



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

FACULTAD DE QUÍMICA

TÍTULO DEL TEMA ESCRITO

TESIS

PROPUESTA PARA EL ANÁLISIS DE ESCALAMIENTO PILOTO PARA LA PRODUCCIÓN

DE FERRATO DE SODIO

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE

INGENIERO QUÍMICO

PRESENTA

MAURICIO ARTEAGA HERNÁNDEZ



MÉXICO, D.F.

2012



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

JURADO ASIGNADO:

PRESIDENTE: Profesor: VÍCTOR MANUEL LUNA PABELLO
VOCAL: Profesor: MARÍA RAFAELA GUTIÉRREZ LARA
SECRETARIO: Profesor: GEORGINA FERNÁNDEZ VILLAGÓMEZ
1er. SUPLENTE: Profesor: NESTOR NOÉ LÓPEZ CASTILLO
2° SUPLENTE: Profesor: ALFONSO DURÁN MORENO

SITIO DONDE SE DESARROLLÓ EL TEMA:

INSTITUTO DE CIENCIAS DEL MAR Y LIMNOLOGÍA

LABORATORIO DE FISICOQUÍMICA MARINA

LABORATORIO DE BIOGEOQUÍMICA ACUÁTICA

ASESOR DEL TEMA:

Dra. GEORGINA FERNÁNDEZ VILLAGÓMEZ

SUSTENTANTE :

MAURICIO ARTEAGA HERNÁNDEZ

Índice general

Índice general	1
Lista de figuras	3
Lista de tablas	6
1. Introducción	12
1.1. Objetivo general	14
1.2. Objetivos particulares	14
1.3. Alcances	14
2. Generalidades	15
2.1. Antecedentes	15
2.2. Aplicaciones	17
2.2.1. Control de bioincrustación con ferrato	17
2.2.2. Conversión química de recubrimientos con ferratos	19
2.2.3. Tratamiento fisicoquímicos avanzados para agua resi- dual vs ferrato	20
2.2.4. Sustancias químicas usadas en el tratamiento de agua residual.	21
2.2.5. Ferrato como tratamiento fisicoquímico	23
2.2.6. Síntesis verde	31
2.2.7. Tratamiento de biosólidos	32
2.2.8. Super baterías de hierro	33
2.2.9. Eliminación de agentes de armas químicas	36
2.3. Métodos de síntesis	37
2.3.1. Métodos secos	37
2.3.2. Métodos húmedos	42
2.3.3. Métodos electroquímicos	43

<i>ÍNDICE GENERAL</i>	2
3. Metodología	47
3.1. Etapa I: ferrato sólido	47
3.2. Etapa II: ferrato líquido y desarrollo del prototipo	51
3.2.1. Caracterización	54
3.2.2. Desarrollo experimental	54
3.2.3. Desarrollo de un prototipo	55
4. Resultados y su Evaluación	64
5. Conclusiones y Recomendaciones	76
5.0.4. Conclusiones	76
5.0.5. Recomendaciones	77
Anexos	79
A. Propiedades Físicas	80
B. Propiedades Químicas	82
C. Dibujos y Diagramas	85
D. Guías, tablas, catálogos y auxiliares	89
Referencias	91

Lista de figuras

2.1. Desempeño del ferrato vs la formación de biopelícula (Thomas, 1983).	18
2.2. Desinfección de <i>E. coli</i> en agua a pH 8.9 (Sharma, 2007)	24
2.3. Comparación del desempeño de desinfección entre NaClO vs Ferrato (Sharma <i>et al.</i> , 2004).	25
2.4. Comparación de remoción de THMFP tratada con ferrato y sulfato férrico (Jia-Qian. <i>et al.</i> , 2001).	26
2.5. Procedimiento para el atraque y desembarque (BBC, 2012). . .	30
2.6. Comparación de descarga de super baterías de hierro contra descarga de baterías estándar y baterías de alto desempeño en configuración cilíndrica en tamaño AAA (Licht <i>et al.</i> , 1999a).	35
2.7. Autociclización del gas mostaza en medio acuoso resultando en una deshalogenación (Karam <i>et al.</i> , 2005).	36
2.8. Diagrama de flujo sugerido para la síntesis de Fe(VI) a partir de residuos de sulfato ferroso (Kanari <i>et al.</i> , 2001).	38
2.9. Representación esquemática de el experimento montado para la obtención de ferrato en laboratorio (Kanari <i>et al.</i> , 2005).	39
2.10. Sistema piloto por lotes de 150 kg (Sharma, 2008a).	40
2.11. Evolución de los gránulos de hidróxido de potasio durante la reacción (Ostrosi, 2007).	40
2.12. Dibujo esquemático del equipo de lecho fluidizado (Sharma, 2008a).	41
2.13. Síntesis de ferrato de sodio vía húmeda (Thompson <i>et al.</i> , 1951a).	42
2.14. Esquema de una celda electroquímica para la producción de ferrato (Alsheyab <i>et al.</i> , 2009b).	44
2.15. Propuesta de síntesis electroquímica para Fe(VI) para el tratamiento de agua (Sharma, 2008b).	45
3.1. Etapa I se caracteriza por realizar la síntesis del ferrato sólido y su caracterización.	47

3.2. Diagrama de flujo para la síntesis de ferrato de potasio sólido produciendo <i>in situ</i> el oxidante (KClO) modificado de (Delaude. y Laszlo, 1996).	48
3.3. Proceso de síntesis de ferrato de potasio	50
3.4. Etapa II se caracteriza por realizar la síntesis del ferrato líquido, estudio cinético, resistencia de materiales, diseño y construcción del prototipo.	52
3.5. Primer paso de síntesis del gas cloro como en el caso de la síntesis sólida.	53
3.6. Formación de hipoclorito <i>in situ</i> produciendo un precipitado el cual es necesario remover para iniciar la reacción.	53
3.7. Elementos internos estáticos de un mezclador estático que subdivide el flujo (Mcmillan y Cameron, 2005).	58
3.8. Opciones de diseño de mezcladores estáticos. De izquierda a derecha: mezclador de vórtice (tipo KVM), platos corrugados (tipo SMV), paletas montadas en la pared (tipo SMF), barra cruzadas (tipo SMX), hélice girada (tipo KHT), barra cruzada (tipo SMXL) (Paul <i>et al.</i> , 2004).	58
3.9. Inconvenientes de usar un mezclador dinámico para este sistema de reacción. Por un lado resuelve el problema de la formación de flóculos figura (a) y por el otro incrementa la formación de espuma la cual puede inhibir la reacción figura (b).	59
3.10. Para las pruebas de recubrimiento se utilizó cobre por su maleabilidad (a) y se montó un sistema de agitación para las pruebas de resistencia química inciso (b)	60
3.11. Se superó la prueba de resistencia el polímero aplicado no se disolvió en el medio de reacción.	60
3.12. Mezclador construido el laboratorio integrado al intercambiador.	61
3.13. Desarrollo del prototipo etapa I.	62
3.14. Desarrollo del prototipo etapa II.	63
4.1. Pruebas de orden 0 para temperaturas: 30, 32 y 34 °C.	64
4.2. Pruebas de orden 0 para temperaturas: 36, 38, 40 y 42 °C.	65
4.3. Gráficos para determinar el orden con respecto a la especie ClO ⁻	66
4.4. Gráficos para determinar el orden con respecto a la especie ClO ⁻ aplicando logaritmos a los resultados obtenidos previamente.	67
4.5. Corridas I, II y III a 30 °C.	68
4.6. Corridas I, II y III a 32 °C.	69

4.7. Corridas I, II y III a 34 °C.	70
4.8. Corridas I, II y III a 36 °C.	71
4.9. Corridas I, II y III a 38 °C.	72
4.10. Corridas I, II y III a 40 °C.	73
4.11. Corridas I, II y III a 42 °C.	74
4.12. Relación que guarda la absorbancia en función del tiempo a diferentes temperaturas.	75
A.1. Espectro de absorción de FeO_4^{2-} , FeO_4^{3-} , $[(\text{P}_2\text{O}_7)_2\text{Fe}^{\text{VI}}\text{O}]^{-6}$ en disoluciones acuosas a 24°C y pH 10 (Bielski, 1990).	80
A.2. Estructura del ión FeO_4^{2-} citado en (Ostrosi, 2007).	81
B.1. Diagrama de Pourbaix del sistema de reacción a 42°C	82
B.2. El diagrama de Latimer presenta los principales estados de oxidación para Fe y es de utilidad para generar del diagrama de Frost citado en (Ibanez <i>et al.</i> , 2004).	83
B.3. El diagrama de Frost permite observar fácilmente el poder oxidante de una sustancia en este caso el ión ferrato citado en (Ibanez <i>et al.</i> , 2004).	83
C.1. Diagrama propuesto para la síntesis de ferrato	85
C.2. Dibujo mecánico del mezclador estático construido	86
C.3. Propuesta para prototipo transportable	87
C.4. Propuesta para planta piloto transportable	88
D.1. Puntos posibles para la aplicación de sustancia química para la remoción de fósforo: a) antes del tratamiento primario, b) antes y/o después del tratamiento biológico, c) después del tratamiento secundario y d-f) en distintos puntos esta práctica se conoce como dosis dividida (McGraw-Hill, 2003)	90

Lista de tablas

2.1. Comparación de desempeño de coagulantes a dosis óptimas (Sharma <i>et al.</i> , 2004)	27
2.2. Dosis requerida para la remoción del 90 % de H ₂ S (Sharma, 2008c).	27
2.3. Eficiencia de remoción de metales pesados (Sharma, 2008c).	28
2.4. Capacidad de carga teórica de 3 electrones para varias sales de Fe(VI) (Sharma, 2008d).	35
2.5. Comparación de los procesos fluidizados (Sharma, 2008a).	41
2.6. Comparando desempeño de tratamiento de aguas residuales con sulfato férrico y ferrato (Alsheyab <i>et al.</i> , 2009b).	46
3.1. Cambio de la pureza del ferrato sólido obtenido en el laboratorio.	49
3.2. Resultados obtenidos para síntesis de ferrato sólido vía húmeda.	51
4.1. Datos para la obtención del orden de reacción con respecto a la especie ClO ⁻¹	66
4.2. Logaritmo de los datos para la obtención del orden de reacción con respecto a la especie ClO ⁻¹	67
4.3. Resultado a 30° C	68
4.4. Resultados a 32° C	69
4.5. Resultados a 34° C	70
4.6. Resultados a 36° C	71
4.7. Resultados a 38° C	72
4.8. Resultados a 40° C	73
4.9. Resultados a 42° C	74
A.1. Distancia M-O de los tetrahedros MO ₄ ²⁻ (M = Fe, Cr, Mn, S) (Audette <i>et al.</i> , 1971).	81
B.1. Comparación de los potenciales de reducción de Fe (VI) con oxidantes usados en el tratamiento de agua (Lee <i>et al.</i> , 2004).	84

D.1. Guía para aplicaciones en régimen turbulento o laminar. a, aplicable; b, aplicación típica; c, el mejor opción. *, cuando el control de temperatura sea requerido; †, específico para diámetros grandes y secciones no redondas; ‡, fluidizado de partículas sólidas (Paul *et al.* , 2004). 89

Agradecimientos

Al Instituto de Ciencia y Tecnología del Distrito Federal por el soporte financiero a través del convenio PICO8-18 sin el cual este proyecto no habría llegado a buen puerto.

Al Dr. Felipe Vázquez Gutiérrez por la oportunidad y libertad brindada para participar en tan importante proyecto in memoriam descance en paz.†

A la Dra. Georgina Fernández Villagómez por su comprensión y por adoptarme como su tesista.

Al Dr. Martín Merino Ibarra, coordinador del proyecto, por la confianza brindada para continuar aportando al proyecto.

Al Biol. Antonio Fausto por su apoyo técnico en mi estancia en el laboratorio de fisicoquímica marina.

Al Hidrobiólogo Fermín Sergio Castillo Sandoval por sus sugerencias y apoyo técnico en laboratorio de biogeoquímica acuática.

A los trabajadores del taller de mantenimiento del laboratorio de ingeniería química de la Facultad de Química por su apoyo técnico: Alejandro y Oscar.

Agradecimientos

A mi padre que siempre ha estado ahí a mi lado y por su ejemplo que me ha dado.

A mi madre que no importando la distancia estuvo conmigo.

A mis hermanos que estuvieron presentes en mi pensamiento.

A mis compañeros del movimiento estudiantil 1999 por todas las lecciones y batallas libradas.

A todos aquellos que me faltaron en esta lista, todos ellos son vida lo único que me queda decirles es...

Gracias a la vida que me ha dado tanto...

Agradecimientos

A mi nueva familia Silvia Citlalli y Mauricio Emiliano con amor y dedicación les presento mi trabajo.

Gracias por seguirme inspirando

Mauricio Emiliano se que aún eres muy pequeño para comprender este mensaje que líneas abajo reproduxí, espero lo comprendas cuanto adquieras la capacidad de leer y entiendas este mensaje que quiero transmitirte. Cuando te enfrentes a cualquier adversidad en la vida ello incluye las decisiones que tomes en tu vida.

Hay hombres que luchan un día y son buenos, otros luchan un año y son mejores, hay quienes luchan muchos años y son muy buenos, pero están los que luchan toda la vida, y esos son los imprescindibles.

*Eugen Berthold Friedrich Brecht
dramaturgo y poeta alemán*

Resumen

El presente trabajo pretende hacer una propuesta para el análisis de escalamiento piloto para la producción de ferrato de sodio para su aplicación en el tratamiento de agua a partir de ensayos previamente descritos. De dicho análisis se obtendrá información práctica que permita emplear una tecnología que ya es considerada como amigable con el medio ambiente.

En primer capítulo se hace una breve introducción sobre las consecuencias que tiene nuestro estilo de vida en el ambiente, en el segundo capítulo se hace una revisión de los primeros estudios realizados a esta sal antecedentes históricos también se hace una revisión de las principales aplicaciones potenciales que se le atribuyen a dicha sal, en capítulo tres se presenta la parte experimental que se realizó tanto en la síntesis de la sal en su forma sólida como la forma líquida, para después describir la etapa que consistió en el diseño y construcción de un prototipo que permitiera sintetizar la sal en su forma líquida, para el capítulo cuatro se presentan los resultados obtenidos de un estudio cinético, así como el rendimiento alcanzado con el prototipo construido.

Capítulo 1

Introducción

La industria química ha contribuido al progreso de la economía mundial desde el siglo pasado. Sin embargo, la producción de fármacos, fibras sintéticas y compuestos finos para mantener nuestra salud y estilo de vida ha derivado en muchos problemas ambientales como el calentamiento global, decaimiento de la capa de ozono en la estratósfera y la dispersión de sustancias tóxicas a nivel mundial (Molnár, 2005). Por ejemplo, el derrame de benceno en China (2005) llegó hasta Rusia recorriendo mas de 100 km o el derrame de bauxita en Hungría (2010)(un millón de metros cúbicos vertidos al Danubio). Es entonces crítico el desarrollo de tecnología limpia y benigna para la prevención de contaminación del medio ambiente.

Los problemas de sustentabilidad en la distribución de agua potable en las ciudades esta relacionada con la cantidad y calidad del agua. En el contexto de sistemas de distribución de agua potable en ciudades, la sustentabilidad podría describirse como la tarea de: cubrir las necesidades y aspiraciones de la generación presente sin comprometer la capacidad de las generaciones futuras para cubrir sus necesidades.

La química verde también conocida como la química benigna o química limpia, consiste en el diseño, desarrollo e implementación de procesos y productos químicos para reducir o eliminar el uso y generación de sustancias peligrosas para la salud humana y medio ambiente (Ghernaout *et al.* , 2011). Esta característica permite su aplicación en cualquier etapa del ciclo de la vida, como el cambio climático, la producción de energía y la disponibilidad de agua segura y de calidad. Los principios que guían a la química verde darán como resultado productos y procesos que sean rentables a largo plazo.

Los ferratos han demostrado ser efectivos en desinfección, estabilización, control de olor, inmovilización de nutrientes, así como la oxidación y destrucción de orgánicos refractarios en el tratamiento de agua, agua residual y residuos sólidos producidos estos últimos por los tramientos. Históricamente

no existe un método con un costo-beneficio alto que produzca un reactivo superoxidante que permita su empleo en corrientes residuales. Hasta hoy día existe un método de síntesis que produce el ferrato en forma líquida en el lugar que se requiera haciendo con esto posible su empleo por primera vez de este poderoso oxidante considerado como amigable con el ambiente (Reimers *et al.* , 2005). El presente trabajo pretende proponer una alternativa para la síntesis de dicha sal mediante esta forma líquida.

1.1. Objetivo general

Desarrollar una propuesta para el análisis de escalamiento piloto para la producción de ferrato de sodio a través de ensayos previamente descritos.

1.2. Objetivos particulares

Diseñar un prototipo para la síntesis de ferrato de sodio líquido considerando materiales altamente resistentes y reactivos económicos.

Construir un prototipo para la síntesis de ferrato de sodio líquido basándose en especificaciones comerciales.

Estudiar el orden de reacción de las especies involucradas en la síntesis a través de ensayos en el laboratorio.

1.3. Alcances

- Se realizará síntesis con reactivos comerciales
- Se probarán diversos materiales para observar su resistencia a las condiciones de operación
- Se realizarán pruebas de síntesis con el prototipo construido

Capítulo 2

Generalidades

2.1. Antecedentes

El hierro es uno de los elementos de transición más abundantes de la tierra y existe en compuestos con estados de oxidación de Fe^{+2} y Fe^{+3} , estos iones de hierro generalmente están involucrados en procesos de transferencia de electrones en sistemas biológicos. El hierro en estados de oxidación superiores Fe^{+4} , Fe^{+5} y Fe^{+6} están involucrados en procesos enzimáticos, síntesis orgánica y química Fenton. Bajo ambientes fuertemente oxidantes es como se obtienen dichos estados de oxidación (Yurii *et al.*, 2007; Molnár, 2005; Sharma, 2008e).

En 1702 G.E. Stahl reporta en su obra *Opusculum Chymico Physico Medicum*, la teoría del flogisto, la cual pretendía dar explicación al fenómeno de la combustión y describir los cambios que sufría la materia generados por el fuego, hasta que en 1773 Antoine Laurent Lavoisier quien se considera el padre de la química moderna demostró la inexistencia del flogisto pues dicha teoría no podía explicar los cambios de masa que sufría la materia antes y después de la combustión, cosa que Lavoisier sí demostró (Donovan., 1993).

En su afán por demostrar la teoría del flogisto en su obra *Opusculum*, Stahl describe un experimento en donde provoca la ignición de hierro con sal pétrica (salitre), la masa formada la adicionaba al agua resultando en una disolución alcalina color púrpura (Stahl, 1715). Investigaciones posteriores demuestran que el color púrpura observado en este experimento es debido a que el álcali toma parte del hierro en solución y lo oxida hasta $\text{Fe}(\text{VI})$, el cual es el causante de dicha coloración (Jules. *et al.*, 1878).

Stahl (1702) menciona que la mezcla de hierro en ácido nítrico se vierte en pequeñas porciones dentro de una solución concentrada de potasa (cenizas nota del traductor), en donde el hierro se disuelve con agitación constante

obteniendo un color rojo óxido antes de alcanzar el color púrpura definitivo (Stahl, 1715). Claude (1875) intenta dar una explicación a este fenómeno sugiriendo que “probablemente el ácido nítrico que Stahl usó contenía suficiente ácido clorhídrico para hacer la reacción posible”. En el mismo artículo el autor menciona que no ha podido constatar la veracidad de este experimento y argumenta que sólo es factible la formación de ferratos por la vía húmeda a partir de cloruro de hierro (Rosell., 1895).

En 1802 el ferrato de potasio es redescubierto por Ekeberg, fusiona gadolinita con potasa cáustica, la cual esta compuesta por silicatos de itrio, berilio y hierro. Los óxidos de hierro que contiene el mineral son oxidados en presencia de potasa. Sin embargo, ni Stahl ni Ekeberg se preocuparon por caracterizar los compuestos de hierro formados (Rosell., 1895). Es Frémy (1840) quién atribuye el color púrpura a el estado de oxidación elevado (Delaude. y Laszlo, 1996). Los trabajos de J. Denham Smith y H. Rose confirman los resultados obtenidos por Frémy (Rosell., 1895).

El primer estudio sistemático sobre los métodos de obtención de estas sales de hierro y que aún son vigentes lo lleva a cabo Moeser donde describe tres formas de obtenerlos (Moeser, 1897):

- Seca
- Electroquímica
- Y húmeda

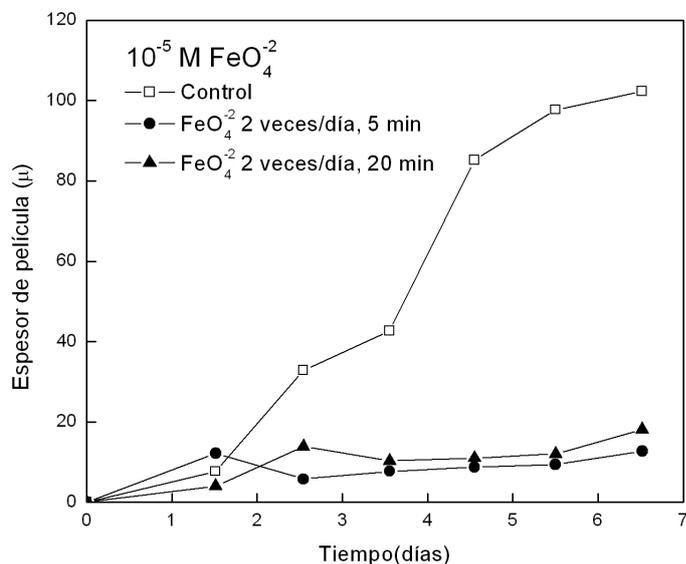
2.2. Aplicaciones

Existen varios factores responsables de la vida sobre la tierra, ello incluye la distancia ideal al sol y la rotación estable del planeta lo cual deriva en un planeta habitable. Sin embargo, una vista desde el espacio exterior da una idea más completa de la historia del por qué la vida como se le conoce es próspera, la superficie de la tierra está ocupada por aproximadamente 71 % de agua. El vapor de agua proveniente de los océanos se eleva y precipita después para reponer con agua fresca a los continentes y como gas de efecto invernadero calienta la tierra, el agua actúa no sólo como un medio para la vida, sino también como un medio de transporte de compuestos que pueden amenazar la vida (Dunnivant y Anders., 2006).

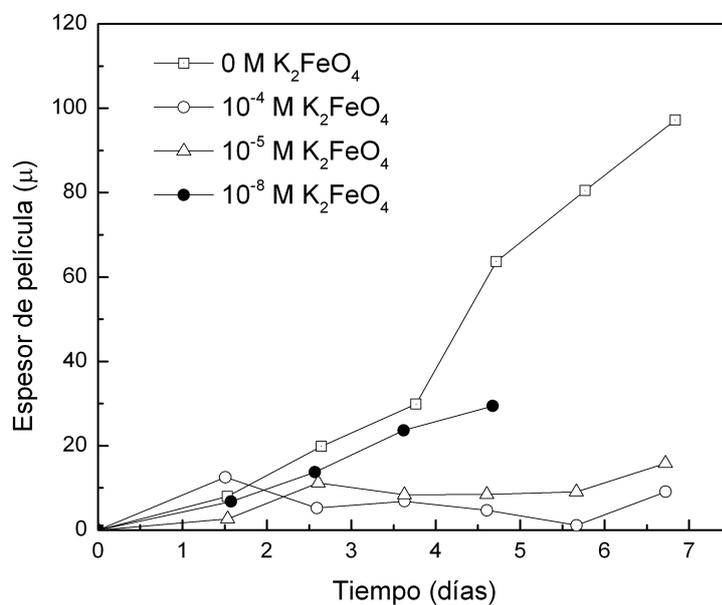
El proceso de oxidación química ha sido extensamente empleado para el tratamiento de agua, con ello se busca reducir la liberación de contaminantes en ambientes acuáticos. Los oxidantes más demandados para estos fines incluyen al cloro, dióxido de cloro, ozono y radicales hidroxil (fenton) (Lee. y von Gunten., 2010).

2.2.1. Control de bioincrustación con ferrato

La formación de películas microbiológicas en la superficie interna de los equipos genera problemas con altos costos a la industria. Aunque el mecanismo por el cual los microorganismos se llegan a fijar en la superficie de los sólidos no se comprende aún del todo, ello ha generado extensos tratados sobre el tema, especialmente en áreas de condensación. Generalmente el crecimiento de esta biocapa en las plantas de generación de electricidad se controla con cargas intermitentes de agua clorada en la mayoría de los casos la cloración es exitosa, esta operación mantiene limpios los tubos de los condensadores en sistemas de enfriamiento, ello deriva en una adecuada transferencia de calor. Sin embargo, numerosos investigadores han demostrado que el cloro residual y los productos de oxidación son tóxicos para los organismos en aguas naturales. Estos estudios concluyen que un nivel seguro de cloro residual es de 0.003 mgL^{-1} para cargas continuas y 0.04 mgL^{-1} para cargas intermitentes. En la figura 2.1 se puede observar el desempeño del ferrato en el desarrollo de la biopelícula.



(a) Efecto en el desarrollo de la película a diferentes concentraciones. Dosis cada 12 h por 20 min de contacto.



(b) Efecto a diferentes concentraciones sobre el desarrollo de la película. Dosis de ferrato cada 12 por 20 min de contacto.

Figura 2.1: Desempeño del ferrato vs la formación de biopelícula (Thomas, 1983).

Se han considerado compuestos químicos que también son oxidantes fuertes para reemplazar el cloro, todos tienen inconvenientes en su capacidad para controlar el crecimiento de biopelícula ya sea por su toxicidad al ambiente o por su costo. El ferrato puede controlar efectivamente la incrustación por microorganismo siendo seguro con el ambiente (Thomas, 1983).

2.2.2. Conversión química de recubrimientos con ferratos

Existen dos procesos basados en cromo VI para la conversión química de recubrimientos, el primero consiste en una oxidación anódica (anodizado) en la cual se sumerge el componente metálico en un baño crómico o de ácido sulfúrico y se hace pasar una corriente eléctrica al sustrato (Minevski. *et al.*, 2002).

El segundo proceso es conocido como la conversión química del recubrimiento y consiste en la aplicación manual, aspersión o inmersión del sustrato en una solución de ácido crómico, sin que exista la aplicación de una corriente eléctrica externa. Por lo general, la conversión química de la superficie en los recubrimientos de metales es un proceso que consiste en oxidar todo o parte del sustrato metálico. Esta conversión provee alta resistencia a la corrosión, así como una superficie apta para pintarse. La aplicación industrial de pinturas sobre metal requiere el uso de la conversión química del recubrimiento, particularmente cuando demanda un alto desempeño (Minevski. *et al.*, 2002).

Otros métodos que no están basados en cromo VI como:

- Sol-gel el cual usa polímeros u óxidos de metal mezclados en alguna proporción para formar complejos por la hidrólisis de un precursor adecuado.
- Recubrimiento de fluorozirconio emplea sales de metales de transición mezclados con flúor para producir una delgada película en el sustrato.
- Recubrimiento basado en cobalto y molibdeno.
- Sales de metales de tierras raras pueden aplicarse mediante al inmersión en caliente creando capas protectoras de óxido.
- Disoluciones de permanganato crean capas de óxido de manganeso en el sustrato, muy semejante a las generadas por cromo VI.
- Ácido de fluotitanio H_2TiF_6 depositado con polímeros dan resistencia a la corrosión, pudiéndose hacer a temperatura ambiente.

A pesar de todas estas alternativas, existe una creciente necesidad de que los tratamientos para la protección a la corrosión puedan llevarse a cabo

bajo un variedad de condiciones y sustratos, adicionalmente sería deseable que el tratamiento provea un adecuado recubrimiento para el recibimiento de materiales orgánicos o pinturas que darían protección adicional. Es aquí donde una novedosa tecnología tiene cabida en la preparación de estas superficies a través de la oxidación de la superficie mediante ferratos (Minevski. *et al.* , 2002).

2.2.3. Tratamiento fisicoquímicos avanzados para agua residual vs ferrato

Convencionalmente el agua residual es descargada al ambiente después de remover la mayoría de los sólidos suspendidos en tratamientos primarios y en un tratamiento secundario se degradan las sustancias orgánicas. Estos tratamientos no son suficientes para obtener efluentes con una calidad de reúso. La tendencia actual es cambiar hacia un reciclado total del agua, con la cual se promueve procesos ecológicamente sustentables que permitan el manejo del agua residual como un recurso no como un deshecho y al mismo tiempo reducir la demanda de agua de los recursos naturales existentes. Es aquí donde los tratamientos terciarios son requeridos para eliminar los orgánicos, sólidos y microorganismos patógenos (Wang *et al.* , 2007).

Los procesos de tratamiento avanzado utilizados para agua residual son conocidos como fisicoquímicos. Coagulación-floculación, filtración y sedimentación seguida de cloración son formas estándar en un esquema de tratamiento avanzado. El proceso de coagulación-floculación se emplean sustancias químicas como aluminio, cloruro férrico y algunas formas avanzadas de floculación se adicionan para neutralizar cargas y aglomerar partículas coloidales en sedimentables y filtrables (Wang *et al.* , 2007).

En este proceso la mayoría de los contaminantes orgánicos son desestabilizados y subsecuentemente removidos por sedimentación y filtración. En una planta de tratamiento mediante un mezclador mecánico se puede proveer uniformidad al coagulante (mezclado rápido) y llevar a las partículas desestabilizadas a formar floc (mezclado lento). Sedimentación es el proceso de separación que emplea el principio gravitacional. El tanque de sedimentación colecta las partículas desestabilizadas en el proceso de floculación-coagulación y produce un efluente relativamente clarificado para el siguiente proceso: la filtración (Wang *et al.* , 2007).

2.2.4. Sustancias químicas usadas en el tratamiento de agua residual.

Sulfato de Aluminio o Alumbre

Esta sustancia química se usa frecuentemente como coagulante y puede ser usado en forma líquida o sólida. Generalmente esta definido por su contenido de alumbre expresada como Al_2O_3 el cual es aproximadamente el 17%. La densidad aparente de este sólido es de 1000 kgm^{-3} . La forma líquida está definida por su contenido de alúmina la cual puede estar entre 8 y 8.5% o 48-49% de sólido seco equivalente. La solución acuosas de alumbre es muy ácida con un pH entre 2.0-3.8 dependiendo del coeficiente molar sulfato/alumbre. Esta acidez debe ser considerada para fines de almacenamiento, preparación y distribución (Wang *et al.* , 2007).

Amonio

Esta sustancia química es utilizada como agente desinfectante. Normalmente se requiere de un alimentador del líquido y se aplica con un alimentador de gas. Cuando se disuelve en agua forma NH_4OH conocido como hidróxido de amonio o amonia. Su uso es con fines de desinfección ya que produce cloramidas (Wang *et al.* , 2007).

Hidróxido de calcio y óxido de calcio

La cal es la sustancia más empleada para la neutralización, precipitación, coagulación y remoción de carbonatos. Para estos propósitos la cal viva y cal hidratada son usados. La cal viva es óxido de calcio entre un 70-96% de CaO . La densidad aparente varía entre $800\text{-}1200 \text{ kgm}^{-3}$. La cal viva no deberá contener menos del 90% de óxido de calcio y el contenido de materia insoluble no debe ser menos del 5%. La cal viva se usa en tratamientos de agua en forma de polvo. Su ventaja es su bajo costo, ocupa menos espacio para una misma cantidad de iones de calcio (Wang *et al.* , 2007).

Dióxido de carbono

Esta sustancia se usa para recarbonatar agua que ha sido suavizada y saturada con CaCO_3 ó que contiene un exceso de Ca(OH)_2 . Su disolución forma una agua muy corrosiva que contiene ácido carbónico. Dióxido de carbono puede llevar en forma de gas licuado o producirse en el sitio por la quema de aceite o gas (Wang *et al.* , 2007).

Cloruro férrico

El cloruro férrico se emplea como coagulante. Tiene dos formas una líquida y otra sólida. La líquida es la forma más común para el tratamiento de agua residual. La forma líquida puede contener entre un 20-40 % de FeCl_3 . En soluciones acuosas el cloruro férrico es rápidamente reducido en presencia de hierro. Cuando las sales de cloruro férrico se usan en agua suaves pequeñas cantidades de una base, por ejemplo, hidróxido de sodio puede neutralizar la acidez de la sal (Wang *et al.* , 2007).

Sulfato férrico

Esta sustancia es una alternativa en coagulación en el tratamiento de agua. Es un polvo blanco con una fórmula molecular $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$. Es muy soluble en agua con una densidad aparente de 1000 kgm^{-3} . En solución acuosa ocurre hidrólisis y esta presente en formas ácidas como ácido sulfúrico. En forma sólida la alimentación sus requerimientos son parecidos al de alumbre. Para disoluciones las relaciones agua/sustancia están entre 2:1 y 8:1 en peso. Las diluciones de sulfato férrico menores a 1 % pueden causar hidrólisis y depósitos de hidróxido férrico (Wang *et al.* , 2007).

Sulfato ferroso

Se emplea como coagulante en el tratamiento de agua residual su densidad aparente es de alrededor de 900 kgm^{-3} (Wang *et al.* , 2007).

Compuestos de fosfatos

Los fosfatos son generalmente limitadores de nutrientes en la mayoría de los crecimientos y pueden actuar como fertilizantes sobre sistemas de cultivo bacteriano. Polímeros y polifosfatos son buenos agentes secuestradores de hierro ferroso y dureza. El fosfato mas usado es el ácido ortofosfórico (Wang *et al.* , 2007).

Polímeros

Esta sustancia se usa en tratamiento de agua, también son conocidos como polielectrolitos. Principalmente se emplean como coagulantes y floculantes con distintos propósitos como: mejorar la coagulación y floculación (velocidad), reducir el volumen de los lodos, reforzar y espesar la floculación. Se usa para mejorar el desecado de los lodos y para mejorar la filtración. Los

polímeros pueden usarse en polvo o en forma líquida. Los polvos del polímero son preparados en suspensiones de $2-10 \text{ gL}^{-1}$ con un tiempo mínimo de contacto de 30-60 min y alimentado en forma de suspensión en 0.1 gL^{-1} - 1 gL^{-1} . Este polvo puede mantener al menos una semana. La forma líquida debe aplicarse en las mismas concentraciones. Existen tres tipos de polímeros (Wang *et al.* , 2007):

- Catiónicos tienen cargas positivas
- Aniónicos tienen cargas negativas
- No iónicos no tienen cargas
- Permanganato de potasio

Este es un oxidante fuerte para eliminación de sabor y olor en combinación de hierro y manganeso. Poco soluble de 5 gL^{-1} a 20°C después de un tiempo de contacto de 15 min.

Generalmente en las plantas de tratamiento se emplean un número variado y tipos de sustancias. Las características del agua requerida es factor determinante en la selección del compuesto. Por ejemplo: carbón activado se usa para controlar el sabor y olor, la cal y el alumbre se usan para coagulación, el cloro es usado para desinfección. Para controlar la adición de estas sustancias al agua, es necesario contar con sistemas de alimentación, su diseño dependerá del estado de agregación (Wang *et al.* , 2007).

2.2.5. Ferrato como tratamiento fisicoquímico

La coagulación y desinfección son las dos operaciones unitarias más importantes para el tratamiento de agua. La coagulación desestabiliza las impurezas del coloide y transforma las pequeñas partículas en grandes agregados que absorben los materiales orgánicos disueltos, los cuales pueden removerse por filtración o sedimentación. Desinfección-oxidación en el tratamiento de agua se usa para eliminar organismos nocivos (bacterias y virus) y para controlar o remover precursores del olor (sulfuro de hidrógeno). Un gran número de coagulantes son empleados para el tratamiento de agua residual, los más comunes sulfato férrico, sulfato de amonio y el cloruro férrico. El ferrato puede remover efectivamente la materia orgánica y turbiedad (Jia-Qian. *et al.* , 2001), así como eliminar coliformes en un 99.9%, la dosis para la completa destrucción dependerá del número de microorganismos presentes, por ejemplo, la desinfección por Fe(VI) para *E.coli* se afecta menos con el pH que la desinfección por hipoclorito, se requieren dosis altas y tiempos de contacto elevados comparados con el ferrato, como se puede observar el desempeño de ambos ver figura 2.2 (Sharma, 2007).

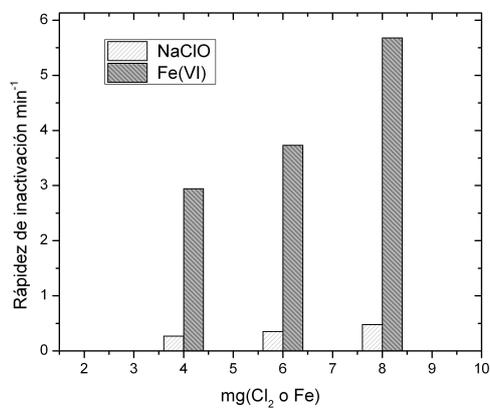
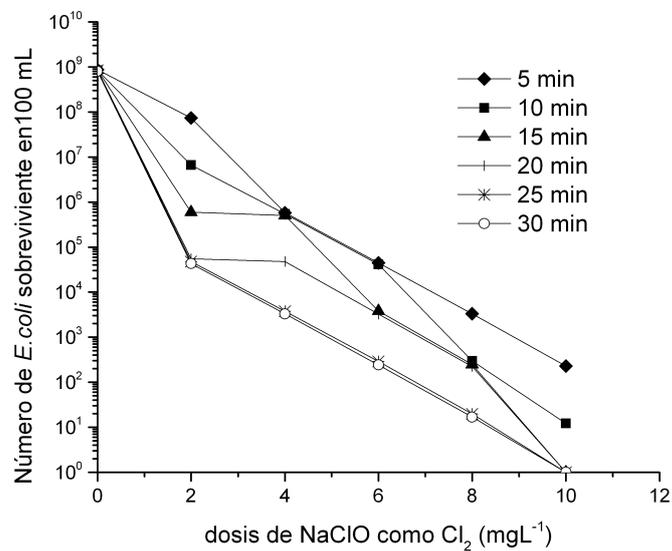


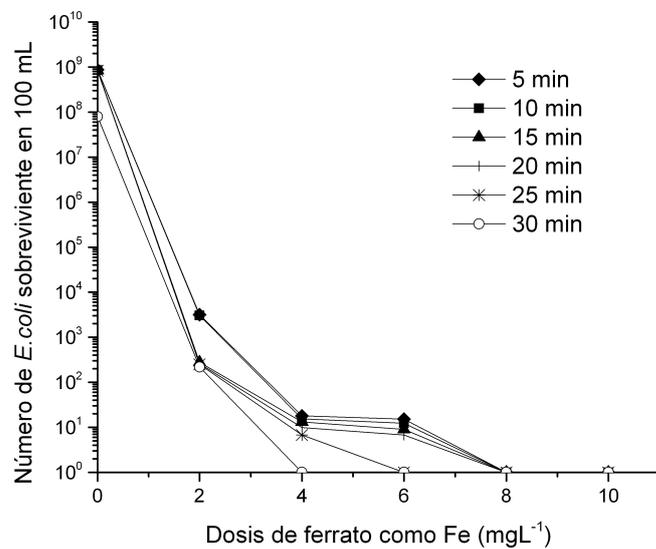
Figura 2.2: Desinfección de *E.coli* en agua a pH 8.9 (Sharma, 2007)

La desinfección se emplea ampliamente en el tratamiento para agua potable. Los desinfectantes más comunes son el cloro y ozono. Sin embargo, el uso de estas sustancias está ligado con subproductos como compuestos halogenados (en el caso de emplearse cloro) y de compuestos bromados (si en el proceso se emplea ozono y el bromuro existe en medio acuoso) de los cuales se sabe que tienen implicaciones a la salud (Sharma *et al.* , 2004). En las siguientes gráficas se puede observar otra comparación de desempeño en un trabajo independiente al ejemplo anterior, en la figura 2.3 se puede ver el comportamiento con un tratamiento por hipoclorito vs ferrato para los mismos tiempos de reacción.

En otros estudios se ha observado en efluentes secundarios de la red municipal remoción $\geq 99.8\%$ de bacterias resistentes a la cloración con dosis de 4 a 8 mgL⁻¹ de ferrato (Gombos *et al.* , 2011).



(a) El número de *E.coli* sobreviviente vs dosis de NaClO a un tiempo de contacto dado y pH 6.



(b) El número de *E.coli* sobreviviente vs dosis de ferrato a un tiempo de contacto dado y pH 6.

Figura 2.3: Comparación del desempeño de desinfección entre NaClO vs Ferrato (Sharma *et al.* , 2004).

Bajo ciertas condiciones la concentración de hierro residual evita la formación potencial de trihalometanos con tratamiento de ferratos se mantienen por debajo de los estándares para agua potable. En la figura 2.4 se puede ver comparativamente el desempeño del ferrato frente a un floculante empleado para la remoción de THM (por sus siglas en inglés). La concentración requerida para llevar a concentraciones menores de 100 gL^{-1} de trihalometanos es de 0.5 mgL^{-1} para ferrato comparando con el requerido de sulfato férrico de 3 mgL^{-1} (Jia-Qian. *et al.* , 2001).

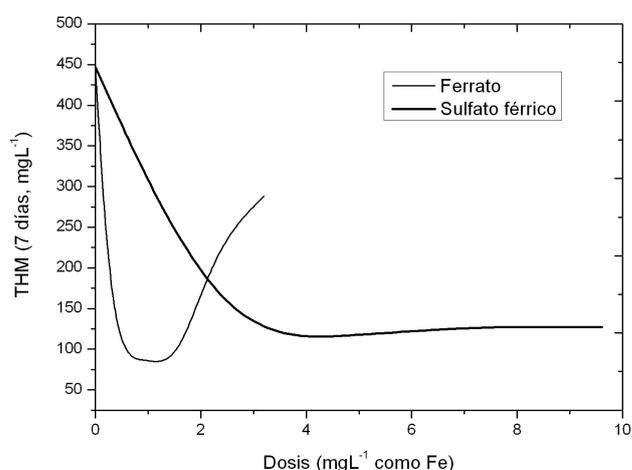


Figura 2.4: Comparación de remoción de THMFP tratada con ferrato y sulfato férrico (Jia-Qian. *et al.* , 2001).

En trabajos previos sobre el ferrato se ha demostrado, que éste reduce los niveles de iones de amonio y ortofosfatos (Farooq y Bari., 1976). Se ha reportado buena remoción de metales como cadmio, plomo, manganeso y hierro. Sin embargo, no ha mostrado efectividad en la eliminación de zinc y cromatos (Murmman y Robinson, 1974). Pero en un estudio reciente se ha logrado remover simultáneamente Cu^{2+} , Mn^{2+} , Zn^{2+} y materia orgánica (MO) (Lim y Kim, 2010). La remoción de compuestos orgánicos también ha sido estudiada como ejemplo: la remoción de clorofenoles es buena, no obstante, sustancias como el cloroformo no son removidas significativamente (Luca *et al.* , 1983). Otros trabajos afirman que el ferrato puede reducir 50 % más el color, 30 % más de DQO y matar 10 % mas bacterias en agua tratada comparando con sulfato de aluminio y sulfato férrico con las mismas dosis y aún con dosis menores, ver tabla 2.1 (Sharma *et al.* , 2004).

Tabla 2.1: Comparación de desempeño de coagulantes a dosis óptimas (Sharma *et al.* , 2004)

	AS	FS	F
pH	6.75-7.48	6.75-7.48	5
Dosis óptima como ión(mgL ⁻¹)	8	2	15
Dosis óptima como ión(mmolL ⁻¹)	0.30	0.39	0.22
Remoción de sólidos suspendidos(%)	91	95	89
Remoción de color(%)	50	50	100
Remoción total de DQO(%)	7	18	43
Inactivación de bacteria(%)	90	91	>99.99

En un estudio la dosis requerida para la remoción del 90 % de sulfuros de los lodos generados con sales ferrosas, férricas y ferratos, se puede observar sus resultados en la tabla 2.2 resulta evidente que la dosis requerida usando ferrato es menor para reemplazar las sales ferrosas y férricas hay una reducción de 80 % y 76 % respectivamente, lo que significa una reducción en la producción de lodos y, por ende, el costo de su tratamiento (Sharma, 2008c).

Tabla 2.2: Dosis requerida para la remoción del 90 % de H₂S (Sharma, 2008c).

Especie química	Dosis para la especie S ²⁻ (g:g)
hierro como ferroso	2.2
hierro como férrico	1.7
hierro como ferrato	0.4

Observando la tabla 2.3 la eficiencia de remoción de metales pesados a dosis de entre 10-100 mgL⁻¹ como ferrato, solo se puede ver que el desempeño decae frente a Cr⁶⁺ y Zn²⁺ comparando con los sulfatos y la sal férrica (Sharma, 2008c).

Tabla 2.3: Eficiencia de remoción de metales pesados (Sharma, 2008c).

Metal	Concentración inicial mgL ⁻¹	Eficiencia de remoción (%)		
		FeCl ₃ 125 mgL ⁻¹	Al ₂ (SO ₄) ₃ 275 mgL ⁻¹	K ₂ FeO ₄ 50 mgL ⁻¹
Cd ²⁺	0.04-0.2	2	1	79
Pb ²⁺	0.5-0.55	15	10	63
Cu ²⁺	0.21-0.81	38	24	79
Cr ⁶⁺	0.22-0.43	89	56	88
Zn ²⁺	0.50-0.93	5	73	49
hierro total Fe	10.5-47.9	64	65	67

El procedimiento más utilizado para la remoción de radionúclidos es la coprecipitación mediante hidróxidos de hierro y manganeso. Sin embargo, el empleo de este tipo de procesos presentan interferencia por la formación de ligantes orgánicos los cuales están presente en el agua residual aumentando su solubilidad en el medio dificultando su separación. La sustitución de estas sustancias por ferrato pueden superar estas dificultades ya que el Fe (VI) oxida la materia orgánica liberando a los radionúclidos, en consecuencia la reacción produce hidróxidos de hierro III permitiendo así su precipitación (Sharma, 2008c).

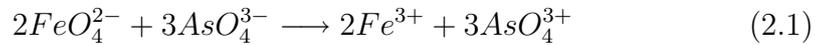
Remoción de Arsénico con ferratos

Se sabe desde la década de los noventas que la contaminación del agua potable del subsuelo por arsénico en el valle de Zimapán Estado de Hidalgo se atribuye a fuentes naturales y a la actividad antropogénica (fundidoras). Las concentraciones determinadas de arsénico en agua en esa época y en la actualidad sobrepasan las concentraciones permitidas por la norma oficial NOM-127-SSA1-1994 que es de 0.05 mgL⁻¹. Debido al carácter semiárido de la zona, limita la posibilidad de otras fuentes de abastecimiento de agua, por lo que el agua subterránea debe administrarse de manera tal que su calidad sea aceptable (Armentia y Rodríguez, 1996). Es en este municipio y El Cardonal donde se reportan los más altos índices de cáncer del Estado de Hidalgo, además de que la región padece un déficit de 37.5 % en el abasto de agua potable (Sánchez, 2011).

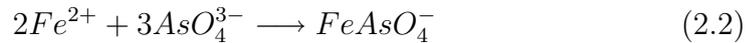
El tratamiento convencional para la coprecipitación de arsénico es el uso de hierro (III) en medio ácido, esto representa un desventaja debido a que se debe mantener controlado el pH, por lo que será necesario usar más reactivo para mantener su eficiencia, situación que no ocurre si se aplicarán ferratos porque las condiciones de pH son menos severas (Jhonson *et al.*, 1998).

Para la remoción de arsénico es necesario primero oxidar As (III) a As (V), la especie As (III) es la más tóxica, es aquí, donde se aprovecharía la doble función del ferrato oxidante-floculante que permite reducir los niveles de arsénico (III) (Molnár, 2005). Una estrategia para su remoción con ferratos, es sintetizar ferrato de potasio a partir de sulfato ferroso, porque se sabe que los iones de sulfato estabilizan al ión ferrato FeO_4^{2-} (Jhonson *et al.*, 1998; Kun *et al.*, 2010).

Sin embargo, se puede usar cloruro ferroso como fuente de hierro, el cual es un subproducto de la manufactura de dióxido de titanio (Fan *et al.*, 2002). La ecuación 2.1 sugiere que primero el arsénico (III) se oxida a arsénico (V) mediante el ferrato:



Una vez que el par de iones ferroso y arsénico (III) son producidos reaccionan con el ferrato produciendo arsenato férrico que es altamente insoluble lo que causa su precipitación inmediata, la ecuación 2.2 y la ecuación 2.3 describe este proceso.



Con este proceso se reporta una remoción de 50 ppb a 2 ppb con una relación de 8:1 a pH 5 (Jhonson *et al.*, 1998). Otros autores reportan reducciones de 557 a 50 ppb con la adición de 2 ppb de ferrato, dentro del mismo estudio se alcanzan dosis menores de hasta 0.5 ppm de ferrato si se combina el tratamiento con hierro (III) (Molnár, 2005).

Desinfección de agua de lastre

La introducción de especies marinas invasoras como el mejillón cebra y de bacterias patógenas por la descarga de agua de lastre proveniente de los tanques de carga de los barcos representa una amenaza a los ecosistemas marinos y la salud humana. El aumento del comercio, el turismo y transporte de mercancías ha acelerado su propagación. A pesar de las prácticas que se recomiendan para evitar su progación no son suficientes, por lo que se han establecido límites para la concentración mínima expresados en unidades formadoras de colonias (UFC) este organismo emergente es conocido como Organización Marítima Internacional (Jessen *et al.*, 2008).

Los ferratos han probado ser un biocida eficiente. Para alcanzar los estándares establecidos por OMI por ejemplo se requieren 5 mgL^{-1} de ferrato

para alcanzar menos de 1 UCF/100 mL para *V. cholerae*, para el caso de *E. coli* se alcanzan concentraciones de 2.5 UCF/100 mL con la misma dosis. La salinidad y pH no tiene efecto sobre la efectividad del ferrato (Jessen *et al.*, 2008). En un estudio previo realizado por Coale y colaboradores (1996) sobre el crecimiento inducido de fitoplancton (especies que consumen grandes cantidades de dióxido de carbono y nitratos) por fertilización artificial en el Océano Pacífico mediante hierro (III). Por lo que el efecto causado por el uso de ferrato para agua de lastre no tendría un efecto pernicioso en este tipo de ecosistema, porque el subproducto de la oxidación del ferrato es hierro (III), el cual se considera nutriente limitante (Coale *et al.*, 1996). En la figura 2.5 se puede observar el procedimiento seguido por un barco tanto para el atraque como para el desembarque.

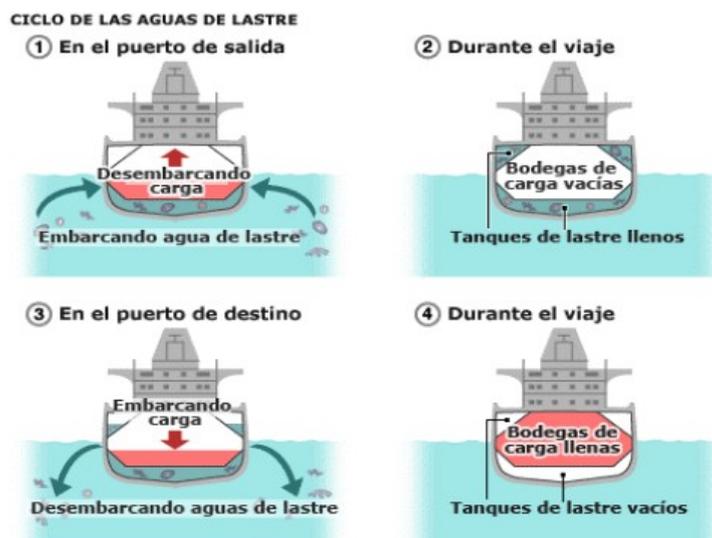


Figura 2.5: Procedimiento para el atraque y desembarque (BBC, 2012).

Estudios llevados a cabo en parasitología veterinaria han encontrado que el ferrato puede eliminar con eficiencia *Ichthyophthirius multifiliis*, que es un protozoo ciliado que invade la superficie de los peces. Se ha encontrado que una dosis de 4.8 mgL^{-1} o más elimina el 100% de estos parásitos sin dañar a los peces. Los bioensayos en el pez dorado realizados sugieren una DL_{50} de ferrato de potasio en 42.51 mgL^{-1} (Ling *et al.*, 2010).

2.2.6. Síntesis verde

Oxianiones de cromo y manganeso por ejemplo: K_2CrO_4 y $KMnO_4$ se usan para la síntesis de compuesto orgánicos. Los potenciales para los pares $Cr(VI)/Cr(III)$ y $Mn(VII)/Mn(IV)$ son significativamente menores al par Ferrato(VI)/Fe(III). El ión ferrato es selectivo con los sustratos, por ejemplo: la síntesis de benzaldeído es posible al 100 % de rendimiento sin tener sobre oxidación hasta ácido benzóico cuando se hace reaccionar con alcohol benzílico en arcilla K10 y K_2FeO_4 en ciclohexano. La reacción se completa en 2 h mientras que toma alrededor de 4 h con permanganato de potasio y con el cromato de potasio no hay producción significativa aún después de 6 horas. La ecuación 2.4 que describe la síntesis es como sigue:



Además de oxidar alcoholes y aminas, otros grupos funcionales como los derivados del azufre pueden ser oxidados por el ferrato en medios acuosos (Molnár, 2005). La presencia de azufre en combustibles en la mayor fuente de contaminación atmosférica porque el azufre originado de la combustión descargado a la atmósfera es precursor de la lluvia ácida debido a la formación de óxidos de azufre. Los procesos convencionales para remoción de azufre se conocen como deshidrosulfuración catalítica; entre los compuestos se encuentran el benzotiofeno, dibenzotiofeno y sus derivados son resistentes a la hidrogenación y requieren el empleo de catalizadores modificados así como condiciones más severas de reacción. La deshidrosulfuración oxidativa es considerada como un método prometedor ya que la reacción se lleva acabo a temperatura ambiente y presión atmosférica. Por ejemplo bajo esta condiciones se remueve de 457 ppm de azufre a tan solo 15.1 ppm. Las propiedades físicas y químicas de las sustancias generadas son significativamente diferentes las cuales se pueden separar por operaciones convencionales como: destilación, extracción por disolvente, absorción y descomposición (Liu *et al.* , 2007).

Otros trabajos ahondan en el tratamiento de agua congénitas asociadas a la extracción de crudo del subsuelo habiendo una disminución del 96.2 % de hidrocarburos presentes (Navarro *et al.* , 2008). Millones de toneladas de colas de sulfuro producto de la actividad minera impactan severamente al ambiente por los metales pesados que contiene y sus lixiviados ácidos. La limpieza tiene costos altos y en algunos casos es imposible realizar remediación con la tecnología existente. La química del sulfuro de las colas de las minas tratadas con ferrato de potasio en los lodos tiene potencial en la eliminación de

lixiviados ácidos producidos, así como la recuperación de metales realizando la operación en cuestión de minutos (Murshed *et al.* , 2003).

2.2.7. Tratamiento de biosólidos

Los lixiviados de vertederos de células maduras contienen concentraciones altas de compuesto orgánicos refractarios que no pueden ser removidos por medio de tratamientos biológicos. Los compuestos orgánicos no biodegradables presentes en lixiviados se pueden clasificar en: sustancias húmicas, las cuales se producen en rellenos sanitarios como resultado de la biodegradación de residuos y de compuestos orgánicos xenobióticos, los cuales se encuentran en bajas concentraciones en ciertos lugares del vertedero. Las sustancias húmicas son consideradas el principal precursor de trihalometanos generados por un proceso de desinfección, por ejemplo: gas cloro, lo que contribuye a un incremento en la movilidad de compuestos dañinos como metales pesados (Reinhart, 2007).

En los biosólidos encontramos todos los contaminantes, que incluyen microorganismos patógenos (bacterias, virus, parásitos de humano), compuestos causantes de mal olor (compuestos que contienen aminas y azufre), metales pesados (Cd, Cr, Cu, Hg, Ni , Pb, Zn), microcontaminantes como plaguicidas, disruptores endocrinos, productos de cuidado y aseo personal. Los cuales están mezclados con compuestos orgánicos no tóxicos que son valorados por su reuso dentro del proceso de tratamiento, tal es el caso del carbono, nitrógeno y fósforo, esto ha ocasionado que su tratamiento sea complicado, aunado a las nuevas regulaciones que establecen la sanitización y eliminación de olores que de lo contrario se prohibiría su reuso como fertilizante para bosques o áreas verdes (Sharma, 2008c).

La complejidad de estos residuos han cambiado las prácticas de manejo de biosólidos en los últimos 20 años. Mejorando, por ejemplo, la producción de biogas, desecado avanzado de lodos, control de rellenos sanitarios así como procesos térmicos. Sin embargo, tiene limitantes, por ejemplo, la eliminación de virus entéricos por digestión aeróbica dependen del pH y la temperatura. Por lo general su tiempo de retención es de 10-20 días a una temperatura de 37°C, donde se llega a eliminar un 90 % incluso si el proceso es anaeróbico. El problema de los olores se genera en la mayoría de las operaciones unitarias para el tratamiento de agua residual, tal es el caso del uso de polímeros de tipo catiónico empleados como auxiliares en el desecado y espesamiento, los cuáles son susceptibles de degradación abiótica y biótica produciendo aminas orgánicas volátiles. La producción de olores en una planta de tratamiento toma relevancia para su operación y su confinamiento (Sharma, 2008c).

La relación de concentración de metales pesados entre el agua residual

y los biósólidos es del orden de 10000:1, implica que una pequeña concentración en el agua resultará en una gran concentración en los lodos. Los lodos contienen tanto efluentes domésticos como industriales, los cuales transportan microcontaminantes (compuestos halogenados, sulfonatos de alquilbenceno lineales (LAS), nonifenol y nonifenol etoxilatos, hidrocarburos policíclicos aromáticos (HPA), bisfenilos policlorados (BPC) y dioxinas). Se han detectado disruptores endocrinos (DE) a nivel de trazas en agua residual y sus correspondientes biosólidos como el ether difenil polibromado, los efectos de los (DE) son bien conocidos por ejemplo: si entraran en el cuerpo de un pez, varios de sus mecanismos endocrinos serían inhibidos (retardo en el desarrollo de características secundarias en el sexo), por ende, el ingreso al medio ambiente puede poner en riesgo la viabilidad de los ecosistemas. También se ha reportado la presencia de DE en concentraciones alarmantes para la salud de los operadores en las plantas. La investigación para la destrucción de DE están orientándose al empleo de técnicas de oxidación que requieren una demanda considerable de capital como la sonificación, reactivos de fenton que han mostrado una eficiencia del 95 % de remoción, por lo tanto, se requiere alternativas de oxidación económicamente viables (Sharma, 2008c).

La oxidación con ferratos de contaminantes que contienen azufre y aminas causantes de malos olores en los lodos resultado de la aplicación de tratamientos convencionales pueden llevarse a cabo en cuestión de minutos y hasta segundos, ello incluye la coagulación de metales tóxicos presentes y la desinfección de un amplio intervalo de microorganismos entre ellos los generados por el ser humano (Sharma, 2008c).

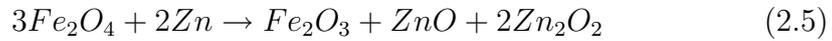
2.2.8. Super baterías de hierro

Hace más de 140 años que el Químico francés George Leclanché desarrolló la pila seca, quién probablemente reconocería los elementos básicos que constituyen las pilas de hoy en día. La mayoría aún contienen como ánodo al zinc y como cátodo una mezcla de dióxido de manganeso y carbono, empleando como electrolito hidróxido de potasio. Stuart Licht (1999) del Instituto Tecnológico de Israel ha desarrollado baterías de gran capacidad de descarga y recarga basado en ferratos, desarrollo que ya acuñó el término de "super baterías de hierro" (Licht *et al.*, 1999a).

Cuando un batería se descarga los electrones del electrolito se absorben por el ánodo de zinc los cuales pasan a través del circuito eléctrico. El cátodo de MnO_2 toma estos electrones para formar sesquióxido de manganeso Mn_2O_3 , la capacidad de almacenar de este tipo de baterías se limita principalmente por el potencial de descarga del cátodo. En las super baterías

de hierro el dióxido de manganeso se reemplaza por ión ferrato, el cual tiene tres electrones para reducirse (Molnár, 2005; Licht *et al.* , 1999a).

En las nuevas baterías compuestas por hierro cada átomo se convierte a Fe_2O_3 que es el óxido correspondiente, por lo tanto, cada átomo de hierro absorbe tres electrones uno más que en el sistema de óxido de manganeso en la ecuación 2.5 podemos ver su descripción, con ello se obtienen baterías con capacidades sobre el 47% mas que con el sistema convencional (óxido de manganeso), además de existir una mejor conductividad, otra ventaja que tienen son los 400 ciclos de recarga. Los materiales de partida son mas económicos y accesibles que los compuestos de manganeso, sin mencionar que el óxido generado es menos tóxico que el de manganeso (Licht *et al.* , 1999a).



En la sección A de la figura 2.6 se puede observar la sección transversal con un diámetro de 10.1 mm y una altura de 42mm. En experimentos conducidos en cilindros de tamaño AAA, los componentes fueron removidos de una batería alcalina estándar y la mezcla de MnO_2 fue reemplazada con una mezcla prensada de BaFeO_4 que contiene 90% de ferrato de bario, 10% de conductor y 0.4 mL de hidróxido de potasio. Esto fue precedido por la inclusión de un separador del ánodo Zn que tiene como función colector. En la sección B de la figura 2.6 se registra el potencial durante una descarga constante. En C de la figura 2.6 se registra la capacidad de energía (Watt-hora) contra el poder de la super batería, la batería de alto desempeño y la batería alcalina estándar de MnO_2 en tamaño AAA.

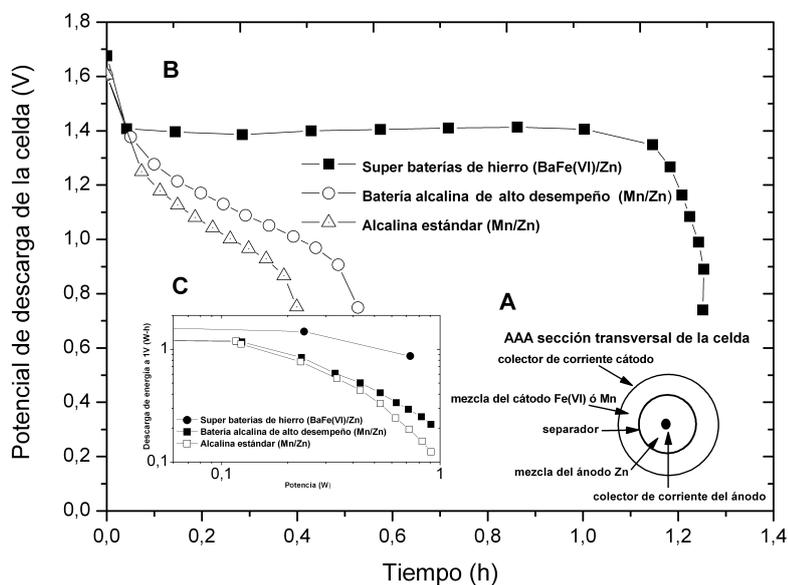


Figura 2.6: Comparación de descarga de super baterías de hierro contra descarga de baterías estándar y baterías de alto desempeño en configuración cilíndrica en tamaño AAA (Licht *et al.* , 1999a).

Las capacidades teóricas de varias sales alcalinas y alcalino térreas de Fe(VI) se listan en la tabla 2.4.

Tabla 2.4: Capacidad de carga teórica de 3 electrones para varias sales de Fe(VI) (Sharma, 2008d).

Fe(VI)	Li ₂ FeO ₄	Na ₂ FeO ₄	K ₂ FeO ₄	Rb ₂ FeO ₄	Cs ₂ FeO ₄	SrFeO ₄	BaFeO ₄	Ag ₂ FeO ₄
Sales								
Carga	3e ⁻	3e ⁻	3e ⁻	3e ⁻	3e ⁻	3e ⁻	3e ⁻	3e ⁻
almacenada								
Capacidad intrínseca mAhg ⁻¹	601	485	406	276	209	388	313	399

2.2.9. Eliminación de agentes de armas químicas

Los agentes químicos empleados en las guerras químicas (AQG) presentan una amenaza potencial tanto en lo militar como en lo civil. Las fórmulas actuales de descontaminación, sin embargo, tienen deficiencias asociadas como: riesgos ambientales, riesgos a la salud, limitantes prácticas, dificultades de logística para su gestión o resultados poco satisfactorios en su destrucción. Una serie de ensayos a escala laboratorio han demostrado el potencial real de eficiencia en la eliminación de AQG mediante ferratos, usándolos en forma de pasta y líquida superan el 99 % de remoción para: eter 2,2-dicloroetílico, gas Sarin, Soman, gas mostaza y gas nervioso (V-nerve agent). Los tiempos de reacción son tan buenos como los que se consiguen con sustancias empleadas entre ellos están hipocloritos e hidróxido de sodio (Russell *et al.* , 2004). Algunos autores han estudiado la posibilidad de eliminar incluso aquellas de origen biológico como el *Bacillus anthracis* mejor conocido como Antrax (Clark, 2007).

En estudios independientes realizados por el Battelle Memorial Institute han obtenido resultados en 99% de eficiencia en la destrucción de Gas mostaza o mejor conocido como HD en el argot militar, así como VX o gas nervioso. En la siguiente figura 2.7 se puede observar la autociclización del compuesto en medio acuoso, el cual es uno de tantos intermediarios que puede generar compuestos aún más estables que siguen siendo tóxicos, es por esta razón que se requiere de una reacción de oxidación rápida en la interfaz líquida debido a que el compuesto HD tiende a formar películas delgadas en medio acuoso por su baja solubilidad (Karam *et al.* , 2005).



Figura 2.7: Autociclización del gas mostaza en medio acuoso resultando en una deshalogenación (Karam *et al.* , 2005).

En la ecuación 2.6 se presenta la reacción irreversible entre el ferrato y el gas mostaza generando sulfóxido o sulfona correspondiente considerada esta sustancia como menos tóxica (Karam *et al.* , 2005):



2.3. Métodos de síntesis

El ión ferrato es conocido por su poder oxidante, pero debido a su inestabilidad y dificultades de preparación no se había estudiado extensamente hasta ahora. Puede ser preparado de sales de metales alcalinos térreos como calcio, estroncio y bario, también de varias sales de metales de transición como la plata. La estabilidad de las sales alcalino térreas se incrementa con el tamaño del ión metálico, en cambio las sales de transición interna son relativamente inestables debido a la tendencia a ser oxidadas por ión ferrato (Williams y Riley, 1974).

2.3.1. Métodos secos

Los métodos secos para la síntesis de ferratos se conocen desde hace mucho tiempo. En sus inicios las limaduras de hierro eran calentadas con nitratos o mezcla de óxidos con alcalis a temperaturas que alcanzaban el rojo vivo (Watts, 1872).

La fusión de Na_2O_2 con Fe_2O_3 a una relación molar bajo corriente de oxígeno seco a altas temperaturas (370°C) por espacio de 12 h produce ferrato de sodio. Ferratos estables mediante síntesis seca se pueden obtener a temperatura ambiente mezclando sales de hierro II o hierro III con agente oxidante que contenga cloro en presencia de potasa o sosa (Sharma *et al.* , 2004).

Los ferratos obtenidos tienen como fórmula la siguiente: $\text{M}(\text{Fe},\text{X})\text{O}_4$, donde M se sustituye por un átomo de Na, K o dos átomos de Ca o Ba, X corresponde a átomos que tienen la configuración electrónica de un gas noble. Esta configuración según Evrard (1994) permite estabilizar el sistema tetrahédrico (Evrard *et al.* , 1994; Kanari *et al.* , 2001).

Los hidratos de sulfato ferroso un subproducto de la producción de dióxido de titanio y del tratamiento de superficies en la industria acerera normalmente se consideran residuos que deben ser confinados. Ello representa un costo adicional, además de que las regulaciones ambientales en un futuro no permitirán este tipo de soluciones. Por ello, se ha buscado emplear como materia prima para la síntesis de un novedoso superoxidante que en las últimas décadas ha sido objeto de estudio en la figura 2.8 se muestra la forma de producción sugerida. La eficiencia de producción ronda el 60% de producción (Kanari *et al.* , 2005).

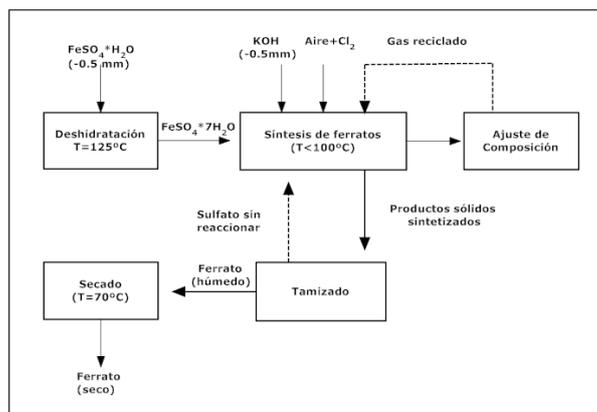


Figura 2.8: Diagrama de flujo sugerido para la síntesis de Fe(VI) a partir de residuos de sulfato ferroso (Kanari *et al.* , 2001).

El equipo experimental para la síntesis de ferrato de potasio se muestra en la figura 2.9. La humedad del gas se disminuye en columnas de P_2O_5 y H_2SO_4 . Si es necesario en la corriente de gas se hace pasar por un horno de carbón calentado a $800\text{ }^\circ\text{C}$ para eliminar cualquier traza de oxígeno contenido en las corrientes de los gases nitrógeno y cloro. Un reactor de vidrio rotatorio con velocidad ajustable se emplea con la finalidad de que la rotación no cree turbulencia en la entrada y salida de los gases. La muestra sólida de $FeSO_4 \cdot H_2O + KOH$ se coloca en el reactor, el siguiente paso es hacer circular una mezcla de gas que contiene Cl_2 permitiendo el contacto de la mezcla con el sólido para llevar a cabo la síntesis, las mezclas usadas son de: aire + Cl_2 ó $N_2 + O_2 + Cl_2$. Los gases antes de enviarse a la atmósfera se hacen pasar por una solución de $NaOH$. Aunque el proceso se lleva a temperatura ambiente el sistema cuenta con un termopar para monitorear el incremento de la temperatura debido a la naturaleza exotérmica de la reacción (Kanari *et al.* , 2005).

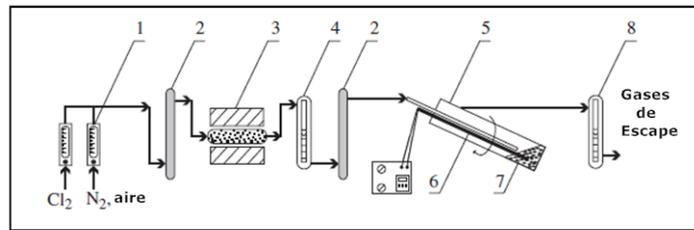


Figura 2.9: Representación esquemática del experimento montado para la obtención de ferrato en laboratorio (Kanari *et al.*, 2005).

En donde:

1. flujómetro
2. columna de P_2O_5
3. horno de carbón
4. columna de H_2SO_4
5. reactor rotatorio
6. termopar
7. muestra
8. columna de NaOH

En la Univesidad de Nancy Francia, se han realizado estudios recientes por la vía seca escalando el proceso de laboratorio a una etapa piloto. Su programa tiene por objetivo sintetizar una gran cantidad de ferrato para su aplicación en el tratamiento de agua residual municipal e industrial, así como su potabilización. En la figura 2.10 se puede ver una descripción del proceso piloto (Sharma, 2008a).

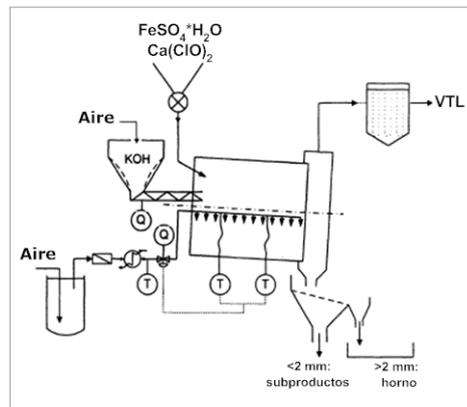


Figura 2.10: Sistema piloto por lotes de 150 kg (Sharma, 2008a).

La síntesis es en estado sólido-sólido y se lleva a cabo en un tiempo de 2 horas. Los cristales de ferrato se forman por la mezcla de sulfato ferroso e hipoclorito de calcio que entran en contacto con los gránulos de hidróxido de potasio. La cristalización se lleva a cabo por la migración de los iones en la superficie de estos diminutos gránulos hidratados al 15%. El producto recuperado se tamiza y se seca obteniéndose unos pellets (pelotita) huecos y de color púrpura. En la siguiente figura 2.11 se puede ver como evolucionan los gránulos de hidróxido durante la reacción (Ostrosi, 2007).

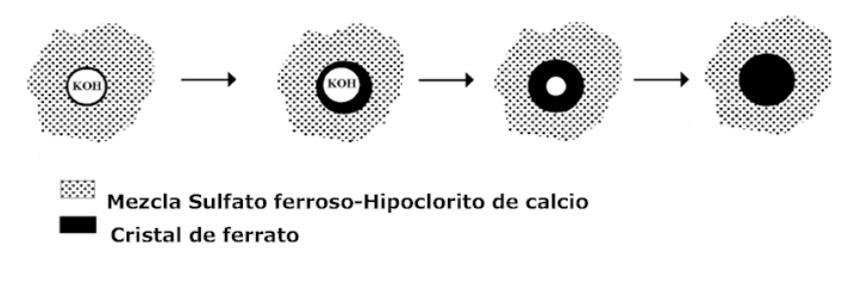


Figura 2.11: Evolución de los gránulos de hidróxido de potasio durante la reacción (Ostrosi, 2007).

Los rendimientos típicos alcanzados con este sistema son del 50%. Sin embargo, este proceso de tambor rotatorio tiene dificultades para su

escalamiento industrial:

- Dificultad para controlar la temperatura
- Problemas de segregación
- Dificultades inherentes al escalamiento

Para resolver estos problemas se desarrollaron dos nuevos procesos basados en la fluidización: por un lado una mezcla de disoluciones de sales de hierro atomizadas por espreas figura 2.12 a contracorriente de aire caliente y por el otro, un lecho fluidizado con gas cloro.

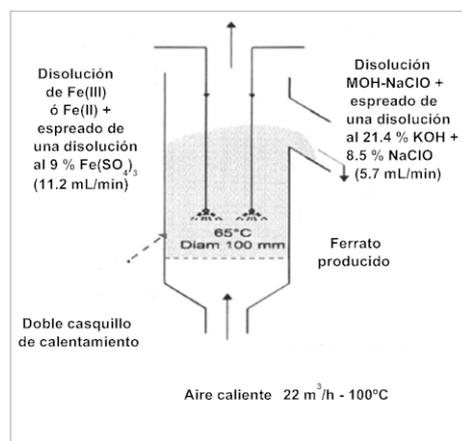


Figura 2.12: Dibujo esquemático del equipo de lecho fluidizado (Sharma, 2008a).

Comparando los resultados de reactivos o mezclas del proceso lecho fluidizado tabla 2.5:

Tabla 2.5: Comparación de los procesos fluidizados (Sharma, 2008a).

Lecho Fluidizado	Reactivos o mezcla	Rendimiento Fe(VI)/Fe _{total}	Ferrato obtenido
Proceso I	sales de hierro	75 %	K o Na
Proceso II	NaOH, Fe, Cl ₂	50 %	Na

2.3.2. Métodos húmedos

La oxidación de ión férrico por hipoclorito en un medio fuertemente básico se puede generar el ión Fe(VI). Después la solución que contiene el ión ferrato se adiciona hidróxido de potasio para precipitar el ferrato de potasio. El cual resulta ser el mejor método de síntesis a escala laboratorio (Thompson *et al.* , 1951a; Audette *et al.* , 1971; Jia-Qian y Lloyd, 2002) por la pureza obtenida. En el figura 2.13 se observa la técnica típica de síntesis con hipoclorito de sodio.

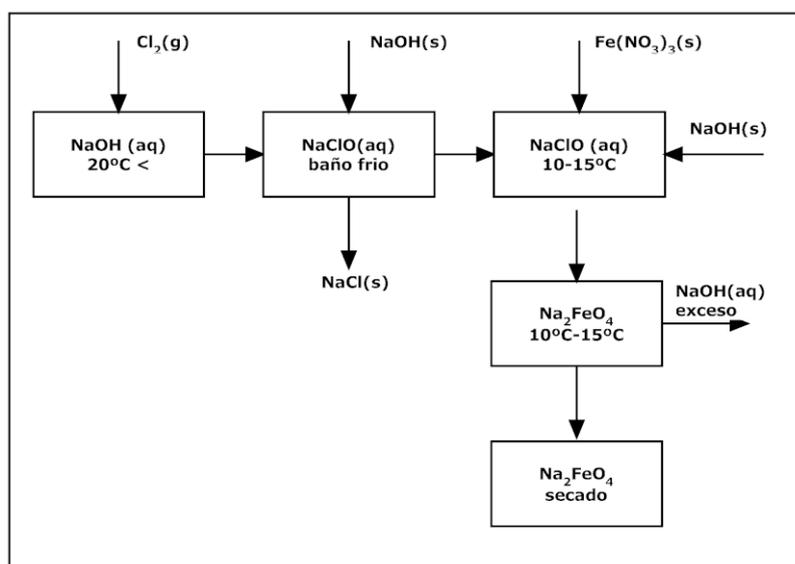
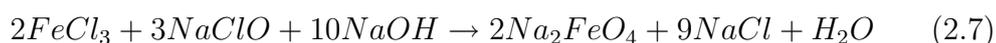


Figura 2.13: Síntesis de ferrato de sodio vía húmeda (Thompson *et al.* , 1951a).

El ferrato de sodio puede ser obtenidos por la reacción de cloruro férrico (o nitrato férrico) con hipoclorito de sodio en un medio alcalino como hidróxido de sodio. El hidróxido de potasio es agregado al ferrato de sodio para poder precipitar la sal como ferrato de potasio (Licht *et al.* , 1999a). Las ecuaciones 2.7 y 2.8 resumen lo anterior:



Con este método se obtienen rendimientos del 10 al 15 %, después de llevarse una serie de etapas de separación que incluyen ciclos de lavado con metanol seco se obtiene un sólido con una pureza del 90 % (White y Franklin, 1998; Thompson *et al.*, 1951b). Las soluciones concentradas derivadas de la síntesis de ferrato de potasio pueden utilizarse para obtener ferratos de otras sales correspondientes a los cationes de la familia I en la tabla periódica como: Cs_2FeO_4 , Rb_2FeO_4 , $\text{KNa}_{2-x}\text{FeO}_4$ y Li_2FeO_4 la ecuación 2.9 que describe este proceso (Sharma, 2008f).



La síntesis de ferrato de plata se logra también a partir del ferrato de potasio sólido disolviendo la sal en una solución de nitrato de plata; la reacción es espontánea, sin embargo, ésta debe conservarse en obscuridad por su sensibilidad a la luz. En la ecuación 2.10 se observa su síntesis:



El objeto en la síntesis de estas sales de ferrato es para su estudio en baterías basadas en hierro por su elevado potencial (Licht *et al.*, 1999a).

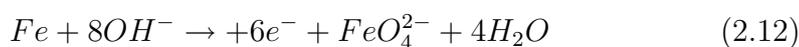
Se han reportado otros métodos de síntesis por la vía húmeda, donde se sustituye el agente oxidante por ozono, el cual se hace burbujear en una disolución alcalina de nitrato férrico, con un tiempo de reacción de 30 minutos obteniéndose un rendimiento del 70 % aproximadamente. En los métodos húmedos la especie $\text{Fe}(\text{OH})_3$ es convertida a $\text{Fe}(\text{OH})_4^-$ bajo condiciones altamente alcalinas (Bielski, 1990; Yurii *et al.*, 2007). Para comprender un poco este fenómeno se puede observar el diagrama de Pourbaix del sistema hipoclorito-férrico, ver figura anexa B.1. La ecuación 2.11 describe este proceso:



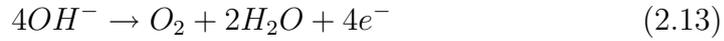
2.3.3. Métodos electroquímicos

Los reportes de la primera síntesis electroquímica de ferrato se remonta a 1841 cuando Poggendorff obtuvo ferrato de sodio en forma líquida y libre de impurezas, el experimento consistía en oxidar hierro o soluciones de sales férricas en un medio altamente alcalino, las ecuación de trabajo se presenta a continuación (Poggendorff, 1844):

La siguiente ecuación 2.12 describe la oxidación del hierro en el anodo:



La ecuación 2.13 de reducción del oxígeno compite con la reacción principal:



La ecuación 2.14 es la reacción de reducción del agua en el cátodo:



Estas ecuaciones han sido objeto de un amplio estudio y a la fecha se investigan tanto la composición de los electrodos como en las condiciones de operación que permita su aplicación industrial (Licht *et al.*, 1999b; Lapique y Valentin, 2002). Incluso hay quienes sugieren que este método de obtención es mucho más prometedor que la vía química ya sea seca o húmeda, por el simple hecho de no depender de costosos reactivos como los hidróxidos correspondientes y su efecto es comparable a tratamientos convencionales (Alsheyab *et al.*, 2009b; Stanford *et al.*, 2010). En la figura 2.14 se puede ver un diagrama que esquematiza una celda básica para la electrosíntesis de ferrato, la optimización de la síntesis ha profundizado tanto en la geometría de los electrodos como en su composición, el medio de reacción, la corriente aplicada, tiempo de reacción y la temperatura (Alsheyab *et al.*, 2009b; Mácová *et al.*, 2009; Stanford *et al.*, 2010; Licht y Yu, 2005; Bouzek y Rousak, 1996ab 1997; Alsheyab *et al.*, 2009a; Denvir y Pletcher, 1996ab; Luca *et al.*, 2003; Koninck *et al.*, 2003).

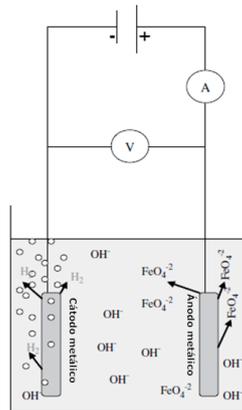
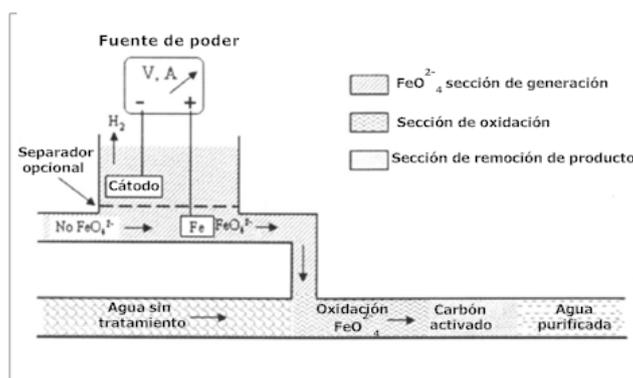
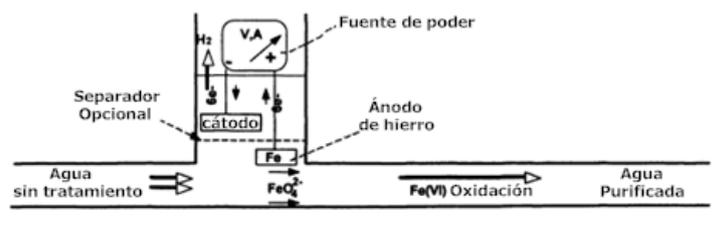


Figura 2.14: Esquema de una celda electroquímica para la producción de ferrato (Alsheyab *et al.*, 2009b).

Algunas propuestas por la vía electroquímica se están orientando en la producción en paralelo y en serie con fines de aplicación industrial ya que se produce el ferrato conforme se demanda, en uno de los modelos se adjunta un filtro de carbón activado con la finalidad de completar el tratamiento (Sharma, 2008b; Mácová *et al.*, 2009; Licht y Yu, 2005). Este tipo de equipos sería muy conveniente para su aplicación en un unidad habitacional ver figura 2.15 inciso (a) para el caso en paralelo y para el caso en serie inciso (b). El esquema de tratatamiento en línea ya ha sido estudiado para su aplicación a escala piloto en una planta de tratamiento de Hailsham en el norte de Inglaterra con remoción de fosfatos muy semejantes a los obtenidos por otros autores y con dosis que van de $0.01-0.2 \text{ mgL}^{-1} \text{ Fe}^{6+}$ (Jiang *et al.*, 2012).



(a) Purificación electroquímica de agua en paralelo Fe(VI)-carbón activado.



(b) Purificación electroquímica de agua en serie Fe(VI).

Figura 2.15: Propuesta de síntesis electroquímica para Fe(VI) para el tratamiento de agua (Sharma, 2008b).

Los resultados son comparables al desempeño de tratamientos ya estudiados por otros autores con sulfato férrico y ferrato ver tabla 2.6, pero por la vía electroquímica en paralelo (Jiang *et al.*, 2009).

Tabla 2.6: Comparando desempeño de tratamiento de aguas residuales con sulfato férrico y ferrato (Alsheyab *et al.* , 2009b).

Sustancia y su dosis	Porcentaje promedio de remoción para una dosis dada %				Concentración residual de Fe y pH	
	SS	P	COD	BOD	Fe(mgL ⁻¹)	pH
Ferrato(VI) (0.03 mg Fe L ⁻¹)	79±5	56±1	50±3	30±5	0.25±0.08	9.8 ±0.1
Sulfato férrico (37 mg Fe L ⁻¹)	78 ±4	59±2	54±5	43±6	17.2 ±0.05	7.3 ±0.1

Las propiedades fisicoquímicas del agua residual tratada con ferrato son:
 [SS]=730 mgL⁻¹; [P]=18.5 mgL⁻¹; [COD]=1125 mgL⁻¹; [BOD]=388 mgL⁻¹;
 [Fe]=1.0 mgL⁻¹; pH=8.0 (Alsheyab *et al.* , 2009b).

Capítulo 3

Metodología

3.1. Etapa I: ferrato sólido

Se usó el método húmedo para la síntesis descrito por Lionel Delaude y Pierre Laszlo (1996) (Delaude. y Laszlo, 1996) el cual fue adaptado en el laboratorio para la síntesis de ferrato sólido. En la figura 3.1 se presenta el diagrama de flujo básico de la etapa I que consistió básicamente en sintetizar el ferrato en su forma sólida y su caracterización.

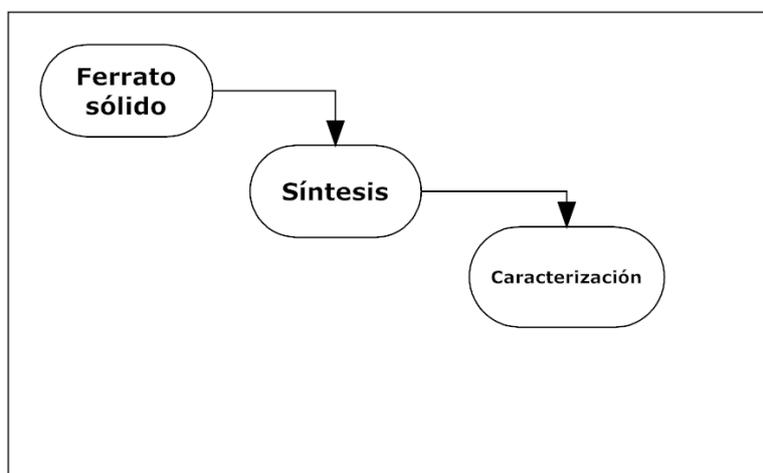


Figura 3.1: Etapa I se caracteriza por realizar la síntesis del ferrato sólido y su caracterización.

Los experimentos de producción de ferratos en su forma sólida en el laboratorio se llevaron a cabo mediante la producción *in situ* de hipoclorito de potasio como se describe en el siguiente diagrama de flujo figura 3.2.

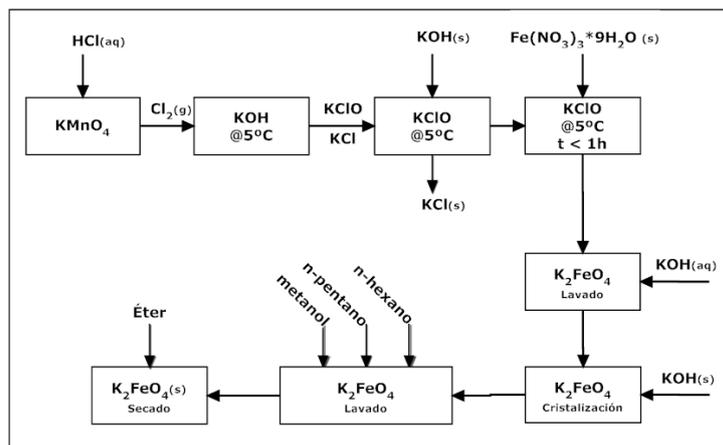


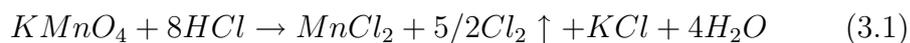
Figura 3.2: Diagrama de flujo para la síntesis de ferrato de potasio sólido produciendo *in situ* el oxidante (KClO), modificado de (Delaude. y Laszlo, 1996).

Los reactivos usados fueron de grado analítico, con este proceso se alcanzó purzas del sólido de hasta un 99 % con un rendimiento del 12-14 % manteniéndose estable más allá de los tres años, ver tabla 3.1, los resultados que se obtuvieron coinciden con los primeros experimentos de Hrostowski y Scott (Hrostowsky y Scott, 1950), así como con los resultados de Thompson y Ockerman (Thompson *et al.* , 1951a).

Tabla 3.1: Cambio de la pureza del ferrato sólido obtenido en el laboratorio.

	Fecha	Pureza (%)
Sintetizada	15 julio 2007	89.29
Caracterizada	3 marzo 2012	54.88

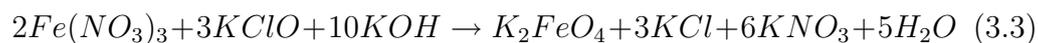
Las ecuaciones para la síntesis se presenta a continuación, la ecuación 3.1 para obtener gas cloro:



La ecuación 3.2 para producir el hipoclorito de potasio en medio fuertemente alcalino:



Finalmente la ecuación 3.3 describe la síntesis de ferrato a partir del hipoclorito obtenido en el paso anterior y nitrato férrico:



Una descripción gráfica de la síntesis de ferrato sólido se presenta a continuación en la figura 3.3:



(a) Producir gas cloro



(b) Filtrado de hipoclorito



(c) Adición del nitrato férrico



(d) Recristalización



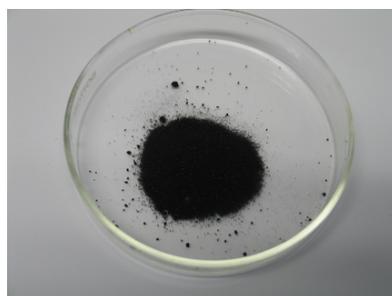
(e) Filtrado de aguas madre



(f) Lavado de cristales



(g) Secado de cristales



(h) Cristales obtenidos

Figura 3.3: Proceso de síntesis de ferrato de potasio

Los resultados obtenidos oscilan entre un 39 % de rendimiento hasta un 10 % con purezas que van desde el 81 % al 99 % como se muestra en la tabla 3.2.

Tabla 3.2: Resultados obtenidos para síntesis de ferrato sólido vía húmeda.

Procesada	Peso g	Pureza %	Rendimiento %
13-04-2007	3.30	88.85	36.14
17-04-2007	3.30	89.29	36.14
19-04-2007	2.30	92.68	25.19
24-04-2007	3.60	83.97	39.43
25-04-2007	1.50	56.52	16.43
26-04-2007	2.50	90.24	27.38
30-04-2007	1.10	99.99	12.05
03-05-2007	1.30	99.99	14.24
07-05-2007	1.50	92.00	16.43
10-05-2007	1.00	89.00	10.95
15-05-2007	1.70	85.28	18.62
17-05-2007	1.50	87.31	16.43
04-06-2007	1.50	81.53	15.33

Los altos costos en la producción, bajos rendimientos e inestabilidad en condiciones ambientales normales hace inviable el escalamiento del método húmedo para la síntesis sólida desde un punto de vista de aplicación en el tratamiento de agua residual, alejando con ello el beneficio de su aplicación en su forma sólida en algún tratamiento. Otro inconveniente que presenta el proceso es la generación de subproductos contaminantes al emplear reactivos orgánicos de difícil disposición como son: n-pentano, n-hexano y éter derivados del proceso de recristalización. En este estudio se propuso que los rendimientos podrían optimizarse, por ejemplo: reutilizando las aguas madre a partir de las cuales se generan los cristales de ferrato, esta vía no fue explorada, pero en un estudio reciente Jian Chenghum y colaboradores (Sharma, 2008g) obtienen purezas de 90 % y rendimientos del 60 %. Sin embargo, no se ha eliminado el uso de reactivos orgánicos para el proceso de separación y lavado.

3.2. Etapa II: ferrato líquido y desarrollo del prototipo

Los primeros ensayos para la síntesis de ferrato se basaron en una mezcla de técnicas reportadas principalmente por Thompson y otros (Thompson

et al. , 1951a), Waite y Franklin (White y Franklin, 1998), Guy Sinclair (Franklin, 1998). La evidencia experimental en la síntesis sólida indicaba que la forma líquida tendría potencial de aplicación sobre todo porque el objetivo principal del ferrato sólido era para su aplicación en el tratamiento de agua. En la figura 3.4 se presenta un diagrama de flujo con la partes importantes de la metodología que se desarrolló para la síntesis de ferrato líquido, así como el diseño y construcción del prototipo.

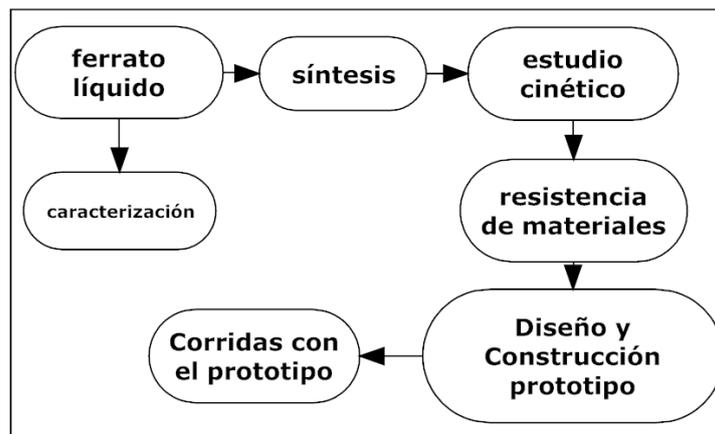


Figura 3.4: Etapa II se caracteriza por realizar la síntesis del ferrato líquido, estudio cinético, resistencia de materiales, diseño y construcción del prototipo.

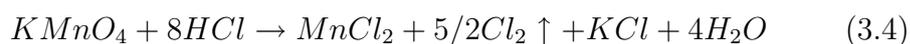
Con estos antecedentes se realizaron experimentos sintetizando hipoclorito de sodio a partir de la producción de gas cloro como en el caso de la síntesis sólida, ver figura 3.5.



(a) El proceso requiere baño de hielo. (b) Se aprecia gas verde característico del gas cloro.

Figura 3.5: Primer paso de síntesis del gas cloro como en el caso de la síntesis sólida.

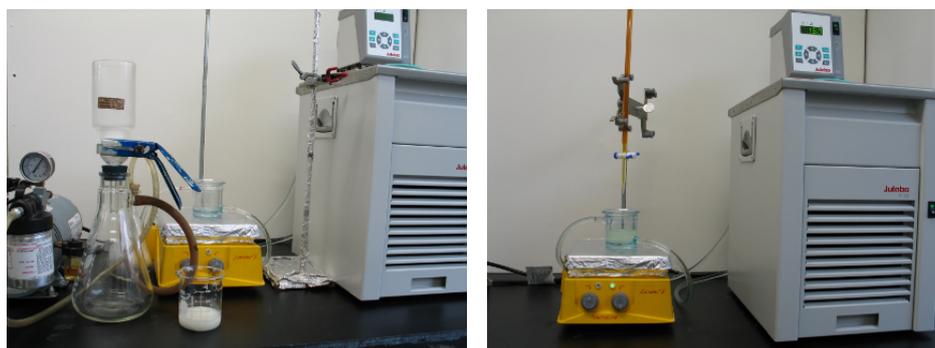
Las siguientes ecuaciones de trabajo describen lo que está sucediendo en el gráfico presentado en la figura 3.5.



El gas cloro producido se hizo pasar por una disolución saturada de sosa para la obtención del hipoclorito de sodio ecuación 3.5.



Finalmente el hipoclorito de sodio obtenido se filtró debido a que precipita cloruro de sodio que causa descomposición del ión ferrato (Thompson *et al.*, 1951b), al filtrado se le adicionó el cloruro férrico en solución, la ecuación 3.6 describe esta etapa y en la figura 3.6 como se puede apreciar el filtrado y la adición del cloruro férrico.



(a) Formación de precipitado NaCl. (b) Agregando férrico.

Figura 3.6: Formación de hipoclorito *in situ* produciendo un precipitado el cual es necesario remover para iniciar la reacción.



En una primera etapa los experimentos que se realizaron fueron de carácter cualitativo con la finalidad de observar el comportamiento de los reactivos en su forma líquida y comprobar la formación del ferrato líquido a temperaturas usadas en el método húmedo y las reportadas en las publicaciones ya mencionadas.

En una segunda etapa los reactivos fueron preparados a partir de su forma sólida en grado técnico para el caso de la sosa y el cloruro férrico en disoluciones de 50 % y 28 % respectivamente, en tanto que el hipoclorito de sodio está disponible de manera comercial con una concentración del 13 % reportada por el proveedor.

3.2.1. Caracterización

La concentración y pureza del ferrato se determinó mediante la técnica instrumental de UV-Visible, de la cual ya existen reportes a qué longitud de onda absorben, así como su coeficiente de absortividad que en combinación con la ley de Lambert-Beer se puede determinar la concentración de nuestra disolución, ver anexo de propiedades físicas figura A.1.

3.2.2. Desarrollo experimental

Se propusieron 7 temperaturas para evaluar la cinética de reacción para obtener ferrato a partir de cloruro férrico e hipoclorito de sodio en medio altamente alcalino 12 M.

Procedimiento

Se mantuvo un exceso de hipoclorito para ver el efecto sobre el ión férrico como se muestra en la siguiente ecuación 3.7 condensada:



Empleando el modelo de la ley de acción de masas (Wright, 2004) para este sistema se obtiene una expresión como la que sigue:

$$-\frac{d[Fe^{3+}]}{dt} = \kappa[Fe^{3+}]^\alpha[ClO^-]^\beta \quad (3.8)$$

Manteniendo un exceso de hipoclorito la expresión queda como sigue:

$$-\frac{d[Fe^{3+}]}{dt} = \kappa^*[Fe^{3+}]^\alpha \quad (3.9)$$

donde κ^* es una pseudoconstante de reacción;

$$\kappa^* = \kappa[ClO^-]^\beta \quad (3.10)$$

La síntesis se monitoreó leyendo la absorbancia del ión ferrato a distintos tiempos. Para la determinación del orden de reacción con respecto al ión hipoclorito se procedió de igual manera, se monitoreó el ión colorido y la reacción se llevó a cabo a diferentes concentraciones de hipoclorito manteniendo la alcalinidad.

3.2.3. Desarrollo de un prototipo

La funcionalidad que se espera alcanzar con una planta piloto dentro de su desarrollo pueden enumerarse a continuación (McConville, 2002):

- Producción de materias primas e intermediarios para futuros trabajos.
- Producción de cantidades de nuevos compuestos para su evaluación como pruebas de toxicidad, estudios de estabilidad y seguridad, ensayos clínicos o su introducción al mercado. A menudo los primeros kilos producidos son difíciles de obtener debido a que no existe una ruta óptima desarrollada.
- Demostrar que el proceso puede ser exitoso para su escalamiento y que no existen comportamientos inesperados en una escala mayor.
- Asegurarse que los detalles importantes no se hayan pasado por alto.
- Probar los efectos de emplear reactivos de grado comercial y disolventes.
- Identificar los métodos para el manejo y análisis de los intermediarios, productos, corrientes de residuos, así como gases residuales.
- Revisar el efecto del desarrollo de impurezas en corrientes de reciclo, así como otros efectos de largo plazo.
- Probar materiales de construcción.
- Completar detalles del balance de materia y obtener mejores estimaciones del rendimiento en las corrientes de generación.
- Auxiliar en mejores estimaciones en el costo del proceso y así aumentar la confianza para la inversión a escala industrial.
- Obtener más información de los parámetros de diseño y operación para la especificación del equipo a gran escala.
- Capacitar para la transferencia tecnológica en vías de su comercialización.

- Auxiliar en la comprensión y detalle del procedimiento de operación para su manufactura.

Por todo lo que se ha mencionado en los antecedentes, en la parte experimental, así como de sus propiedades físicas (figura anexa A.1) y químicas (anexos B.1, B.2 , B.3 y B.1) la única forma para disponer de este superoxidante para el tratamiento del agua, tendría que ser producido en el lugar de su aplicación, como ocurre en otro tipo de procesos *in situ*, incluso que comparten características, como es el caso del hipoclorito de sodio (USAID-OPS, 1999; Boal, 2009):

Propiedades compartidas entre el ferrato y el hipoclorito:

- problemas para ser almacenado
- sufre descomposición con la luz (a diferencia del ferrato que no se ve afectado)
- es inestable a altas concentraciones
- se descompone con aumento de temperatura

Las características de un equipo de generación *in situ*:

- ser económicos
- ser sencillos de operar
- ser fiables y duraderos
- ser capaces de usar insumos disponibles localmente
- tener capacidad de producción

La anterior filosofía de operación busca reducir o eliminar la degradación que pueda ocurrir en un sitio apartado o durante su almacenamiento. Por otra lado, el equipo deberá adaptarse a las condiciones que ofrezca la planta de tratamiento principalmente, ello no restringe que se pueda usar fuera de las plantas como han demostrado las pruebas realizadas en barcos para el tratamiento del agua de lastre (Jessen *et al.* , 2008). En la figura anexa D.1 se puede observar en que puntos se propondría aplicar esta tecnología, ello implica que el espacio disponible en un planta estará limitado, no así la transportabilidad del sistema productor de ferrato, ver anexo figura C.3 para el prototipo y ver anexo figura C.4 para la planta piloto.

Una de las primeras consideraciones a tomar en cuenta durante la síntesis líquida es que los materiales a emplear en el equipo contenedor y de bombeo fueran de materiales resistentes a la corrosión, como es el caso del CPVC; este material está especificado para procesos altamente corrosivos, así como presión y temperatura moderada, por lo que la tubería que conducirá los fluidos será de este material, para un prototipo escala banco tubería en cédula

80 con accesorios roscados será suficiente (AWWA, 2002; ASTM, 1999; Oxychem, 2000).

El mezclado dinámico desde los experimentos con el ferrato sólido se observó que influía en el rendimiento debido a que incorporan aire, incrementando la formación de espuma e inhibiendo con ello la reacción, este efecto de espuma es inherente a la reacción ya que durante el tiempo que se lleva a cabo, en todo momento existe la liberación de oxígeno, por la descomposición de ferrato desprende oxígeno (Goff y Murmann, 1971).

Por lo anterior, se decidió emplear un mezclador estático ya que podría ofrecer intercambio de calor y mezclado empleando una misma bomba. En el anexo D.1, se presenta una tabla que orienta en la selección de la geometría que mejor se ajusta a la necesidad requerida. En este caso se emplea el mezclador tipo KMS(kenics static mixer) porque representa sencillez en su construcción, está constituido por elementos alternados a 180° de derecha a izquierda, los elementos están posicionados de tal manera que el límite entre ellos es perpendicular al elemento que le precede, ver figura 3.7, además de tener la posibilidad de auto limpieza y de longitud corta, característica importante porque se pretende que el equipo sea trasladado al sitio de uso, por ejemplo: planta de tratamiento o cuerpo de agua. Los mezcladores estáticos pueden disipar rápidamente la temperatura comparado con una tubería vacía, obteniéndose también tiempos de residencia cortos, lo cual es indispensable en reacciones que requieren un rápido mezclado y disipación de calor. En la siguiente figura 3.8 se presenta un ejemplo de sus geometrías (Bourne *et al.* , 2009; Paul *et al.* , 2004).

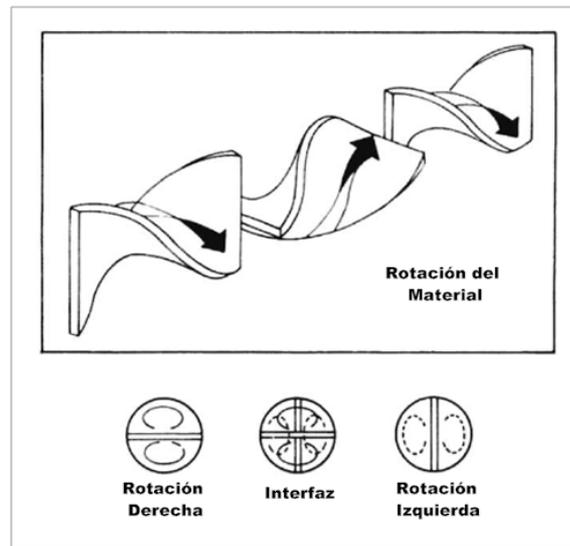
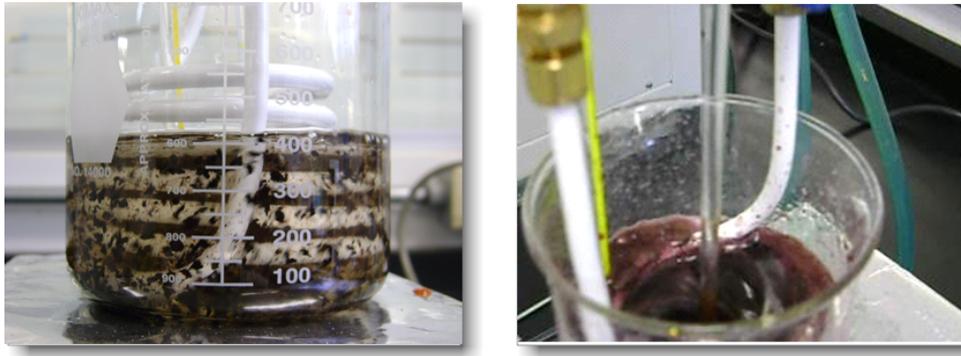


Figura 3.7: Elementos internos estáticos de un mezclador estático que subdivide el flujo (Mcmillan y Cameron, 2005).



Figura 3.8: Opciones de diseño de mezcladores estáticos. De izquierda a derecha: mezclador de vórtice (tipo KVM), platos corrugados (tipo SMV), paletas montadas en la pared (tipo SMF), barra cruzadas (tipo SMX), hélice girada (tipo KHT), barra cruzada (tipo SMXL) (Paul *et al.* , 2004).

Por otro lado, la formación de precipitados durante la reacción es otro punto que se debe tomar en cuenta y que por este motivo es idóneo el ingreso del férrico en algún punto cercano a la zona de mezclado; esto lo permite el diseño de este tipo de equipos, ver figura 3.9.



(a) Formación de precipitados.

(b) Formación de espuma.

Figura 3.9: Inconvenientes de usar un mezclador dinámico para este sistema de reacción. Por un lado, resuelve el problema de la formación de flocos figura (a) y, por el otro, incrementa la formación de espuma la cual puede inhibir la reacción figura (b).

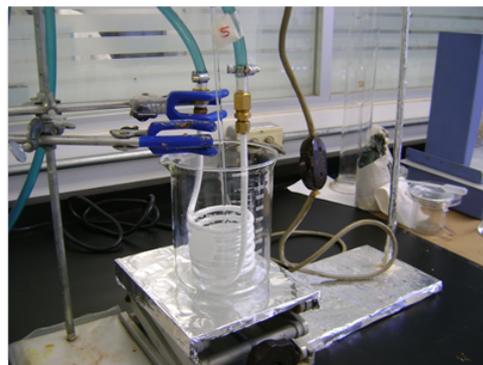
Construcción de un mezclador estático.

La construcción del mezclador estático representó un reto ya que si bien existen diversos fabricantes de este tipo de equipo todos ellos se fabrican en dimensiones estándar, que no se adaptaban a las dimensiones nominales que tiene, por ejemplo, un tubo de vidrio Pyrex[®] de 1.5 pulgadas de diámetro. Además, otro inconveniente que presenta el vidrio es que su sección no es constante (al menos los que se ofrecen en México) lo que impidió que un mezclador estático de manufactura en serie pudiera ser insertado sin dañar la pared del vidrio. El material que estaría especificado para este producto es el titanio. Sin embargo, como el objetivo que se propuso era hacerlo accesible económicamente y obtener más información de la reacción esa vía no se exploró, pero en algún momento se tendrá que retomar, pues el vidrio presenta como desventaja principal: su fragilidad.

Otro aspecto que ocupó tiempo fue la búsqueda de algún recubrimiento que pudiera ser aplicado al equipo que resistiera la elevada alcalinidad y el poder oxidante del producto en cuestión, además el material que se empleó para su construcción del mezclador estático fue cobre debido a su maleabilidad y porque los fabricantes de los recubrimientos indicaban que sus productos habrían sido probados en este tipo de metal, como se puede observar en la figura 3.10:



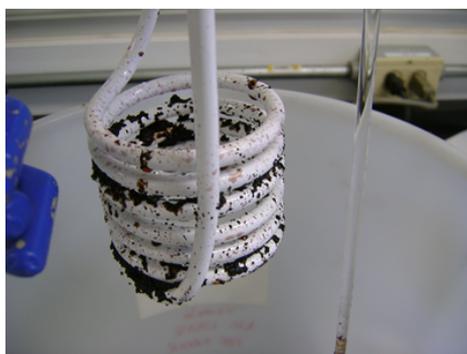
(a) Serpentin de cobre a recubrir.



(b) Serpentin recubierto y sistema de agitación.

Figura 3.10: Para las pruebas de recubrimiento se utilizó cobre por su maleabilidad (a) y se montó un sistema de agitación para las pruebas de resistencia química inciso (b)

El recubrimiento probado que aportó buenos resultados fue el sistema Duracon-Polyner[®] del fabricante El Nervión[®]. Las pruebas que se realizaron consistieron en hacer 4 síntesis y observar su resistencia durante este proceso, lo cual se puede constatar en la siguiente figura 3.11.



(a) Aspecto del serpentin una vez terminado el experimento.

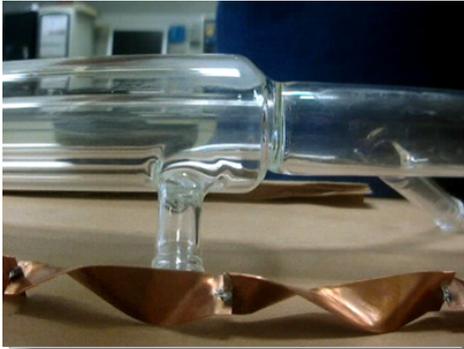


(b) Fácil de limpiar.

Figura 3.11: Se superó la prueba de resistencia, el polímero aplicado no se disolvió en el medio de reacción.

Finalmente, una vez que el recubrimiento funcionó, se aplicó en la superficie del mezclador estático construido en el laboratorio, ver anexo de dibujos y diagramas figura C.2, se insertó en los intercambiadores de vidrio de doble pared como se puede apreciar en la figura 3.12. Los intercambiadores

se construyeron en vidrio Pyrex[®] con juntas esféricas y rectas para facilitar su desarme y posterior limpieza (McConville, 2002).



(a) Mezclador estático construido.

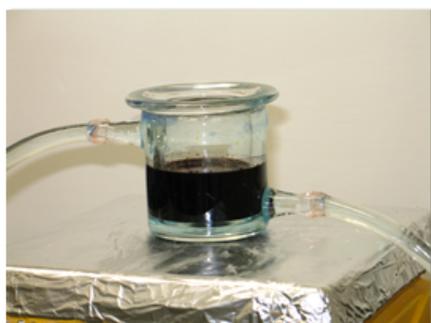


(b) Aspecto del mezclador ya montado en los intercambiadores de calor.

Figura 3.12: Mezclador construido el laboratorio integrado al intercambiador.

El equipo de bombeo consistió en reutilizar un bomba sumergible utilizada en otros momentos como un sistema de recirculación, su ventaja principal era el material de construcción en CPVC. Una vez que se seleccionó el material se procedió a integrar las partes tomando como base un diagrama de flujo de proceso propuesto que se puede ver en el anexo figura C.1 de dibujos y diagramas.

El proceso de desarrollo del sistema se puede resumir en imágenes. En la siguiente figura 3.13 se puede observar la evolución del prototipo que se ha dividido en dos etapas principales, la primera etapa consistió en realizar ensayos en una celda de 50 mL de doble pared con la que se estudiaron las condiciones de operación y las pruebas con un serpentín al recubrimiento.



(a) Celda de primeros ensayos.



(b) Celda de ensayos para el recubrimiento.



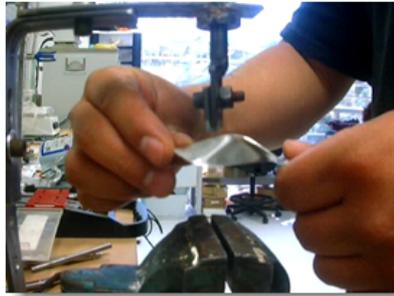
(c) Pruebas serpentín construido.



(d) Prueba de resistencia química.

Figura 3.13: Desarrollo del prototipo etapa I.

La segunda etapa tiene que ver con la construcción e integración de todas las partes del sistema de reacción propuesto para la síntesis *in situ*, ver la figura 3.14.



(a) Construcción mezclador estático. (b) Comparación mezclador estático comercial vs construido.



(c) Armado de los intercambiadores. (d) Pruebas de estanqueidad.



(e) Optimizando espacio disponible. (f) Preparando su montaje en un patín transportable.



(g) Probando el prototipo armado (h) Primeros 12 litros obtenidos con un rendimiento 16%

Figura 3.14: Desarrollo del prototipo etapa II.

Capítulo 4

Resultados y su Evaluación

Para determinar el orden de reacción de la especie Fe (III) se realizaron pruebas buscando el mejor ajuste para un modelo dado, por ejemplo, el inverso de la concentración o bien graficando directamente la variable que se monitoreó mediante espectroscopía de UV-Visible a 510 nm, a continuación se presenta los resultados para pruebas de orden 0 ver figuras 4.1 y 4.2 para todos los casos estudiados, es decir, temperaturas.

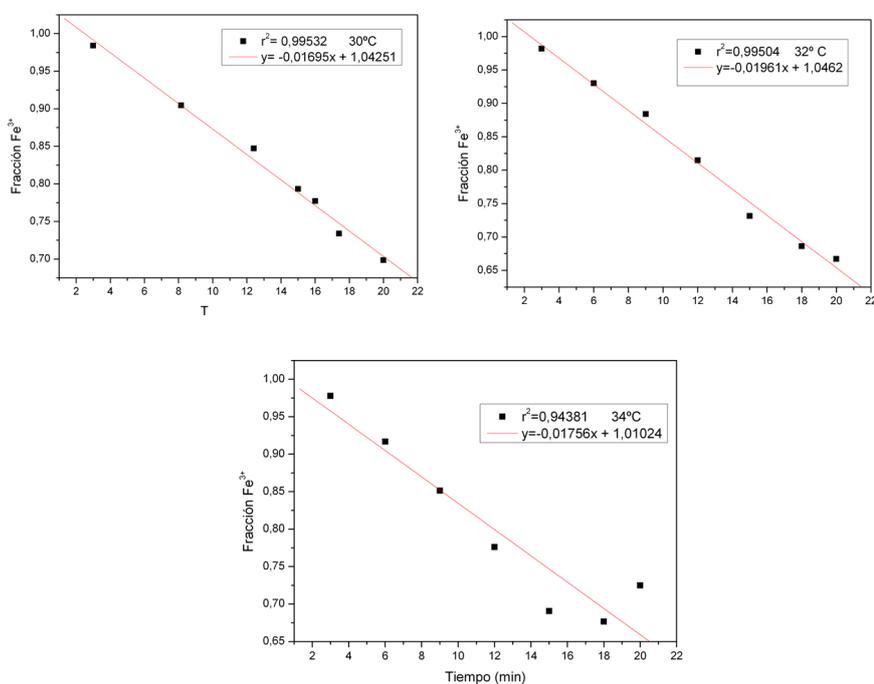


Figura 4.1: Pruebas de orden 0 para temperaturas: 30, 32 y 34 °C.

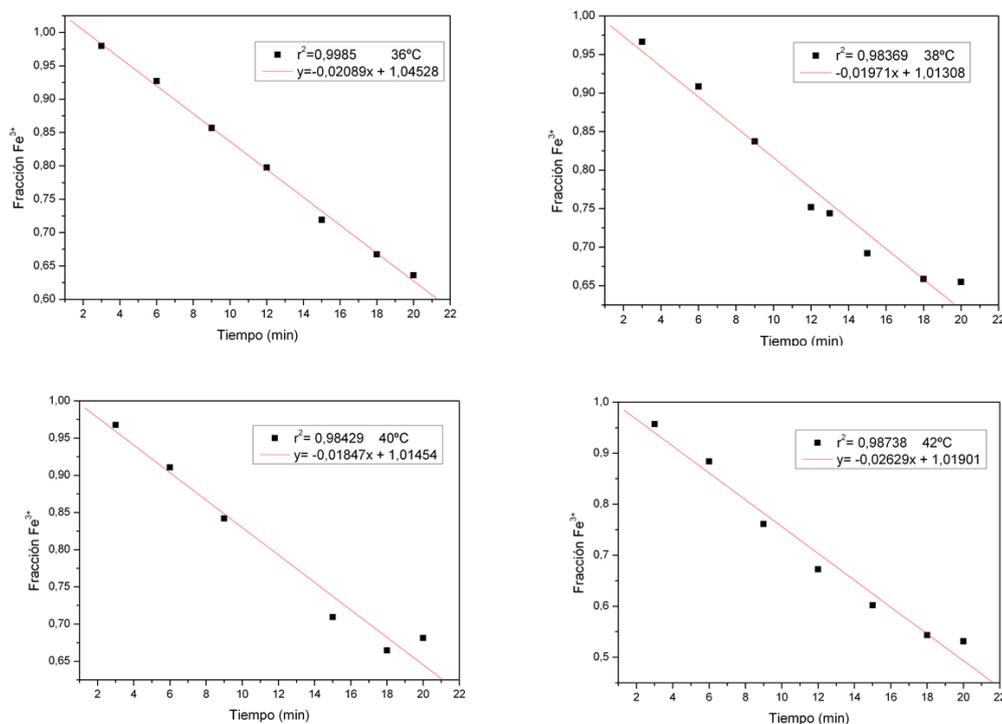


Figura 4.2: Pruebas de orden 0 para temperaturas: 36, 38, 40 y 42 °C.

Se puede observar que el mejor ajuste tomando como referencia los valores del r^2 , lo dio graficar directamente la fracción convertida de la especie Fe (III) en función del tiempo, por lo que el orden de reacción con respecto a la especie Fe (III) es 0, esto implica que el sistema no está determinado por la concentración de esta especie.

Para la determinación del orden de reacción de ión ClO^- se procedió de la misma forma. Se monitoreó la absorción del compuesto colorido ferrato de sodio, la síntesis se llevó a cabo a una misma temperatura debido a que la pseudoconstante de orden, obtenida a partir de la determinación del orden de reacción para el ión férrico en experimentos previos se mantiene relativamente constante. Para conocer el orden de reacción del ión ClO^- se llevó a cabo la reacción variando la concentración de hipoclorito, pero manteniendo la relación de exceso del oxidante, es decir, del hipoclorito, puede observar la siguiente figura 4.3.

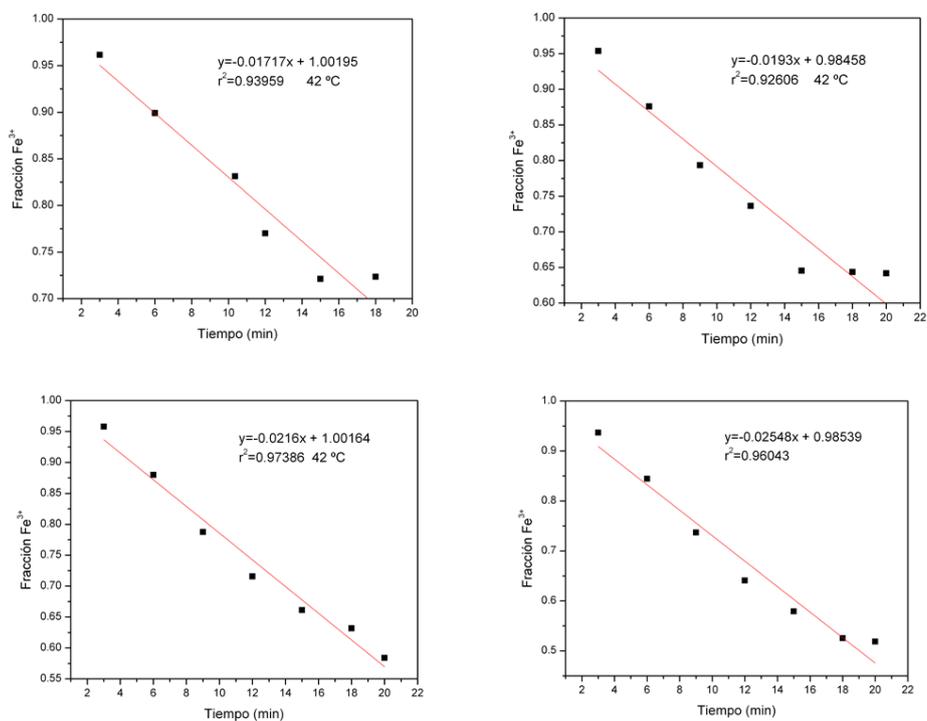


Figura 4.3: Gráficos para determinar el orden con respecto a la especie ClO^- .

Para obtener el orden se tienen los datos de la siguiente tabla 4.1 :

Tabla 4.1: Datos para la obtención del orden de reacción con respecto a la especie ClO^- .

κ	$[\text{ClO}^-] \text{ M}$
0.0172	0.5539
0.0193	0.7358
0.0216	0.9231
0.0255	1.1078

De la ecuación 4.1

$$\kappa^* = \kappa[\text{ClO}^-]^\beta \tag{4.1}$$

Aplicando logaritmos a 4.1:

$$\log \kappa^* = \log \kappa + \beta \log [\text{ClO}^-] \tag{4.2}$$

Tabla 4.2: Logaritmo de los datos para la obtención del orden de reacción con respecto a la especie ClO^- .

$\log \kappa$	$\log [\text{ClO}^-] \text{ M}$
-1.76447155	-0.25658863
-1.71444289	-0.13324022
-1.66654625	-0.03475125
-1.59345982	-0.04446136

En la figura 4.4 se puede ver el resultado para determinar el orden de reacción con respecto a la especie ClO^- .

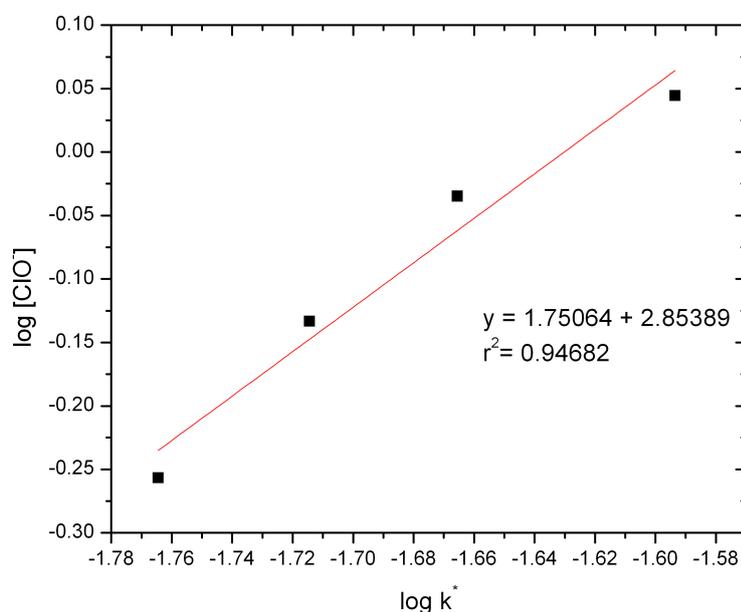


Figura 4.4: Gráficos para determinar el orden con respecto a la especie ClO^- aplicando logaritmos a los resultados obtenidos previamente.

De estos resultados se puede completar la expresión 3.8 quedando como la ecuación 4.3.

$$-\frac{d[\text{Fe}^{3+}]}{dt} = 2,85389[\text{Fe}^{3+}]^0[\text{ClO}^-]^{\frac{7}{4}} \quad (4.3)$$

Con este resultado se puede concluir que la reacción no depende de la concentración de la especie Fe^{3+} , sino del hipoclorito de sodio, lo cual es de esperarse porque es la especie que oxidará al férrico para formar el ferrato.

Resultados para las corridas I,II y III.

Tabla 4.3: Resultado a 30° C

Tiempo (min)	Concentración ferrato gL^{-1}		
	Corrida I	Corrida II	Corrida III
3	2.3	2.4	2.4
6	9.0	6.2	6.2
9	25.1	3.9	3.9
12	15.7	15.7	15.7
15	37.3	20.5	20.5
18	43.5	20.6	20.6
20	46.2	28.66	28.6

La figura 4.5 presenta las corridas realizadas a 30°C con una tendencia a aumentar la concentración conforme pasa el tiempo.

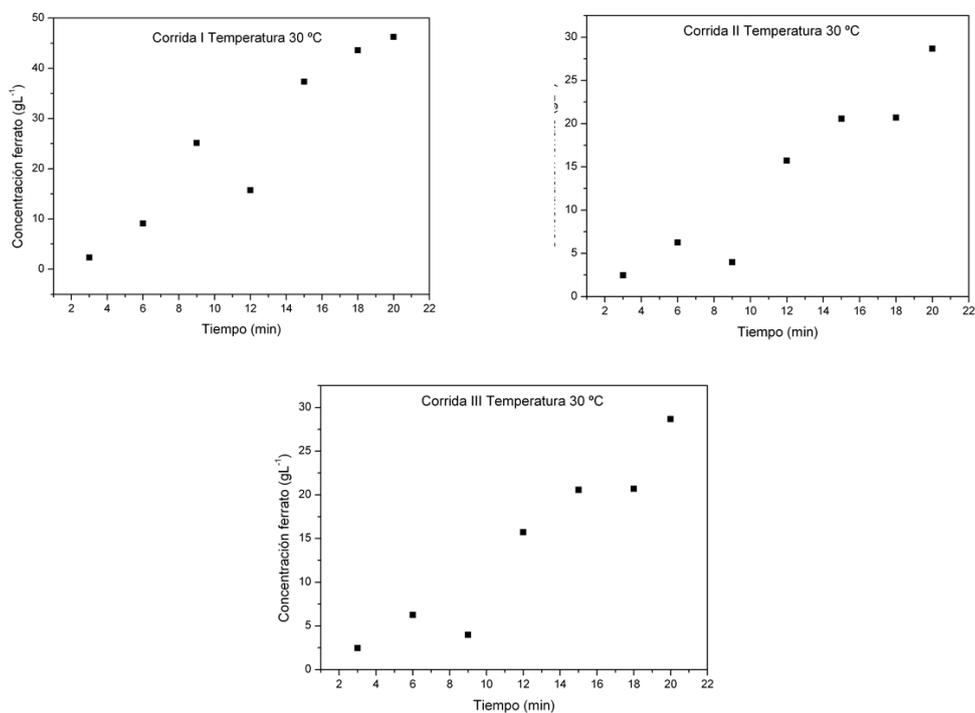


Figura 4.5: Corridas I, II y III a 30 °C.

Tabla 4.4 presenta resultados para las corridas I,II y III a 32°C.

Tiempo (min)	Concentración ferrato gL^{-1}		
	Corrida I	Corrida II	Corrida III
3	2.2	2.3	2.7
6	7.1	9.0	6.1
9	21.0	25.1	21.5
12	15.7	15.7	15.7
15	28.5	37.3	28.9
18	35.5	43.5	35.7

La figura 4.6 presenta las corridas realizadas a 32°C se mantiene el aumento de la concentración, pero no se observa cambio significativo con respecto a las gráficas obtenidas a 30 °C.

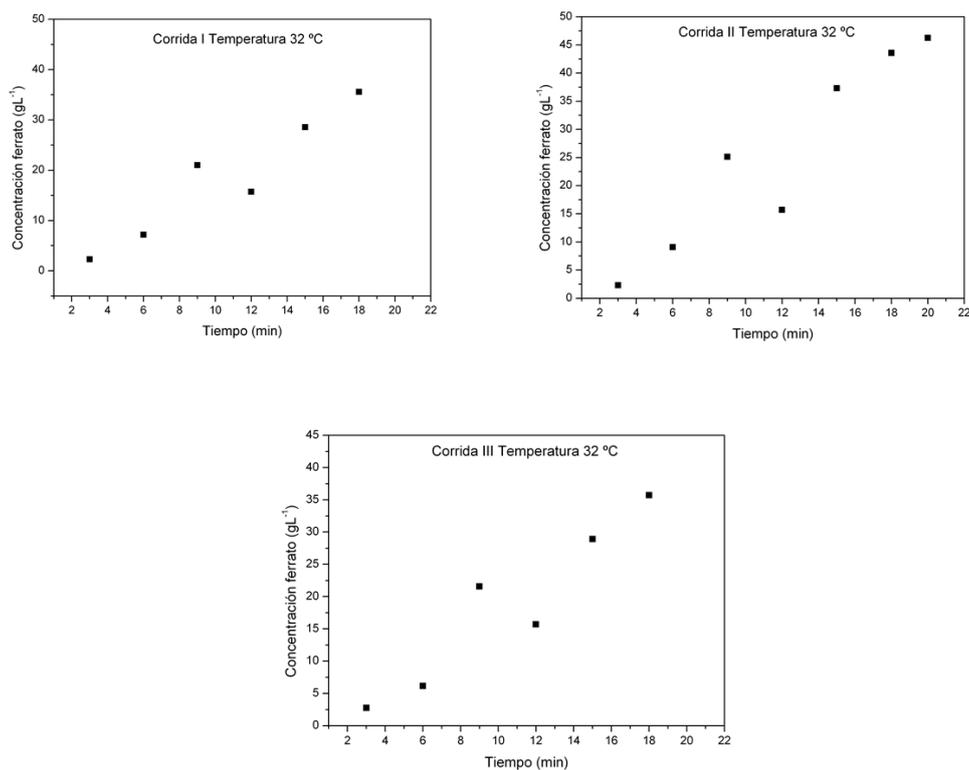


Figura 4.6: Corridas I, II y III a 32 °C.

Tabla 4.5 presenta resultados para las corridas I,II y III a 34°C.

Tabla 4.5: Resultados a 34° C

Tiempo (min)	Concentración ferrato gL^{-1}		
	Corrida I	Corrida II	Corrida III
3	2.7	2.9	4.0
6	10.7	8.9	9.9
9	30.4	26.2	25.4
12	15.7	15.7	15.7
15	42.5	32.7	33.4
18	44.9	36.9	40.0
20	38.2	42.2	43.6

La figura 4.7 presenta las corridas realizadas a 34°C que presenta un ligero aumento en la concentración para el minuto 18 comparando este resultado con las temperaturas previas 30, 32 y 34 °C.

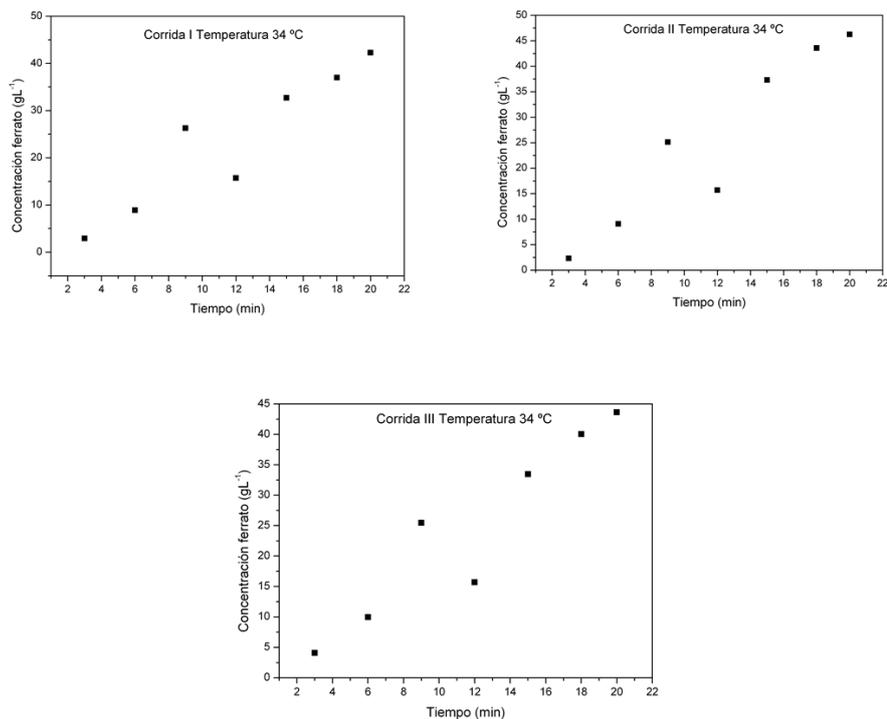


Figura 4.7: Corridas I, II y III a 34 °C.

Tabla 4.6 presenta resultados para las corridas I,II y III a 36°C.

Tabla 4.6: Resultados a 36° C

Tiempo (min)	Concentración ferrato gL^{-1}		
	Corrida I	Corrida II	Corrida III
3	2.5	3.8	3.4
6	9.4	10.2	10.2
9	27.5	28.0	26.4
12	15.7	15.7	15.7
15	39.0	34.2	33.8
18	46.2	41.7	40.3
20	50.55	45.6	46.2

La figura 4.8 presenta las corridas realizadas a 36°C, se puede observar aumento de la rapidez de formación del ferrato a mayor temperatura.

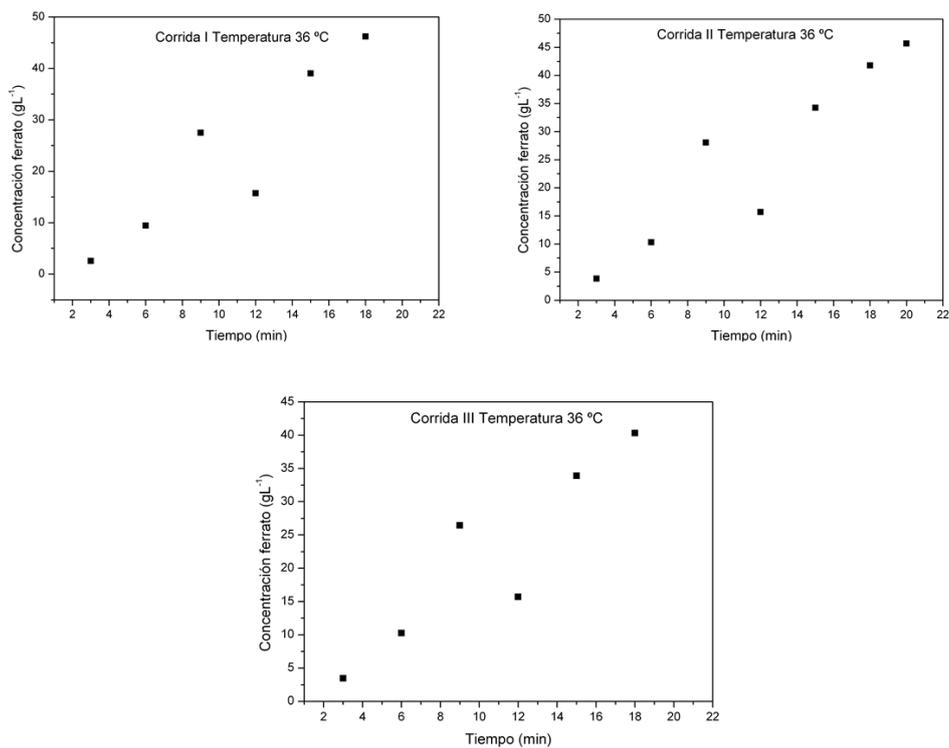


Figura 4.8: Corridas I, II y III a 36 °C.

Tabla 4.7 presenta resultados para las corridas I,II y III a 38°C.

Tabla 4.7: Resultados a 38° C

Tiempo (min)	Concentración ferrato gL^{-1}		
	Corrida I	Corrida II	Corrida III
3	4.2	4.8	4.3
6	11.8	13.6	10.5
9	33.7	38.9	29.9
12	15.7	15.7	15.7
15	42.7	46.6	39.5
18	47.4	79.8	44.7
20	-	85.7	49.1

La figura 4.9 presenta las corridas realizadas a 38°C. Las concentraciones comparadas con la corrida previa no muestran cambios significativos.

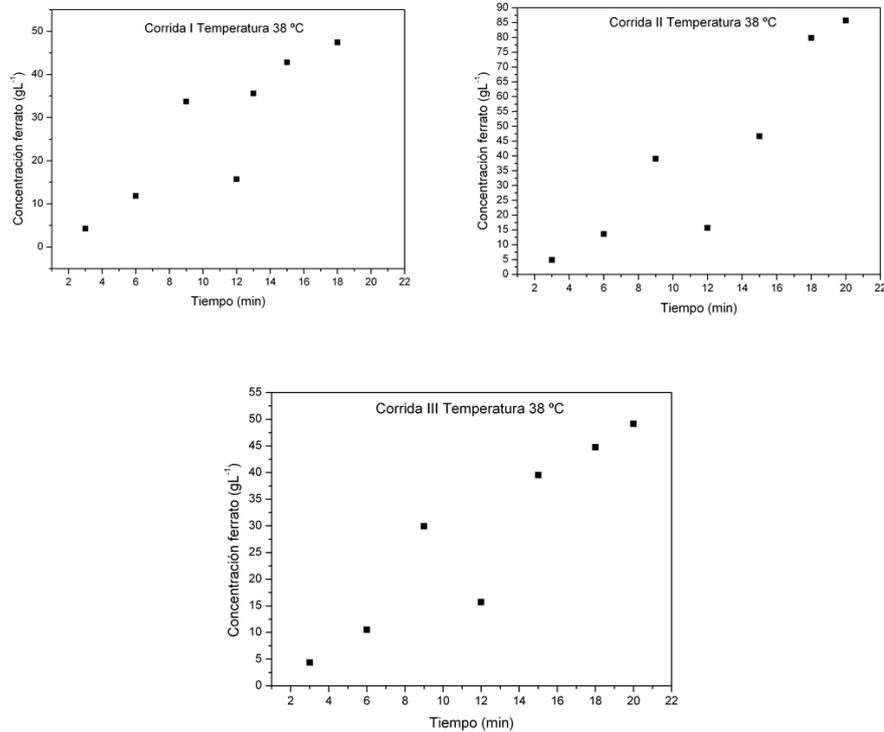


Figura 4.9: Corridas I, II y III a 38 °C.

Tabla 4.8 presenta resultados para las corridas I,II y III a 40°C.

Tiempo (min)	Concentración ferrato gL^{-1}		
	Corrida I	Corrida II	Corrida III
3	4.0	4.7	4.9
6	11.5	4.6	12.6
9	39.4	30.5	32.8
12	-	15.7	15.7
15	15.7	41.2	44.5
18	46.6	43.4	46.8
20	-	48.0	49.0

La figura 4.10 presenta las corridas realizadas a 40°C. Se observa un ligero estancamiento de la reacción.

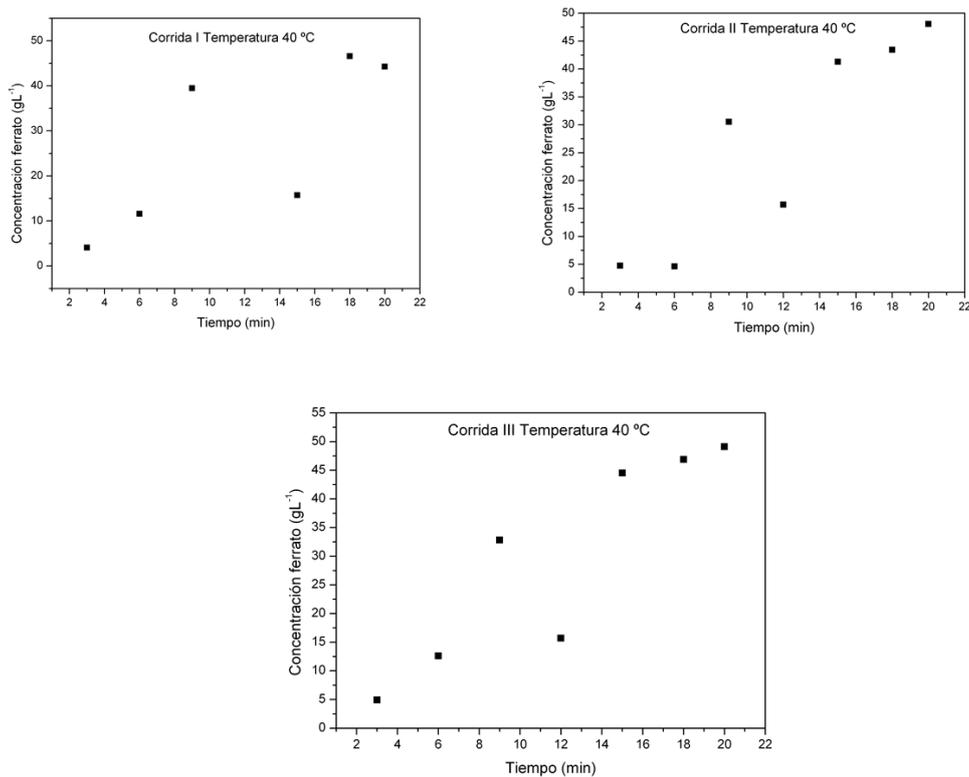


Figura 4.10: Corridas I, II y III a 40 °C.

Tabla 4.9 presenta resultados para las corridas I,II y III a 42°C.

Tabla 4.9: Resultados a 42° C

Tiempo (min)	Concentración ferrato gL^{-1}		
	Corrida I	Corrida II	Corrida III
3	5.4	6.8	5.5
6	15.0	17.8	15.4
9	44.4	36.6	36.2
12	15.7	15.7	15.7
15	55.2	44.6	44.1
18	63.4	50.6	49.1
20	65.1	52.9	45.7

La figura 4.11 presenta las corridas realizadas a 42°C. El aumento en la concentración es el máximo, sin embargo, se observa también un estancamiento al final de la reacción.

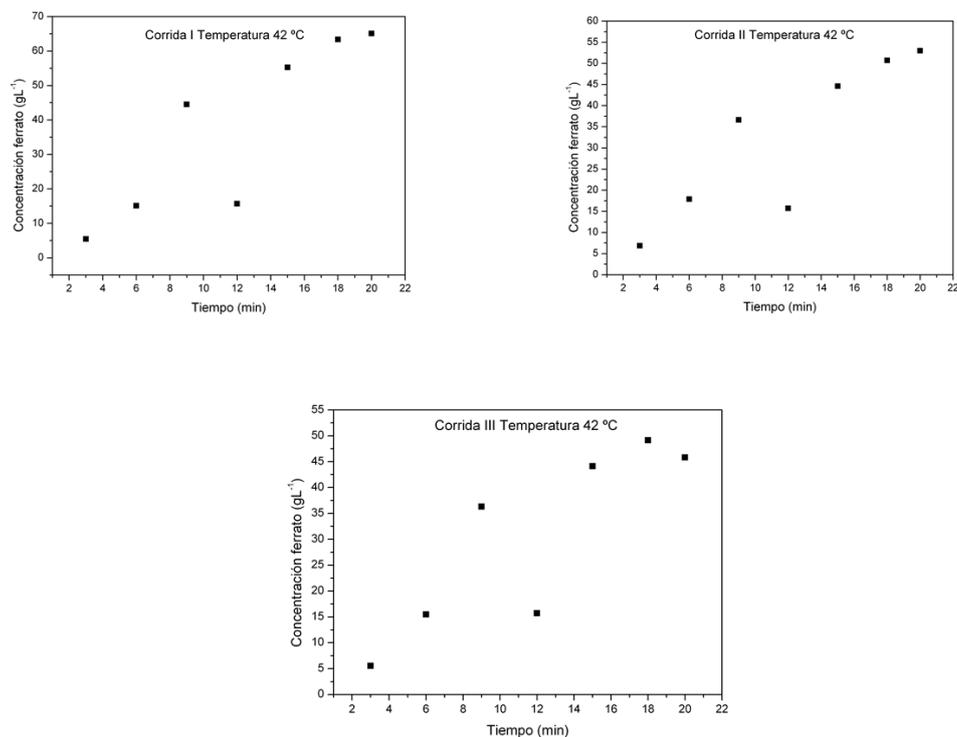


Figura 4.11: Corridas I, II y III a 42 °C.

Para seleccionar la temperatura con los mejores rendimientos se relacionó la absorbancia corregida, es decir, se normalizó dividiendo la absorbancia leída entre el peso registrado de las gotas de producto obtenido para cada tiempo y la temperatura obteniendo el siguiente gráfico 4.12.

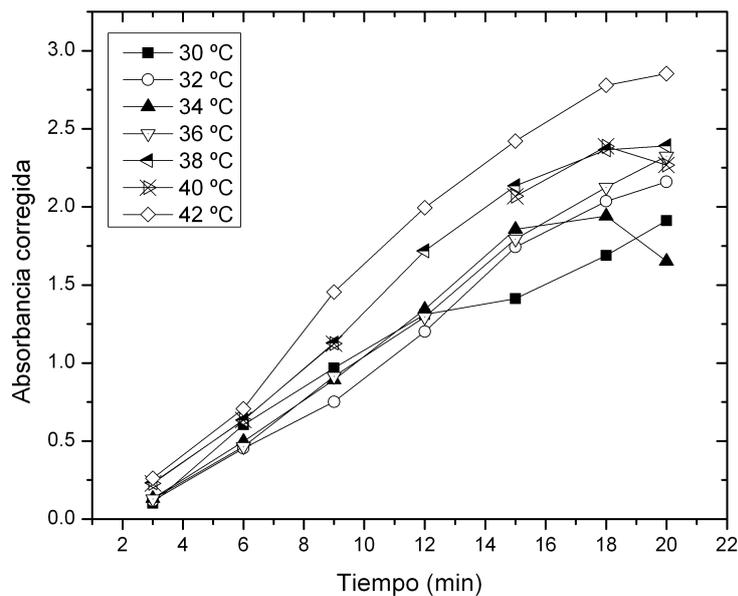


Figura 4.12: Relación que guarda la absorbancia en función del tiempo a diferentes temperaturas.

La finalidad del gráfico 4.12 es observar con claridad el efecto de la temperatura y la absorbancia en función del tiempo, lo que nos da información del tiempo y temperatura, donde se tiene mayor producción, ya que la absorbancia está relacionada con la concentración del producto mediante la relación de Lambert-Beer 4.4, nos indica que la absorbancia es directamente proporcional a la concentración.

$$A = \varepsilon Cl \quad (4.4)$$

Capítulo 5

Conclusiones y Recomendaciones

5.0.4. Conclusiones

Se diseñó un prototipo para la síntesis de ferrato de sodio líquido que hasta el momento cumple de manera parcial con las funciones de un sistema piloto, ya que los materiales utilizados (recubrimiento epóxico) soportó las condiciones de operación, tanto de la celda de ensayos, como el prototipo, así mismo los reactivos de grado técnico resultaron ser adecuados para la obtención de ferrato de sodio líquido con un rendimiento del 16 %.

Se construyó el prototipo para la síntesis de ferrato de sodio líquido con las especificaciones comerciales lográndose una buena integración de los componentes tanto metálicos, plásticos y vidrio.

Los resultados obtenidos del estudio cinético revelan que la reacción está determinada por la concentración de la especie oxidante, teniéndose un orden de reacción global de 7/4. Para completar el estudio será necesario monitorear la descomposición del ión ferrato para las mismas condiciones. La información que se obtiene de este estudio sirve para el dimensionamiento del equipo, por lo que en un estudio subsecuente deberá completarse esta parte.

Finalmente, se puede concluir que se desarrolló una propuesta para el análisis de escalamiento para la producción de ferrato de sodio a través de ensayos previamente descritos por diversos autores, encontrándose que el sistema propuesto es una buena alternativa para su inmediata aplicación para el tratamiento de efluentes contaminados.

5.0.5. Recomendaciones

El estudio a nivel mundial que se está dando en relación a la síntesis de esta sal en particular refleja la importancia que tiene; por mencionar algunos países:

- Francia tiene establecido un programa desde el 2001 que tiene como objetivo la producción de ferrato por la vía seca a escala industrial (Kanari *et al.* , 2001 2005; Ostrosi, 2007; Sharma, 2008a) en forma de potasio o sodio buscando con ello un proceso accesible económicamente empleando residuos de la industria del titanio o de la industria del acero.
- En Brasil, De Luca (1992) ha realizado estudios comparando sus efectos con otros coagulantes encontrando similitudes en cuanto a la capacidades fisicoquímicas para la remoción de diversos sustratos contaminados generando menor cantidad de lodos debido a las bajas dosis que se emplean, por lo tanto, reduciendo sus costos con la ventaja de que también puede desinfectar. Su desarrollo se orienta por la vía electroquímica (Luca *et al.* , 1992).
- En Serbia el Ministerio de Ciencia y Desarrollo Tecnológico ha financiado estudios para la síntesis de ferratos a partir del método electroquímico para el tratamiento de efluentes de agua en un planta productora de carbón (Čekerevac *et al.* , 2010).
- En Estados Unidos el desarrollo ha sido más notable ya que ha producido tecnología para obtención de ferratos por la vía electroquímica y húmeda buscando su aplicación directa al tratamiento de agua residual y cuenta con varias patentes (Ciampi *et al.* , 2005; Monzyk *et al.* , 2009; Minevski *et al.* , 2005; Sharma, 2011)
- En la Universidad estatal de Moscú llevan a cabo estudios sistemáticos de la síntesis, incluso ostentan patentes para la producción de ferrato de sal doble por la vía seca (Dedushenko *et al.* , 2002).

Por lo anterior, se recomienda continuar con el estudio de la reacción para su optimización y posterior escalamiento. El prototipo desarrollado lo permite. Por otro lado, se debe tomar en cuenta los otros métodos de obtención con la finalidad de tener un conocimiento más amplio de sus propiedades de esta sustancia. Uno de los más promisorios es el método electroquímico porque tiene ventajas sobre el tipo de reactivos a emplearse de bajo costo, como son: los electrodos de hierro (podría usarse desperdicio industrial) o mas aún el electrón, que podría considerarse un reactivo amigable con el ambiente.

Para la aplicación de esta tecnología se tendrían que realizar pruebas de efectividad para problemas específicos de tratatamiento de agua en México,

primero bajo estándares nacionales y posteriormente con los internacionales en condiciones controladas. Esto permitirá obtener más información como:

- La escala límite (kilo-lab, banco o piloto) para el aprovechamiento del potencial de la sustancia
- Mecanismos involucrados en la remoción de los contaminantes
- Parámetros importantes, por mencionar los más comunes:
 - composición del agua
 - pH
 - temperatura
 - tiempo de contacto
- Condiciones óptimas

Lo anterior podrá asegurar que el proceso de tratamiento represente realmente los resultados para la aplicación apropiada de acuerdo al problema que se presente.

Otro aspecto importante es la comparación de esta tecnología con las establecidas en plantas convencionales con la finalidad de asegurar su factibilidad técnica.

El fomento a la investigación orientada al desarrollo tecnológico para revertir la crisis tecnológica en la que se encuentra el país se tiene que dar para no quedar en el papel de creadores de mano de obra y más bien de creadores de tecnología avanzada.

ANEXOS

Anexo A

Propiedades Físicas

Espectro de absorción de ferratos A.1.

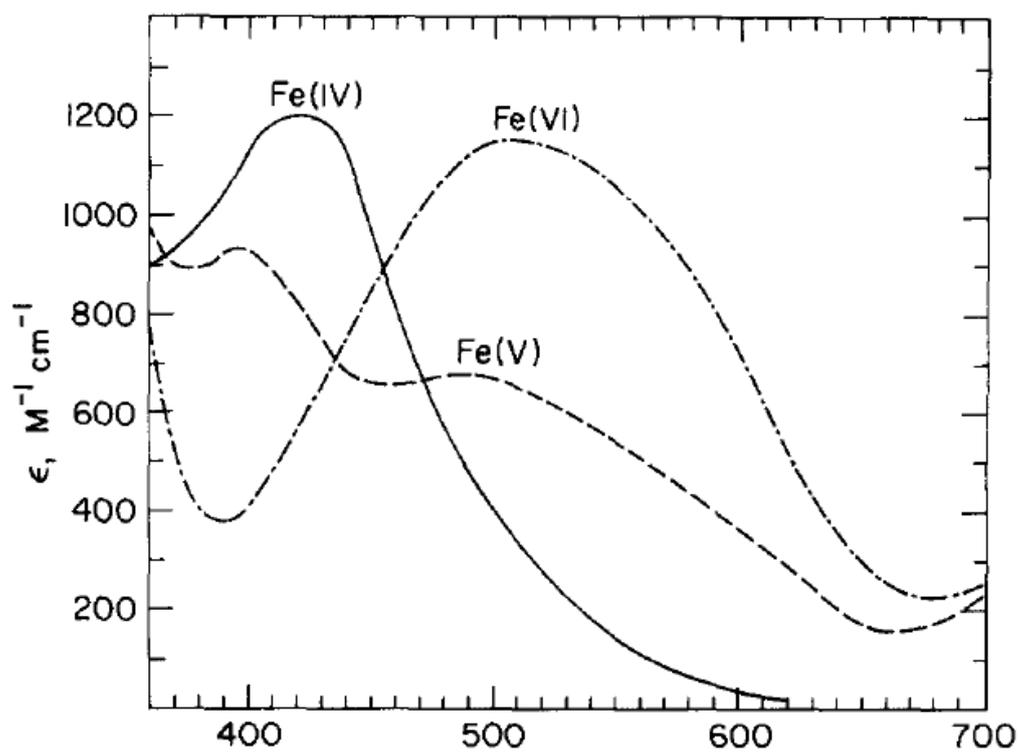


Figura A.1: Espectro de absorción de FeO_4^{2-} , FeO_4^{3-} , $[(\text{P}_2\text{O}_7)_2\text{Fe}^{\text{VI}}\text{O}]^{-6}$ en disoluciones acuosas a 24°C y pH 10 (Bielski, 1990).

En estado sólido ferrato (VI) es isomorfo con sulfatos, selenatos, cromatos y molibdatos ver figura A.2. El ión tiene una estructura tetrahédrica similar a SO_4^{2-} , CrO_4^{2-} y MnO_4^{2-} como se puede ver en la siguiente tabla A.1.

Tabla A.1: Distancia M-O de los tetrahedros MO_4^{2-} (M = Fe, Cr, Mn, S) (Audette *et al.*, 1971).

Fe-O Å	Cr-O Å	Mn-O Å	S-O Å
(1)1.645	1.652	1.645	1.486
(2)1.656	1.659	1.661	1.475
(3)1.653	1.668	1.674	1.496

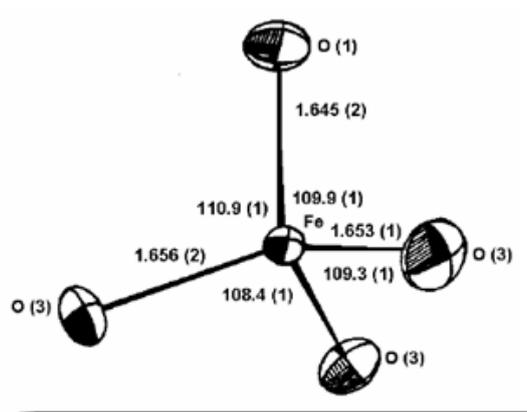


Figura A.2: Estructura del ión FeO_4^{2-} citado en (Ostrosi, 2007).

Anexo B

Propiedades Químicas

Diagrama de Pourbaix B.1.

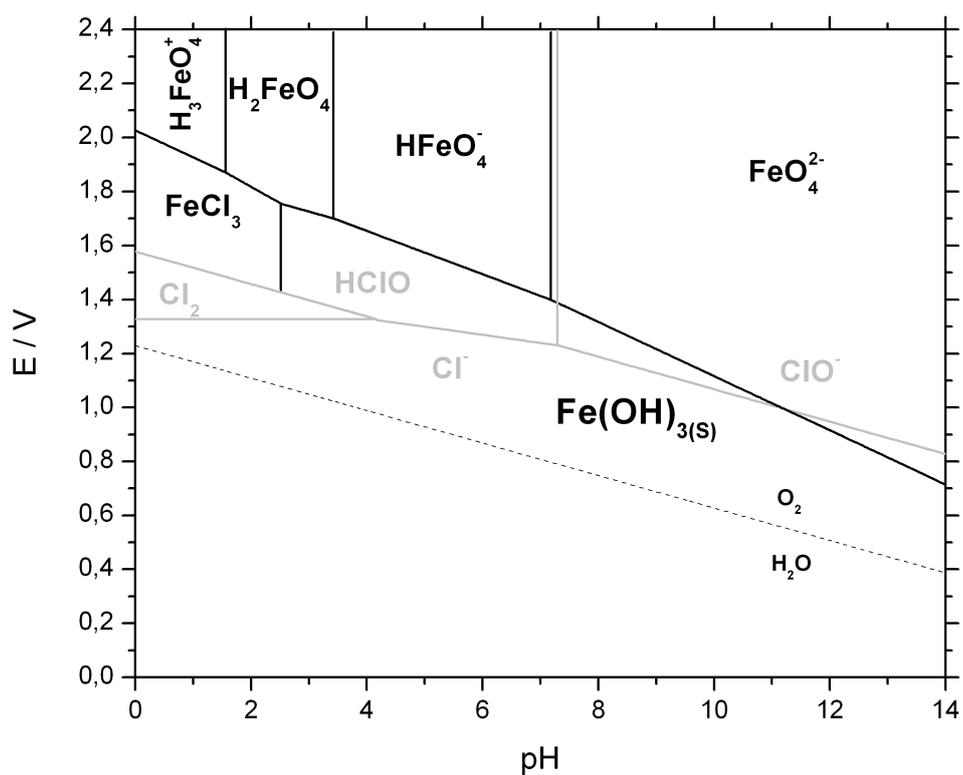


Figura B.1: Diagrama de Pourbaix del sistema de reacción a 42°C

Diagramas de Latimer B.2.

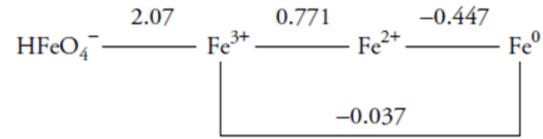


Figura B.2: El diagrama de Latimer presenta los principales estados de oxidación para Fe y es de utilidad para generar del diagrama de Frost, citado en Ibanez *et al.*(2004).

Diagrama de Frost B.3.

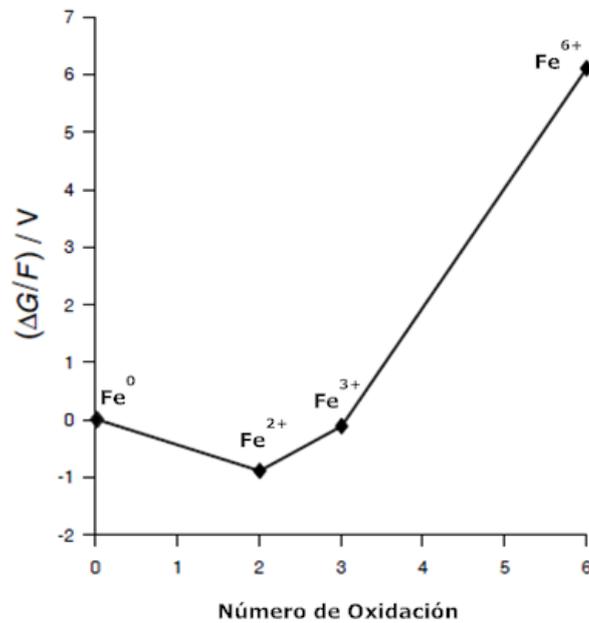


Figura B.3: El diagrama de Frost permite observar fácilmente el poder oxidante de una sustancia, en este caso el ión ferrato (Ibanez *et al.* , 2004).

Potenciales de reducción de sustancias oxidantes B.1.

Tabla B.1: Comparación de los potenciales de reducción de Fe (VI) con oxidantes usados en el tratamiento de agua (Lee *et al.* , 2004).

Oxidantes	pH	Reacción	Potencial V
Ferrato	ácido	$\text{FeO}_4^{2-} + 8\text{H}^+ + 3\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Fe}^{3+} + \text{H}_2\text{O}$	2.20
	básico	$\text{FeO}_4^{2-} + 4\text{H}_2\text{O} + 3\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Fe}(\text{OH})_3 + 5\text{OH}^-$	0.70
Hipoclorito	ácido	$\text{HClO} + \text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightleftharpoons 2\text{Cl}^- + \text{H}_2\text{O}$	1.48
	básico	$\text{ClO}^- + \text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons 2\text{Cl}^- + 2\text{OH}^-$	0.84
Ozono	ácido	$\text{O}_3 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{O}_2 + \text{H}_2\text{O}$	2.08
	básico	$\text{O}_3 + \text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{O}_2 + 2\text{OH}^-$	1.24
Peróxido de hidrógeno	ácido	$\text{H}_2\text{O}_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O}$	1.08
	básico	$\text{H}_2\text{O}_2 + 2\text{e}^- \rightleftharpoons 2\text{OH}^-$	0.88
Permanganato	ácido	$\text{MnO}_4^- + 4\text{H}^+ + 3\text{e}^- \rightleftharpoons \text{MnO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$	1.68
	básico	$\text{MnO}_4^- + 2\text{H}_2\text{O} + 3\text{e}^- \rightleftharpoons \text{MnO}_2 + 4\text{OH}^-$	0.59

Dibujo mecánico del mezclador estático construido C.2.

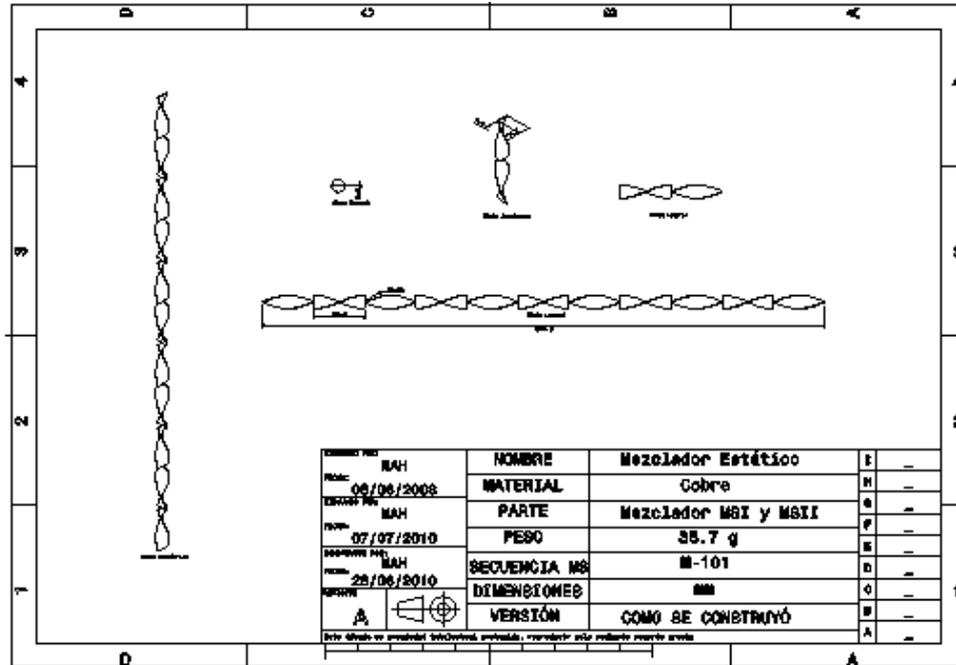


Figura C.2: Dibujo mecánico del mezclador estático construido

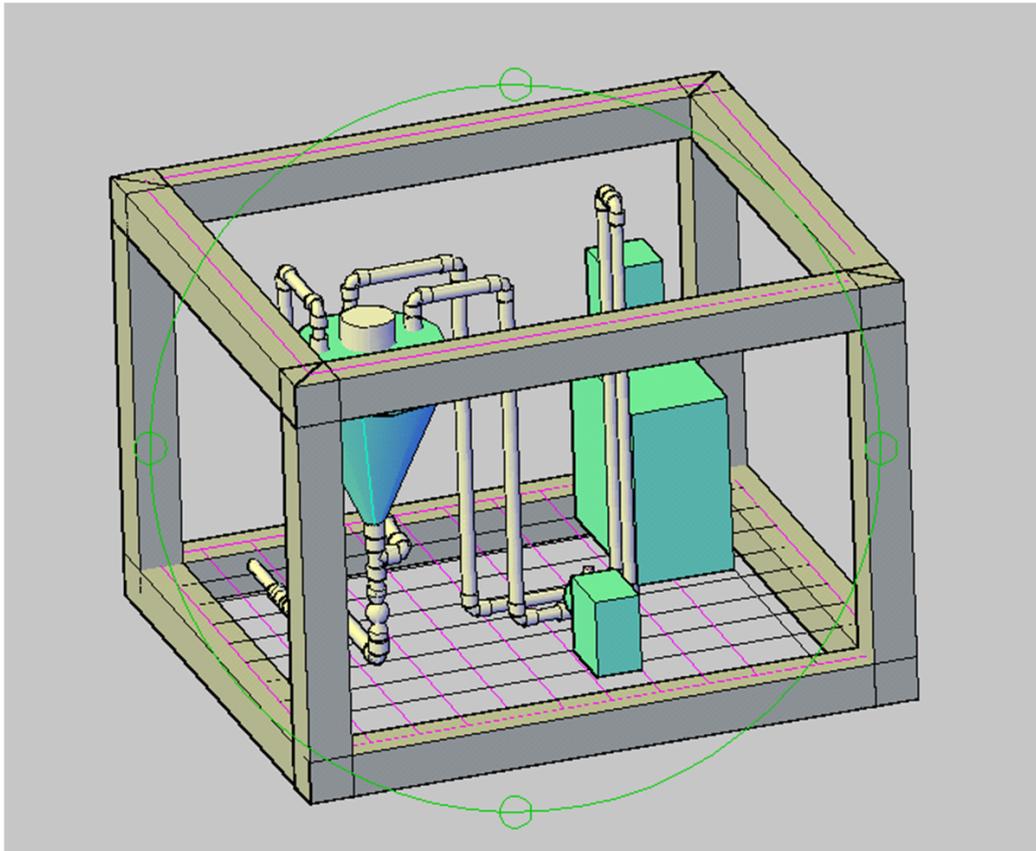


Figura C.3: Propuesta para prototipo transportable

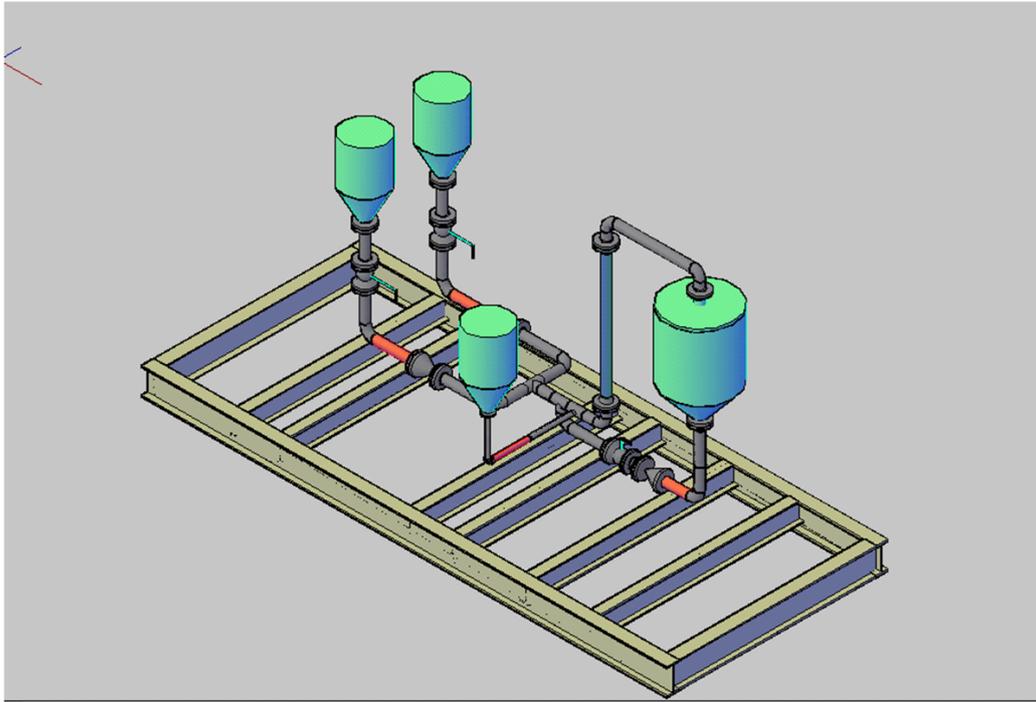


Figura C.4: Propuesta para planta piloto transportable

Anexo D

Guías, tablas, catálogos y auxiliares

Guía para seleccionar mezclador estático D.1.

Tabla D.1: Guía para aplicaciones en régimen turbulento o laminar. a, aplicable; b, aplicación típica; c, la mejor opción. *, cuando el control de temperatura sea requerido; †, específico para diámetros grandes y secciones no redondas; ‡, fluidizado de partículas sólidas (Paul *et al.*, 2004).

Regime del flujo	Diseño Mezclador Estático									
	KMS	KMX	HEV	SMV	SMX	SMXL	SMR	KVM	SMF	ISG
Laminar										
Mezclado	c	a			c	c			a	a
Viscosidad alta y baja		a			c	a				a
Dispersión	a	a			c	a				a
Transferencia de calor	c				b	c	c			
Flujo pistón	b				c	b	c*			
Turbulento										
Mezclado										
Turbulencia alta	a		c	c†				c		
Turbulencia baja	c			c	a	a			a	
Dispersión										
Líquido-líquido	c				c	a	a	c*	a	
Gas en líquido	c			c	a	a	a*		a	
Líquido en gas	a			c	a					
Lecho fluidizado					c‡					

Posibles puntos de aplicación en un tratamiento fisicoquímico para el caso de fósforo D.1.

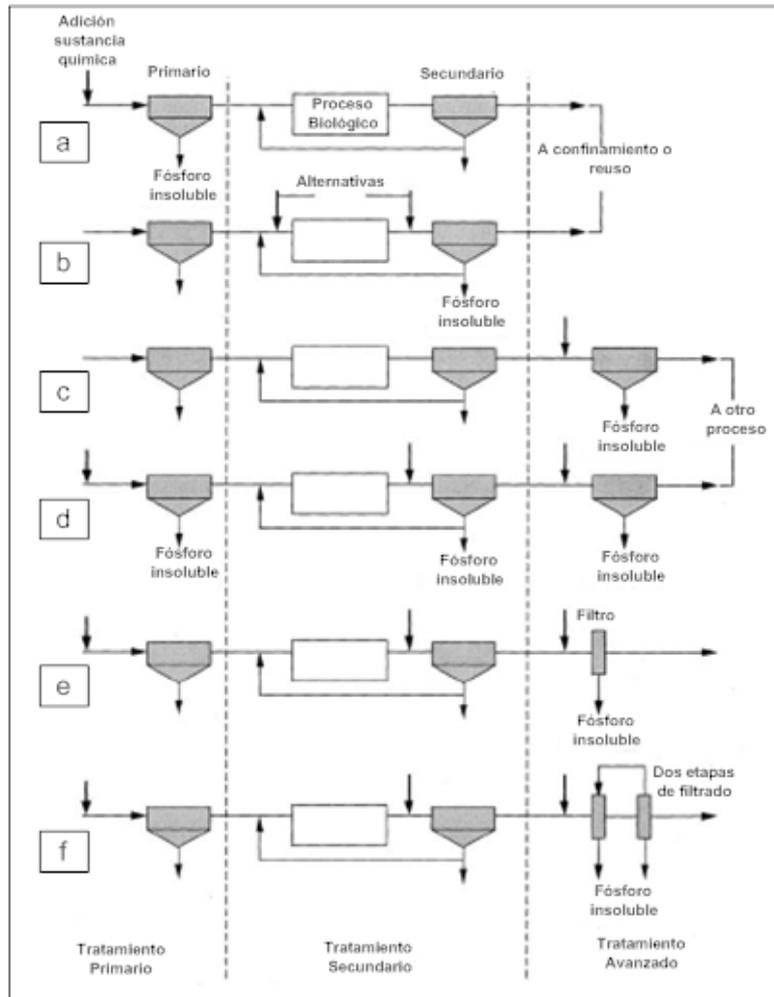


Figura D.1: Puntos posibles para la aplicación de sustancia química para la remoción de fósforo: a) antes del tratamiento primario, b) antes y/o después del tratamiento biológico, c) después del tratamiento secundario y d-f) en distintos puntos esta práctica se conoce como dosis dividida (McGraw-Hill, 2003)

Referencias

- Alsheyab, M., Jiang, J.-Q., y Stanford, C. (2009a). Engineering aspects of electrochemical generation of ferrate: a step towards its full scale application for water and wastewater treatment. *Water Air Soil Pollut*, 210(1-4):203–210.
- Alsheyab, M., Jiang, J.-Q., y Stanford, C. (2009b). On-line production of ferrate with an electrochemical method and its potencial application for wastewater treatment-a review. *Journal of Environmental Management*, 90:1350–1356.
- Armentia, M. A. y Rodríguez, R. (1996). Arsénico en el valle de Zimapán México problemática ambiental. *Mapfre Seguridad*, (63).
- ASTM (1999). *Standard Specification for Chlorinated Poly[(Vinyl Chloride) CPVC plastic hot and cold-water distribution systems*.
- Audette, R., Quail, J., y Smith, P. (1971). Ferrate VI ion a novel oxidizing agent. *Tetrahedron Letters*, (3):279–282.
- AWWA (2002). *Manual M23 PVC pipe-design and installation*, segunda edición edition.
- BBC (2012). Invasión de especies a través del comercio marítimo. BBC mundo.
- Bielski, B. H. (1990). Generation of iron IV and iron V complexes in aqueous solutions. *Methods in Enzymology*, 186:108–113.
- Boal, A. K. (2009). On-site generation of disinfectants. Reporte técnico, The National Environmental Services Center.
- Bourne, J. R., Lenzner, J., y Petrozzi, S. (2009). Micromixing in static mixers: an experimental study. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 31(4):1216–1222.

- Bouzek, K. y Rousak, I. (1996a). Influence of anode material on current yields during ferrate VI production by anodic iron dissolution. part I: Current efficiency during anodic dissolution of grey cast iron to ferrate VI in concentrated alkali hydroxide solutions. *J. Appl. Electrochem.*, 29(9):919–924.
- Bouzek, K. y Rousak, I. (1996b). Influence of anode material on current yields during ferrate VI production by anodic iron dissolution. part II: Current efficiency during anodic dissolution of grey cast iron to ferrate VI in concentrated alkali hydroxide solutions. *J. Appl. Electrochem.*, 26(9):925–932.
- Bouzek, K. Rousak, I. (1997). Influence of anode material on current yields during ferrate VI production by anodic iron dissolution. part III: Current efficiency during anodic dissolution of grey cast iron to ferrate VI in concentrated alkali hydroxide solutions. *J. Appl. Electrochem.*, 27(6):679–648.
- Ciampi, L. E., Smith, G. F., y Knoble, B. (2005). Methods of synthesizing an oxidant and application thereof. No.Pat. US 6,974,562 B2.
- Clark, D. (2007). Potassium ferrate as biological decontaminant, including decontamination of *Bacillus anthracis*. Battelle.
- Coale, K. H., Kenneth, J. S., Steve, F. E., Michael, G. R., Sara, T., Francisco, C. P., Laurie, F., Carole, S., Paul, R., Frank, M., Paul, S., Phil, N., David, C., William, C. P., Michael, L. R., John, C., Gretchen, R., Armando, T., y Raphael, K. (1996). A massive phytoplankton bloom induced by an ecosystem-scale iron fertilization experiment in the equatorial pacific ocean. *Nature*, 383(6600):495–501.
- Dedushenko, C. K., Perfiliev, Y. D., Golubev, A. M., Melnikov, P. P., y Corby, P. P. (2002). ferrato mixta (vi) de potasio, de sodio, la forma en que es adquisición y aplicación. No.Pat. 2220910.
- Delaude., L. y Laszlo, P. (1996). A novel oxidizing reagent based on potassium ferrate(VI). *J. Org.Chem*, 61:6360–6370.
- Denvir, A. y Pletcher, D. (1996a). Electrochemical generation of ferrate part 1: dissolution of an iron wool bed anode. *Journal of Applied Electrochemistry*, 26:815–822.

- Denvir, A. y Pletcher, D. (1996b). Electrochemical generation of ferrate part 2: influence of anode composition. *Journal of Applied Electrochemistry*, 26:823–827.
- Donovan., A. (1993). *Antoine Lavoisier: Science, Administration and Revolution*. Blackwell.
- Dunnivant, F. M. y Anders., E. (2006). *A basic introduction to pollutant fate and transport*. John Wiley & Sons.
- Evrard, O. J., Gerardin, R. A., Schmitt, N., y Evrard, J.-L. (1994). Alkali o alkaline earth metal ferrates, their preparation and their industrial application.
- Fan, M., Brown, R. C., y Huang, C.-P. (2002). Preliminary studies of the oxidation of arsenic III by potassium ferrate. *Int. J. Environmental and Pollution*, 18(1):91–96.
- Farooq, S. y Bari., A. (1976). Physico-chemical treatment of domestic waste waters. *Eviron. Technol. Letters*, 7:87–98.
- Franklin, G. S. (1998). *Novel iron precipitates for drinking water treatment*. Tesis Doctoral, Universidad de Londres.
- Ghernaout, D., Ghernaout, B., y Naceur, M. W. (2011). Embodying the chemical water treatment in the green chemistry-a review. *Desalination*, 271:1–10.
- Goff, H. y Murmann, R. K. (1971). Studies on the mechanism of isotopic oxygen exchange and reduction of ferrate VI ion FeO_4^{2-} . *J. Am. Chem. Soc.*, 93(23):6058–6065.
- Gombos, E., Felföldi, T., Barkács, K., Vértes, C., Vajna, B., y Zárny, G. (2011). Ferrate treatment for inactivation of bacterial community en municipal secondary effluent. *Biosource Technology*.
- Hrostowsky, H. J. y Scott, A. B. (1950). The magnetic susceptibility of potassium ferrate. *The Journal of Chemical Physics*, 18(1):105–107.
- Ibanez, J. G., Girón, M. T., Álvarez, D., y Pintor, E. G. (2004). Laboratory experiments on the electrochemical remediation of the environment. *Journal of Chemical Education*, 81(2):251–254.

- Jessen, A., Randall, A., Reinhart, D., y Daly, L. (2008). Effectiveness and kinetics of ferrate as a disinfectant for ballast water. *Water Environment Research*, 80(6).
- Jhonson, M. D., Wingo, R. M., Vogels, C. M., y Lorenz, B. B. (1998). The removal of arsenic compounds from natural waters sources. volumen 69. Water Resources Research Institute.
- Jia-Qian., J., Barry., L., y Luminita., G. (2001). Preparation and evaluation of potassium ferrate as an oxidant and coagulant for potable water treatment. *Environ. Eng. Sci.*, 18(5):323–328.
- Jia-Qian, J. y Lloyd, B. (2002). Progress in the development and use of ferrate VI salt as an oxidant and coagulant for water and wastewater treatment. *Water Research*, 36:1397–1408.
- Jiang, J.-Q., Alsheyab, M., y Stanford, C. (2012). The application of ferrate for sewage treatment: pilot-to full-scale trials. *Global NEST Journal*, 14(1):91–97.
- Jiang, J.-Q., Stanford, C., y Alsheyab, M. (2009). The on line generation and application of ferrate (VI) for sewage treatment-a pilor scale trial. *Separation and Purification Technology*, 69:227–231.
- Jules., T. M. M., Edmond., F., *et al.* (1878). *Métaux et métallurgie par Paris*. anales.
- Kanari, N., Evrard, O., Neveux, N., y Ninane, L. (2001). Recycling ferrous sulfate via super-oxidant synthesis. *Journal of the Minerals*, 53(11):32–33.
- Kanari, N., Ostrosi, E., Ninane, L., Neveux, N., y Evrard, O. (2005). Synthesizing alkali ferrates using a waste as a raw material. *Journal of the Minerals*, 57(8):39–42.
- Karam, H., Monzyk, B. F., Savage, A. J., Stickel, G. L., Fanhnestock, F. M. V., Blackstone, B. J., Cucksey, C. M., y Hernon-Kenny, L. (2005). Solid thermally stable peroxide-equivalent chemical warfare agent decontamination reagent. Reporte técnico, Battelle Memorial Institute.
- Koninck, M. D., Brousse, T., y Bélanger, D. (2003). The electrochemical generation of ferrate at pressed iron powder electrodes: effect of various operating parameters. *Electrochimica Acta*, 48:1425–1433.

- Kun, Y., Jingxing, F., Yulan, T., Yuhua, Z., y Yingying, L. (2010). Study on stability of ferrate (VI) under the effect of buffering agent and the strong oxidizer. *Advanced Materials Research*, 113-114:2319–2322.
- Lapicque, F. y Valentin, G. (2002). Direct electrochemical preparation of solid potassium ferrate. *Electrochemistry Communications*, 4:764–766.
- Lee, Y., Cho, M., Jee Yeon, K., y Yoon, J. (2004). Chemistry of ferrate Fe(VI) in aqueous solution and its applications as a green chemical. *J. Ind. Eng. Chem.*, 10(1):161–171.
- Lee., Y. y von Gunten., U. (2010). Oxidative transformation of micropollutants during municipal wastewater treatment: comparison of kinetic aspects of selective (chlorine, chlorine dioxide, ferrate(VI) and ozone) and non-selective oxidants(hydroxyl radical). *Water Research*, 40:555–566.
- Licht, S., Wang, B., y Ghosh, S. (1999a). Energetic iron(VI) chemistry: the super-iron battery. *Science*, 285(5430):1039–1042.
- Licht, S., Wang, B., Xu, G., Li, J., y Naschitz, V. (1999b). Solid phase modifiers of the Fe VI cathode: effects on the super-battery. *Electrochemistry Communications*, 1(11):527–531.
- Licht, S. y Yu, X. (2005). Electrochemical alkaline Fe(VI) water purification and remediation. *Environ. Sci. Technol.*, 39:8071–8076.
- Lim, M. y Kim, M.-J. (2010). Effectiveness of potassium ferrate (K_2FeO_4) for simultaneous removal of heavy metals and natural organic matters for river water. *Water Air Soil Pollut*, 211:313–322.
- Ling, F., Wang, J.-G., Liu, Q.-F., Li, M., Ye, L.-T., y Gong, X.-N. (2010). Prevention of *Ichthyophthirius multifiliis* infestation in goldfish (*Carassius auratus*) by potassium ferrate (VI) treatment. *Veterinary Parasitology*, 168:212–216.
- Liu, S., Wang, B., Cui, B., y Sun, L. (2007). Deep desulfurization of diesel oil oxidized by Fe(VI) systems. *Fuel*, 87(3):422–428.
- Luca, M. A. D., ao De Luca, S. J., y Santana, M. A. (2003). Síntese electroquímica do ion ferrato (VI). *Quim. Nova*, 26(3):420–424.
- Luca, S. D., Cantelli, M., y De Luca, M. (1992). Ferrate vs traditional coagulants in the treatment of combined industrial wastes. *Wat. Sci. Tech.*, 26(9-11):2077–2080.

- Luca, S. J. D., Chao, A. C., y Smallwood, C. J. (1983). Removal of organic pollutants by oxidation coagulation. *J. Environ. Engineer.*, 109:36–46.
- Máková, Z., Bousek, K., Híveš, J., Sharma, V. K., Terryn, R. J., y Baum, J. C. (2009). Research progress in the electrochemical synthesis of ferrate (VI). *Electrochica Acta*, 54:2673–2683.
- McConville, F. X. (2002). *The pilot plant real book: a unique handbook for the chemical process industry*. FXM Engineering and Design.
- McGraw-Hill, I., editor (2003). *Wastewater Engineering, Treatment and Reuse*. Metcalf & Eddy.
- Mcmillan, G. K. y Cameron, R. A. (2005). *Advanced pH measurement and control*. ISA, 3 edición.
- Minevski, Z., Maxey, J., Nelson, C., y Eylem, C. (2002). Ferrate conversión coating for metal substrates. No.Pat. US 6471788 B1.
- Minevski, Z., Maxey, J., Nelson, C., y Taylor, D. (2005). Electrochemical method and apparatus for producing and separating ferrate (VI) compounds. No.Pat. US 6,946,078 B2.
- Moeser, L. (1897). Zur kenntniss der eisensäuren salze. *J. Prakt. Chem*, 56:425–437.
- Molnár, K. (2005). Environmental studies implications for sustainability. Reporte técnico, Florida Institute of Technology & Budapest University of Technology and Economics.
- Monzyk, B. F., Rose, J. K., Burckle, E. C., Clark, T. O., Smeltz, A. D., Rider, D. G., y Cucksey, C. M. (2009). Methods and apparatus for producing ferrate VI. No.Pat. US 2009/0205973 A1.
- Murmann, R. K. y Robinson, P. R. (1974). Experiments utilising ferrate for purifying water. *Water Research*, 8:543–547.
- Murshed, M., Rockstraw, D. A., Hanson, A. T., y Jhonson, M. (2003). Rapid oxidation of sulfide mine tailings by reaction with potassium ferrate. *Environ. Pollution*, 125:245–253.
- Navarro, S. J., Vazquez, G. F., y Fernández, V. G. (2008). Tratamiento de aguas congénitas de extracción de pozos mediante ferrato de potasio. En *XXXI Congreso Interamericano AIDIS*.

- Ostrosi, E. (2007). *Synthèse des ferrates (VI) de métaux alcalins en utilisant le chlore comme oxydant*. Tesis doctoral, Institut National Polytechnique de Lorraine.
- Oxychem (2000). *Caustic soda handbook*. Occidental Chemical Corporation.
- Paul, E. L., Atiemo-Obeng, V. A., y Kresta, S. M. (2004). *Handbook of industrial mixing science and practice*. Wiley-Interscience.
- Poggendorff, J. (1844). Wer hat die eisensäure zuerst gesehen?. *J. Prakt. Chem*, 62:448.
- Reimers, R. S., Sharma, V. K., Pillai, S. D., Reinhart, D. R., Boyd, G. R., y Fitmorris, K. B. (2005). Ferrate alkaline treatment provides biosolids stabilization and disinfection with lower costs and fewer complications than other treatment options. *Water Environment Federation*, 10(6):1–4.
- Reinhart, D. (2007). Long-term treatment and disposal of landfill leachate. Reporte técnico, University of Central Florida.
- Rosell., C. A. (1895). The ferrates. *J. Am. Chem. Soc.*, 17(10):760–769.
- Russell, G., von Fahnestock, F. M., y Bruce, M. (2004). Potassium ferrate: a novel chemical warfare agent decontaminant. Reporte técnico, Battelle Memorial Institute.
- Sánchez, A. C. (2011). Contaminados con arsénico, un tercio de los manantiales de Zimapán: edil. La jornada.
- Sharma, V. K. (2007). Desinfección performance of Fe VI in water and wastewater:a review. *Water Science & Technology*, 55(1-2):225–232.
- Sharma, V. K., editor (2008a). *Ferrates:synthesis, properties, and applications in water and wastewater treatment*, volumen 985, capítulo 6, pag. 102–111. ACS Symposium Series.
- Sharma, V. K., editor (2008b). *Ferrates:synthesis, properties, and applications in water and wastewater treatment*, volumen 985, capítulo 16, pag. 268–291. ACS Symposium Series.
- Sharma, V. K., editor (2008c). *Ferrates:synthesis, properties, and applications in water and wastewater treatment*, volumen 985, capítulo 18, pag. 306–325. ACS Symposium Series.

- Sharma, V. K., editor (2008d). *Ferrates: synthesis, properties, and applications in water and wastewater treatment*, volumen 985, capítulo 14, pag. 197–256. ACS Symposium Series.
- Sharma, V. K., editor (2008e). *Ferrates: synthesis, properties, and applications in water and wastewater treatment*, volumen 985, capítulo 12, pag. 177–188. ACS Symposium Series.
- Sharma, V. K., editor (2008f). *Ferrates: synthesis, properties, and applications in water and wastewater treatment*, volumen 985, capítulo 1. ACS Symposium Series.
- Sharma, V. K., editor (2008g). *Ferrates: synthesis, properties, and applications in water and wastewater treatment*, volumen 985, capítulo 18, pag. 94–101. ACS Symposium Series.
- Sharma, V. K. (2011). Apparatus and method for producing liquid ferrate. No.Pat. US 2011/0076223 A1.
- Sharma, V. K., Jiang, J.-Q., y Bouzek, K. (2004). Ferrate (VI) synthesis: dry and wet methods. In *Innovate Ferrate (VI) Technology in Water and Wastewater Treatment*, pag. 32–37. Institute of Chemical Technology Prague.
- Stahl, G. E. (1715). *Opusculum Chymico Physico Medicum*. Halae Magdeburgiae.
- Stanford, C., Jiang, J.-Q., y Alsheyab, M. (2010). Electrochemical production of ferrate (iron VI): application to the wastewater treatment on a laboratory scale and comparison with iron (III) coagulant. *Water Air Soil Pollut*, 209:438–488.
- Thomas, F. J. W. D. (1983). Biofouling control with ferrate (VI). *Environ. Sci. Technol.*, 17:123–125.
- Thompson, G., Ockerman, L., y Schreyer, J. (1951a). Preparation and purification of potassium ferrate VI. *Journal of American of Chemical Society*, 73:1379–1381.
- Thompson, G., Ockerman, L., y Schreyer, J. (1951b). Preparation and purification of potassium ferrate VI. *J. Am. Chem. Soc.*, 73:1379–1381.
- USAID-OPS (1999). *Manual de producción de hipoclorito de sodio en sitio para desinfección de agua a nivel domiciliario*.

- Čekerevac, M. I., N., L., Nikilić-Bujanović, Mirković, M. B., y Poppvoić, N. H. (2010). Primena ferata (VI) sintetizovanog electrohemijskim postupkom u procesima prečišćavanja otpadnih voda. *Hem. Ind.*, 64(5):423–430.
- Wang, L. K., Hung, Y.-T., y Shammas, N. K., editores (2007). *Advanced physicochemical treatment technologies*, volumen 5. Humana Press Inc.
- Watts, H. (1872). *A dictionary of chemistry and allied branches of others sciences*, volumen II. Longmans Green & Co.
- White, D. y Franklin, G. (1998). A preliminary investigation into the use of sodium ferrate in water treatment. *Enviromental Technology*, 19:1157–1160.
- Williams, D. H. y Riley, J. T. (1974). Preparation and alcohol oxidation studies of the ferrates VI ion, FeO_4^{2-} . *Inorganica Chimica Acta*, 8:177–183.
- Wright, M. R. (2004). *An introduction to chemical kinetics*. John Wiley & Son, Ltd.
- Yurii, P. D., Elena, B. M., Denis., P. A., *et al.* (2007). Formation of iron VI in ozonolysis of iron III in alkaline solution. *Inorganica Chimica Acta*, 360(8):2789–2791. nota.