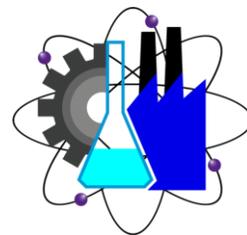




UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL
ESTADO DE MORELOS

Universidad Autónoma del Estado de Morelos



FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS E INGENIERÍA

**Estudios cinéticos de la degradación del fenol
mediante el proceso Fenton con catalizadores
soportados**

TESIS

**QUE PARA OBTENER EL GRADO DE:
LICENCIADO EN INGENIERÍA QUÍMICA**

PRESENTA:

VALENCIA CHAVEZ FANY ARLETH

ASESOR:

DR. FLORES VELÁZQUEZ ROBERTO

CUERNAVACA, MORELOS

Agradecimientos

Para mí este trabajo significa la continuación de mi gran proyecto, que me han hecho crecer y, por otro lado, es para mí el comienzo de una nueva etapa como profesional.

Primero que nada, se lo dedico a mis padres, por ser las personas con las que he contado, cuento y contaré incondicionalmente durante toda mi vida, porque ha sido un trabajo en equipo, sé que se sentirán orgullosos de mí y sienten una gran satisfacción al saber que he logrado terminar una etapa más en vida, quiero agradecerles infinitamente.

También quiero agradecerles a mis tíos, primos, amigos por haberme brindado tanta ayuda, por su cariño; por ser la familia que elegí, por nunca dejarme sola y estar conmigo desde el inicio de esta aventura, por no permitirme nunca renunciar a mis sueños y siempre brindarme palabras de aliento.

También a mi tutor el Dr. Roberto Flores Velázquez, por siempre contar con una paciencia interminable, por regañarme cuando era muy terca, por siempre alentarme a seguir adelante, por sus grandes consejos y por todo su apoyo.

Este espacio lo quiero ocupar para agradecerle a la Dr. Constanza Machín por haberme apoyado en este proyecto tan importante para mí ya que sin su apoyo no habría sido posible terminar el presente trabajo, gracias por todo lo brindado.

Contenido

1.Introducción.....	9
1.1. El problema de la contaminación del agua en México	9
1.2. El fenol como contaminante orgánico persistente.....	13
2. Justificación.....	17
3. Objetivos	18
3.1 Objetivo general:.....	18
3.2 Objetivos particulares:.....	18
4. Marco teórico	19
4.1. Métodos de producción del fenol.....	19
Proceso de sulfatación.....	19
Proceso Dow.....	20
Proceso Hock.....	20
4.2. Tratamiento para aguas residuales.....	22
4.3. Remediación ambiental mediante procesos de oxidación avanzada (POAs). 24	
4.4. Proceso Fenton.....	24
4.5. Principales reacciones químicas del proceso Fenton	26
4.6. Degradación del fenol	28
4.7. Propiedades de las arcillas.....	30

Caolín, arcilla blanca.....	31
Arcillas de alta alúmina	31
Arcillas de liga.....	32
Arcillas montmorilloníticas.....	32
4.9. Tonsil	34
Propiedades fisicoquímicas	34
5. Tecnologías de reducción del fenol en aguas residuales.....	39
Separación por destilación al vapor	39
Separación por extracción.....	40
Separación por adsorción.....	41
5.2. Oxidación del fenol por aire húmedo en una solución acuosa	44
Oxidación por aire húmedo no catalítica (WAO)	44
Oxidación catalítica por aire húmedo (CWAO).....	45
Oxidación con ozono.....	47
Catálisis homogénea en la oxidación con peróxido de hidrógeno.....	47
5.3 Oxidación catalítica de peróxido húmedo (CWPO)	48
Oxidación heterogénea del proceso Fenton.....	48
Polimerización oxidativa con peróxido de hidrógeno catalizado por peroxidasa ...	49
5.4. Oxidación electroquímica.....	49

Procesos de electro-oxidación indirecta.....	49
oxidación anódica directa.....	50
Oxidación fotocatalítica	51
Remediación bioquímica	52
5.5. Técnicas que permiten la recuperación o concentración de fenol	53
Adsorción en sólidos	53
Condensación	54
Desarrollo experimental procesos Fenton.....	56
7.1. viabilidad del proceso	58
7.2. Mecanismo de degradación del fenol.....	59
7.3. Cálculos de las áreas de las señales cromatografías	66
Método de Simpson 1/3	66
Bibliografía	78

Indice de figuras

Figura 1. Referencia cromatografica del fenol en la solución contaminada.	59
Figura 2. Cromatograma de la degradación del fenol mediante el método Fenton.	59
Figura 3. referencia de la fase experimental durante la degradación.....	60
Figura 4. Formación de especies en la degradación del fenol.	61
Figura 5. Solución inicial de la reacción del fenol.....	61
Figura 6. Cambio de coloración en la solución debido a la formación de catecol y benzoquinona.....	62
Figura 7. Formación de p-benzoquinona en la solución contaminada.	63
Figura 8. Formación de o-benzoquinona.....	63
Figura 9. Formación de ácidos carboxílicos tras la oxidación del fenol.....	64
Figura 10. Método de desconvolucion del fenol y obtención de nuevas	66
Figura 11. Efecto del catalizador con cloruro férrico.	71
Figura 12. Efecto del Catalizador con Nitrato férrico	71
Figura 13. Solución de fenol con el catalizador soportado	72
Figura 14. Condiciones de operación: 500 ppm, p.H. 3, 1g de catalizador, 18 mL H ₂ O ₂ , 0.71 g de sulfato de sodio. Muestras del comportamiento del fenol a distintas concentraciones mediante un catalizador soportado.	73

Figura 15. Condiciones de operación: fenol 200 ppm, 0.2 g de catalizador, 2 mL H₂O₂, 0.71 g de sulfato de sodio, p.H.3. Muestras del comportamiento del fenol a distintas concentraciones mediante un catalizador soportado. 74

Figura 16. Muestras del comportamiento del fenol a distintas concentraciones mediante un catalizador soportado. 75

Índice de Tablas y Esquemas

Esquema 1. Mecanismo de degradación del fenol mediante el proceso Fenton 65

Tabla 1. Características de las arcillas en general..... 31

Tabla 2. Datos en Excel para obtener la integral en el método de sipsom 1/3. . 68

Tabla 3. Datos en Excel para obtener la integral en el método de sipsom 1/3. . 69

1.Introducción

1.1. El problema de la contaminación del agua en México

Históricamente se ha considerado al ser humano como el principal responsable de la contaminación del agua en el mundo. El agua es uno de los principales recursos naturales vinculados a la vida, su calidad y cantidad está vinculado al desarrollo humano y de los países. Con los años su disponibilidad se ha reducido a consecuencia de diferentes factores, tanto sociales como económicos.

El uso de recursos naturales es necesario para la realización de diversas actividades, tanto domesticas como de producción, es por ello que es necesario conocer el alcance que estas acciones tienen, quienes las realizan y como esto contribuye a la degradación de la calidad del agua.

Las principales actividades que afectan la calidad del agua en México son:

- Agrícolas. Considerada como la mayor fuente de contaminación de los suelos y el agua en zonas rurales, mediante el uso de herbicidas, plaguicidas o pesticidas; se estima que la cantidad de residuos peligrosos en el agua incrementa cada 15 años.
- Pecuarios. El vertimiento de heces, residuos generados en rastros y curtidurías, así como los desechos, resultado de los procesos de elaboración de alimentos para ganado u otras especies, dañan significativamente los afluentes.

- Tala inmoderada. La deforestación impacta en el medio ambiente, ya que genera una disminución de la biodiversidad afectando la calidad del agua y el aire, aunado a la erosión de la tierra.
- Descargas residuales. La descarga de agua con alto contenido de materia orgánica representa un problema de descomposición ya que se requiere de una mayor demanda bioquímica de oxígeno. En condiciones extremas el oxígeno disuelto desaparece, generando la muerte de flora y fauna, así como enfermedades múltiples que afectan a los humanos.
- Descargas residuales de origen industrial. Las sustancias tóxicas vertidas en los afluentes generan diversos problemas en la calidad del agua, donde se presentan cambios de color y la espuma que limitan la penetración de la luz y reducen los niveles de oxígeno alterando el equilibrio ecológico en el cuerpo de agua.

La contaminación del agua disminuye la cantidad disponible para consumo humano poniendo en riesgo la salud y bienestar de la población.

La Organización de las Naciones Unidas (ONU,2010) reconoció que el derecho al agua potable y el saneamiento es un derecho humano esencial para el pleno disfrute de la vida y de todos los derechos humanos.

En México, el derecho humano al agua se reconoció el 08 de febrero de 2012, a través del “Artículo 4 de la Constitución Política de los Estados Unidos Mexicanos”, donde se establece que toda persona tiene derecho al acceso, disposición y saneamiento de agua para consumo personal y doméstico en forma suficiente, salubre, aceptable y asequible. El Estado garantizará este derecho y la ley definirá

las bases, apoyos y modalidades para el acceso y uso equitativo y sustentable de los recursos hídricos, estableciendo la participación de la Federación, las entidades federativas y los municipios, así como la participación de la ciudadanía para la consecución de dichos fines.

De acuerdo con la Comisión Nacional del Agua (CONAGUA), México solo dispone del 1% del agua dulce a nivel mundial, cerca de 1449 millones de metros cúbicos al año, en forma de precipitación, principalmente, en la región sureste del país.

Su uso se divide en dos sectores: los económicos y para la generación de energía. Los sectores de mayor utilización son el agrícola (76%) y abastecimiento público (14.4%).

El crecimiento de la industria, la explotación en el sector agrícola y el crecimiento poblacional en México han generado un mayor número de emisiones y residuos que altas concentraciones son difícil de eliminar dando pie a un desequilibrio en el ecosistema que afecta la calidad de vida y la salud de los seres humanos.

Esta situación exige que se implementen estudios para analizar los principales contaminantes del agua, así como la aplicación de las técnicas y procedimientos para su monitoreo, prevención y erradicación.

La industria petrolera constituye uno de los principales detonadores de contaminación a través del aire, agua y suelo. Esta actividad es la mayor relevancia hacia el sureste del país, en estados como Veracruz, Tabasco, Campeche y Yucatán.

Estos contaminantes orgánicos persistentes en el agua representan un peligro potencial para la vida en el planeta. El 22 de mayo de 2001, durante una conferencia de plenipotenciarios celebrada en Estocolmo, Suecia, se estableció el “Convenio de Estocolmo sobre Contaminantes Orgánicos Persistentes” que entró en vigor hasta el 17 de mayo de 2004. En este Convenio, se reconoció que los Contaminantes Orgánicos Persistentes (COP's) tienen propiedades tóxicas que son resistentes a la degradación y se acumulan en ecosistemas terrestres y acuáticos. Su exposición local genera efectos en los individuos y a través de ellos en sus generaciones. Gran parte de estos contaminantes están relacionados con procesos industriales. En México, este convenio se ratificó en febrero de 2003 y entro en vigor en mayo de 2004.

La Secretaría de Medio Ambiente y Recursos Naturales (SEMARNAT) en coordinación con otras dependencias ha generado diversas normas que regulan las descargas de aguas residuales.

1.2. El fenol como contaminante orgánico persistente

El fenol, también conocido como ácido fenólico o hidroxibenceno, es un compuesto orgánico aromático, cuya fórmula molecular es C_6H_5OH , que, si se encuentra presente en los cuerpos de agua, acaba con las especies y la vida marina.

En estado puro, su aspecto es sólido, cristalino, incoloro o ligeramente rosado, de olor dulzón y acre. Su peso molecular es de 94.11 g/mol y sus puntos de fusión y ebullición son respectivamente de 40.9 °C y 181.8 °C.

Presenta una densidad de 1 072 kg/m³ a 20°C y una solubilidad moderada en agua de 82,8 g/L a 25 °C.

El fenol fue parcialmente aislado por primera vez mediante destilación de Alquitrán de Hulla "Friedlieb Ferdinand Runge en 1834," quien denominó a la sustancia ácido carbólico.

Unos años más tarde, en 1811, Auguste Laurent fue el primero en aislar fenol puro en su forma cristalina, determinando su composición, temperaturas de fusión y ebullición, y denominando a la sustancia como hidrato de fenilo o ácido fénico.

La mayor demanda de fenol se encuentra en la producción de bisfenol A (BPA), que es utilizado para la síntesis de policarbonatos mediante su reacción con fosgeno. Seguidamente encontramos las resinas fenólicas, formadas por la reacción de fenoles con aldehídos, siendo los representantes más simples de cada familia de compuestos, el fenol y el formaldehído, son los más importantes en su producción. Considerando todo tipo de aplicaciones, se emplean 440 kg de fenol y 220 kg de formaldehído para la producción de una tonelada de resina fenólica.

En octubre de 2003, México alcanzó un máximo histórico en la producción de 3 millones 688 mil barriles de petróleo crudo diariamente (octubre, 2003). Se calcula que por cada 10 barriles refinados se producen alrededor de 100 kg de fenol debido a lo cual se producen 36 toneladas de fenoles por día en nuestro país. Por otra parte, esta actividad genera de 20 a 200 mg/l de aguas residuales contaminadas por fenol.

Como se refirió con anterioridad, los procesos industriales son los mayores desencadenantes de la contaminación del agua, y en lo que respecta a la producción de fenol, en este proceso intervienen las industrias farmacéuticas, perfumería, explosivos, resinas fenólicas, plásticos, textiles, petróleos, clorantes, cuero, papel, coquerías, destilería de alquitrán, pesticidas y plaguicidas, que expulsan alrededor del 26.3% de los fenoles en el aire, aproximadamente 73.3% a las aguas y cerca de 0.4% en el suelo y sedimentos acuáticos.

El fenol, también conocido como ácido fenólico o hidroxibenceno, es un compuesto orgánico aromático, cuya fórmula molecular es C_6H_5OH , que, si se encuentra presente en los cuerpos de agua, acaba con las especies y la vida marina.

En estado puro, su aspecto es sólido, cristalino, incoloro o ligeramente rosado, de olor dulzón y acre. Su peso molecular es de 94,11 g/mol y sus puntos de fusión y ebullición son respectivamente de 40,9 °C y 181,8 °C, presenta una densidad de 1,072 kg/m³ a 20°C y una solubilidad moderada en agua de 82,8 g/l a 25 °C.

La mayor demanda se encuentra en la producción de bisfenol A (BPA), que es utilizado para la síntesis de policarbonatos mediante su reacción con fosgeno. Seguidamente encontramos las resinas fenólicas, formadas por la reacción de

fenoles con aldehídos, siendo los representantes más simples de cada familia de compuestos, el fenol y el formaldehído, son los más importantes en su producción considerando todo tipo de aplicaciones, se emplean 440 kg de fenol y 220 kg de formaldehído para la producción de una tonelada de resina fenólica. La Unión Europea (UE) mediante el documentos de referencia sobre las mejores técnicas disponibles (BREF) de Directiva de Prevención y Control Integrado de la Contaminación la (IPPC): Mejores Técnicas Disponibles en Sistemas Comunes de Tratamientos/Gestión de Aguas y Gases Residuales en el Sector Químico (2003), señalo que los principales grupos de contaminantes a tener en cuenta son los fenoles.

Los fenoles, descritos en la BREF anterior, agrupan sus derivados más inmediatos, fenoles sustituidos en su mayoría: cloro-fenoles, metil-fenoles, nitro-fenoles, etc. La Industria Química en la Unión Europea género en el 2004 más de 1.3 millones de toneladas de aguas residuales peligrosas compuestas por fenoles.

De los diversos compuestos químicos encontrados en aguas superficiales y subterráneas, las sustancias tóxicas y compuestos orgánicos representan el mayor riesgo por sus efectos en el ambiente y en la salud humana. Dentro de este grupo de compuestos, los solventes industriales y los hidrocarburos aromáticos derivados del petróleo son los más comúnmente encontrados en cuerpos de agua.

Afortunadamente existen normas oficiales en México, ya que es necesario regular las descargas de aguas residuales en la industria y en otros sectores, para lograr una protección consciente del medio ambiente.

La Norma Oficial asociada al proyecto de tratamiento por procesos avanzados de oxidación de aguas residuales es:

Norma Oficial Mexicana (NOM-003-ECOL-1993), que establece los límites máximos permisibles de contaminantes en las descargas de aguas residuales a cuerpos receptores, provenientes de la industria de refinación de petróleo y petroquímica, esta norma indica que el límite máximo permisible para descargar agua es de 0,001 a 0,5 ppm.

2. Justificación

El fenol y sus derivados son constituyentes comunes de los efluentes acuosos de operaciones de tipo industrial como lo son: plantas de producción, plantas de cerámica, plantas de petroquímica, farmacéutica, entre otras. Estos derivados son tóxicos, contribuyendo a la contaminación del agua y en grandes cantidades.

A lo largo de los últimos años el humano ha buscado el desarrollo de nuevas tecnologías para la destrucción del fenol muchas de estas tecnologías pueden ser costosas y no degradan las nuevas sustancias formadas durante la oxidación que muchas veces pueden ser más tóxicas que el mismo fenol.

El tratamiento de oxidación avanzada para la degradación de contaminantes orgánicos utilizando el reactivo Fenton, es una alternativa económica y efectiva, donde la oxidación química del fenol por medio de este proceso también se puede observar la degradación de los subproductos formados durante la oxidación del fenol, el equipo de análisis utilizado permite identificar las especies formadas durante la degradación.

El presente trabajo se hace con la finalidad de demostrar que el proceso Fenton mediante un catalizador soportado garantiza la destrucción del fenol, con un tratamiento sencillo, en donde este proceso consiste en la adición de sales de hierro en presencia de peróxido de hidrógeno, en medio ácido, favoreciendo la formación de radicales libres (OH) los cuales tienen un alto nivel oxidativo.

3. Objetivos

3.1 Objetivo general:

Aplicar un catalizador tipo Fenton heterogéneo soportado en el proceso de eliminación de fenol contenido en aguas residuales.

3.2 Objetivos particulares:

- Preparar un catalizador heterogéneo soportado mediante el método de impregnación.
- Demostrar la viabilidad de aplicar un catalizador tipo Fenton heterogéneo para la eliminación del fenol contenido en aguas residuales.
- Determinar las condiciones óptimas de operación del proceso Fenton para maximizar la eliminación de fenol contenido en aguas residuales.
- Identificar las etapas de la degradación del fenol durante su oxidación avanzada en el proceso Fenton.
- Realizar los estudios cinéticos del proceso de degradación del fenol.

4. Marco teórico

4.1. Métodos de producción del fenol

Proceso de sulfatación

Este proceso parte de benceno como materia prima y es el método más antiguo empleado para la producción de fenol. El benceno reacciona con ácido sulfúrico y es tratado con sosa para obtener fenóxido sódico, que más tarde es acidificado para obtener fenol y la sal correspondiente.

El proceso industrial está compuesto por cuatro etapas principales:

- Sulfonación, en la que el benceno es reacciona con ácido sulfúrico a 150 y 170 °C para formar Acido bencensulfónico.
- Neutralización, en la que el Ácido bencensulfónico reacciona con Sulfito Sódico para formar bencensulfonato de Sodio.
- Fusión, en el que el bencensulfonato de Sodio es fundido a 300°C con sosa para formar fenóxido de sodio.
- Acidificación, en el que el fenóxido de sodio reacciona nuevamente con un ácido fuerte para formar fenol crudo y la sal correspondiente.

Este proceso se realizaba en ciclos discontinuos a gran escala debido a la lenta velocidad de reacción en la etapa de fusión, que tiene tiempos de residencia de entre 5 y 6 h. Las mayores desventajas de este proceso se encontraban en la inevitable y alta formación de sales, así como en el alto costo energético del proceso.

Proceso Dow

El método Dow es conocido como el proceso clásico de obtención de fenol a partir de la cloración de benceno y fue empleado ampliamente por Dow y Bayer hasta finales de la década de 1970. Este método está basado en un proceso de dos etapas, producción de cloro-benceno mediante cloración e hidrólisis del cloro-benceno en fase líquida o gas para obtener fenol.

El benceno es introducido en un reactor de columna de burbujeo junto al cloro y al gas a una temperatura de 25 a 50°C en presencia de cloruro de hierro (III) como catalizador. La selectividad de la reacción ronda el 95%, obteniéndose orto y para diclorobenceno como subproductos. A continuación, el cloro-benceno entra otra etapa de hidrólisis en la que se añade sosa o carbonato sódico hasta obtener una solución del 10-15% en peso a una temperatura de 360 a 390°C y presiones de 280 a 300 bar. Además de fenol, se obtiene difeniléter, o-fenilfenol y p-fenilfenol como subproductos.

Proceso Hock

El proceso Hock es un proceso industrial capaz de obtener grandes volúmenes de fenol y acetona a partir de cumeno. Su descubrimiento se hizo de forma independiente tanto por R. Ūdris y P. Sergeyev en 1942 (Rusia), como por Heinrich Hock en 1944 (Alemania). Este proceso se basa en la oxidación de cumeno a hidroperóxido de cumeno (HPC), seguido de una escisión catalítica en medio ácido en la que se produce tanto fenol como acetona en cantidades equimolares.

A pesar de las distintas variaciones existentes, la mayoría de los métodos actuales se basan en cinco etapas:

- Oxidación de cumeno a hidroperóxido de cumeno (HPC).
- Destilación y producción de HPC técnico.
- Descomposición de HPC.
- Separación y purificación de los productos de reacción.
- Hidrogenación de alfa metil- estireno (AMS).

La mayor ventaja de este proceso se encuentra en la alta selectividad hacia fenol y acetona, pudiendo superar en procesos actuales el 95% con respecto al cumeno y teniendo consumos energéticos equiparables o, en algunos casos, menores al de otros procesos contemporáneos.

El cumeno es introducido en el sistema de reacción junto con aire, donde se produce su oxidación a hidroperóxido de cumeno en medio básico seguido de la separación de la fase gaseosa restante tras la reacción.

La cinética del proceso se encuentra definida por un mecanismo de cadena de radicales autocatalizado, y su selectividad es altamente afectada por la presencia de compuestos de azufre y fenol, que actúan como inhibidores de las reacciones de producción de hidroperóxido de cumeno de alta calidad es introducido en el sistema de reacción junto con aire, donde se produce la oxidación de cumeno a hidroperóxido de cumeno en medio básico seguido de la separación de la fase gaseosa restante tras la reacción.

El proceso ocurre generalmente a alta presión y a temperaturas de entre 85 y 115°C. En esta etapa se desean conversiones cercanas a 0.20% pues a partir de ésta, la velocidad de producción del hidroperóxido comienza a decrecer de manera significativa hasta detenerse en conversiones cercanas a 0.35%. Junto al producto principal, reacciones secundarias producen dimetil-bencil-alcohol (DMBA), trazas de acetofenona (AP) y ácidos orgánicos como el ácido fórmico, ácido benzoico o ácido acético. El cambio de pH que producen estos ácidos debe ser neutralizado para evitar la formación de fenol. En el año 2015, la producción de esta sustancia llegó a estimarse de una cantidad de unos 10 millones de toneladas.

4.2. Tratamiento para aguas residuales

Las aguas residuales industriales, presentan características muy diferentes, dependiendo no sólo de las diversas clases de industrias que las generan, sino que varían incluso dentro de la misma industria.

El tratamiento de las aguas residuales industriales es un problema complejo, debido a la gran variedad de compuestos contenidos en ellas y las diferentes concentraciones que presentan.

El objetivo de cualquier tratamiento de contaminantes en agua es: eliminar ciertos contaminantes, normalmente mezclas complejas de compuestos orgánicos e inorgánicos, presentes en un efluente de tal manera que una vez tratado cumpla las especificaciones de vertido determinadas por el organismo competente. Los

procesos y tecnologías de que se dispone en la actualidad para el tratamiento de contaminantes en agua son muy diversos.

Las técnicas de tratamiento de residuos en agua que se usan con más frecuencia en la actualidad se pueden dividir en tres grandes grupos: tratamientos físicos, químicos y biológicos.

Tratamientos naturales: Estos sistemas de tratamiento no suelen ser muy utilizados en el caso de aguas residuales con contaminantes difícilmente biodegradables, debiendo tener los vertidos de partida unas condiciones comparables a los urbanos. Sin embargo, son muy utilizados debido a su bajo costo y su naturaleza ecológica.

Tratamientos primarios: Se incluyen en este grupo aquellos procesos o conjunto de procesos que tienen como misión la separación por medios físicos de partículas en suspensión que existan en el agua a tratar, tales procesos son: decantación, homogeneización, filtrado, floculación, precipitación.

Tratamientos secundarios: Fundamentalmente consisten en procesos biológicos empleados para degradar la materia orgánica biodegradable.

Tratamientos terciarios: Tradicionalmente se han considerado los tratamientos terciarios como procesos de afino para sustraer los contaminantes que no han podido ser eliminados en las fases de tratamiento anteriores. Ósea que se utilizan en contaminantes persistentes y no biodegradables, muchas veces es el único que se realiza ya que se trata, normalmente, de eliminar contaminantes muy específicos.

Se suelen incluir procesos como: adsorción, ósmosis inversa, electrodiálisis, procesos de oxidación avanzada.

4.3. Remediación ambiental mediante procesos de oxidación avanzada (POAs)

Un proceso de oxidación avanzada es aquél basado en la generación de especies fuertemente oxidantes, con el objetivo de descomponer la materia orgánica contaminante.

Dentro de las especies oxidantes destaca la creación de radicales hidroxilos ($\bullet\text{OH}$), pues estos tienen un potencial muy fuerte de oxidación. Además, los procesos de oxidación avanzada (POAs) se perfilan como una de las alternativas más atractivas desde el punto de vista técnico y ambiental para la degradación de efluentes recalcitrantes debido a su versatilidad, ya que existen diferentes formas para la generación de los radicales hidroxilos.

Un proceso de oxidación avanzada permite ya sea destruir completamente los contaminantes orgánicos, mineralizándolos, al realizarse reacciones hasta convertirlos en CO_2 y H_2O .

4.4. Proceso Fenton

El proceso de oxidación Fenton fue descrito por primera vez en 1894 por Henry J. Fenton. Las técnicas para el tratamiento de agua residuales contienen tratamientos biológicos, que no pueden ser responsables de la degradación del fenol, otra alternativa más eficiente es la oxidación avanzada (PAO) es un método que genera especies de alta reactividad como radicales hidroxilos y superóxido, que se

denominan especies reactivas de oxígeno, algunas ventajas que presenta es la completa degradación de orgánicos inhibidores, oxidación a baja concentración, alta reactividad de catalizadores y bajo consumo de energía.

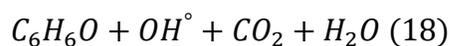
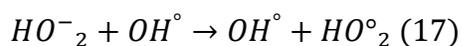
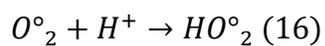
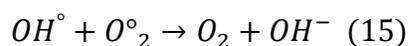
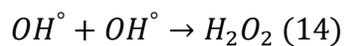
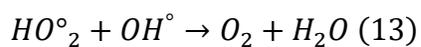
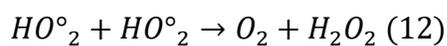
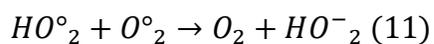
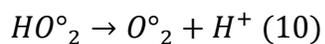
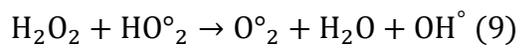
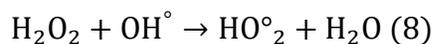
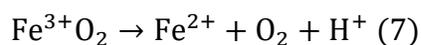
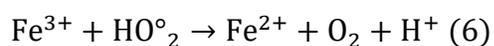
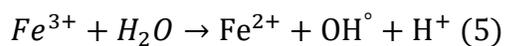
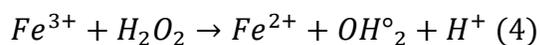
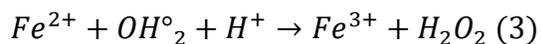
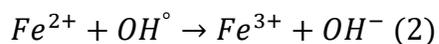
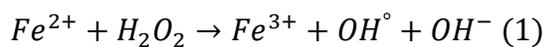
Los procesos más eficientes, son aquellos que producen radicales libres de hidróxido ($\bullet\text{OH}$), los cuales tienen un elevado poder oxidante. Dentro de los reactivos más utilizados como oxidantes limpios se encuentran: ozono, peróxido de hidrógeno, oxígeno, aire.

Uno de los más utilizados para el tratamiento de efluentes, es el proceso Fenton, el cual emplea sales de Fe (II) y H_2O_2 en fase homogénea.

Este proceso consiste en la adición de sales de hierro en presencia de H_2O_2 , en medio ácido, para la formación de radicales $\bullet\text{OH}$. A la combinación de H_2O_2 y sales de hierro se denomina reactivo.

Además de formarse radicales $\bullet\text{OH}$, se generan radicales perhidroxilo (HO_2), los cuales inician una reacción de oxidación en cadena para eliminar la materia oxidable. Sin embargo, los radicales HO_2 presentan menor poder de oxidación que los $\bullet\text{OH}$ Fenton. Aunque en todos los casos el DQO (demanda química de oxígeno) se agota a límites aceptables, en el proceso Fenton no se comprende bien, porque su rendimiento depende de varios parámetros y estos están relacionados a temperatura, pH, catalizador, hidrogeno concentrado de peróxido y contaminantes.

4.5. Principales reacciones químicas del proceso Fenton



La generación de OH se lleva a cabo mediante una reacción rápida (Ec. (1)) pero el Fe^{2+} puede oxidarse en presencia de OH (Ec. (2)) puede generar se mediante las ecuaciones (3) y (4), están lenta la reacción que este es el principal problema para mantener la cadena redox.

El proceso Fenton es dividido en dos etapas, la primera es $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$ y el OH formado descompone los enlaces azo (N=N) muy rápidamente por que son más fáciles de destruir que las estructuras de anillos aromáticas en esta etapa también es posible oxidar colorante azo. La segunda etapa se denomina $\text{Fe}^{3+}/\text{H}_2\text{O}_2$ su tasa de oxidación es más lenta que la primera etapa debido a la lenta regeneración de Fe^{2+} a partir de Fe^{3+} y esto es debido a que no se logra una mineralización completa.

Es evidente que esta primera etapa el Fe (II) se convierte en Fe (III) por la reacción con peróxido de hidrogeno, en la segunda etapa del proceso fenton ambos iones de hierro Fe (II) y Fe (III) no se detectan en la solución esto provoca una pérdida de actividad catalítica por la descomposición del peróxido de hidrogeno y el proceso Fenton se detiene para que esto no suceda se puede utilizar un catalizador soportado heterogéneo para mejorar el control sobre los iones de hierro durante la reacción de oxidación . Para evitar este problema el catalizador homogéneo (iones solubles Fe (II) y Fe (III)) se deben cambiar por un catalizador heterogéneo (iones de hierro Fe (II) y Fe (III)). Las especies radicales ($\bullet\text{HO}_2$, $\bullet\text{OH}$) se forman cuando el H_2O_2 reacciona en presencia de Fe (II) / Fe (III).

4.6. Degradación del fenol

En los primeros minutos de la reacción, la solución de fenol sufre un rápido cambio de color de incolora a marrón oscuro, se acepta que el fenol sigue el mecanismo de Devlin, donde una oxidación parcial del fenol genera un gran número de especies intermedias de diferente naturaleza. Los compuestos intermedios generados son catecol, hidroquinona, benzoquinona, ácido maleico, la secuencia de oxidación comprende una primera etapa en la que el fenol se descompone en compuestos en compuestos aromáticos con dos grupos hidroxilos sustituidos en anillos de benceno (hidroquinona, resorcinol y catecol). Su oxidación genera compuestos quinonicos (p-benzoquinona y o-benzoquinona). En la segunda etapa los anillos se abren para formar ácidos carboxílicos con número de carbonos más bajos a medida que la oxidación transcurre. Los parámetros básicos de control del tratamiento de oxidación son el pH, la cantidad de contaminante contenida en el agua y las dosis de peróxido de hidrógeno y catalizador utilizado.

Los iones ferrosos reaccionan rápidamente con el peróxido de hidrogeno generando inicialmente una gran cantidad de radical hidroxilo que dan lugar a una rápida destrucción de anillos aromáticos, a medida que la reacción continua, el hierro catalizador (II) se regenera continuamente y reacciona de nuevo, por lo que la tasa de regeneración mantiene la concentración de radicales en la solución proporcional a la concentración de peróxido de hidrogeno, la tasa de oxidación del fenol se debe a una disminución en la actividad del hierro, donde el hierro (III) está formando complejos con intermedios orgánicos.

En las principales etapas de oxidación se generan compuestos intermedios muy colorados como -benzoquinona (amarillo) y -benzoquinona (rojo), su color proviene de su estructura quinoidal, que contiene grupos cromóforos sustituidos en anillos de benceno.

Por otro lado, la reacción de Fenton implica una reacción entre el hierro y el peróxido de hidrógeno donde se generan iones férricos. Estas especies pueden unirse a especies intermedias con grupos hidroxilo sustituidos en anillos de benceno que generan complejos metálicos. De todas las mezclas de pequeñas cantidades de hierro (III) con compuestos incoloros generados durante la oxidación del fenol como fenol, hidroquinona y ácidos carboxílicos, solo la solución de catecol muestra algún cambio de color, volviéndose verde oscuro.

4.7. Propiedades de las arcillas

Las arcillas clarificantes activas por naturaleza han sido usadas desde 1880 bajo el nombre de “Arcillas Fuller”. Las arcillas de sílice, como la bentonita, pueden transformarse en arcillas clarificantes altamente activadas mediante un tratamiento con ácidos. Con los años, el uso original de las arcillas como agentes decolorantes han sido empleados en la clarificación.

Las arcillas se han convertido en arcillas absorbentes, y aunadas a su capacidad de adsorción de componentes de color y otras impurezas no deseadas en los aceites, su característica ácida y catalítica, así como su capacidad de intercambio iónico, son propiedades de gran importancia.

La arcilla es una roca sedimentada descompuesta constituida por agregados de silicatos de aluminio hidratados procedentes de la descomposición de rocas que contienen feldespato, como el granito. Presenta diversas coloraciones según la impureza que contenga.

General	
Categoría	Mineral
Clase	Filosilicatos
Formula química	$\text{AlO}_3, 2\text{SiO}_2, 2\text{H}_2\text{O}$
Propiedades físicas	
Color	Blanco, rojo, café

Transparencia	Opaco
Díámetro de partículas	0.0039 mm

Tabla 1. Características de las arcillas en general

Físicamente se considera un colide, de partículas extremadamente pequeñas y superficie lisa. Se caracteriza por adquirir plasticidad al ser mezclada con agua, y dureza al calentar por encima de los 800 °C.

Clasificación de las arcillas se distingue entre caolines, bentonitas, hidrómicas y clorita según el grupo mineralógico dominante.

Caolín, arcilla blanca

Son arcillas residuales por alteración hidrotermal, hipogénica de rocas ígneas ácidas (granitos, diaoritas, riolitas). Durante la alteración, feldespatos alcalinos son atacados por la solución líquida o vapores ácidos, a presiones y temperaturas moderadamente elevadas, para la formación de caolinita, sílice libre la alteración también ocurre en condiciones atmosféricas.

La caneolita es de buena cristalización en placas hexagonales y fino tamaño de partícula. Su acidez es de 4.6 a 6, su color es blanco brillante si es de origen hipogénico o blanco opaco si se forma por alteración epigenica.

Arcillas de alta alúmina

Son arcillas con contenido de alúmina superiores a 39% y cuya mineralogía incluye hidratos de aluminio, son de interés en las industrias de cerámica.

Arcillas de liga

Son plásticas, de fino tamaño de partícula que, mezcladas en pastas cerámicas o con otras arcillas más refractarias, proporcionan liga o unión entre las partículas para dar cuerpos resistentes o densos, también se usan en materiales no plástico, arenas de cuarzo, para la formación de mezclas moldeables.

Arcillas montmorrilloníticas

Son aquellas en que la montmorrilloníticas es el componente principal. Se diferencia entre tierra de "Fuller" y bentonitas. Las primeras son montmorrilloníticas magnésicas con poder de decoloración natural y las segundas, sódicas que aumenta su volumen con la absorción de fluidos, no decoloran y no aumentan su volumen y no decoloran minerales. Su composición química incluye de 50 a 65 de SiO_2 , 10 a 25 de Al_2O_3 . Se orinan por alteración, en condiciones alcalinas de roca volcánica y algunas montmorrilloníticas sódicas, por precipitación química de aguas marinas.

La clasificación de los minerales arcillosos se basa en tres criterios fundamentales:

1. Espesor de la unidad estructural
2. Composición y contenido iónico
3. Orden y simetría.

Estos son consecuencias de su origen y de los procesos de metamorfosis posteriores a los que fueron sometidos.

Las arcillas en su estado natural o por tratamiento químico con ácidos minerales, adquieren propiedades catalíticas de interés para la industria en procesos tales

como fraccionación de gasolina, polimeración de aceites esenciales y oxidación, reducción del bencol y fenol.

Los minerales arcillosos son filosilicatos con cationes interlamelares absorbidos (Na, Ca, Mg, Al), y con amplia sustitución iónica en su estructura de Si_4 , por Al o Fe. Por tratamientos ácidos y dependiendo de su intensidad, es posible sustituir parcial o totalmente estos iones por protones para dejar estructuras de mayor porosidad y área superficial, menor densidad, comparables con otras estructuras orgánicas. Durante el tratamiento, la sustitución protónica es primeramente por los cationes interlamelares, que son menos sujetos a la estructura para seguir con aquellos en las capas octa y tetraédrica. La intensidad del tratamiento y la naturaleza de la arcilla original fijan la actividad final del catalizador.

En México algunos casos simples de activación ácida para procesos de decoloración han sido desarrollados con montmorillonitas localizadas al norte del valle de México, Morelia, Puebla, Culiacán. Los catalizadores tipo siliconas son preparados por tratamientos ácidos y activación térmica de minerales arcillosos o sintéticos, el empleo más común es en el fraccionamiento de gasolina, pasan a través de lechos de catalizadores a 425 o 500 °C, presión atmosférica.

4.8. Tonsil

El Tonsil es una arcilla decolorantes altamente activadas de origen natural que mejoran la calidad del aceite. La arcilla decolorante Tonsil derivada de bentonita natural tiene ese efecto purificador. Se produce a partir de la activación ácida de la bentonita lo que genera cambios en su estructura laminar. El intercambio iónico permite que el agua adicional se ubique entre las laminillas generando el hinchamiento de la arcilla.

De esta manera el área superficial se incrementa considerablemente. Esta activada e incrementada superficie de la arcilla es así capaz de atrapar las sustancias indeseadas e impurezas del aceite.

Propiedades fisicoquímicas

Área superficial

La superficie específica de un área superficial de una bentonita, se define como el área de la superficie externa, más el área de la superficie interna de las partículas constituyentes por unidad de masa expresada en m^2/g . La bentonita por lo general posee un área superficial externa elevada, lo que se debe a su morfología laminar y el pequeño tamaño de los cristales.

Capacidad de hinchamiento

Al ser relativamente pequeña la carga negativa de las láminas de bentonita (y por tanto la proporción de cationes interlaminares) la unión de las láminas con los cationes interlaminares es débil. Debido a esto el agua penetra fácilmente en el espacio interlaminar produciendo un aumento del espacio basal, que trae como

consecuencia un hinchamiento de la bentonita y la formación de suspensiones coloidales.

La montmorillonita se hidrata por pasos. El agua penetra lentamente entre las láminas de silicio-oxígeno, las cuales actúan como canales que favorecen relativamente el acceso de más agua. Si se dispone de suficiente agua, los iones agrupados en la superficie de las láminas se hidratan y generan cargas positivas. Al mismo tiempo las láminas de silicio-oxígeno crean cargas negativas, que provocan la repulsión entre ellas, separándose y causando el hinchamiento característico de las bentonitas.

Capacidad de adsorción

Está directamente relacionada con las características textuales. Se denomina adsorción cuando se trata fundamentalmente de procesos físicos como la retención por capilaridad; Se denomina adsorción cuando existe una interacción de tipo químico entre el adsorbente, en el caso de la bentonita, y el líquido denominado adsorbato.

Plasticidad

Las arcillas y particularmente la bentonita son destacadamente plásticas. No obstante, se admite que la bentonita contiene de 20 a 40 veces mayor cantidad de materias arcillosas en forma coloidal que las arcillas plásticas usuales. Esta propiedad se debe a que el agua forma una envoltura sobre las partículas laminares produciendo un efecto lubricante que facilita el deslizamiento de unas partículas sobre otras cuando se ejerce un esfuerzo sobre ellas.

Las bentonitas, consideradas como suelos arcillosos montmorilloníticos altamente plásticos y altamente expansivos, son sólidos formados por láminas moleculares constituidas por arreglos tetraédricos de sílice y octaédricos de alúmina unidos covalentemente.

La bentonita generalmente se encuentra clasificada dependiendo de su ion intercambiable, ya sea por su contenido de Sodio (Na) o por su contenido de Calcio (Ca). Esta arcilla es valorada por sus propiedades de adsorción, que provienen a partir de su alta área superficial, capacidad de hinchamiento y capacidad de intercambio catiónico (CIC).

En la forma inicial la arcilla bruta no se puede utilizar como tierra blanqueadora, ya que contiene 40% de agua y no muestra actividad blanqueadora. Para producir tierras decolorantes de alta actividad es necesario la actividad química, mediante un elaborado proceso de ácidos minerales.

En la primera etapa de la actividad acida, los iones de calcio externos son remplazados por iones de H^+ , que forman lo que se conoce como H-bentonita. Además de la activación, las capas individuales son atacadas directamente por el ácido mineral y varios iones, como aluminio, hierro, calcio y el magnesio. En consecuencia, el ácido penetra desde cada vez más profunda en la estructura cristalina de las capas individuales, lo que hace que la superficie interna de estas plaquetas cristalinas aumenta el tamaño y se forman centros ácidos activos.

Durante la descomposición por ácido, se alcanza un grado óptimo de activación. Un tratamiento químico adicional reduce de nuevo la actividad y finalmente conduce a la disolución del cristal y a la formación de ácido silícico.

En esta etapa la arcilla activa con ácido tiene las mejores propiedades blanqueadoras. Otra característica de calidad esencia de blanqueo es que el tamaño de partícula está determinado por las etapas del proceso que sigue la activación química.

En primer lugar, componentes insolubles restantes, denominados torta de filtración, se filtra el exceso de ácido y de sales metálicas se lava, todos los residuos ácidos y sales metálicas adheridos se eliminan por completo. después del lavado, la torta de filtración se seca cuidadosamente y los clasificadores ajustables garantizando la distribución, tamaña de partícula deseada para obtener la arcilla.

La activación de la bentonita bruta confiere a las tierras blanqueantes las siguientes propiedades:

1. Los iones de calcio externos son reemplazados por protones, lo que da como resultado una alta capacidad de intercambio iónico y propiedades catalíticas especiales. Las tierras blanqueadoras tienen las propiedades de un ácido mineral sólido.
2. Se forman un gran número de sitios ácidos en los cristales de montmorillonita, debido a la eliminación de iones metálicos de la red cristalina y la formación de grupos silanol y ácido silícico amorfo, que se une al cristal de montmorillonita.
3. Gracias al desarrollo de una gran superficie interna, la pequeña superficie original de la materia prima aumenta muchas veces. Dependiendo del tipo de tierra blanqueadora, este oscila entre 120 y 300 m² /g, mientras que la arcilla cruda, a modo de comparación, presenta unos 70 m² /g.

4. El secado y la clasificación debe de ser cuidadoso en las tierras decolorantes garantizan una el efecto de la concentración del catalizador que se investigó teniendo en cuenta que, en general, se acepta que el proceso Fenton funciona bien en presencia de pequeñas cantidades de Fe (II) se elimina el color en función de la cantidad de catalizador tonsil en las siguientes condiciones 200 ppm, 20 °C, pH = 3.

4.9. Tecnologías de reducción del fenol en aguas residuales

Los fenoles también son los principales componentes orgánicos, presente en corrientes de condensado en procesos de gasificación y licuefacción de carbón. Otras fuentes de aguas residuales que contienen los fenoles son productos farmacéuticos, plásticos, productos de madera, pintura e industrias de pulpa y papel (0.1-1600 mg/l). Como caso particular puede citar las aguas residuales de las almazaras, ricas en fenol y polifenoles derivados que dan lugar a una fitotoxicidad relevante. Estas representan un problema importante en el área mediterránea. Las aguas residuales que contienen fenol no se pueden conducir al agua sin tratamiento debido a la toxicidad del fenol. También contribuye a los sabores desagradables en las aguas para beber y procesar alimentos, debido a la naturaleza tóxica de algunos de estos compuestos.

4.9.1. Separación de fenoles en soluciones acuosas

Separación por destilación al vapor

La destilación por vapor es una técnica de destilación que permite la separación de sustancias insolubles en H₂O y ligeramente volátiles de otros productos no volátiles. A la mezcla que contiene el producto que se pretende separar se le adiciona un exceso de agua, y el conjunto se somete a destilación. En el matraz de destilación se recuperan los compuestos no volátiles y solubles en agua caliente y en el matraz colector se obtienen los compuestos volátiles e insolubles en agua. Finalmente, el aislamiento de los compuestos orgánicos recogidos en el matraz colector se realiza mediante una extracción.

La eliminación de fenol de los medios orgánicos se lleva a cabo con frecuencia mediante procesos de destilación al vapor. Por otro lado, la destilación puede permitir el secado de fenol de mezclas ricas en agua y fenol, esto se hace por ejemplo en las columnas de deshidratación del proceso de Monsanto para la síntesis de fenol a través de la fusión de sosa de ácido bencensulfónico.

De manera similar, en los procesos de alquilación de fenoles con alcoholes, el producto de reacción que contiene agua se deshidrata por destilación: se forma una fracción rica en agua en la cabeza de la columna y se divide en el condensador, lo que permite el reciclaje de fenol.

La destilación azeotrópica también debería permitir la purificación del agua de las impurezas del fenol. El azeótropo, recuperado como fracción de cabeza, debe dividirse y la fase rica en fenol puede ser recuperada, mientras que la fase rica en agua se puede refluir a la columna. Estos procedimientos son energéticamente exigentes.

Separación por extracción

La extracción por solvente es la técnica de separar un compuesto de una mezcla sólida o líquida, aprovechando las diferencias de solubilidad de los componentes de la mezcla en un solvente adecuado. Es una de las técnicas de separación de compuestos más utilizadas en el laboratorio químico.

En la práctica se utiliza ampliamente para separar los compuestos orgánicos de las soluciones acuosas o suspensiones en las que se encuentran. El procedimiento consiste en agitarlos con un disolvente orgánico inmiscible con agua y dejar que

ambas capas se separen. Los diferentes solutos presentes se distribuyen entre las fases acuosa y orgánica, según sus solubilidades relativas.

Varios disolventes orgánicos, como hidrocarburos y oxigenados compuestos, pueden permitir la extracción de fenol del agua. Algunos ejemplos son n-hexano y ciclohexano, benceno, tolueno, etilbenceno, cumeno.

El proceso de extracción denominado "Phenosovan de Lurgi", es utilizado para eliminar el fenol de las aguas en plantas de gasificación, así como en hornos de coque y plantas de carbonización. El filtrado y el efluente fenólico enfriado se trata a contracorriente con un disolvente adecuado, generalmente diisopropil-éter(DIPE) en una etapa extractor. El extracto se separa por destilación fraccionada en disolvente diisopropil-éter puro y fenol crudo mientras que un azeótropo que contiene agua puede también ser recuperará como corriente lateral y se volverá a reciclar.

Separación por adsorción

Estos procesos son ampliamente utilizados en la purificación de corrientes contaminadas, aguas residuales diluidas, en este proceso se aplica un paso de saturación, adsorción, seguido por etapas de desorción y regeneración. En la adsorción de la fase líquida, el adsorbente debe tener la capacidad de adsorción de los carbonos activos (AC) para compuestos aromáticos, esto depende de su naturaleza física del adsorbente como, poro, estructura, contenido de ceniza, grupo funcional, la naturaleza del adsorbato, solubilidad, grupo funcional presente,

polaridad, tamaño. También existen dos diferentes procedimientos como óxidos y anoxicos, se emplean en la conducción en pruebas isoterma de adsorción.

Las siguientes posibles interacciones entre la superficie del carbono y los fenoles han sido propuestas por Laszlo:

- interacciones donante-aceptor entre el fenólico aromáticos oxígenos superficiales básicos y de anillo, tales como grupos carbonilo.
- efecto de dispersión entre el anillo fenólico aromático y electrones de estructura grafitica.
- atracción electrostática y repulsión cuando hay iones presentes.

Por otro lado, Terzyk distinguió las siguientes tres etapas del mecanismo de adsorción de fenol en los carbonos activos (AC):

1. adsorción en la dilución infinita.
2. relleno de microporos
3. adsorción en microporos. y mesoporos más grandes.

La resina polimérica representa una alternativa a los carbonos activados para adsorción de fenol un aspecto importante de la adsorción de resina es que las fuerzas de enlace entre el adsorbente y el adsorbidos suelen ser más débiles que los que se encuentran en adsorción de carbono. Se puede lograr la regeneración de la resina.

La adsorción de fenol depende del oxígeno en las soluciones, es decir (oxicas o anoxicas), donde ocurren dos efectos importantes es quimisorción y acoplamiento oxidativo, en el primero conduce a la creación de enlaces covalentes entre el fenol y la superficie de carbono, mientras que el segundo cede a productos de reacción, es decir, dímeros del fenol, trímeros y multímetro. El principal factor responsable de las diferencias registradas en la adsorción de fenol a baja condiciones óxicas y anóxicas son las condiciones en el acoplamiento oxidativo.

Separación por pervaporación de membrana

La pervaporación es una tecnología bastante reciente aplicada a la eliminación de compuestos orgánicos del agua. La pervaporación es una técnica de separación con membranas que consiste en el transporte de manera selectiva a través de una membrana polimérica no porosa desde una fase líquida a una fase gaseosa. El vapor permeado se recolecta como líquido, previa condensación. La pervaporación implica un cambio de fase líquido-vapor que conlleva la necesidad de un aporte de energía suficiente para la vaporización de los compuestos que permean. Este aporte de energía es siempre menor al que habría que aplicar en una operación de destilación, lo que hace que la pervaporación sea ventajosa a la hora de separar disoluciones o mezclas líquidas en las que algunos de los componentes se encuentren en pequeñas proporciones.

Membranas de pervaporación agua separada en el lado de la alimentación y un vapor en el lado del permeado, evaporando simultáneamente el compuesto permeable. Membrana de copolímero de bloque de poliéter-poliamida (PEBA), que

es particularmente útil para la separación de aromáticos, también se encontró que es eficaz para separar el fenol del agua.

4.9.2. Oxidación del fenol por aire húmedo en una solución acuosa

Oxidación por aire húmedo no catalítica (WAO)

La oxidación por aire húmedo se basa en las propiedades oxidantes del oxígeno en el aire. Es una técnica bien establecida de importancia para el tratamiento de las aguas residuales, especialmente cuando éstas son demasiado diluidas para incinerar y demasiado tóxico para biotratar. Según Luck las condiciones típicas para el rango de oxidación húmeda son de 180 °C y 2 MPa a 315 °C y 15 MPa. Los tiempos de residencia pueden oscilar entre 15 y 120 min, la demanda química de oxígeno (DQO) y la eliminación del carbono orgánico total (COT) puede ser alrededor de 75–90%.

En la oxidación húmeda no catalizada por aire húmedo, la transferencia de masa de oxígeno de la fase gaseosa a la fase líquida, y la velocidad de reacción en la fase líquida controlan la reacción general. Para los gases que son sólo ligeramente soluble, como el oxígeno, la resistencia a la transferencia de masa en fase gaseosa es insignificante, comparado con la resistencia en la capa líquida, la transferencia de masa está controlada eficazmente por la resistencia de la capa líquida. En consecuencia, la degradación de fenol en la oxidación por aire húmedo está significativamente influenciada por la temperatura y presión parcial de oxígeno, y el pH de la solución.

El pH de la solución tiene una influencia significativa en la velocidad de degradación de fenol. Se observó que, a pH menor a 7 no se produjo degradación de fenol a 200 °C y 3 MPa, mientras que a pH mayor a 10, ocurrió una destrucción significativa de fenol. La influencia del pH en la degradación de fenol se puede atribuir a lo siguiente:

1. Las diferentes reacciones que ocurren para algunas especies clave de radicales libres con cambios de pH.
2. La influencia del pH de la solución sobre la solubilidad del oxígeno (y, de ahí la reacción de iniciación en la oxidación por aire húmedo de fenol).
3. El efecto del pH de la solución sobre la estructura química del fenol (es decir, la conversión de fenol en ion fenolato a pH alto).

El pH de la solución también se ha demostrado que tiene una fuerte influencia sobre los productos intermedios o productos involucrados en la oxidación por aire húmedo del fenol.

Oxidación catalítica por aire húmedo (CWAO)

Los catalizadores homogéneos para la oxidación catalítica por aire húmedo (CWAO) son normalmente cationes metálicos de transición, como los iones de Cu y Fe, se han desarrollado procesos homogéneos de la oxidación catalítica por aire húmedo (CWAO) como el proceso de Ciba-Geigy/Garnit que trabaja a una alta temperatura (300 °C), y el proceso LOPROX Bayer trabajando con oxígeno por debajo de 200 °C, en presencia de iones de hierro. Los tipos de reactores bifásicos comunes utilizados en la oxidación catalítica por aire húmedo homogéneo incluyen columnas

de burbujas, reactores agitados por chorro, y los recipientes de reactores agitados mecánicamente. La mayoría de los catalizadores activos propuestos son sólidos que contienen metales nobles (Pt, Ru) o metales de transición cationes (Cu, Co, Mn, Fe) como las fases redox activas. El carbón activo puede actuar como catalizador aunque puede consumirse por oxidación permitiendo una conversión de fenol mayor a 90-95%.

Un problema relevante en este proceso con catalizadores heterogéneos está asociado a la lixiviación de las especies metálicas activas la lixiviación contamina las aguas residuales y da como resultado la pérdida progresiva de actividad catalítica. Según este estudio realizado por Cybulski y Trawczynski, la oxidación del fenol procede sustancialmente a través de dos rutas:

1 Directamente al dióxido de carbono.

2 A través de intermediarios que son difíciles de oxidar sobre los catalizadores.

Los catalizadores de óxido metálico son muy activos pero inestables para reducir la lixiviación los compuestos catalíticamente activos tienen para incorporarse una red de soporte catalizado.

Oxidación con ozono

La ozonización consiste en moléculas ozono que actúan directamente sobre los sitios nucleofílicos e insaturados en los enlaces de los compuestos orgánicos. El ozono es uno de los más fuertes oxidantes aplicados, según su alto potencial de reducción tanto a pH ácido como básico. La cinética de la reacción entre el ozono y el fenol es rápida, la velocidad de degradación del fenol se observa una cinética de pseudo primer orden con respecto a la concentración de fenol, y la constante cinética aumenta con el pH, siendo el ion fenóxido mucho más reactivo que el fenol.

Se mostró que la descomposición del ozono en el agua de la solución se desarrolla mediante la formación de radicales $\cdot\text{OH}$. En el mecanismo de reacción el ion OH^- tiene la función de iniciador. La influencia del pH también puede deberse al hecho de que en el mecanismo de descomposición del ozono la especie activa es la base conjugada de peróxido de hidrógeno HO_2^- , que se forma a partir del ozono y la concentración depende estrictamente del pH.

Catálisis homogénea en la oxidación con peróxido de hidrógeno

La reacción de Fenton utiliza peróxido de hidrógeno en conjunto con una sal de hierro (II) para producir altos flujos de radicales hidroxilo que puede oxidar los compuestos orgánicos en la solución. El uso del reactivo de Fenton es una de las formas más efectivas para generar un radical $\cdot\text{OH}$ y las condiciones de operación moderadas (presión atmosférica y temperatura ambiente) se ha postulado como la alternativa de oxidación más económica. El H_2O_2 se descompone catalíticamente por medio de $\text{Fe}(\text{II})$ a un pH ácido dando lugar

a radicales de hidroxilo. Este reactivo es un atractivo sistema oxidativo para el tratamiento de aguas residuales debido al hecho de que el hierro es un elemento abundante y no tóxico y el peróxido de hidrógeno es fácil de manejar y seguro para el medio ambiente. Para una reacción eficiente se requiere exceso de peróxido de hidrógeno esto significa que es necesario eliminar una gran cantidad de sales férricas después de la reacción.

4.9.3. Oxidación catalítica de peróxido húmedo (CWPO)

Oxidación heterogénea del proceso Fenton

La reacción de Fenton se complica por los problemas típicos de las reacciones catálisis homogéneas, como la separación de los catalizadores, la regeneración, etc. Además, es necesario controlar cuidadosamente el pH para evitar la precipitación de hidróxido de hierro. Debido a esto, se han desarrollado y probado catalizadores heterogéneos similares que contienen cationes metálicos de transición.

La actividad de los catalizadores microporosos en la oxidación de fenoles con H_2O_2 es mayor a un pH 3-4 y se acompaña de una importante lixiviación de hierro. En la oxidación por peróxido húmedo de fenol en condiciones de reacción moderadas (100 °C, presión atmosférica de 1MPa) las especies de óxido de hierro cristalino soportadas sobre materiales mesoestructurados SBA-15 se encontró que era el catalizador más interesante en términos conversión de fenol y carbono orgánico total.

Polimerización oxidativa con peróxido de hidrógeno catalizado por peroxidasa

Las enzimas de peroxidasa pueden utilizarse en los desechos tratamiento para eliminar los fenoles de las soluciones acuosas en presencia de peróxido de hidrógeno. Los compuestos fenólicos se polimerizan a través de un mecanismo oxidación-reducción. Los polímeros de alto peso molecular son insolubles, no son tóxicos, y se pueden separar fácilmente por filtración. La peroxidasa de rábano es la más utilizada y catalizada en la oxidación los donantes de hidrógeno aromático mediante peróxido de hidrógeno a través de la vía de transferencia de dos electrones, pero los costos del tratamiento son costosos.

4.9.4. Oxidación electroquímica

Procesos de electro-oxidación indirecta

Esta técnica puede oxidar muchos contaminantes inorgánicos y orgánicos con alta concentración de cloro, normalmente mayor de 3 g/L. El peróxido de hidrógeno puede ser producido por una reducción de dos electrones de oxígeno a un potencial catódico apropiado en ciertos electrodos como el carbono vítreo reticulado, el grafito y el electrodo de difusión de gas. El radical oxidante hidroxilo puede ser generado en la solución con la adición de Fe^{II} como catalizador tipo Fenton, y esta especie activa puede atacar e iniciar la oxidación de contaminante. El proceso de electro Fenton tiene la ventaja de permitir un mejor control de la producción de radicales hidroxilo. Un modelo cinético para la reacción electrofentónica, considerando tanto

la tasa de generación de H_2O_2 y la tasa de consumo de H_2O_2 , y los tres factores clave de la densidad de corriente, la concentración de oxígeno disuelto y la concentración de iones ferrosos ha sido reportada recientemente otro método electro-oxidación mediada, en este proceso, los iones metálicos, normalmente llamados mediadores, se oxidan en un ánodo de estado estable, de baja prevalencia a un estado reactivo de alta valencia, que a su vez ataca a los contaminantes orgánicos directamente.

oxidación anódica directa

La electrooxidación de los contaminantes puede también ocurrir directamente en los ánodos generando adsorción física “oxígeno activo” (radical hidroxilo adsorbido, $\bullet OH$) o quimisorbido “oxígeno activo” (oxígeno en la red de óxidos, MO_{x+1}). Estos procesos suelen denominarse oxidación anódica u oxidación directa. El “oxígeno activo” adsorbido físicamente puede causar la combustión completa de compuestos orgánicos, mientras que el “oxígeno activo” quimisorbido oxígeno” (MO_{x+1}) puede participar en la formación de productos de oxidación selectiva, el radical $\bullet OH$ es más efectivo para la oxidación de contaminantes que el O ya que la evolución del O_2 puede tener un lugar en el ánodo. La oxidación anódica no necesita añadir una gran cantidad de productos químicos a las aguas residuales o para alimentar se de O_2 a los cátodos, la transferencia del ánodo a la molécula ocurre, pero la desactivación rápida del ánodo se observa, debido a la deposición de una película. Por el contrario, a altos potenciales anódicos la mineralización total de fenol puede ocurrir sin desactivación del ánodo. La reacción está controlada por la difusión del fenol hacia la superficie del ánodo, la eficiencia se va favoreciendo por un transporte

masivo de la concentración orgánica y una baja densidad en la corriente. Se encuentran que la mineralización del fenol se dan mejores resultados de para los electrodos de diamante dopado con boro (BDD) con respecto a los electrones basados en SnO_2 , PbO_2 .

Oxidación fotocatalitica

La actividad en la oxidación de fenoles a la irradiación UV puede ser fuertemente potenciada en presencia de fotocatalizadores. La fotocátalisis de TiO_2 ha sido investigada intensamente para su aplicación a la destrucción de los contaminantes tóxicos del medio ambiente- El TiO_2 es barato, no tóxico, resistente a foto-corrosión, y tiene un alto poder oxidativo, permitiendo la adsorción de contaminantes, pero también la desorción de intermediarios y productos. Un importante inconveniente del TiO_2 para la fotocátalisis es que su brecha de banda es grande y por lo tanto sólo una pequeña fracción del espectro solar es absorbida. El evento principal que ocurre en el TiO_2 iluminado por UV es la generación de pares fotoinducidos de electrones y agujeros, se encontraron una conversión completa del fenol (50 ppm) con TiO_2 (1g/l) usando una lámpara de presión de amonio de 400WHg (270 nm) después de 90 minutos de iluminación. La modificación de la superficie del TiO_2 puede realizarse depositando grupos de metales nobles en la superficie del TiO_2 , por ejemplo, los fotocatalizadores de TiO_2 platinado pueden mostrar una mayor fotoactividad hacia el fenol, cobre, la degradación del fenol puede depender de dispersión de la radiación del fotocatalizador. Algunas desventajas de estos métodos son:

- La posibilidad de lixiviación del catalizador en el efluente cuando trabajando en la fase acuosa, causando la pérdida de actividad durante la reutilización.
- La necesidad de calentar a altas temperaturas, lo que puede causar cambios en la cristalografía del TiO_2 de la anatasa a un rutilo menos fotoactivo.

Remediación bioquímica

La biodegradación aeróbica de muchas clases de compuestos aromáticos es común y procede a través de un intermediario clave, el catecol. Muchas cepas microbianas capaces de degradar el fenol han sido citadas como *Pseudomonas putida*, *Pseudomonas fluorescens*. La mayoría de estos cultivos son capaces de degradar el fenol en bajas concentraciones; sin embargo, el fenol es tóxico para la mayoría de los tipos de microorganismos a concentración alta. Una alternativa para solucionar esta problemática es co-agregar dos cepas bacterianas: *Propionifera* y *Comamonas* sp, sobre la degradación del fenol. También las cepas de hongos son activas en la biodegradación del fenol.

Se encontró actividad catalítica activa en un amplio rango de pH (3-8,8) y temperatura (30-50 °C), aunque la actividad se reduce en la presencia de sales minerales. El lodo activado es considerado como un consorcio microbiano natural y aparece como una solución más atractiva debido a sus diversas ventajas.

4.9.5. Técnicas que permiten la recuperación o concentración de fenol

Adsorción en sólidos

Esta es quizás la tecnología más común para recuperar compuestos orgánicos volátiles (COV) del aire contaminado, las columnas empaquetadas son las más utilizadas, la adsorción del rotor puede aplicar a altas velocidades de flujo y bajas concentraciones, es decir, un dispositivo constituido por una rueda hecha de un entramado de panal que contiene el adsorbente: cualquier segmento de la rueda adsorbe el contaminante a una baja temperatura, a una temperatura más alta lo desorbe dando lugar a una corriente más concentrada. Las alternativas en absorbentes carbonosos para la purificación del aire son los sorbetes inorgánicos o poliméricos, zeolitas son propuestas como adsorbentes son los más efectivos en corrientes húmedas, la superficie de los poros internos de estos sólidos está constituida por una estructura de sílice altamente covalente.

El rendimiento de un concentrador de rotor que utiliza zeolitas hidrofóbicas con alto contenido en sílice depositada sobre una estructura de panal de cerámica para la eliminación de diferentes compuestos orgánicos volátiles (COV), para funcionar en atmósferas húmedas, las sílices hidrofóbicas también se han desarrollado inertizado en la superficie externa o produciendo materiales libres de superficie grupos hidroxilo, y algunos de estos materiales absorben más compuestos orgánicos volátiles.

Condensación

El fenol se puede separar como líquido después de la compresión y el enfriamiento de las corrientes gaseosas que lo contienen. Parte del costo de la compresión puede recuperarse aplicando una turbina al gas de cola final. La eficiencia depende en gran medida de la concentración inicial de fenol y de la presión total aplicada. Este procedimiento puede ser útil cuando su la concentración es muy alta.

Separación de membrana

A diferencia de los procesos de adsorción en los que el absorbente debe ser regenerado periódicamente, una membrana porosa delgada puede utilizarse para separar mezclas gaseosas de forma eficiente y continua. Se pueden aplicar membranas poliméricas a base de silicio, a base de poliéter-imida y a base de elastómero fluorado para separar vapores orgánicos (a los que las membranas son permeables) del aire. Se necesita una sobrepresión para obtener la permeación y la selectividad no es completa. Se pueden obtener corrientes que contienen compuestos orgánicos volátiles (COV), con más del 90% de recuperación de materia orgánica.

Más tarde, la corriente que contiene compuestos orgánicos volátiles se puede reciclar a la planta, o se puede obtener fácilmente la condensación de compuestos orgánicos.

Aunque sus selectividades son relativamente altas, las permeabilidades de las membranas poliméricas para solventes son muy pequeñas. Es más, las membranas

poliméricas no pueden soportar altas temperaturas y ambientes químicos agresivos. Se utilizaron membranas de zeolita tipo MFI preparadas por síntesis hidrotermal en fase líquida sobre soportes comerciales tubulares para eliminar contaminantes formaldehído y benceno presentes en niveles de concentración muy bajos.

6. Desarrollo experimental procesos Fenton

6.1 Preparación del catalizador

El método basado en la reacción Fenton se puede llevar a cabo en fase homogénea, es decir, en donde los reactantes se encuentran en medio acuoso, o en fase heterogénea en donde se emplea un catalizador sólido.

El proceso homogéneo es más eficiente y de mayor cinética que el proceso heterogéneo, sin embargo, se generan lixiviados de hierro que a la larga pueden generar lodos que requieren procesos adicionales de limpieza, además, el proceso no puede realizarse nuevamente con el mismo catalizador.

El catalizador corresponde a un óxido de hierro soportado sobre una matriz sólida (soporte) de alta área superficial y estabilidad química. El Fe_2O_3 puede incluirse de diferentes formas en el catalizador ya sea por impregnación sobre el soporte o porque el material contiene hierro naturalmente como es el caso de las arcillas o minerales ricos en hierro.

Se obtuvo una muestra de arcilla tonsil del norte del valle de México, Fe^{3+} fue inmovilizado en el sólido. Se preparó el catalizador soportando por el método de impregnación, en este proceso 2 g de cloruro férrico se disolvieron en un vaso de precipitado que contenía 20 ml de agua destilada, luego a este se le agregaron 0.2 g de de tonsil en una solución acuosa y la agitación del vaso de precipitados se mantuvo a 120 rpm y 60 °C hasta la evaporación del agua. La muestra se secó a 100 °C durante la noche y luego se calcinó a 500 °C durante 4 horas.

6.2. Estudios cinéticos

En el proceso de eliminación de fenol, se estudió el efecto del pH de la solución, la relación másica entre la solución contaminada y el catalizador, así como la cantidad de peróxido de hidrógeno agregado al proceso. Durante la experimentación se tomaron muestras a distintos tiempos para determinar la desaparición del fenol con respecto al tiempo.

Para la fase experimental del proceso Fenton se empleó una solución fenólica acuosa a 200 ppm, antes de iniciar la reacción esta solución se agito durante 30 min con 0.2 g de catalizador, manteniendo el pH= 3 mediante la adicción de 0.71 g de sulfato de sodio para mantenerlo constante y 2 mL de H₂O₂ la reacción se mantuvo a 20 °C, momento en que se inicia la reacción Fenton, como ya se ha mencionado el fenol se empieza a degradar convirtiéndose en otras especies más toxicas que el mismo fenol, después de 4 días de la reacción se pudo observar un cambio de color que según lo investigado son ácidos carboxílicos, para seguir con el avance de la degradación se tomaron muestras a distintos tiempos que fueron analizadas, mediante cromatografía líquida de alta resolución (HPLC) en un equipo Agilent serie 1100 empleado en una columna Zorbax SB C-18 4.6x250x5 µm, en donde la fase móvil fue metanol: agua 90:10 y un detector uv-vis (254 nm).

7. Discusión de los resultados

7.1. vialidad del proceso

El proceso Fenton ha resultado muy efectivo para la degradación de compuestos aromáticos, así como muchos otros, en donde la combinación de radicales hidroxilos tiene lugar al combinar peróxidos de hidrógenos y una sal de hierro (II). En donde su mecanismo global resulta ser de carácter catalítico por lo que es necesario que el peróxido de hidrogeno se encuentre en exceso con respecto a la cantidad de hierro añadido.

Se observa en los análisis cromatógrafos que la señal correspondiente al fenol aparece en un tiempo aproximado de 2.5 min como se muestra en la figura 1 en donde también se observa una pequeña impureza con un tiempo de retención ligeramente menor a los 2.5 minutos.

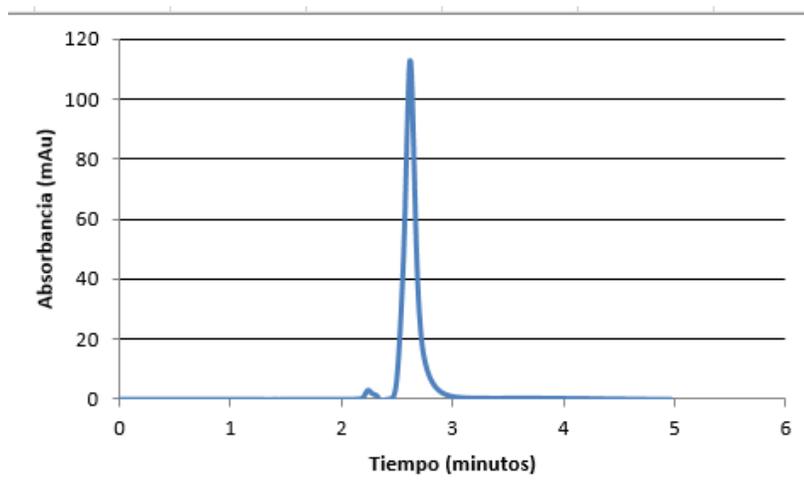


Figura 1. Referencia cromatografica del fenol en la solución contaminada.

Por último, se volvió analizar la muestra y se observó que el fenol se ha degradado como se puede ver en el cromatograma de la figura 2. Ya que la línea recta de color azul representa la solución contaminada con fenol después de los 4 días transcurridos se observó cómo ha desaparecido el fenol, por lo tanto, se puede concluir que el método utilizado es el adecuado para la eliminación del fenol.

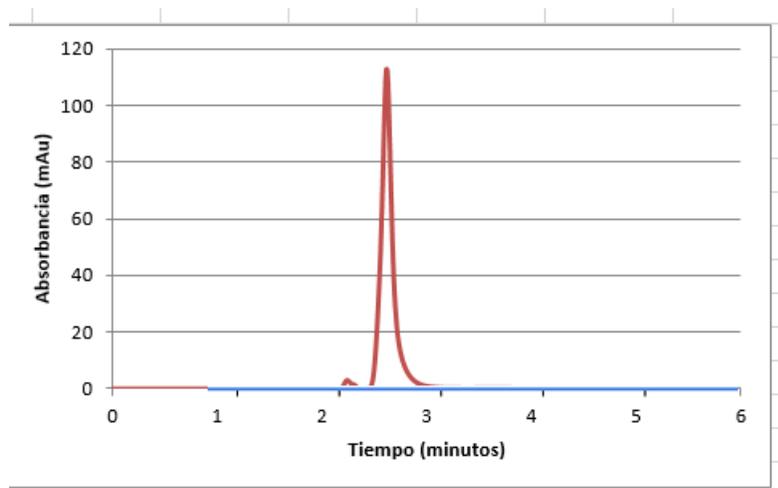


Figura 2. Cromatograma de la degradación del fenol mediante el método Fenton.

7.2. Mecanismo de degradación del fenol

Se realizó el siguiente experimento, en el cual se preparó una solución de 109 ppm de fenol, 0.1 g de catalizador, 9mL de peróxido de hidrogeno, aun pH de 2.9, se tomaron muestras a distintos tiempos.

Al momento en el que se le agrega el peróxido de hidrogeno a la solución se alcanza a observar que el fenol permanece constante durante algunos minutos de la reacción en donde posteriormente se va viendo la formación de otras sustancias, estas permanecen constantes, conforme va transcurriendo el tiempo se observa que el fenol se va degradando ligeramente en los 120 minutos como se observa en la figura 3.

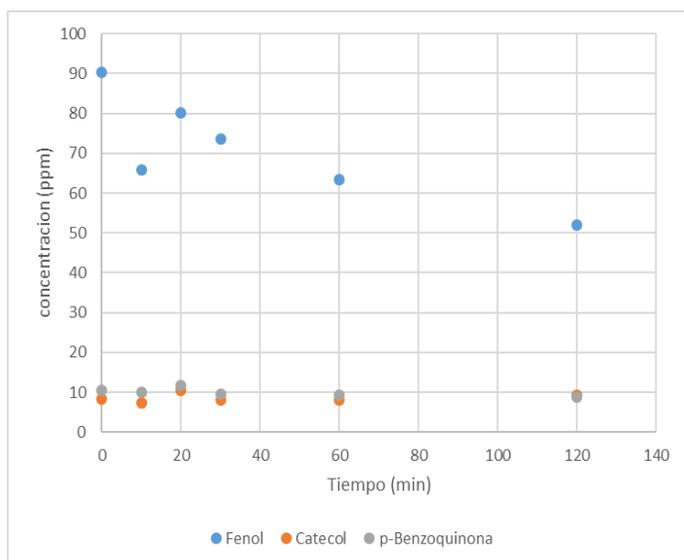


Figura 3. Referencia de la fase experimental durante la degradación

Posteriormente se hizo el análisis cromatografico donde se observa la presencia de dos señales adicionales a las del fenol como se puede ver en la siguiente figura 4.

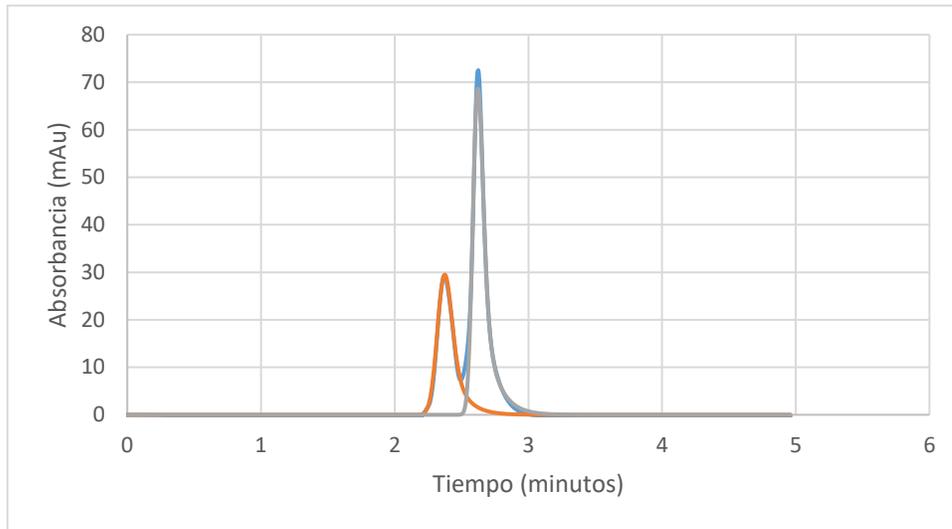


Figura 4. Formación de especies en la degradación del fenol.

Durante el estudio de la degradación del fenol se observa que la solución reactiva toma distintos colores, esto se les atribuye a los distintos productos que se van formando durante la degradación.

Inicialmente la solución contaminada de fenol es incolora como se puede observar en la figura 5.



Figura 5. Solución inicial de la reacción del fenol

Cuando se agrega el peróxido de hidrogeno a la solución (inicio de la reacción) la solución cambia drásticamente de color a un color marrón oscuro como se observa en la figura 6, esta coloración de acuerdo a la literatura (Villota, N., Mijangos, F., Varona, F., & Andrés, J. et al. 2007) esta coloración se le atribuye a la formación de subproductos durante el proceso de oxidación del fenol con el método Fenton.



Figura 6. Cambio de coloración en la solución debido a la formación de catecol y benzoquinona.

Esta coloración marron indica la formación de catecol y p- benzoquinona, despues de algunos minutos la solución se va tornando de un color amarillo como se observa en la figura 7, esto indica que el catecol se degrado y solo queda la presencia de p- benzoquinona.



Figura 7. Formación de p-benzoquinona en la solución

Posteriormente la solución empezó a cambiar de amarillo a un color rojo esto indica la formación de o-benzoquinona como se puede ver en la siguiente figura 8. Como se sabe la oxidación del fenol genera compuestos quinonicos.



Figura 8. Formación de o-benzoquinona.

Conforme la reacción trascendió esta se va tornando transparente ya que las especies formadas durante el proceso se han degradado como se puede observar en la figura 9, lo único que puede existir son ácidos carboxílicos remanentemente.

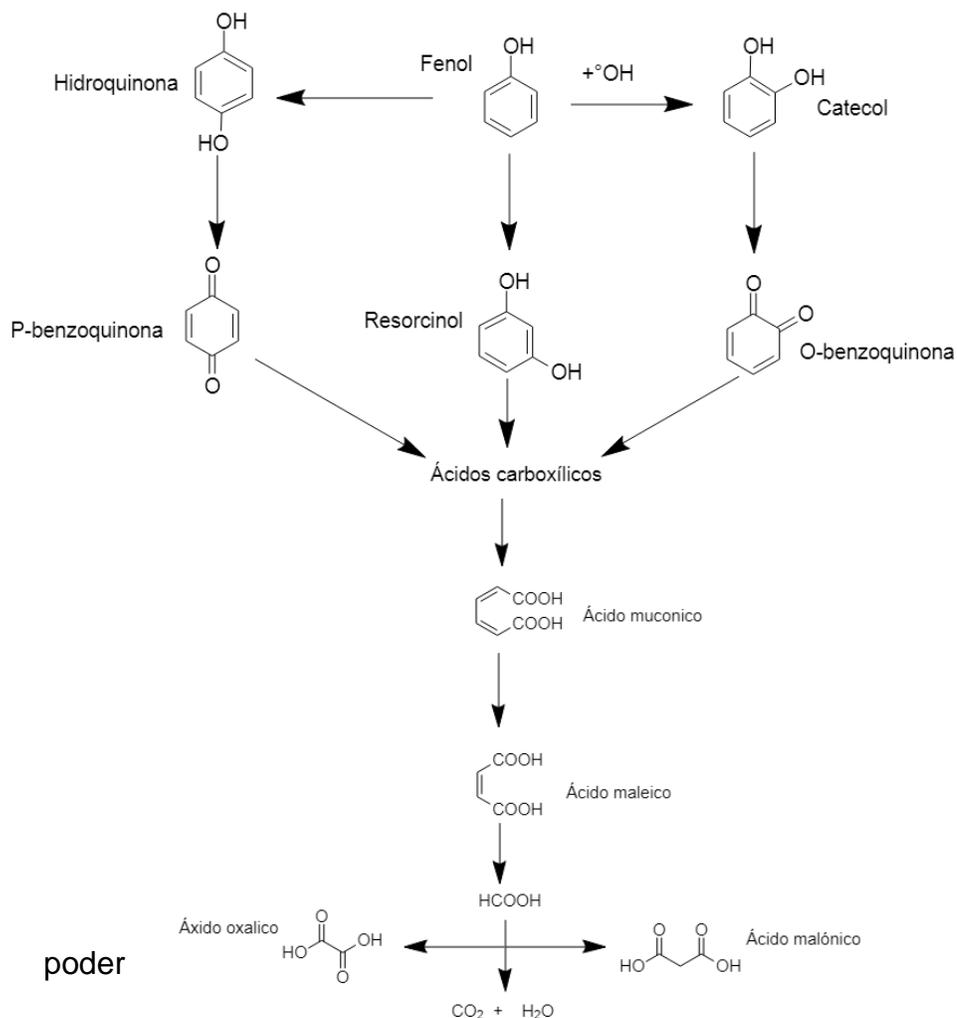


Figura 9. Formación de ácidos carboxílicos tras la oxidación del fenol

Por lo general la mineralización del fenol no es completa ya que se forman intermediarios resistentes al tratamiento (ácidos carboxílicos) que reaccionan muy lentamente con el $\bullet\text{OH}$.

De acuerdo a lo observado y lo que se presenta en la literatura el mecanismo de degradación propuesto es el que se muestra en el siguiente esquema 1, sin embargo en nuestros experimentos no se pudo identificar la formación de resorcinol y se considera que la o-benzoquinona y p-benzoquinona, tienen el mismo tiempo de retención en el análisis cromatográfico y no se logra una separación.

mecanismo de reacción.



Para poder
hacer el

análisis cuantitativo cromatografico se realizó mediante el método de deconvolucion que este consiste en identificar cada uno de los picos generados, lo que este método hace es agudizar el área equivalente donde su objetivo es realzar los picos ocultos para que cada uno represente su máximo local.

Con esta técnica se pueden obtener las señales puras e identificar a que pico corresponde las sustancias

Como se puede observar en el cromatograma (figura 8) se obtuvieron señales y los picos de los subproductos en su máxima área esto se realizó mediante el programa de peakfit.

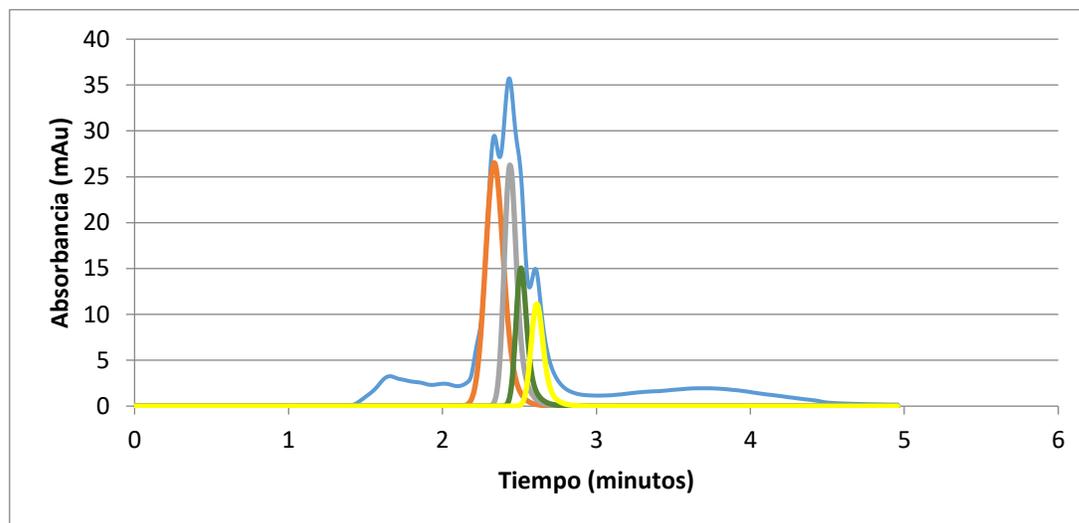


Figura 10. Método de desconvolución del fenol y obtención de nuevas señales.

Obteniendo las señales puras ya observadas se puede identificar que el pico 1 que sale 2.4 minutos corresponde al fenol, el pico 2 y 3 generados corresponde a catecol y benzoquinona según lo investigado por la literatura, como se puede observar aún se tiene señales que no se pudieron identificar.

7.3. Cálculos de las áreas de las señales cromatografías

Método de Simpson 1/3

La Regla de Simpson 1/3 es un método de segundo orden, es decir, es un método basado en integrar un polinomio de interpolación de segundo grado.

Así como la regla del trapecio la regla de Simpson 1/3 para datos tabulados se mejora al dividir el intervalo de integración en varios segmentos de un mismo tamaño.

Los cálculos se hicieron mediante excel pero también se quiso hacer mediante el método de Simpson un 1/3 para así poder comprobar los resultados obtenidos, se aplicó el método para algunos cálculos como se muestra a continuación:

Fórmula para h

$$h = \frac{b - a}{n}$$

Si se generaliza la formula se debe cumplir para n, segmentos se debe cumplir que n sea par.

Para la integración de Simpson 1/3

$$I = \frac{h}{3} [f(x_0) + f(x_n) + 2 \sum \text{pares} + 4 \sum \text{impares}]$$

O bien

$$I = \frac{h}{3} [f(x_0) + f(x_n) + 2 \sum_{i=1}^{n-1} f(x_{2i}) + 4 \sum_{j=1}^{n-2} f(x_{2j-1})]$$

Al sustituir la regla de Simpson 1/3 se obtiene

$$I = \int_{x_1}^{x_n} f(x) dx = \frac{h}{3} [f_0 + 4f_1 + 2f_2 + 4f_3 + 2f_4 + \dots + 4f_n + f_n]$$

Para muestra de 1 hora a 3 picos

	B	C	D	E	F
i	Xobservada	pico (2.4097)	par	impar	
0	0.005166667		0	0	0
1	0.011833333		0	0	0
2	0.0185		0	0	0
3	0.025166667		0	0	0
4	0.031833333		0	0	0
5	0.0385		0	0	0
6	0.045166667		0	0	0
7	0.051833333		0	0	0
8	0.0585		0	0	0
9	0.065166667		0	0	0
10	0.071833333		0	0	0
11	0.0785		0	0	0
12	0.085166667		0	0	0
13	0.091833333		0	0	0
14	0.0985		0	0	0
15	0.105166667		0	0	0
16	0.111833333		0	0	0
17	0.1185		0	0	0
18	0.125166667		0	0	0
19	0.131833333		0	0	0
20	0.1385		0	0	0
21	0.145166667		0	0	0
22	0.151833333		0	0	0
23	0.1585		0	0	0
24	0.165166667		0	0	0
--	-----		-	-	-

Tabla 2. Datos en Excel para obtener la integral en el método de sipsom 1/3.

Donde i es el contador y $X_{observada}$ se genera mediante el programa Matlab al igual que nuestros picos (1,2,3).

	B	C	D	E	F
	719	4.7985	4.08057E-12	0	1.6322E-11
	720	4.805166667	3.768E-12	7.536E-12	0
	721	4.811833333	3.47937E-12	0	1.3917E-11
	722	4.8185	3.21285E-12	6.4257E-12	0
	723	4.825166667	2.96674E-12	0	1.1867E-11
	724	4.831833333	2.73949E-12	5.479E-12	0
	725	4.8385	2.52964E-12	0	1.0119E-11
	726	4.845166667	2.33587E-12	4.6717E-12	0
	727	4.851833333	2.15694E-12	0	8.6278E-12
	728	4.8585	1.99172E-12	3.9834E-12	0
	729	4.865166667	1.83915E-12	0	7.3566E-12
	730	4.871833333	1.69827E-12	3.3965E-12	0
	731	4.8785	1.56819E-12	0	6.2727E-12
	732	4.885166667	1.44806E-12	2.8961E-12	0
	733	4.891833333	1.33714E-12	0	5.3486E-12
	734	4.8985	1.23472E-12	2.4694E-12	0
	735	4.905166667	1.14014E-12	0	4.5605E-12
	736	4.911833333	1.0528E-12	2.1056E-12	0
	737	4.9185	9.72156E-13	0	3.8886E-12
	738	4.925166667	8.97688E-13	1.7954E-12	0
	739	4.931833333	8.28925E-13	0	3.3157E-12
	740	4.9385	7.65429E-13	1.5309E-12	0
	741	4.945166667	7.06797E-13	0	2.8272E-12
	742	4.951833333	6.52656E-13	1.3053E-12	0
	743	4.9585	6.02663E-13	0	2.4107E-12
	744	4.965166667	5.56499E-13	1.113E-12	0
			suma	315.991857	631.983714

Tabla 3. Datos en Excel para obtener la integral en el método de Simpson 1/3.

Para obtener par e impar en Excel lo hacemos con una condicional que es la siguiente:

Para obtener par

```
=SI(ES.PAR(B4), D4*2,0)
```

Para impar

```
=SI(ES. IMPAR(B9), D9*4,0)
```

Después de obtener par e impar se hace la sumatoria para posteriormente hacer la integral.

$$h = \frac{b - a}{n} \quad \longrightarrow \quad h = \frac{4.9651666 - 0.0051666}{744} = 0.00666$$

$$I = \int_{x_1}^{x_n} f(x) dx = \frac{h}{3} [f_0 + 4f_1 + 2f_2 + 4f_3 + 2f_4 + \dots + 4f_n + f_n]$$

$I = 2.76086$ (pico 1)
 $I = 2.10661$ (pico 2)
 $I = 11.8926$ (pico 3)

Una vez obtenido todos los datos se sustituye en la integral y así se obtiene los resultados. En general este método es de mayor preferencia ya que alcanza exactitud y es muy útil cuando se trata de integrar una función muy complicada o de datos tabulados.

Efecto Tipo de Catalizador

Se estudio el efecto del catalizador considerando a cloruro férrico (FeCl_3) y nitrato férrico ($\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$), las condiciones de operación son las siguientes, a la solución se le agrego, fenol a 132 ppm, sulfato de sodio 0.71g, pH = 3.0, peróxido de hidrogeno 2 mL, 1g de cloruro férrico, para nitrato férrico solo se le agrego 1g de este mismo, como se puede observar el fenol se convierte casi instantaneamente en catecol como se ve en las siguientes figuras.

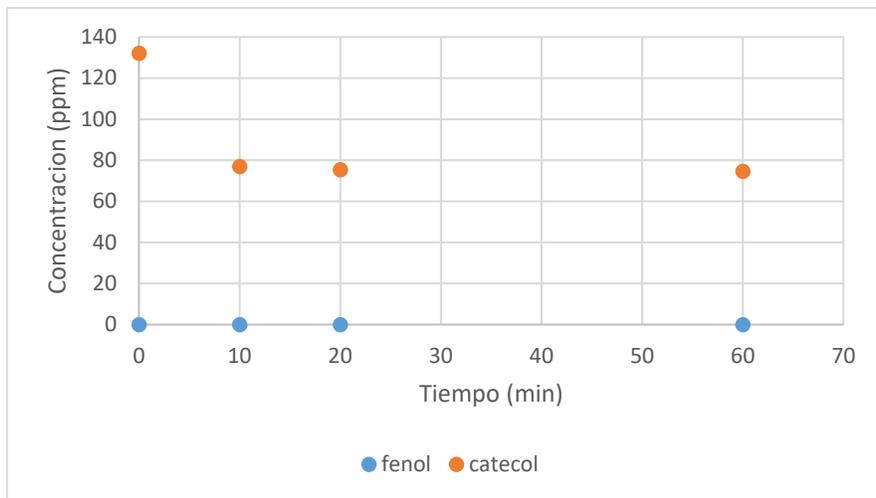


Figura 11. Efecto del catalizador con cloruro férrico.

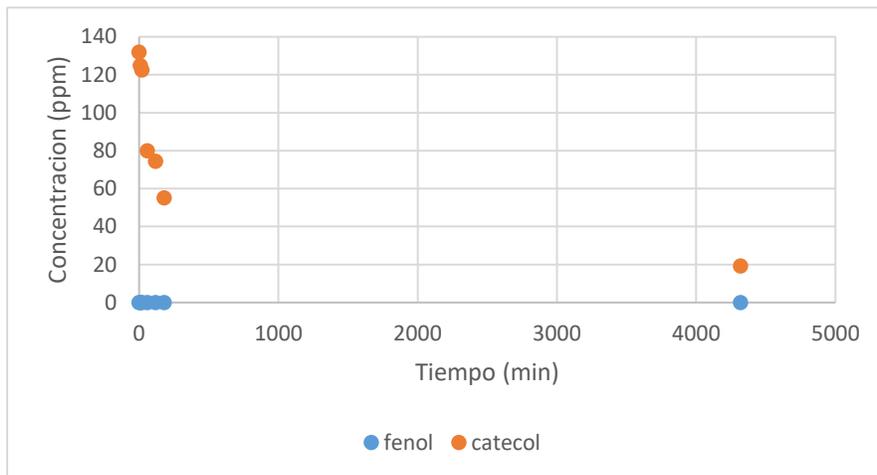


Figura 12. Efecto del Catalizador con Nitrato férrico

Conforme fue pasando el tiempo el catecol se fue degradando como se puede observar en las figuras anteriores, despues de 60 min el catecol baja hasta 74.5 ppm (figura 11), mientras que en la figura 12, el catecol en 60 min baja hasta 80

ppm como se puede ver la reccion sucede de manera un poco mas lenta, asi mismo este se estudio durante mas tiempo donde se pudo observar que en 4320 min (3 dias) se logro la degradacion del catecol hasta 19.4 ppm, haciendo el calculo correspondiente se sabe que el cloruro ferrico en 60 min degrado al catecol en un 43% mientras que el nitrato ferrico lo hizo en un 40%.

Despues se estudio el catalizador soportado, en una solucion de 203 ppm de fenol a las siguientes condiciones, 0.3 g de catalizador, 3 mL peroxido de hidorgeno, 0.71 g de sulfato de sodio, p.H.3, como se puede ver en la siguiente figura 13, la reaccion se llevo acabo en donde se observa como es que el fenol en un principio se empieza a degradar y se aprecia la aparicion de las nuevas especies (catecol y p-benzoquinona).

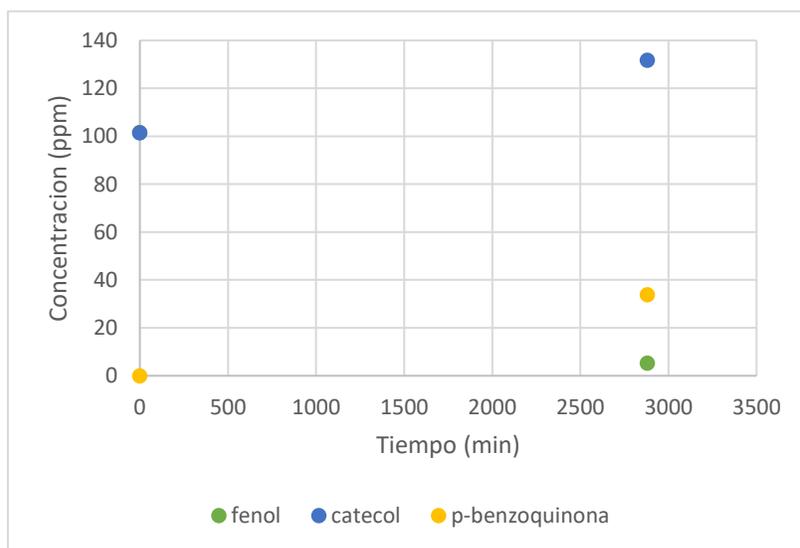


Figura 13. Solución de fenol con el catalizador soportado

Después de 2880 min de la reacción se tomó una muestra donde se pudo observar como el fenol se degradó hasta 5 ppm, mientras que para el catecol y p-benzoquinona su concentración es de 131 ppm y 33 ppm, su degradación en total fue de 16% se hizo el análisis y se sabe que la cantidad de peróxido de hidrógeno agregada no fue lo suficiente para la degradación ya que se tenía que haber agregado más peróxido de hidrógeno a la solución.

A continuación se realizó una serie de experimentos, como se puede ver en la figura 14, existe fenol pero gran parte de él se ha transformado en catecol y p-benzoquinona posteriormente permanece constante durante algún tiempo hasta que se logra su degradación en gran medida de 87%, también se puede observar como el catecol y p-benzoquinona van aumentando su concentración conforme el fenol va disminuyendo bajo estas condiciones de operación.

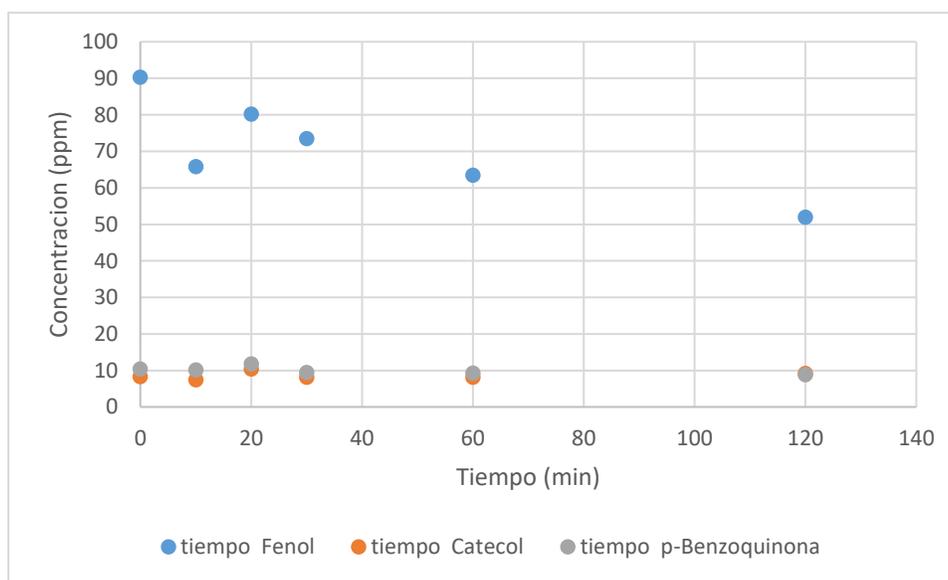


Figura 14. Condiciones de operación: 500 ppm, p.H. 3, 1g de catalizador, 18 mL H₂O₂, 0.71 g de sulfato de sodio. Muestras del comportamiento del fenol a distintas concentraciones mediante un catalizador soportado.

en la figura 15 se puede observar lo mismo que en la anterior figura en donde el fenol se va degradando de manera un poco lenta ya que como se mencionó anteriormente la cantidad de peróxido de hidrogeno no fue la adecuada, se observa la aparición de las nuevas especies y también se ve que la concentración de la p-benzoquinona va bajando esto se debe a que es más fácil de degradar que el catecol.

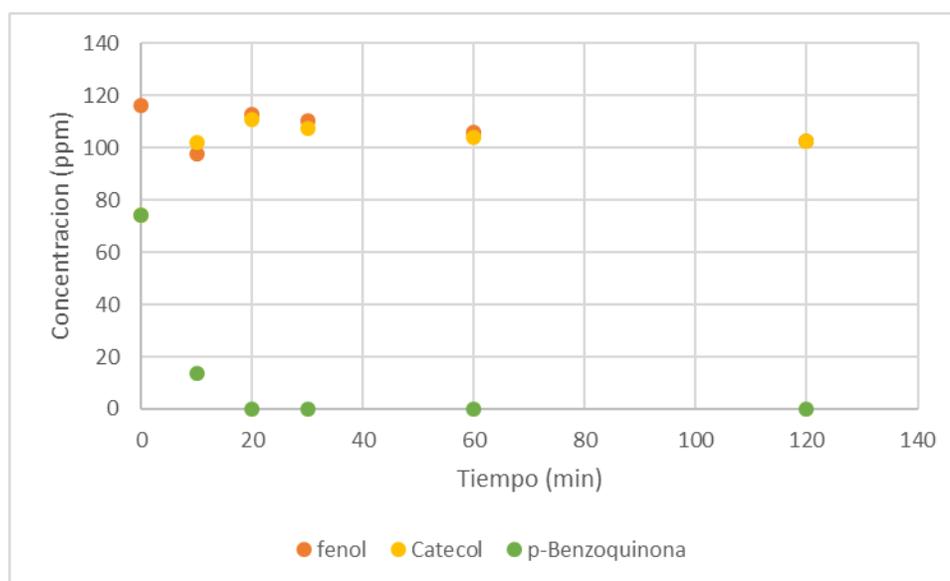


Figura 15. Condiciones de operación: fenol 200 ppm, 0.2 g de catalizador, 2 mL H₂O₂, 0.71 g de sulfato de sodio, p.H.3. Muestras del comportamiento del fenol a distintas concentraciones mediante un catalizador soportado.

Como se observa en la figura 16 solo se muestra el fenol que ya degradado casi por completo en 4 días, el catecol por otro lado como se puede ver es más persistente, pero si se logró una degradación del 80% de este mismo con el método propuesto.

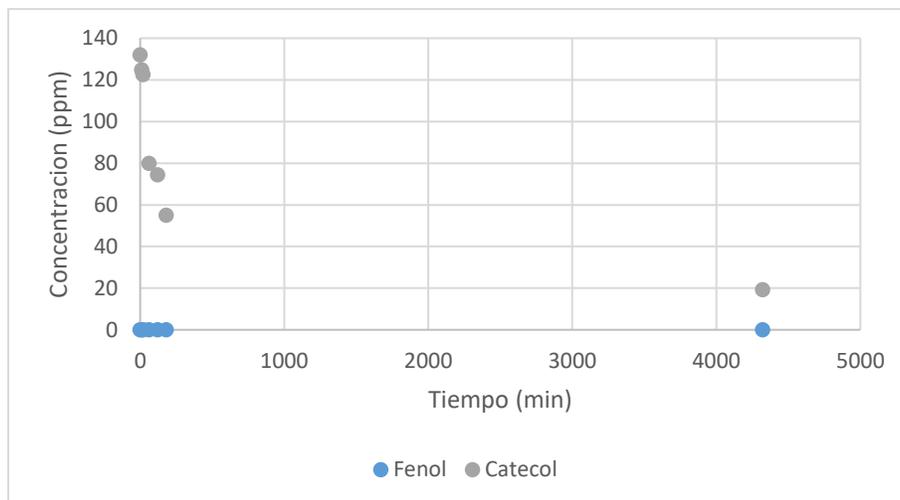
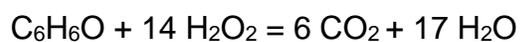


Figura 16. Muestras del comportamiento del fenol a distintas concentraciones mediante un catalizador soportado.

Por lo general la mineralización del fenol no es completa ya que se forman intermediarios resistentes al tratamiento (ácidos carboxílicos) que reaccionan muy lentamente con el radical $\bullet\text{OH}$.

Se investigó por que no se degrado el fenol en este tiempo y se llegó a la siguiente observación que no se le agrego la cantidad de peróxido de hidrogeno adecuada para que el fenol se lograra degradar en este tiempo pero después de 4 días este mismo se sigue degradando, ya que el catalizador forma radicales hidroxilos con el agua de acuerdo con el mecanismo de reacción propuesto pero de una manera más lenta, se puede concluir que el método propuesto es adecuado para el tratamiento del fenol y sus derivados.

Ecuación balanceada:



En una solución de 100 mL y 100 ppm en donde se analizó por que el fenol no se degradaba en cierto tiempo se pudo observar que es porque los cálculos no estaban bien establecidos.

Al hacer el cálculo correspondiente se tiene que 10 mg de fenol,

$$100 \text{ ppm} \left(\frac{1 \frac{\text{mg}}{\text{L}}}{1 \text{ ppm}} \right) = 100 \text{ mg/L}$$

$$\frac{100 \text{ mg}}{\text{L}} \left(\frac{1 \text{ L}}{1000 \text{ mL}} \right) = 0.1 \text{ mg/mL}$$

$$0.1 \frac{\text{mg}}{\text{mL}} (100 \text{ mL}) = 10 \text{ mg de fenol}$$

Lo cual equivale a 0.1064 mmoles de fenol, de acuerdo con la estequiometria de la reaccion la cantidad adecuada para agregar de peróxido de hidrogeno son 14 veces mas que la del fenol por lo tanto se necesita agregar 1.4896 mmoles de H₂O₂,

$$10 \text{ mg} \left(\frac{1}{94110 \frac{\text{mg}}{\text{mol}}} \right) (1000) = 1.1064 \text{ mmol}$$

que equivale a 50 mg como la concentración de H₂O₂ es de 30% en peso en la solución comercial, entonces se necesita agregar un total de 168.8 mg de solución para asi agregar 50 mg de H₂O₂ esta es la masa que se tiene que agregar para la solución de H₂O₂ en 30% en peso, tomando en cuenta la densidad que es de 1.11 mg/ L, estos 168.8 mg equivalen a 152 mL de la solución.

$$v = \frac{168.6 \text{ mg}}{1.11 \text{ mg/mL}} = 152 \text{ mL}$$

Haciendo el análisis se pudo observar que la cantidad agregada de H_2O_2 no fue la correcta, por ende no se pudo lograr la degradación total del fenol.

8. Conclusión

Al aplicar el catalizador soportado en la oxidación en aguas residuales se observa como este mismo va reduciendo la formación de especies rápidamente, dando lugar a los productos finales de oxidación.

La oxidación mediante el reactivo Fenton permitió reducir significativamente el fenol en aguas residuales y los efluentes con elevado contenido en materia orgánica, ya que otros métodos no son tan efectivos para reducir la materia orgánica.

Como se pudo demostrar el método proceso Fenton con un catalizador soportado es uno de los más eficientes que hay en la actualidad, teniendo un porcentaje de 80 a 85% de la eliminación del fenol en aguas residuales. este método tiene una gran ventaja y una de ellas es el costo ya que se puede utilizar desde el catalizador más caro hasta una simple arcilla como el tonsil y el tiempo que le toma para poder eliminar la mayor parte del fenol en aguas ya que al inicio de los 120 minutos de haber iniciado el método el fenol comienza a degradarse hasta que pasan 4 días como fue presentado en esta tesis.

Bibliografía

Rappoport, Z. (2004). La química de los fenoles . John Wiley & Sons.

Sprengel, H. (1903). El descubrimiento del ácido pícrico (melinita, lidita) "como un poderoso explosivo" y de la detonación acumulativa con su relación con el algodón pólvora húmedo . Eyre y Spottiswoode.

Jones, R. E. (1998). Handbook of Environmental Fate and Exposure Data for Organic Chemical, Volume V; Solvents 3. AIHA Journal, 59(4), 294.

Tomei, MC, Annesini, MC y Bussoletti, S. (2004). Biodegradación de 4-nitrofenol en un reactor discontinuo de secuenciación: estudio cinético y efecto del tiempo de llenado. Investigación del agua , 38 (2), 375-384.

J. García, F. Díez y J. Coca . (1989). "Métodos alternativos para el tratamiento de efluentes fenólicos industriales". Ingeniería Química 238, 151-158.

T.Reyes, J. R., F.Mora, O., M.Rosales, E. J., & Cruz-Castillo, J. G. (2011). Fenoles de interés farmacológico en hojas de vides silvestres (*Vitis* spp.) de México. Boletín Latinoamericano y del Caribe de Plantas Medicinales y Aromáticas, 10(2), 167-172.

G., Berardinelli, S., Resini, C. y Arrighi, L. (2008). Tecnologías para la eliminación de fenol de las corrientes de fluidos: una breve revisión de los desarrollos recientes. Revista de materiales peligrosos , 160 (2-3), 265-288.

Sanz, J., Lombraña, J. I., & de Luis, A. (2013). Estado del arte en la oxidación avanzada a efluentes industriales: nuevos desarrollos y futuras tendencias. Afinidad, 70(561).

Hsu, YC, Yang, HC y Chen, JH (2004). La mejora de la biodegradabilidad de la solución fenólica mediante preozonización basada en una alta utilización de ozono. *Quimiosfera*, 56 (2), 149-158.

Ainhoa Rubio, C., Chica Arrieta, E. L., & Peñuela Mesa, G. A. (2014). Aplicación del proceso Fenton en el tratamiento de aguas residuales de origen petroquímico.

Salas, G. (2010). Tratamiento por oxidación avanzada (reacción Fenton) de aguas residuales de la industria textil. *Revista Peruana de Química e Ingeniería Química*, 13(1), 30-38.

Naranjo-Tovar, D., Morillo-Semanate, L., Pérez, J., Villacis-Oñate, W., Vargas-Jentzsch, P., & Muñoz-Bisesti, F. (2021). Procesos Fenton como tratamiento complementario para la remoción de tensoactivos y coliformes de aguas residuales domésticas. *Ingeniare. Revista chilena de ingeniería*, 29(2), 364-377.

Pardo-Díaz, S., Rojas-Tapias, D., Roldan, F., Brandão, P., & Almansa-Manrique, E. (2017). Biodegradación de fenol en aguas tratadas de la industria petrolera para re- uso en cultivos agrícolas. *Revista de Biología Tropical*, 65(2), 685-699.

Skoog, D. A., Holler, F. J., & Nieman, T. A. (2008). *Principios de análisis instrumental*.

Pagano, T., Sergio, M., Montenegro, A., Diano, W., & Grompone, M. A. (1998). Empleo de arcillas uruguayas pilareadas para el blanqueo de aceite de maíz. *Grasas y aceites*, 49(1), 50-54.

Rosero, M., Montaña, D. F., & Torres Palma, R. (2019). Arcillas activadas para el blanqueamiento del aceite de palma y remoción del colorante azul índigo carmín del agua.

Chapra, S. C., Canale, R. P., Ruiz, R. S. G., Mercado, V. H. I., Díaz, E. M., & Benites, G. E. (2011). Métodos numéricos para ingenieros (Vol. 5). McGraw-Hill.

Prieto-Ruiz, J. E., & Garzón-Vargas, C. F. (2018). Análisis numérico por el método de elementos finitos de una conexión de un perfil de alma llena embebido en un elemento de concreto.

Pla Tolós, J. (2017). Desarrollo de metodologías sostenibles de análisis y técnicas cromatográficas, facultad de química, química analítica instrumental II.

Rubio, M. V. A. (2002). Formulación y curado de resinas fenol-formaldehído tipo "Resol" con sustitución parcial del fenol por lignosulfonatos modificados (Doctoral dissertation, Universidad Complutense de Madrid).

Suerte, F. (1999). Oxidación por aire húmedo: pasado, presente y futuro. *Catálisis*, 53 (1), 81-91.

A. Cybulski, J. Trawczynski, Catalytic wet air oxidation of phenol over platinum and ruthenium catalysts, *Appl. Catal. B: Environ.* 47 (2004) 1–13.

C:\Documents and Settings\Luis\Mis documentos\HPLC\hplc.wpd. Se consulto en mayo del 2021.

Artículo 4 de la Constitución Política de los Estados Unidos Mexicanos disponible para consulta en: <http://www.ordenjuridico.gob.mx/Constitucion/articulos/4.pdf>.

Consultada en enero 2021

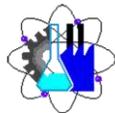
Ingeniería básica de una planta de producción de fenol, disponible para consulta en: <https://repositorio.upct.es/bitstream/handle/10317/7902/tfm-san-ing.pdf;jsessionid=5A498E21B064D1A06D2DC6BC32D00096?sequence=1>.

Consultada en enero 2021.

Norma oficial mexicana análisis del agua. Documento disponible para consulta en: <https://www.gob.mx/cms/uploads/attachment/file/166783/NMX-AA-050-SCFI-2001.pdf> Consultada en abril de 2021.



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL
ESTADO DE MORELOS



Facultad de Ciencias
Químicas e Ingeniería



FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS e INGENIERÍA

Programas educativos de calidad reconocidos por CIEES, CACEly CONACYT
SGC Certificada en la norma ISO 9001:2015

FORMA T-4A
NOMBRAMIENTO COMITÉ REVISOR

Cuernavaca, Mor., a 25 de mayo de 2022

DR. ROBERTO FLORES VELÁZQUEZ
DRA. YOLANDA FLORES VELÁZQUEZ
DRA. FERNANDA MORALES GUZMÁN
DRA. CATALINA BUSTOSRIVERA BAHENA
ING. KAREN GUADALUPE SUÁREZ SÁNCHEZ
P R E S E N T E

Me permito comunicarles que han sido designados integrantes del **COMITÉ REVISOR** del trabajo de: **TESIS:**
Estudios cinéticos de la degradación del fenol mediante el proceso Fenton con catalizadores soportados

Que presenta (el) o (la) **C. FANY ARLETH VALENCIA CHAVEZ**

Del programa educativo de: **INGENIERÍA QUÍMICA**

A T E N T A M E N T E
Por una humanidad culta

DRA. VIRIDIANA AYDEÉ LEÓN HERNÁNDEZ
DIRECTORA

Se anexa firma electrónica

D I C T A M E N

DRA. VIRIDIANA AYDEÉ LEÓN HERNÁNDEZ
DIRECTORA DE LA FCQel
P R E S E N T E

En respuesta a su amable solicitud para emitir DICTÁMEN sobre el trabajo que se menciona, me permito informarle que nuestro voto es:

VOTO	NOMBRE	FIRMA
	DR. ROBERTO FLORES VELÁZQUEZ	
	DRA. YOLANDA FLORES VELÁZQUEZ	
	DRA. FERNANDA MORALES GUZMÁN	
	DRA. CATALINA BUSTOSRIVERA BAHENA	
	ING. KAREN GUADALUPE SUÁREZ SÁNCHEZ	

El voto del comité es aprobatorio, se anexan firmas electrónicas

VALH/fmg

Av. Universidad 1001 Col. Chamilpa, Cuernavaca Morelos, México, 62209,
Tel. (777) 329 70,00, Ext. 7039/ fcqei@uaem.mx





UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL
ESTADO DE MORELOS

Se expide el presente documento firmado electrónicamente de conformidad con el ACUERDO GENERAL PARA LA CONTINUIDAD DEL FUNCIONAMIENTO DE LA UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL ESTADO DE MORELOS DURANTE LA EMERGENCIA SANITARIA PROVOCADA POR EL VIRUS SARS-COV2 (COVID-19) emitido el 27 de abril del 2020.

El presente documento cuenta con la firma electrónica UAEM del funcionario universitario competente, amparada por un certificado vigente a la fecha de su elaboración y es válido de conformidad con los LINEAMIENTOS EN MATERIA DE FIRMA ELECTRÓNICA PARA LA UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE ESTADO DE MORELOS emitidos el 13 de noviembre del 2019 mediante circular No. 32.

Sello electrónico

VIRIDIANA AYDEE LEON HERNANDEZ | Fecha:2022-05-25 18:27:11 | Firmante

ifiZChHqil74XVbXzFEwd46WCIEWlQQYPuS8p8B0TKPGqOvRygOaM7Kuy69t7jfK0eP0IsxcXKTCC2EOFo+nLJZk/J197/MxOl0fEMpXyMxiT+0ofZKgJlft+N4U0/EWMrQLdy5Z7EQ9buheQG8cgOCBSUt2DH2Dq8Wa3mDLWM43a/mlpeCQa2Hp47RfZ70BgsP0h53XOoBRGnXv3QH6335VAPyWPPLY3O86z4zgAMv1pP0iaBcUcH0sO5dU2RNi1CN13noECm2gYxwr+M5+qwbpdziMfGPWL6Q1ZMHf6eAflvkDhsU/Ov5sKwjC6fZ1yz55fhhXgBD+LGr9G7fg==

Puede verificar la autenticidad del documento en la siguiente dirección electrónica o escaneando el código QR ingresando la siguiente clave:



[2ljiAPxwO](#)

<https://efirma.uaem.mx/noRepudio/u5MyimiOKhYlZtrJ2lxtP5aZvrKfm5cS>





UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL
ESTADO DE MORELOS

Se expide el presente documento firmado electrónicamente de conformidad con el ACUERDO GENERAL PARA LA CONTINUIDAD DEL FUNCIONAMIENTO DE LA UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL ESTADO DE MORELOS DURANTE LA EMERGENCIA SANITARIA PROVOCADA POR EL VIRUS SARS-COV2 (COVID-19) emitido el 27 de abril del 2020.

El presente documento cuenta con la firma electrónica UAEM del funcionario universitario competente, amparada por un certificado vigente a la fecha de su elaboración y es válido de conformidad con los LINEAMIENTOS EN MATERIA DE FIRMA ELECTRÓNICA PARA LA UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE ESTADO DE MORELOS emitidos el 13 de noviembre del 2019 mediante circular No. 32.

Sello electrónico

CATALINA BUSTOSRIVERA BAHENA | Fecha:2022-06-01 20:21:23 | Firmante

YQhUiZj4eL7H8NV+QyTIBhBVDDdonx2AmiaglDn9V+iiPljG1yS0jzx6NPQHDKzoHt8jhsJdT0fYoxmoaLnQKw3UqxQ/w3iFA9QyPWY5sIOcPMq6lty8Ax4Hd8uyOixsbqls4ldNcdY
YsV+7VpFLUnagd4ogNLuU/MtkwunLsZuVsuNcQO25QftHhZlnQbcUahHmjMLvEGimvrMUKTCLHhBv18kEYRYGFgi6iyKdmpkKsXqYgBVxn5Tm6IWovVOMQYXJnnxtwhBz+k9
IMDo1Uz6W+76UR3DAopoYpUS7HjXF4jujuCpWLGcXrjrkwzbrDBqerqvfyTpB02v8pg==

YOLANDA FLORES VELAZQUEZ | Fecha:2022-06-15 21:48:15 | Firmante

UGvGAUmuukCNynNzGo1IMgLTBzOUoi3J8vgo1fH76KYDhQZAUWzWSFvHE2/SVFr/n3fZ6sZ5PcdCmRzdZplwtl684RxbmCjybOD0tYHldaAPR//R1mZh88v9tA8vojY296BTk0J0
LSPJUYYWdAzE65ESr87R1JwhYut//ReKvoa8G9AMISH/8MXx7G9E/+AzxvRQTHJyExDFtGCtsfFS2/qXWQhCUcO07peD6CNCBpGc2Iwusld8jIfMEP2VLgumoLHjQFKfsF3gtSZrM
UwIAZzkGPJ/yd5Jf1HnQtw/Q/ktRyABx7O63g440NRdESeXSO0jhiN64dMGQxsQTj/ltNQ==

KAREN GUADALUPE SUAREZ SANCHEZ | Fecha:2022-06-17 17:27:47 | Firmante

SuPbt36Mb48xv4mGDloqxp/gjPi66dqN0RSQCw0QOufZX4ooRcfSPnJ1Og8aO6Oo6Zguu3s/7kNHGH7ARoVqvHE3Ieregk2vx979KTc6no+m57/1N4YqlqqJ15bhh386g7mMYfO/
siKTs7s8VdtXxq83lyM6waK4ETaG0tmdKJDMUPI9owqebXkjtjVfPwcSZv+Xyidv/bQKZyPI3DM6gZrccCOuST7S/gW4fc117eGkjIFMXCJwkWY2m8LOMX33T4Oj1+40fibZ/TX11ujf
1NRnIJS7ngUa7fjY9i7kPxBd4EtVUM+qLGqLkScetz+BvSYgB8GstGAahiJ3w==

ROBERTO FLORES VELAZQUEZ | Fecha:2022-07-26 21:00:09 | Firmante

czM8ISHX4fsvyceik2Mj4Zwd3dNe3xEzxZ5+4jhYr8d67VAZblLyyyMbHbojXLbrC4QmHX37qLA5A3enJbcNRuhWMvWxaZHf926wOEEF4tH6uQnlNqMSTf/5PChbrfmNMY4a10jbF
5BBYLoSEPSHeR9k5dg1FbJ/ZScZBYsJ2L821q8LKuFcTS2yoSslntBnPowzil6NQV8J9VHPib6jia5V2fuaa7CWUUAAGULDWokcZrAUBak3ZRCBapj5ZpIXtksa5V9WpN1C6yN
wQLTBp56rjVz5CvdEDx7F6bcSHVs6jMqucHxzRVJFAKSOGX++cDoTqgLX462O8y3V4+4Yg==

FERNANDA MORALES GUZMAN | Fecha:2022-08-02 15:34:43 | Firmante

Gx076Bna1x0bojKX1ii98sGWVVClehlDaDx3+e2xaNFon6Mak/U735O5eWdnshw0CkxDTntfbyxg7ePR9/0tHMWdi5IhyZV19W/qA78A4bN9CS8ZwZi1j1zXnhFoR52vudOCgJs9Qv9
XsL2UCmoFr4b5y5HmZwRKhSm1nxziwWx7ZZ369uorR43LGcPidwNewzHPUxle12oKjt+SN+aw+3tcR4P5jjsK8uEDlIxYhOCY/cyNlnb8T7wyyMiq4GXglyzZFsDVuE1qrhisuErcm
3lpGaMjeo2rGbAWF2VaF2YGSdWaEEHIO17DDKLPRe2ojF2oXesfbcx33T7IDl3jCdQ==

Puede verificar la autenticidad del documento en la siguiente dirección electrónica o
escaneando el código QR ingresando la siguiente clave:



OJ2b3jFNz

<https://efirma.uaem.mx/noRepudio/0rw4AcpPmu5cQs1bfhsAGIOEqONtXtSw>

