 | 0.0010 | 25.0000 | 0.2667 | 0.2667 | 0.4286 | 35.0278 |
| 0.00094 | 0.0009 | 25.0000 | 0.2533 | 0.2533 | 0.4286 | 35.5757 |
| 0.00093 | 0.0009 | 25.0000 | 0.2400 | 0.2400 | 0.4286 | 36.1237 |
| 0.00092 | 0.0009 | 25.0000 | 0.2267 | 0.2267 | 0.4286 | 36.6717 |
| 0.00091 | 0.0009 | 25.0000 | 0.2133 | 0.2133 | 0.4286 | 37.2197 |
| 0.00090 | 0.0009 | 25.0000 | 0.2000 | 0.2000 | 0.4286 | 37.7676 |
| 0.00089 | 0.0009 | 25.0000 | 0.1867 | 0.1867 | 0.4286 | 38.3156 |
| 0.00088 | 0.0009 | 25.0000 | 0.1733 | 0.1733 | 0.4286 | 38.8636 |
| 0.00087 | 0.0009 | 25.0000 | 0.1600 | 0.1600 | 0.4286 | 39.4116 |
| 0.00086 | 0.0009 | 25.0000 | 0.1467 | 0.1467 | 0.4286 | 39.9596 |
| 0.00085 | 0.0009 | 25.0000 | 0.1333 | 0.1333 | 0.4286 | 40.5076 |
| 0.00084 | 0.0008 | 25.0000 | 0.1200 | 0.1200 | 0.4286 | 41.0556 |
| 0.00083 | 0.0008 | 25.0000 | 0.1067 | 0.1067 | 0.4286 | 41.6036 |
| 0.00082 | 0.0008 | 25.0000 | 0.0933 | 0.0933 | 0.4286 | 42.1516 |
| 0.00081 | 0.0008 | 25.0000 | 0.0800 | 0.0800 | 0.4286 | 42.6996 |
| 0.00080 | 0.0008 | 25.0000 | 0.0667 | 0.0667 | 0.4286 | 43.2476 |

Tabla 5.17 Simulación del modelo matemático para el método de Fenton mediante la sustitución de la variable X_1 = sustrato [M] (2/2)

| | | | | | | |
|----------------|---------------|----------------|---------------|---------------|---------------|----------------|
| 0.00079 | 0.0008 | 25.0000 | 0.0533 | 0.0533 | 0.4286 | 43.7956 |
| 0.00078 | 0.0008 | 25.0000 | 0.0400 | 0.0400 | 0.4286 | 44.3437 |
| 0.00077 | 0.0008 | 25.0000 | 0.0267 | 0.0267 | 0.4286 | 44.8917 |
| 0.00076 | 0.0008 | 25.0000 | 0.0133 | 0.0133 | 0.4286 | 45.4397 |
| 0.00075 | 0.0007 | 25.0000 | 0.0000 | 0.0000 | 0.4286 | 45.9877 |
| 0.00074 | 0.0007 | 25.0000 | -0.0133 | -0.0133 | 0.4286 | 46.5358 |
| 0.00073 | 0.0007 | 25.0000 | -0.0267 | -0.0267 | 0.4286 | 47.0838 |
| 0.00072 | 0.0007 | 25.0000 | -0.0400 | -0.0400 | 0.4286 | 47.6319 |
| 0.00071 | 0.0007 | 25.0000 | -0.0533 | -0.0533 | 0.4286 | 48.1799 |
| 0.00070 | 0.0007 | 25.0000 | -0.0667 | -0.0667 | 0.4286 | 48.7279 |
| 0.00069 | 0.0007 | 25.0000 | -0.0800 | -0.0800 | 0.4286 | 49.2760 |
| 0.00068 | 0.0007 | 25.0000 | -0.0933 | -0.0933 | 0.4286 | 49.8241 |
| 0.00067 | 0.0007 | 25.0000 | -0.1067 | -0.1067 | 0.4286 | 50.3721 |
| 0.00066 | 0.0007 | 25.0000 | -0.1200 | -0.1200 | 0.4286 | 50.9202 |
| 0.00065 | 0.0006 | 25.0000 | -0.1333 | -0.1333 | 0.4286 | 51.4682 |
| 0.00064 | 0.0006 | 25.0000 | -0.1467 | -0.1467 | 0.4286 | 52.0163 |
| 0.00063 | 0.0006 | 25.0000 | -0.1600 | -0.1600 | 0.4286 | 52.5644 |
| 0.00062 | 0.0006 | 25.0000 | -0.1733 | -0.1733 | 0.4286 | 53.1125 |
| 0.00061 | 0.0006 | 25.0000 | -0.1867 | -0.1867 | 0.4286 | 53.6605 |
| 0.00060 | 0.0006 | 25.0000 | -0.2000 | -0.2000 | 0.4286 | 54.2086 |
| 0.00059 | 0.0006 | 25.0000 | -0.2133 | -0.2133 | 0.4286 | 54.7567 |
| 0.00058 | 0.0006 | 25.0000 | -0.2267 | -0.2267 | 0.4286 | 55.3048 |
| 0.00057 | 0.0006 | 25.0000 | -0.2400 | -0.2400 | 0.4286 | 55.8529 |
| 0.00056 | 0.0006 | 25.0000 | -0.2533 | -0.2533 | 0.4286 | 56.4010 |
| 0.00055 | 0.0005 | 25.0000 | -0.2667 | -0.2667 | 0.4286 | 56.9491 |
| 0.00054 | 0.0005 | 25.0000 | -0.2800 | -0.2800 | 0.4286 | 57.4972 |
| 0.00053 | 0.0005 | 25.0000 | -0.2933 | -0.2933 | 0.4286 | 58.0453 |
| 0.00052 | 0.0005 | 25.0000 | -0.3067 | -0.3067 | 0.4286 | 58.5934 |
| 0.00051 | 0.0005 | 25.0000 | -0.3200 | -0.3200 | 0.4286 | 59.1415 |
| 0.00050 | 0.0005 | 25.0000 | -0.3333 | -0.3333 | 0.4286 | 59.6897 |

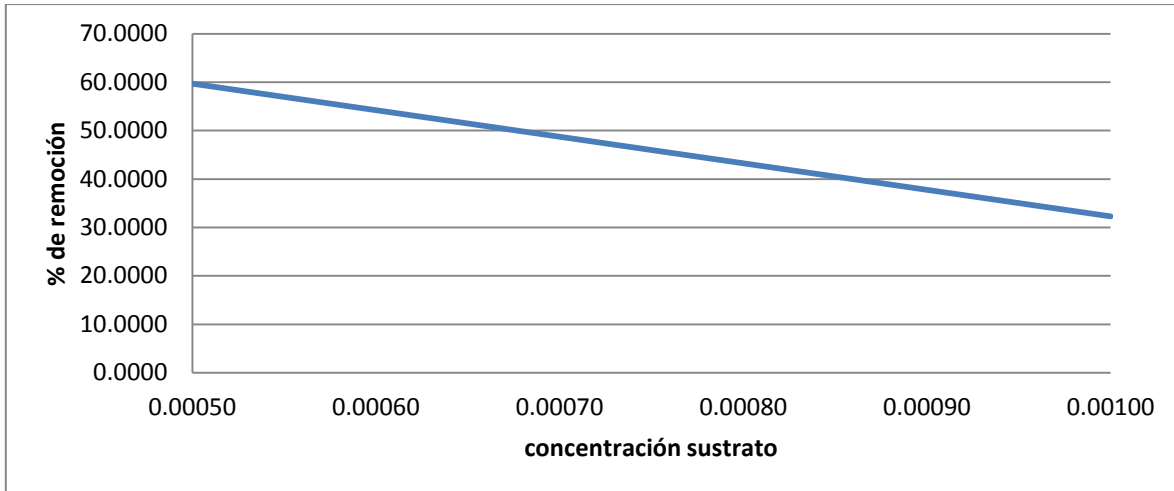


Figura 5.18. Resultados de la simulación en el modelo matemático para el método de dióxido de cloro

Los resultados del modelo fueron posteriormente corroborados en forma experimental y con estos valores se realizaron los estudios cinéticos para determinar las constantes de velocidad.

5.2. Estudio cinético de la oxidación del 2,4,6-triclorofenol

La constante de velocidad y el orden de reacción se obtuvieron empleando la ecuación 5.21 y por el método gráfico.

$$k = \frac{\left[\ln \frac{C_0}{C_f} \right]}{t} \quad 5.21$$

Con la cual para el método de Fenton tenemos:

$$k = \frac{\left[\ln \frac{.001}{.00096} \right]}{30 \text{ min}} = 1.136 \times 10^{-3} \left(\frac{1}{\text{min}} \right) \quad 5.22$$

Y para el método de dióxido de cloro:

$$k = \frac{\left[\ln \frac{.001}{.0006} \right]}{60 \text{ min}} = 8.513 \times 10^{-3} \left(\frac{1}{\text{min}} \right) \quad 5.22$$

La concentración de los compuestos se mide en diferentes intervalos, para el método de Fenton cada 5 min y para el método de dióxido de cloro cada minuto. Los valores se grafican contra el tiempo, el orden de reacción y la constante de velocidad (k) de determinaron graficando $-\ln(C_t/C_0)$ en función del tiempo, para los dos métodos se observa una línea recta con un alto coeficiente de correlación (0.96 – 0.99), mostrando que las reacciones de oxidación siguen una cinética de primer orden (Figura 5.19 y 5.20).

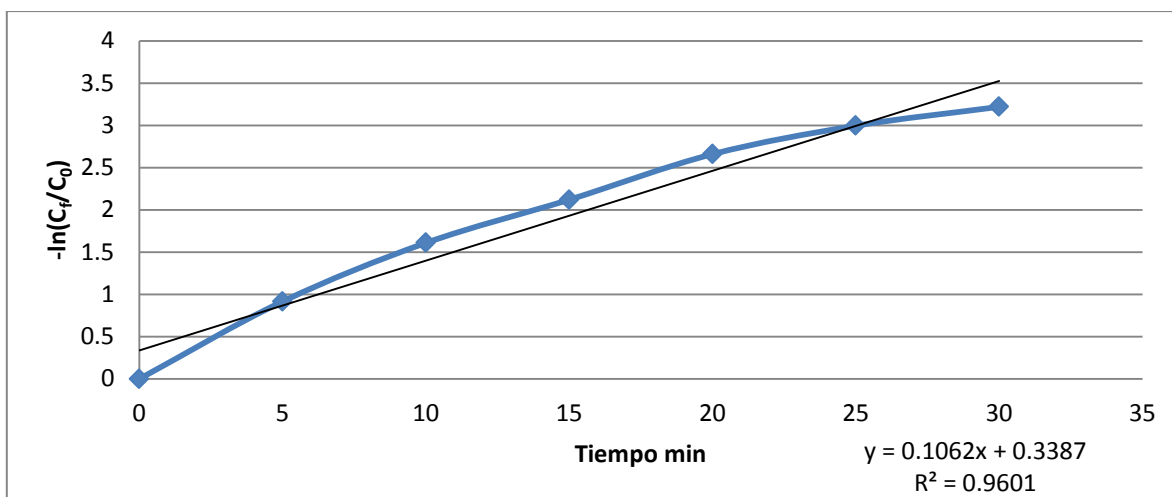


Figura 5.19. Constantes de velocidad de primer orden obtenida en la degradación del 2,4,6-triclorofenol por método de Fenton

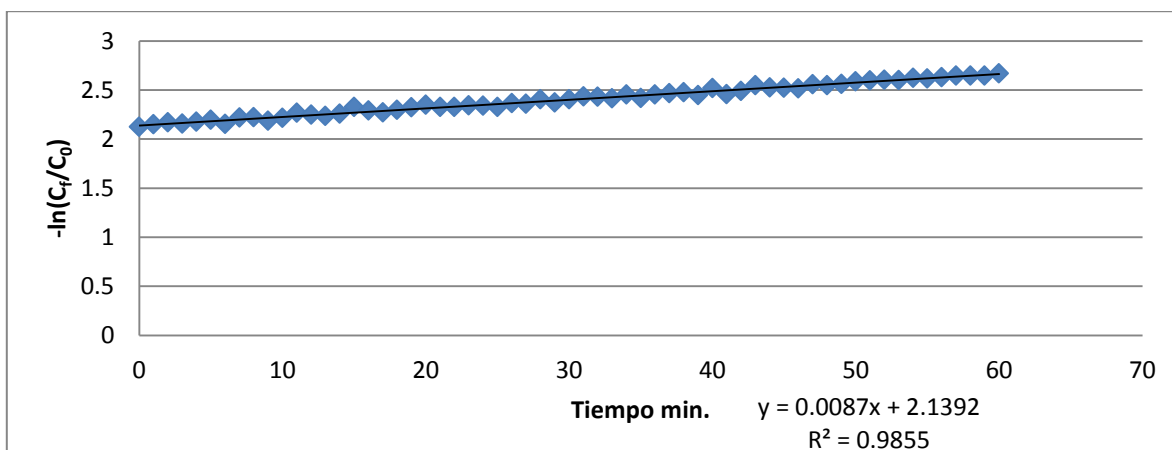


Figura 5.20. Constantes de velocidad de primer orden obtenida en la degradación del 2,4,6-tricloro fenol por método de dióxido de cloro

Se ve que las reacciones no son completamente lineales, esto se debe a que en el caso de las moléculas con sustituyentes cloro, la velocidad de reacción no es constante en todo momento, los sustituyentes cloro van saliendo sucesivamente de la molécula, los cuales al pasar al medio, lo acidifican alterando la velocidad de reacción (Tabla 5.18).

Tabla 5.18. Velocidades específicas de reacción por método integral y gráfico

| Método | Integral k | Gráfico k |
|-------------------------|-----------------------|----------------------|
| Fenton | 1.13x10 ⁻³ | 0.1062 |
| Dióxido de cloro | 8.5x10 ⁻³ | 8.7x10 ⁻³ |

En la tabla 5.18 se puede observar que el método de Fenton tiene una velocidad de reacción mayor que el método de dióxido de cloro, de acuerdo al método de integración gráfico.

6. Conclusiones y recomendaciones

6.1. Conclusiones

Se llevó a cabo la degradación de 2,4,6-triclorofenol por medio de la reacción de Fenton y por la utilización de dióxido de cloro, ya que es una molécula compleja, se espera que sean efectivos los métodos para compuestos más sencillos como fenoles y fenoles monosustituídos.

Este estudio muestra que la reacción de Fenton es efectiva para la degradación de 2,4,6-triclorofenol, pero solo bajo ciertas condiciones, ya que los reactivos tienen que ser dosificados y solo bajo pH entre 3 y 5, si bien los porcentajes de remoción son del 96%, es difícil su aplicación y a nivel industrial se necesitaría de equipo y personal calificado para su utilización.

El dióxido de cloro, tiene buenos porcentajes de remoción (mayores al 50%) de 2,4,6-triclorofenol, si bien no son altos como en el método de Fenton, su aplicación es fácil y funciona en un intervalo amplio de pH, lo que permitiría su aplicación en la industria sin necesidad de equipo especial.

La aplicación del método de Fenton o el método de dióxido de cloro, dependerá de la naturaleza de las aguas residuales que se pretenda tratar, así como de la cantidad de contaminante que se desee remover.

El diseño experimental es una forma de optimizar las condiciones experimentales a través de la utilización de graficas de probabilidad normal y pruebas de error, lo que nos permite identificar las variables principales para construir un modelo matemático de predicción real.

6.2. Recomendaciones

- Establecer y aplicar metodología, para realizar pruebas en aguas residuales industriales
- Aplicar los modelos matemáticos a la remoción de contaminantes en aguas industriales
- Probar nuevos compuestos para ampliar el intervalo de pH, en que la reacción de Fenton se lleva a cabo
- Analizar los residuos para dar el mejor tratamiento a estos

7. Bibliografía.

1. UNESCO, Agua para todos, Agua para la vida. Informe de las naciones unidas sobre el desarrollo de los recursos hídricos en el mundo. **2001**.
2. Sen Gupta S., S. M., Noser C. A., Ghosh A., Steinhoff B., Lenoir D., Horwitz C. P., Schramm K. W. and Collins T. J., Rapid total destruction of chlorophenols by activated hydrogen peroxide. *Science* **2002**, 296, 326-328.
3. Antonio Rodriguez, P. L. G., R. Rosal García, M. Dorado Valiño, S. Villar Fernández, J. M. Sanz García, *Tratamientos avanzados de aguas residuales industriales*. Madrid, España, 2006.
4. S., R., *Chlorinated organic compounds in the environment: regulatory and monitoring assessment*. Boca Raton, Florida 1997.
5. Philippopoulos, G. H. a. C., Homogeneous oxidations of phenols in aqueous solution with hydrogen peroxide and ferric ions. *Water Science and Technology* **1997**, 36, 151-154.
6. Buxton G. V., C. L. G., W. P. Helman and A. B. Ross, Critical review of rate constant for reactions of hydrated electrons, hydrogen-atoms and hydroxyl radicals ($\cdot\text{OH}/\cdot\text{O}$) in aqueous-solution. *Physics Chemistry* **1998**, 17, 513-886.
7. J., S. Y. F. a. p. J., Photochemical-reaction involved in the total mineralization of 2,4-D by $\text{Fe}^{3+}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$. *Environmental Science Technology* **1993**, 27, 1696-1696.
8. Kunai A., S. H., S. Ito and K. Sasaki, The role of oxygen in the hydroxylation reaction of benzene with Fenton reagent -O- 18 tracer study. *American Chemical Society* **1986**, 108, 6012-6016.
9. Degrémont, *Manual técnico del agua*. Paris, 1979.
10. Helmer, R., Water Pollution Control. *Organización Mundial de la Salud* 2001.
11. SEMARNAP, Análisis del desempeño ambiental. *Organización para la Cooperación y el Desarrollo Económico (OCDE)* **1998**.

12. A., T. N. a. B., *Environmentally*. New York 1990.
13. Jauge, F. N. a. P., Nociones básicas de toxicología. Centro Panamericano de Ecología Humana y Salud. Organización Panamericana de la salud. *Organización mundial de la salud, México 1985*.
14. Fair, G. M., J.C. Geyer, y D.A. Okun, *Water and Wastewater Engineering*. Nueva York, 1966; Vol. 2.
15. Feachem, R. G. y o., *Sanitation and Disease: Health Effects of Excreta and Wastewater Management*. Chishester, Reino Unido, 1983.
16. Vicente, A. M., *Manual del agua. Ciencia tecnología y legislación*. 2012; Vol. 1, p 390.
17. Bueno, J. L. S., H. y Lavin, A.G., *Contaminación e Ingeniería Ambiental: Contaminación de las Aguas*. 1997; Vol. 3.
18. Celenza, G. J., *Industrial Waste Treatment Process Engineering guide: Biological Processes*. 2000; Vol. 2, p 207.
19. Pera-Titus M., G.-M. V., Baños M. A.; Jiménez J., Esplugas S., Degradation of chlophenols by means of advanced oxidation processes: a general review. *Applied Catalysis* **2004**, 47, 219-256.
20. Baker, R. W., *Microfiltration, Membrane Technology and Applications*. United Kingdom, 2004; p 275 - 300.
21. McCabe, W. L. S., J.C.; Harriot, P., *Unit Operations of Chemical Engineering*. 6th ed.; 2001.
22. Espulgas, S., Giménez J., Contreras, S., Pascual, E. y Rodríguez M. , Comparison of different advanced oxidation processes for phenol degradation. *Water Research* **2002**, 1034-1042.
23. S., I., Técnicas de eliminación de los PCBs. *Ingeniería Química* 1988, pp 65-69

24. Gogate, P. R. y. P., A. B. , A review of imperative technologies for wastewater treatment I: Oxidation technologies at ambient condition. *Advances in Environmental Research* **2004a**, 8, 5001-5051.
25. J., P. J., Dark and photoassisted Fe³⁺ catalyzed degradation of chlorophenoxy herbicides by hydrogen-peroxide. *Environmental Science Technology* **1992**, 26, 944-951.
26. Torrades F., G.-M. J., Garcia-Hortal J., Nuñez L., Domenech X. and Peral J. , Decolorization and mineralization of homo- and hetero-bireactive dyes undeir Fenton and Photo-Fenton conditions. *Coloration Technology* **2004**, 120, 188-194.
27. Pouloupoulos, P. C. J. a. S. G., Photo-assisted oxidation of an oily wastewater using hydrogen peroxide. *Hazardous Materials* **2003**, 98, 201- 210.
28. Peeters, J. E., E. A. Mazas, et al. , Effect of disinfection of drinking-water with ozone or chlorine dioxide on survival of cryptosporidium-parvum oocyst. *Applied and environmental microbiology* **1989**, 55(6), 1519-1522.
29. Masschelein, W. J., J. M. Mainguy, et al. , Use of chlorine dioxide for the disinfection of treated wastewater (secondary effluent). Chemical Oxidation. *Technologies for the Nineties* **1997**, 6, 85-114.
30. Masschelein, W. J., The estate of art in the use of chlorine dioxide and ozone in the treatment of water. *Water Sanitation* **1980**, 6(3), 116-129.
31. Masschelein, W. J., *Chlorine Dioxide: Chemistry and environmental impact of oxichlorine compounds*. Brussels, 1999.
32. Aston, R. N., *Production of Chlorine Dioxide*. United Stated of America, 1948.
33. F., P. A., *An introduction to free radical chemistry*. England, 2002.
34. Yang C.C., L. C. Y., Remedation of TCE conttamineted soils by situ EK-Fenton proc. *Hazardous Materials* **2001**, B85, 317-331
35. Teel A. L., W. R. J., Degradation of carbon tetrachloride by modified Fenton's reagent. *Hazardous Materials* **2002**, B94, 179-189

36. Chu W., W. C. C., A disappearance model for the prediction of trichlorophenol ozonation. *Chemosphere* **2003**, 51, 289 - 294.
37. Brillas E., B. B., Sires I., Garrido J. A., Rodriguez R. M., Arias C., Cabot P.L., Comninellis C., Electrochemical destruction of chlorophenoxy herbicides by anodic oxidation and electro-Fenton using a boron-doped diamond electrode. *Electrochimica Acta* **2004**, 49 (4487-4496).
38. Masschelein, W. J., Chlorine Dioxide: Chemistry and environmental impact of oxichlorine compounds. *Ann Arbor science, Brussels* **1979**.
39. Mc Murry, J., *Química Orgánica*. México, 2001.
40. Daniels, D. G. H. a. J. K. W., Laboratory preparation of chlorine dioxide. *Chemistry & industry* **1957**, 36, 1214-1214.
41. Sun and Pigantello J.J., Activation of hydrogen peroxide by iron (III) chelates for abiotic degradation and insecticides in water. *Agricultural and Food Chemistry* **1993**, 41 (2), 308-312.