



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO**

**PROGRAMA DE MAESTRÍA Y DOCTORADO EN  
INGENIERÍA**

**FACULTAD DE INGENIERIA**

**DEGRADACIÓN DE COMPUESTOS AROMÁTICOS POR  
MEDIO DE DIÓXIDO DE CLORO Y SUS ANÁLISIS  
COMPARATIVOS**

**T E S I S**

QUE PARA OPTAR POR EL GRADO DE:

**MAESTRIA EN INGENIERÍA**

AMBIENTAL – AGUA

P R E S E N T A:

**CARLOS ALBERTO HUERTA AGUILAR**

TUTOR:

**DR. PANDIYAN THANGARASU**

2011



<b>RESUMEN</b>	<b>1</b>
<b>ABSTRACT</b>	<b>3</b>
<b>1.0 INTRODUCCIÓN</b>	<b>5</b>
<b>2.0 MARCO TEÓRICO</b>	
<b>2.1 Contaminación ambiental</b>	<b>7</b>
<b>2.2 La Hidrósfera</b>	<b>7</b>
2.2.1 Aguas marinas y sus características	8
2.2.2 Aguas continentales y sus características	10
<b>2.3 Contaminación del agua</b>	<b>11</b>
2.3.1 Efectos de la contaminación del agua	14
2.3.2 Contaminación industrial	18
2.3.3 Contaminación por compuestos aromáticos y su oxidación	21
<b>2.4 Fenoles y sus propiedades</b>	<b>22</b>
2.4.1 Toxicología de los fenoles	23
2.4.2 Efluentes industriales de fenoles	24
<b>2.5 Aminas aromáticas</b>	<b>25</b>
2.5.1 Toxicología de las aminas aromáticas	27
2.5.2 Efluentes industriales de aminas aromáticas	28
<b>2.6 Dióxido de cloro (ClO<sub>2</sub>)</b>	<b>30</b>
2.6.1 Propiedades físicas	30
2.6.2 Descomposición del dióxido de cloro	32
2.6.3 Desinfección	35
2.6.4 Oxidación química	37
2.6.5 Síntesis industrial	38
2.6.6 Ventajas del dióxido de cloro	38
2.6.7 Desventajas del dióxido de cloro	39
<b>3.0 OBJETIVOS</b>	
<b>3.1 Objetivo general</b>	<b>40</b>

3.1.1	Objetivos particulares	40
3.1.2	Justificación de la selección de método para la degradación de fenoles y aminas aromáticas	40
<b>3.2</b>	<b>Hipótesis</b>	<b>42</b>
<b>4.0</b>	<b>METODOLOGÍA</b>	
<b>4.1</b>	<b>Experimental</b>	<b>43</b>
4.1.1	Materiales y reactivos	44
<b>4.2</b>	<b>Técnicas analíticas empleadas</b>	<b>45</b>
4.2.1	Mediciones físicas	45
<b>4.3</b>	<b>Métodos analíticos empleados</b>	<b>46</b>
4.3.1	Formación del oxidante dióxido de cloro (ClO <sub>2</sub> ) y su caracterización	46
4.3.2	Diseño de experimentos 2 <sup>k</sup> factorial	47
4.3.2.1	Planeación experimental	48
4.3.2.2	Cálculo y análisis del efecto de las variables	50
<b>4.4</b>	<b>Degradación de fenoles</b>	<b>51</b>
4.4.1	Determinación de fenoles por el método colorimétrico de 4- aminoantipirina (4-AAP)	51
<b>4.5</b>	<b>Degradación de aminas aromáticas</b>	<b>53</b>
4.4.1	Determinación de aminas aromáticas por el método colorimétrico de N-(1-Naftil) etilendiamina), (N-Na)	53
<b>4.6</b>	<b>Cinética de degradación de contaminantes aromáticos</b>	<b>55</b>
<b>4.7</b>	<b>Parámetros cinéticos para la degradación de aminas aromáticas y fenoles</b>	<b>55</b>
<b>4.8</b>	<b>Determinación de productos de reacción por HPLC</b>	<b>56</b>
<b>5.0</b>	<b>RESULTADOS Y DISCUSIÓN</b>	
<b>5.1</b>	<b>Preparación y caracterización del oxidante</b>	<b>58</b>
<b>5.2</b>	<b>Diseño de experimentos 2<sup>k</sup> factorial</b>	<b>61</b>
5.2.1	Cálculo y análisis del efecto de las variables	64

5.2.1.1 Efectos	65
5.2.1.2 Análisis de residuos	67
5.2.2 Modelo matemático	70
<b>5.3 Degradación de fenoles con dióxido de cloro</b>	<b>71</b>
5.3.1 Reacciones de oxidación de fenoles con dióxido de cloro	72
5.3.1.1 Fenol	73
5.3.1.2 <i>p</i> -clorofenol	76
5.3.1.3 2,4-diclorofenol	79
5.3.1.3 2,4,6-triclorofenol	82
<b>5.4 Degradación de aminas aromáticas con dióxido de cloro</b>	<b>84</b>
5.4.1 Reacciones de oxidación de aminas aromáticas con dióxido de Cloro	86
5.4.1.1 Anilina	87
5.4.1.2 <i>p</i> -nitroanilina	89
5.4.1.3 <i>p</i> -metilanilina	91
<b>5.5 Remoción de contaminantes</b>	<b>94</b>
<b>5.6 Cinéticas de reacción</b>	<b>95</b>
5.6.1 Parámetros cinéticos	96
5.6.2 Estudios cinéticos de fenoles	99
5.6.3 Estudios cinéticos de aminas aromáticas	109
<b>5.7 Determinación de productos de reacción por HPLC</b>	<b>115</b>
5.7.1 Productos de reacción de oxidación de fenoles	116
5.7.2 Productos de reacción de oxidación de aminas aromáticas	125
<b>6.0 CONCLUSIONES</b>	<b>133</b>
<b>REFERENCIAS</b>	<b>135</b>
<b>APÉNDICE 1. Hojas de seguridad de los compuestos utilizados</b>	<b>140</b>

## AGRADECIMIENTOS

---

Al Dr. Thangarasu Pandiyan por haberme aceptado como su alumno, por su apoyo y enseñanzas no solo en la realización de este trabajo, si no como una guía muy importante en mi formación académica.

A la Dra. Georgina Fernández Villagomez por su valioso apoyo en la redacción de la tesis y como asesora en el comité tutorial.

Al Dr. Víctor Manuel Luna Pabello por su apoyo y sus correcciones a lo largo del trabajo de investigación como parte del comité tutorial.

Al CONACYT por la beca de apoyo económico que me permitió estudiar para realizar el presente proyecto de investigación.

A la Dirección General de Asuntos del Personal Académico (DGAPA IN226310-3) por el apoyo económico para la adquisición de reactivos, materiales y equipo para la realización de este trabajo.

A la Dra. Hilda Calderón, al Dr. Ernest Zeller, al M. en C. José Guadalupe Hernández, a Liliana Olvera, a José Talamantes y todos mis compañeros del laboratorio F-114 de los cuales he aprendido y de los que espero sea de utilidad el presente trabajo.

A todos mis profesores a lo largo de todos estos años de estudio, los que se esforzaron en enseñarme nuevas cosas y a los que no se esforzaron porque así pude aprender por mí mismo.

A todos las personas que han estudiado conmigo en estos años y en diferentes niveles, a los estudiantes dedicados porque me han dado una meta que alcanzar, los que se rindieron porque me han dejado más espacio para desarrollarme y a los que están arriba de mi por darme un motivo para seguir.

A mis padres y a mi familia porque me han alentado a seguir este camino y han soportado todas las alegrías y las penas que implica este camino.

**¿Es que únicamente deseas ser un tirano en la tierra en vez de mejorar las cosas?**

**Surah Al-qasas, 19**

**El que enseñó por medio del lápiz, enseñó al hombre lo que no sabía.**

**Surah al-‘alaq, 4-5**

**“...Si lanzas una piedra al agua, caerá hasta el fondo por el camino más rápido. Lo mismo le pasa a la Gente cuando se propone una meta, la Gente no hace nada, espera, medita, ayuna, pero atraviesa las cosas del mundo como la piedra al agua, sin hacer nada, sin moverse, dejándose atraer, dejándose caer. Su propia meta lo atrae, ya que no deja entrar en su alma nada que pueda apartarlo de la meta. Es lo que los necios llaman magia, atribuyéndola a la acción de los demonios. Pero no es obra de los demonios, porque los demonios no existen. Cualquiera puede ejercer la magia y alcanzar sus metas si sabe pensar, esperar y ayunar...”**

**Hermann Hesse**

La remoción de contaminantes orgánicos aromáticos tales como las anilinas y los fenoles de cuerpos de agua, es un tema de gran importancia debido a su persistencia, baja biodegradabilidad, alta toxicidad y alta demanda de oxígeno, por lo que la degradación de estos compuestos es un tema de investigación actual.

Aunque se ha estudiado la degradación de estos contaminantes por diferentes técnicas tales como los procesos de oxidación avanzada (reactivo de Fenton,  $H_2O_2$ ,  $TiO_2$ ,  $O_3$ , UV), degradación anaerobia, oxidación química, etc., todas estas técnicas tienen aplicaciones específicas y limitaciones, por lo que gran parte de la investigación actual se enfoca a buscar técnicas de oxidación con mayor amplitud y eficacia; uno de los compuestos que ha demostrado ser efectivo para degradar compuestos orgánicos es el dióxido de cloro ( $ClO_2$ ) por tal razón, el presente trabajo estudia la degradación de compuestos fenólicos y aminas aromáticas por medio de dióxido de cloro ( $ClO_2$ ), un método ampliamente probado por diferentes investigadores para la remoción de fenoles, sin embargo, muy poco estudiado en el caso de la remoción de aminas aromáticas.

Los resultados de experimentación en el laboratorio muestran que las reacciones de oxidación de los compuestos se llevan a cabo en tiempos relativamente cortos (menores a 10 min.) y con buena eficiencia (70%, 80% de remoción), lo cual lo hace un método atractivo para ser aplicado a gran escala en el tratamiento de aguas residuales.

La metodología del diseño experimental que se aplicó fue un modelo factorial  $2k$ , a fin de programar las condiciones en que se lleva a cabo la reacción de oxidación de cada uno de los fenoles y anilinas por medio de  $ClO_2$ . Las variables que se consideraron fueron la temperatura, concentración de contaminante y concentración de oxidante. Así, se obtuvieron los modelos matemáticos para compuestos

aromáticos con diferentes grados de sustitución. Los porcentajes de remoción variaron de 70 a 92% de remoción, dependiendo del grado de sustitución del compuesto. Esto sugiere que a mayor sustitución, la molécula adquiere estabilidad, siendo más difícil su oxidación, aun así, el  $\text{ClO}_2$  demostró ser un oxidante efectivo para todos los compuestos.

Las pruebas realizadas en la reacción de oxidación de los contaminantes fueron; la determinación del gasto de oxidante por medio de UV-Vis, lo cual da una medida indirecta de que la reacción está llevándose a cabo y por otro lado por medio de reacciones colorimétricas se monitoreo el descenso en la concentración de contaminante por medio de UV-Vis. Por otra parte por medio de cromatografía líquida, HPLC, se pudieron conocer algunos de los subproductos de reacción de oxidación, esto puede ayudar para conocer la forma en que el oxidante puede atacar a cada una de estas y así poder predecir y determinar la forma en que se lleva a cabo la reacción.

## ABSTRACT

---

At present, the removal of aromatic organic contaminants such as anilines and phenols from water bodies is subject of great importance due to the persistence of these pollutants, low biodegradability, high toxicity and high oxygen demand, so that the degradation of these compounds is a current topic of research. Although the degradation of these pollutants has been studied by different methods such as advanced oxidation processes (Fenton reagent,  $\text{H}_2\text{O}_2$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{O}_3$ , UV), anaerobic degradation, chemical oxidation, etc., all these techniques have some shortcomings and limitations, so that much of the current research focuses on the optimization of the oxidation techniques so they come more broad and effective, one of the compounds that has proven effective to degrade organic pollutants is the chlorine dioxide ( $\text{ClO}_2$ ), for that reason, this work studies the degradation of phenolic compounds and aromatic amines by chlorine dioxide ( $\text{ClO}_2$ ), a method widely tested by different researchers for the removal of phenols but barely studied in the case of removal of aromatic amines.

The results of laboratory experiments show that oxidation reactions of compounds were carried out at times relatively short (less than 10 min.) and with good efficiency (70%, 80% removal), making it a method applicable to large-scale wastewater treatment.

The experimental design methodology was used, a  $2^k$  factorial model, in order to optimize the conditions under which it is carried out the oxidation reaction of each of the phenols and anilines by  $\text{ClO}_2$ . The variables considered were temperature, concentration of pollutant and oxidant concentration. Thus, mathematical models for aromatic compounds with different degrees of substitution were obtained. The removal percentages ranged 70 to 92% removal, depending on the degree of substitution of the compound. This suggests that the greater the substitution, the molecule gains stability, oxidation is more difficult, yet showed  $\text{ClO}_2$  be an effective oxidant for all compounds.

Tests on the oxidation of pollutants were carried out by the determination of oxidant spending through UV-Vis, which gives an indirect measure of the reaction is taking place and on the other side by means of colorimetric reactions monitoring the decrease in pollutant concentration by UV-Vis. Finally, liquid chromatography, HPLC, was used to identify some of the reaction products of the studied molecules that can help to know how the oxidant can attack each of these so we can predict and determine how it is carried out the reaction.

# 1. INTRODUCCIÓN

---

## 1.0 Introducción

Las aguas residuales de industrias como la petroquímica, farmacéutica, peletera y química descargan contaminantes al ambiente como fenoles, aminas, éteres y derivados halogenados aromáticos. Además, la industria de los fertilizantes utiliza fenol y sus cloroderivados en sus formulaciones para el control de plagas en la agricultura y desinfección. Industrias como la peletera y la farmacéutica desechan aminas aromáticas como residuos de colorantes o como precursores de diversos medicamentos y plásticos; estos contaminantes al igual que los fenoles son poco biodegradables y persistentes. Además, varios de estos productos han sido clasificados por la OMS como sustancias cancerígenas (Helmer, 2001).

Existen actualmente tecnologías para degradar estos compuestos, en la mayoría de los casos las degradaciones logradas no son suficientes y las condiciones de oxidación de contaminantes son muy específicas. Se han desarrollado sistemas biológicos del tipo Upflow Anaerobic Sludge Bed (UASB), Expanded Granular Sludge Bed (EGSB), etc. para degradar estos compuestos, sin embargo, estos tratamientos son muy sensibles a cambios de temperatura y pH. Existen también Procesos de Oxidación Avanzada (POA'S), como la oxidación por reactivo de Fenton, ozono ( $O_3$ ),  $H_2O_2$ ,  $TiO_2$ ,  $ClO_2$ , etc.; el reactivo de Fenton ha demostrado ser altamente efectivo y aplicable, sin embargo necesita condiciones específicas, ya que se limita a pH ácidos. El ozono ( $O_3$ ), ha sido descrito como uno de los mejores oxidantes, el único problema en su aplicación son los altos costos de instalación, operación y mantenimiento (Ramalho, 2009).

Otra forma de disposición de contaminantes es la incineración, la cual no es recomendable salvo cuando no hay posibilidad de otro tratamiento. La incineración de residuos orgánicos conlleva la formación de dioxinas y furanos, por lo que la incineración libera contaminantes de una fase sólida a una fase gaseosa, lo cual aumenta la complejidad del problema ambiental.

Recientemente, oxidantes como el dióxido de cloro ( $\text{ClO}_2$ ) han sido considerados por su amplio radio de acción y su facilidad de aplicación. El  $\text{ClO}_2$  fue generado por Sir Humphrey Davy (1814) por la reacción de acidificación de clorato de potasio ( $\text{KClO}_3$ ) o clorito de sodio ( $\text{NaClO}_2$ ) siendo ésta la técnica más utilizada hasta la fecha para la generación de  $\text{ClO}_2$  a escala industrial. En el S. XX el  $\text{ClO}_2$  se empezó a utilizar en E.E.U.U. para resolver los problemas de olor de los contaminantes fenólicos. Actualmente en E.E.U.U. 300 plantas de tratamiento de aguas residuales (PTAR's) utilizan  $\text{ClO}_2$  como desinfectante, oxidante, desodorizante e inhibidor en el tratamiento de aguas residuales (Degrémont, 1979).

El dióxido de cloro es un oxidante que tiene ventajas en comparación con el cloro gaseoso ( $\text{Cl}_2$ ). Por ejemplo, el  $\text{ClO}_2$  es soluble en agua y no reacciona con ésta. Además no produce halometanos, específicamente trihalometanos (THM's). En comparación con otros oxidantes, las reacciones con  $\text{ClO}_2$  son independientes del pH lo cual es importante para su aplicación en tratamientos de aguas con diferentes pH's. Su naturaleza como oxidante se debe a su mecanismo de aceptar un solo electrón, que ataca los centros ricos en electrones de las moléculas orgánicas donde el dióxido de cloro es reducido a ion clorito ( $\text{ClO}_2^-$ ). Por esta razón, el  $\text{ClO}_2$  fue seleccionado para analizar la capacidad de oxidación de fenoles y aminas aromáticas. Se analizó el fenol y tres clorofenoles que son contaminantes tóxicos poco biodegradables, así mismo se analizaron tres diferentes aminas aromáticas para conocer la forma en que diferentes sustituyentes afectan la oxidación de compuestos aromáticos.

## 2. MARCO TÉORICO

---

### 2.1 Contaminación ambiental

La contaminación del agua, suelo y aire causan varios problemas al ambiente, sin embargo poco se ha hecho a nivel mundial para remediarlo. En los 70's se empezó a poner verdadera atención a un problema que afecta seriamente al ambiente. Aunque han existido contaminantes antes de la aparición del hombre, el planeta siempre tiene una capacidad de autodepuración y degradación que en tiempos recientes ha sido rebasada. Por esto es necesario buscar técnicas adecuadas para la degradación de compuestos persistentes en el ambiente y tóxicos para la vida.

### 2.2 La Hidrósfera

La hidrósfera es una de las capas fluidas que envuelven al planeta Tierra, está formada por agua, aunque también se incluye al hielo como componente sólido y a las nubes como emulsiones de pequeñas gotitas de agua o cristales de hielo. El vapor de agua presente en la atmósfera está en equilibrio con los depósitos superficiales y atmosféricos de la hidrósfera y su cantidad depende de la temperatura terrestre. El agua contribuye a regular el clima del planeta por su gran capacidad de almacenar energía, modela su superficie con los efectos de los agentes geológicos, diluye los contaminantes y es esencial para los seres vivos. Constituye un recurso imprescindible para la agricultura, la industria, la generación de energía eléctrica, el transporte, la higiene, y en general para cualquier actividad humana (Caldeira, 2003). El agua cubre casi las tres cuartas partes de la superficie de nuestro planeta, sin embargo, a pesar de que en la Tierra existen aproximadamente  $1'400,000,000 \text{ km}^3$  de agua, el 97.5 % es salada y sólo el 2.5 % es dulce, a su vez, de este

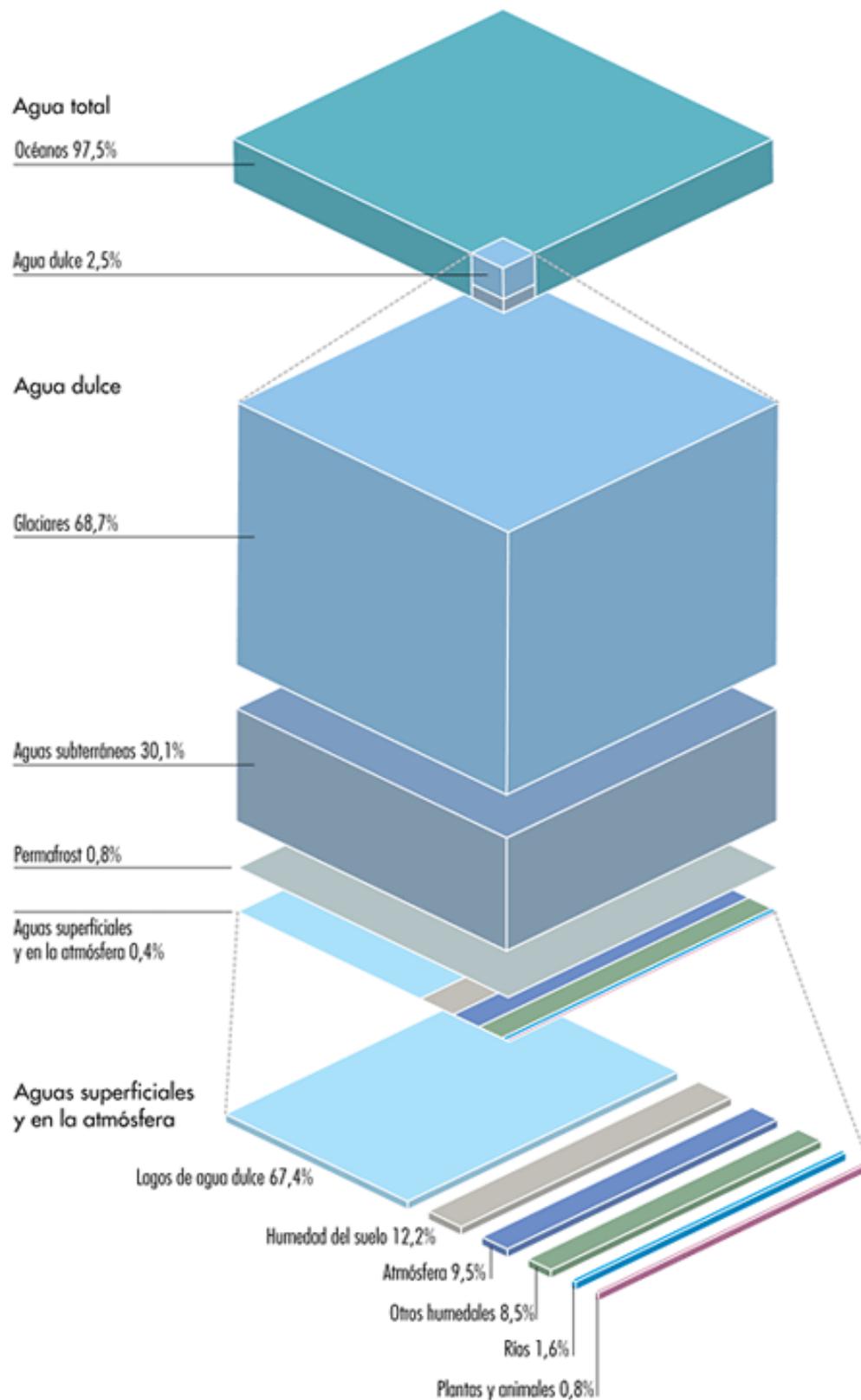
porcentaje la mayor parte se encuentra congelada en los polos y no está disponible para nuestras necesidades (Helmer, 2001).

Los principales depósitos de agua son los océanos con cerca de 1,322 millones de  $\text{km}^3$  (97.2 % del volumen total); los glaciares tienen 29.2 millones de  $\text{km}^3$  (2.2 %); las aguas subterráneas poseen 8.4 millones de  $\text{km}^3$  (0.6 %); los ríos y lagos almacenan 0.2 millones de  $\text{km}^3$  (0.002 %); y la atmósfera contiene 0.01 millones de  $\text{km}^3$  (0.001 %)(Thanh, 1990).

La cantidad de agua dulce que consume una persona anualmente oscila entre 900 metros cúbicos en una sociedad agrícola y 1500 en una sociedad industrial; por tanto los 5,000 millones de habitantes de la Tierra necesitan aproximadamente 7.5 billones de metros cúbicos por año. El hombre utiliza fundamentalmente el agua dulce que representa sólo una pequeña parte de la hidrósfera, de la cual consigue captar una ínfima parte para diversos usos. La obtiene sobre todo de la escorrentía superficial y de los lagos y en menor medida de los acuíferos subterráneos; para ello construye embalses, realiza sondeos y captaciones de diversa índole. Actualmente debido a la sobreexplotación y gran necesidad de agua dulce en el mundo, se han empezado a desarrollar y construir plantas de desalación de aguas marinas (SEMARNAT, 2002).

### **2.2.1 Aguas Marinas y sus características**

El agua presente en mares y océanos es una disolución compleja que contiene todos los elementos estables; las técnicas analíticas actuales han identificado cerca de la mitad de ellos, pero muchos están presentes en concentraciones ínfimas. Los constituyentes principales de un kilogramo típico de agua de mar son 965 g de agua junto a 19.353 g de cloruro, 10.760 g de sodio, 2.712 g de sulfato, 1.294 g de magnesio y cantidades menores de calcio, potasio, bicarbonato, bromuro, estroncio, boro y fluoruro. El agua del mar contiene grandes cantidades de cloruro de sodio o sal (Berge, Daugbjerg et al., 2010) .



**Figura 2.1.** Distribución del agua en el planeta Tierra (Manahan, 2006).

Otra propiedad importante del agua de mar es su gran capacidad para absorber la radiación electromagnética, en especial la del Sol, sin embargo esa misma capacidad de absorber radiación juega un papel contraproducente, ya que puede hacer reaccionar diferentes compuestos contaminantes que si originalmente no se encontraban, actualmente son muy comunes en las aguas marinas como los fenoles, sulfuros, anilinas, derivados del petróleo, etc. (Pinet, 1996).

### **2.2.2 Aguas Continentales y sus características**

Estas aguas, también llamadas aguas dulces debido a su baja concentración de sales en comparación de las aguas oceánicas, se encuentran en forma de hielo o nieve o bien como aguas superficiales o subterráneas, sin embargo como es bien conocido, dentro del ciclo hidrológico el agua fluye notándose así que tanto aguas congeladas como aguas superficiales y subterráneas son una sola masa global de agua dulce continental.

Las aguas subterráneas son las aguas que se encuentra bajo la superficie terrestre. A nivel global, el agua subterránea representa cerca de un 0.33% del agua de la Tierra, es decir unas 20 veces más que el total de las aguas superficiales de todos los continentes e islas. El agua subterránea es de esencial importancia para la civilización porque supone la mayor reserva de agua potable en las regiones habitadas, estas reservas de agua pueden servir para mantener el flujo de agua superficial. Además, el agua subterránea es preferible porque generalmente no está contaminada por residuos o microorganismos. Aunque el agua subterránea está menos contaminada que la superficial, la contaminación de este recurso también se ha convertido en una preocupación en los países industrializados. La existencia de las aguas subterráneas está ligada al ciclo hidrológico, en donde las aguas de lluvia que caen sobre el suelo permeable se infiltran y a través de poros y grietas constituyen el caudal de las aguas subterráneas. La mayor parte de los suelos y rocas son permeables, aunque el almacenamiento de agua que pueda tener una roca

depende de la permeabilidad y es variable de una roca a otra; la porosidad es el espacio vacío en la unidad de volumen del material, expresado en porcentaje (Helmer, 2001).

Las aguas superficiales son aquellas contenidas en la superficie de la tierra y pueden ser divididas en dos grupos: las aguas estancadas (humedales, pantanos, lagunas y lagos) y las aguas corrientes (ríos, estuarios, canales) y en realidad representan un pequeño porcentaje (cerca del 1.6%), sin embargo tienen una gran importancia, ya que debido a las grandes distancias que recorren pueden recibir, almacenar y finalmente depositar inmensas cantidades de contaminantes a los cuerpos de agua a los que descargan.

### **2.3 Contaminación del Agua**

El problema de la contaminación de las aguas dulces es conocido de tiempo atrás. Sin embargo, con el incremento de la población y el surgimiento de la actividad industrial la contaminación de ríos, lagos y aguas subterráneas aumenta constantemente, al grado que el equilibrio entre regeneración y contaminación del agua, ha sido roto y sobrepasado por mucho (Tabla 2.1).

La Organización Mundial de la Salud define la contaminación de las aguas dulces de la siguiente manera: ***"...Debe considerarse que un agua está contaminada, cuando su composición o su estado están alterados de tal modo que ya no reúnen las condiciones a una u otra o al conjunto de utilidades a las que se hubiera destinado en su estado natural..."***(Helmer, 2001). El agua al estar contaminada presenta alteraciones físicas (temperatura, color, densidad, suspensiones, radiactividad, etc.), químicas (composición, sustancias disueltas, etc.), o biológicas de tal forma que no puede cumplir su función ecológica.

**Tabla 2.1.** Límites máximos para la presencia de sustancias nocivas en el agua de consumo humano (Metcalf, 1991).

Sustancias	Concentración. Máxima (mg/l)
Sales totales	2000
Cloruros	600
Sulfatos	300
Nitratos	45
Nitritos	No debe haber
Amoníaco	0,5
Materia Orgánica	3
Calcio	80
Magnesio	50
Cadmio	0,01
Cianuros	0,05
Plomo	0,1
Mercurio	0,001
Hidrocarburos aromáticos poli cíclicos	0,0002

Al año 2003, según la OMS, el 72 % de los ríos, lagos y cuerpos de agua continentales están contaminados por vertidos urbanos o industriales y sin embargo no se prevé que se reduzca este porcentaje de contaminación al menos en los próximos 20 años. Por otra parte, más de la mitad de las enfermedades infecciosas conocidas dependen del agua para su transmisión, pues los agentes patógenos se desarrollan en las aguas insalubres. Estas aguas son a menudo las únicas disponibles para la población, por lo que el agua contaminada es responsable de la muerte de al menos 25 millones de personas al año en los países en vías de desarrollo, entre los cuales se puede encontrar a México (Senecah, 2004).

**Tabla 2.2.** Nutrientes, oligoelementos y agentes contaminantes de las aguas residuales típicas de la Ciudad de México (SEMARNAT, 2002).

Características	Concentración (mg/l)
pH	7,9
Ca	128
Mg	33
Na	237
K	52
Fe	Trazas
SO <sub>4</sub>	229
NH <sub>4</sub>	36
Nitritos	3,3
Nitratos	1,6
DQO	325
DBO	141
NTK	62

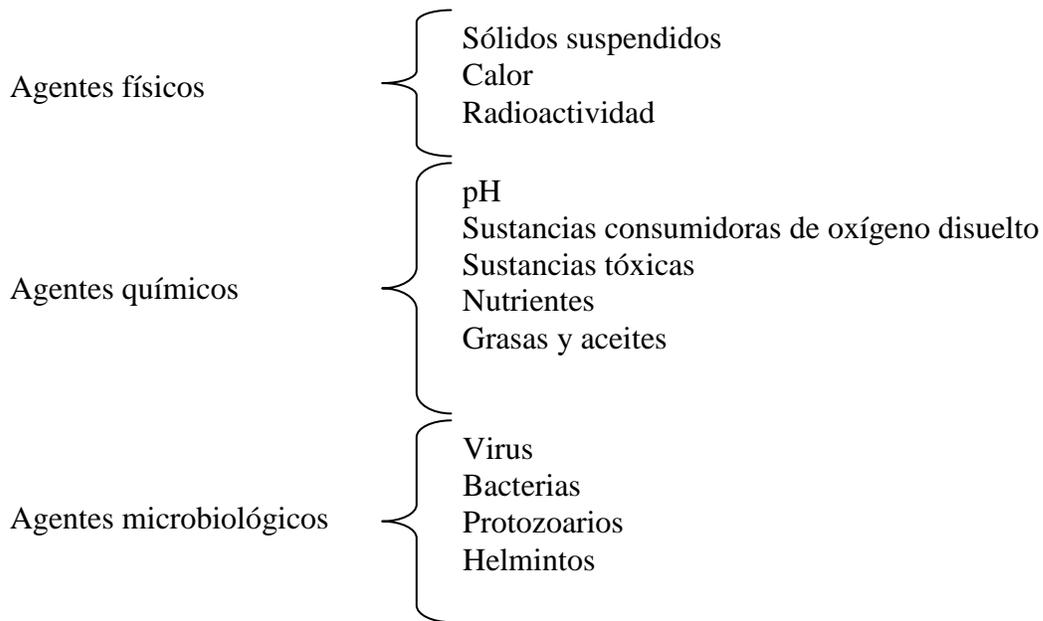
Las principales causas de la contaminación de las aguas son:

- a) Los vertidos de aguas residuales urbanas: La composición de estos vertidos es variada, en parte debido a la diversidad de fuentes contaminantes en espacios tan reducidos, pero en general contienen gran cantidad de microorganismos, materia orgánica, abundantes nutrientes, fosfatos y nitratos, detergentes y materias en suspensión. Estas aguas residuales pueden a su vez dividirse, dadas sus fuentes y composición en:
- Aguas domiciliarias.- Productos de limpieza, jabones, materias grasas, restos de la cocina, arenas, etc.
  - Aguas negras procedentes de la defecación de las personas (12 a 15 litros por habitante y día).
  - Aguas de la limpieza de las vías públicas y riego.

- Lluvia urbana.- Los grandes edificios facilitan la ascensión de aire que puede originar condensaciones y precipitaciones, muchas veces con contaminantes atmosféricos.
- b) Vertidos de explotaciones ganaderas: Aportan estiércol y orines con contaminantes como microorganismos patógenos, sólidos en suspensión, materia orgánica, nitrógeno y fósforo. Contribuyendo sobre todo al aumento de DBO en los cuerpos a los que descargan.
  - c) Vertidos de aguas residuales agrícolas: Incluyen fertilizantes inorgánicos, estiércol y orines, otros abonos, plaguicidas diversos (DDT, diquat, paraquat), herbicidas, sales del agua de riego, etc. Debido a la persistencia y afinidad que tienen gran cantidad de contaminantes por los suelos, ésta es una de las fuentes de compuestos peligrosos más importantes.
  - d) Vertidos industriales: Por mucho la mayor fuente de contaminante de todos tipos y géneros, las industrias utilizan agua para varios fines (procesado, refrigeración, transporte, disolvente, etc.), contaminándola de infinidad de formas y causando algunos de los tipos de contaminación más peligrosas (Senecah, 2004).

### **2.3.1 Efectos de la Contaminación del Agua**

Hay una gran variedad de organismos, sustancias y de formas de energía que pueden alterar la composición y cualidades del agua, aumentando niveles de toxicidad o concentración de sustancias indeseables y que pueden llegar a interferir en la dinámica agua-biota. Cuando se sobrepasan los límites de amortiguación de contaminación del agua, ésta deja de cumplir sus funciones biológicas, pasando de ser el compuesto esencial para la vida a un compuesto tóxico cuyas características son por mucho nocivas al medio ambiente (Figura 2.2) (Manahan, 2006).



**Figura 2.2.** Características de composición del agua residual

Sólidos en suspensión y sedimentos: La presencia de materias insolubles en suspensión en el agua produce turbidez, lo que dificulta la actividad fotosintética y puede dañar las branquias de los organismos acuáticos. La sedimentación perjudica a los organismos que viven en el fondo (larvas de insectos, huevos de peces, etc.), puede azolvar los embalses reduciendo el cauce de los ríos y como consecuencia la reaireación y oxígeno disuelto en el agua.

Calor: Desaparecen especies poco tolerantes a las altas temperaturas o todas, dependiendo de la magnitud de la temperatura. La cantidad de oxígeno disuelto disminuye porque éste, al igual que cualquier otro gas se disuelve en menor grado en agua caliente porque tiende a vaporizarse; por otra parte el oxígeno es utilizado por las bacterias aerobias que se muestran más activas, mientras que la cantidad disponible para especies superiores disminuye, poniendo en riesgo su supervivencia (Tabla 2.3).

**Tabla 2.3.** Solubilidad del oxígeno en el agua a diferentes temperaturas(Degrémont, 1989).

Temperatura (°C)	Oxígeno disuelto a 760 mmHg (mg/L)
10	11.3
20	9.1
30	7.6

Radiactividad: Generalmente estará muy localizada y controlada, ya que procede de centros de investigación, hospitales, minas de uranio, centrales nucleares, etc. Sin embargo, y como se ha podido ver con el paso del tiempo, una pequeña falla o error humano puede causar una catástrofe que si bien afecta un radio relativamente pequeño, la radiación esparcida puede viajar por todo el planeta. Además, la radiación causa efectos a largo plazo, defectos genéticos, mutaciones cromosomales, las cuales no se hacen patentes sino pasadas varias generaciones.

Ácidos y álcalis.- El grado de acidez del agua influye en los peces, las plantas y los microorganismos. La actividad biológica normal en el agua se desarrolla entre valores de pH entre 6 y 8,5. Algunos contaminantes pueden alterar gravemente estos valores, destruyendo la vida acuática. Industrias como la de los acabados metálicos, papeleras, curtidos y textiles contaminan con desechos básicos entre muchos otros. Mientras que con ácidos contaminan industrias como la química en todas su ramas, la del carbón, de hierro y las dedicadas a la alimentación.

Contaminación orgánica: Es la forma de contaminación más importante en magnitud e incluye los excrementos, los papeles, los restos de comida y los residuos vegetales. Las bacterias aerobias se alimentan descomponiendo estos productos y consumiendo oxígeno en el proceso de biodegradación. Cuando falta el oxígeno mueren las bacterias aerobias y se favorece el crecimiento de microorganismos anaerobios, que

producen gases malolientes; al mismo tiempo mueren las formas de vida que requieren oxígeno.

Los indicadores de contaminación orgánica de aguas son (Metcalf, 1991):

- Oxígeno Disuelto (OD): Oscila alrededor de 10 ppm (partes por millón) en aguas sin contaminar. Con 4 ppm el agua está gravemente contaminada, y pocas especies de peces sobreviven.
- Demanda Biológica de Oxígeno (DBO<sub>5</sub>): Es la cantidad (mg) de oxígeno por litro de agua necesario para que los microorganismos aerobios descompongan la materia orgánica en cinco días a 20 ° C.
- Demanda Química de oxígeno (DQO): Mide la cantidad (mg) de oxígeno por litro de agua necesaria para oxidar todos los componentes orgánicos biodegradables o no, sin la intervención de los seres vivos.

Las sustancias inorgánicas minerales: De las más abundantes y solubles en el agua es el cloruro de sodio (NaCl), la sal común, que produce la salinización del agua, y los carbonatos de calcio y magnesio, que causan la dureza del agua. Las aguas duras inhiben la formación de espuma de jabones y detergentes, dificultan la cocción de los alimentos y producen incrustaciones en las calderas industriales y en los electrodomésticos. Confieren un sabor peculiar al agua, pero no son perjudiciales para la salud pero a la larga pueden contaminar los suelos de regadío.

Contaminantes Orgánicos Persistentes y Metales pesados: Pequeñas cantidades de metales pesados (mercurio, plomo, cromo, cobalto, arsénico, etc.) pueden provocar graves alteraciones en los seres vivos. Además son sustancias bioacumulativas y persistentes, que van aumentando su concentración en los tejidos animales de los niveles tróficos superiores (los carnívoros, los súper depredadores y el ser humano son los más perjudicados). Ciertos contaminantes químicos sintéticos, como los

plaguicidas (DDT, bifenilos policlorados como los PBC o furanos) tienen efectos similares a los de los metales pesados.

Grasas y aceites: - Son compuestos orgánicos de bajo o nula biodegradabilidad, poseen características especiales: baja densidad y poca solubilidad en agua. Se separan de la fase acuosa y forman “natas”. Las natas impiden el intercambio gaseoso entre el agua y la atmósfera; disminuyendo la cantidad de oxígeno y aumentando el CO<sub>2</sub>, lo que incide directamente sobre la vida vegetal y animal.

Organismos patógenos.- Muchos organismos patógenos presentes en aguas insalubres provocan enfermedades, destacando virus, bacterias, protozoos y gusanos. Algunos insectos relacionados con aguas y ambientes insalubres transmiten enfermedades como: el virus de la fiebre amarilla, el plasmodio del paludismo introducido por el mosquito *Anopheles*, el virus de la enfermedad del sueño, etc.

### **2.3.2 Contaminación industrial**

La economía global cambió radicalmente después del S.XIX pasando de una sociedad principalmente agrícola-auto consumista a una sociedad industrializada altamente consumista donde lo más importante para mantener una economía saludable es la producción en masa de bienes de todo tipo. Sin embargo, nunca se plantearon las consecuencias que este tipo de sociedad podría acarrear al ambiente. En la industria se pueden encontrar infinidad de ramificaciones y especializaciones en la producción de bienes de consumo que producen contaminantes:

- El refinado del petróleo genera aguas con cianuros, grasas, fenoles, sólidos, materiales tóxicos diversos y álcalis que aumentan el pH.
- La industria metalúrgica produce agua caliente y vertidos de similares características a las petroleras.
- Las industrias papeleras, las textiles y del curtido de pieles vierten residuos químicos orgánicos, sólidos, detergentes y algunas sustancias tóxicas

- Las industrias químicas y farmacéuticas emiten contaminantes peligrosos como metales pesados, material químico tóxico y biológico.

Con el desarrollo de la industria química, se calcula que se han producido aproximadamente 100,000 nuevas sustancias químicas. Cada año esta cifra se incrementa en 1,000 nuevas sustancias que se van acumulando en agua, aire, suelo, lo cual causa problemas al ecosistema. Además, muchas de estas sustancias son extremadamente tóxicas para los sistemas biológicos (Kirk-Othmer, 2007).

Hemos creado un desarrollo industrial sobre el planteamiento erróneo de que el planeta puede asumir los altos niveles de contaminación y sin considerar el tratamiento de residuos industriales por lo que se ha generado un deterioro medioambiental sin precedentes. Las organizaciones ecologistas han advertido durante años la necesidad de un cambio en el concepto de desarrollo que definitivamente lo desvincule del deterioro medioambiental (Senecah, 2004).

Muchas de las industrias a primera instancia podrían parecer inocuas, sin embargo si se toma en cuenta el volumen de fabricación y cantidad de bienes producidos, se podrá notar que por pequeño que sea el residuo generado por la fabricación de algún material, al obtener la relación con el volumen producido de este mismo a nivel mundial, prácticamente todas las industrias e individuos hemos contribuido al problema ambiental (Davis, 2006). Sin embargo, no se puede decir que las industrias son las únicas causantes de la contaminación, hay muchas otras causas que muchas veces son pasadas por alto (Tabla 2.4):

- Contaminación por embarcaciones a motor por la presencia de hidrocarburos y la agitación de las aguas, que afecta al plancton.
- La construcción de presas que concentran los contaminantes en las aguas.

- Las explotaciones mineras vierten compuestos contaminantes, sobre todo metales pesados. Son muy contaminantes y entre ellos está el cobre, el cadmio, el cinc, el plomo y el mercurio.
- La llegada de agua contaminada de algunos ríos o de poblaciones costeras, que afecta a los ecosistemas costeros.
- Vertidos intencionados de todo tipo (basuras, restos de barcos de carga, etc.).
- Accidentes marinos en los que se derraman combustibles y cargas diversas.

**Tabla 2.4.** Contaminantes detectados frecuentemente en diversas industrias (Manahan, 2006).

Industria	Contaminantes Primarios	Contaminantes Secundarios
Industria Química orgánica	DBO, DQO, pH, Sólidos en suspensión, Sólidos disueltos, Aceites y grasas.	Cloruros orgánicos, Fósforo, Metales pesados, Cianuros, Colorantes
Refinerías de petróleo	Amoníaco, DBO, DQO, Aceites, pH, Fenoles, Sulfuros, S. en suspensión, S. disueltos, Temperatura,	Cloruros, Colorantes, Cobre, Cianuros, Hierro, Plomo, Mercaptanos, Nitrógeno
Productos cárnicos	DBO, pH, S. en suspensión, Aceites y grasas, Coliformes totales	Amoníaco, Turbidez, S. disueltos, Fosfatos
Fertilizantes nitrogenados	Amoníaco, Cloruros, Cromo, , Nitratos, Sulfatos, S. en suspensión, Urea y compuestos nitrogenados	Calcio, DQO, Hierro, Aceites y grasas, pH, Fosfatos, Sodio, Temperatura
Materiales plásticos y fibras sintéticas	DBO, DQO, pH, Aceites y grasas, Fenoles, S. en suspensión	S. disueltos, Sulfatos, Fósforo, Nitratos, Amoníaco, Cianuros, Compuestos aromáticos polinucleares, Zinc, Mercaptanos

La contaminación por accidentes de petroleros libera sólo el 12 % del total de hidrocarburos que llegan al mar. El resto procede de la limpieza rutinaria, con agua del mar, de los tanques de los petroleros y de los escapes no intencionados que se dan en la industria petrolera. Se vierten entre 3 y 4 millones de toneladas de hidrocarburos cada año (Davis, 2006).

Actualmente, la legislación internacional obliga a los petroleros a tener sistemas de limpieza de circuito cerrado y a evacuar los desechos en zonas de carga y descarga de petróleo. Algunos de los efectos del petróleo son los siguientes:

- Impide la entrada de luz y oxígeno al agua, lo que imposibilita la actividad fotosintética del plancton marino, que es la base de la cadena trófica.
- El petróleo cubre las plumas de las aves y la piel y el pelo de los mamíferos. Esta cubierta destruye la capacidad aislante que protege a los animales de las bajas temperaturas, provocando su muerte por hipotermia.
- Los componentes pesados del petróleo se hunden en el fondo del mar o en los estuarios y pueden originar mortandad.
- Una concentración de 1.0 mg/L de hidrocarburos puede producir daños en organismos sensibles como crías de peces y crustáceos.
- Repercusiones sociales y económicas derivadas de los perjuicios causados en los sectores pesquero, marisquero y turístico.
- En el caso de la combustión de la mancha de petróleo, la contaminación atmosférica (riesgos de lluvia ácida, etc.)

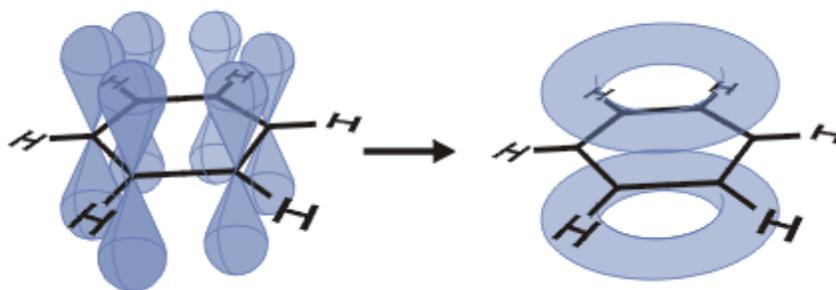
### **2.3.3 Contaminación de compuestos aromáticos y su oxidación**

Para la eliminación de ciertas materias minerales disueltas indeseables en el agua (compuestos de hierro o manganeso), la supresión de sabores y olores y la destrucción de gérmenes patógenos (desinfección), se recurre en el tratamiento de aguas a procesos químicos (oxidación) o físicos (UV).

El tratamiento consiste en la oxidación de diversos compuestos presentes en las aguas residuales entre los que se encuentran compuestos orgánicos aromáticos como las anilinas, fenoles y compuestos cíclicos en general que son tóxicos y altamente estables, además permanecen en organismos, suelo o plantas por periodos de tiempo prolongados (Esplugas, 2002). Los compuestos aromáticos al ser tóxicos, representan un problema para los trenes de tratamiento biológicos, ya que pueden afectar y destruir la fauna encargada del tratamiento. Existen procesos que pueden degradar compuestos químicos aromáticos, tales como los reactores anaerobios del tipo Upflow Anaerobic Sludge Bed (UASB) y Expanded Granular Sludge Bed

(EGSB), estos compuestos tóxicos en altas concentraciones pueden desestabilizar un sistema anaerobio al destruir el consorcio simbiótico anaerobio, por lo que es necesario destruir estas moléculas a niveles suficientes que permitan un posterior tratamiento biológico (Pandiyani, 2002).

Los compuestos aromáticos son resistentes a procesos de biodegradación; por lo que se recurre a la oxidación química que consiste básicamente en la donación de electrones por parte del material a oxidar. Los compuestos aromáticos son moléculas que comparten los electrones de los átomos de carbono que forman el anillo aromático (Figura 2.3).



**Figura 2.3.** Formación de la aromaticidad en el anillo de benceno por la fusión de enlaces  $\pi$  (Betruille, 1975).

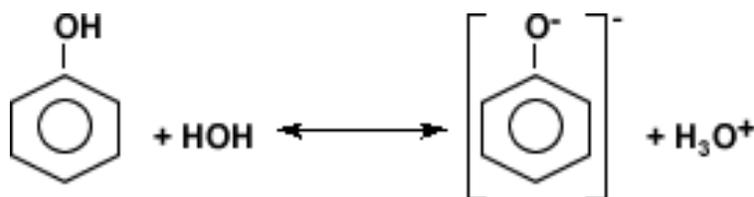
## 2.4 Fenoles y sus propiedades

Los fenoles son una familia de compuestos aromáticos que se emplean en diferentes procesos industriales como intermediarios para síntesis de plásticos, la petroquímica, hasta su utilización como insecticidas, desinfectantes, etc. Son compuestos estables, tóxicos y difíciles de degradar por microorganismos. El fenol y sus derivados son poco solubles en agua y presentan altos puntos de ebullición (Tabla 2.5) debido a la presencia del puente de hidrógeno (Wade, 1993).

**Tabla 2.5.** Constantes físicas de algunos fenoles (Hasrch, 1999)

Nombre	Pto. de fusión (°C)	Pto. de ebullición (°C)	Solubilidad (g/100 g de H <sub>2</sub> O)
Fenol	41	182	9,3
o-cresol (o-metilfenol)	31	191	2,5
m-cresol (m-metilfenol)	11	201	2,6
p-cresol (p-metilfenol)	35	202	2,3
Catecol (o-dihidroxibenceno)	104	246	45
Resorcinol (m-dihidroxibenceno)	110	281	123
Hidroquinona (p-dihidroxibenceno)	173	286	8

Generalmente los fenoles se encuentran en forma iónica en soluciones acuosas (Figura 2.4):



**Figura 2.4.** Formación del ion fenóxido en presencia de agua en solución

### 2.4.1 Toxicología de los fenoles

El fenol es corrosivo en cualquier tejido y por cualquier vía de exposición, puede producir efectos como lesiones oculares, cefalea, cianosis y cáncer. La exposición prolongada al fenol puede causar intoxicación crónica (Requena, 2001). Las concentraciones de los efluentes fenólicos industriales varían entre 10 y 2000 ppm, dependiendo del tipo de industria, estas sustancias pueden ser absorbidas a través de las membranas de las mucosas de la piel (Tabla 2.6). Además de sus efectos

adversos presentados, el destino final del fenol en el ambiente y su remoción es complicado y difícil por diversos factores: su alta solubilidad en el agua a temperatura ambiente, su habilidad para ionizarse, su baja presión de vapor y su tendencia a la oxidación (Kolaczowski, 1997; Rivas, 1998).

**Tabla 2.6.** Toxicidad del fenol en función de su concentración (Senecah, 2004).

Concentración	Toxicidad
1.5 g	Dosis oral letal para un adulto
> 200 ppm	Inhibe la actividad biológica del suelo y se torna un poderoso bactericida
5 – 25 ppm	Dosis letal para la vida acuática
2 – 2.5 ppm	Imparte al agua potable un sabor y olor característico cuando es combinado con cloro

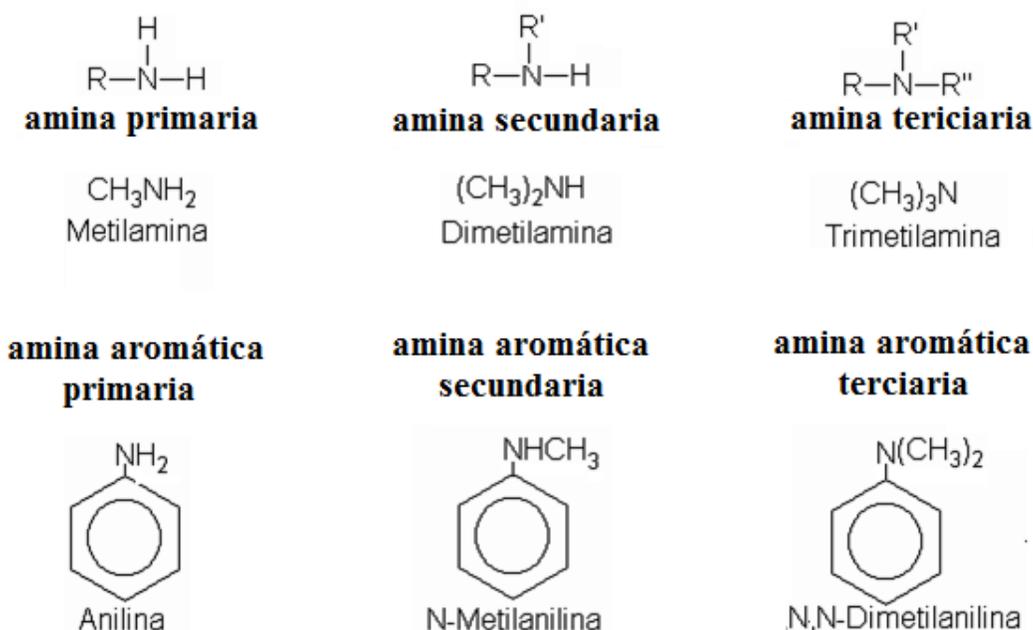
## 2.4.2 Efluentes industriales de fenoles

Los efluentes de fenoles provienen de la descomposición de muchos compuestos orgánicos, como producto de la descomposición de las proteínas, la descomposición térmica de hulla, madera y esquistos bituminosos. En muchos aceites del cracking del petróleo se forman fenoles y también en la producción de aceites por hidrogenación de la hulla se forman fenoles en cantidades considerables. El fenol es una sustancia con enorme valor industrial, directamente o como derivados, se usa como desinfectante, anestésicos tópicos y germicidas; grandes cantidades de fenol se utilizan para la producción de formaldehído, resinas y plásticos, por ejemplo la baquelita (polímero del formaldehído) es un termoplástico que se produce industrialmente desde 1909 y tiene como base principal al fenol (Ramalho, 2009).

## 2.5 Aminas aromáticas

Así como existen gran cantidad de compuestos y contaminantes ácidos, existen una gran cantidad de compuestos básicos. Uno de los compuestos orgánicos contaminantes más ampliamente difundidos son las aminas, las cuales dada sus características son resultantes de la sustitución de radicales en la molécula de amoníaco (Ott and Langner, 1983).

Las aminas presentan características básicas y son compuestos capaces de aceptar un protón (Brönsted-Lowry, 1923) o pueden donar un par de electrones (Lewis, 1938; (McMurry, 2001). Además en soluciones acuosas reaccionan con ácidos para formar sales y con las soluciones iónicas de los metales para formar hidróxidos insolubles. Las aminas se dividen en: aminas alifáticas y aminas aromáticas; estos dos grupos pueden clasificarse en aminas primarias, secundarias y terciarias según el grado de sustitución.



**Figura 2.5.** Grados de sustitución de aminas y aminas aromáticas (Requena, 2001).

Las aminas aromáticas y alifáticas presentan propiedades diferentes y pueden formar derivados distintos dependiendo de sus características (Figura 2.5). Las aminas aromáticas generan problemas al ambiente debido a su toxicidad y persistencia. Las aminas aromáticas son poco solubles en agua y su basicidad se modifica dependiendo de los sustituyentes (CH<sub>3</sub>, Cl, NO<sub>2</sub>, etc.), el grupo amino posee efecto mesomérico donador y esto aumenta considerablemente la reactividad del núcleo aromático respecto a las reacciones de sustitución electrofílica (Tratnyek and Hoigne, 1994).

Cuando un grupo amino está unido con un anillo aromático, el par de electrones del nitrógeno se deslocaliza parcialmente por conjugación de los electrones  $\pi$  del anillo y como consecuencia la basicidad disminuye. En la tabla 2.7 se pueden comparar las basicidades de diferentes aminas alifáticas y aromáticas mediante sus valores de  $K_b$  o constantes de basicidad en solución acuosa.

Las constantes de basicidad de las aminas aromáticas están dadas por la siguiente reacción:



$$K_b = \frac{[R - NH_3^+][OH^-]}{[R - NH_2]}$$

**Tabla 2.7.** Constantes de basicidad de diferentes aminas (Cancer, 1982).

Amina	$K_b$
Metilamina	$4.4 \times 10^{-4}$
Anilina	$4.2 \times 10^{-10}$
N-metilamina	$7.1 \times 10^{-10}$
Difenilamina	$7 \times 10^{-14}$
Bencilamina	$2.3 \times 10^{-5}$
<i>p</i> -toluidina	$4.9 \times 10^{-10}$

Como el amoniac, las aminas son compuestos polares y pueden formar puentes de hidrógeno intermoleculares salvo las terciarias, además las aminas tienen puntos de ebullición más altos que los compuestos no polares pero inferiores a los de alcoholes o ácidos carboxílicos (Tabla 2.8), ya que los ácidos carboxílicos y alcoholes forman puentes de hidrógeno entre los átomos O-H, siendo más electronegativo el oxígeno que el nitrógeno (Hecht, Elbayoumy et al., 1983).

**Tabla 2.8.** Puntos de fusión de diferentes compuestos amínicos (Betruille, 1975)

Nombre	Formula	Punto de fusión (°C)
Acetanilida	$C_6H_5NHCOCH_3$	114
Benzanilida	$C_6H_5NHCOC_6H_5$	163
Aceto-o-toluidina	$o-CH_3C_6H_4NHCOCH_3$	110
Aceto-m-toluidina	$m-CH_3C_6H_4NHCOCH_3$	66
Aceto-p-toluidina	$p-CH_3C_6H_4NHCOCH_3$	147
o-nitroacetanilida	$o-O_2NC_6H_4NHCOCH_3$	93
m- nitroacetanilida	$m-O_2NC_6H_4NHCOCH_3$	154
p- nitroacetanilida	$p-O_2NC_6H_4NHCOCH_3$	216

### 2.5.1 Toxicología de las aminas aromáticas

Muchos de los compuestos amínicos, tanto alifáticos como aromáticos han sido reportados y comprobados como cancerígenos para el hombre (Hecht, Elbayoumy et al., 1983). Debido a su estructura química que los hace liposolubles. La absorción de este tipo de compuestos puede ser cutánea por la reacción con las proteínas que conforman la piel, aparato respiratorio, hemoglobina y vejiga. Algunas aminas aromáticas pueden ser tóxicas (IARC, 1987):

- Las aminas aromáticas 4-aminodifenilo, auramina, bencidina,  $\beta$ -naftilamina, el magenta, están calificadas por la IARC en el Grupo 1: Carcinógeno para el hombre.
- Las aminas aromáticas de colorantes derivados de la bencidina, cloro-*o*-toluidina y *o*-toluidina están calificadas por la IARC en el Grupo 2A como probables carcinógenos para el hombre.
- El uso de la  $\beta$ -naftilamina, dado su carcinogenicidad, se ha prohibido en numerosos países (IARC, 2002).

### **2.5.2 Efluentes industriales de aminas**

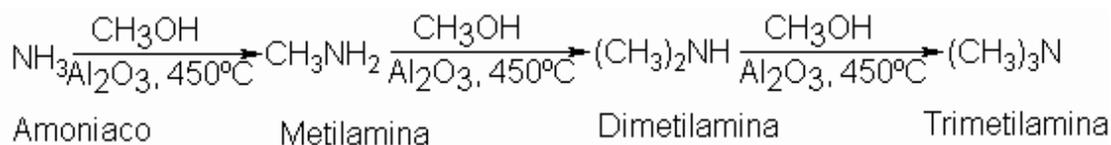
A partir de la anilina a finales del S. XIX la Baddish Aniline & Soda Farbik (BASF) desarrollo el primer colorante sintético, la alizarina. Las aminas más sencillas se pueden preparar a escala industrial mediante procesos por ejemplo (figura 2.6):

- a) Por reducción de nitrobenzeno con hierro y ácido clorhídrico o por hidrogenación catalítica.
- b) Por tratamiento del clorobenzeno con amoniaco a temperaturas y presiones elevadas, en presencia de un catalizador. Como se puede ver, este segundo proceso es una sustitución nucleofílica aromática (Croston, 2005).



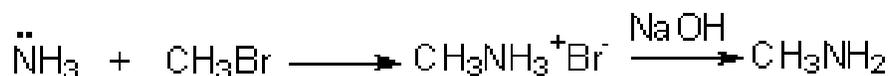
**Figura 2.6.** Reacciones de síntesis de anilina más usadas a nivel industrial (Suatoni, Snyder et al., 1961)

La metilamina, dimetilamina y trimetilamina se sintetizan industrialmente a partir de la reacción de metanol y amoníaco (Figuras 2.7, 2.8 y 2.9).

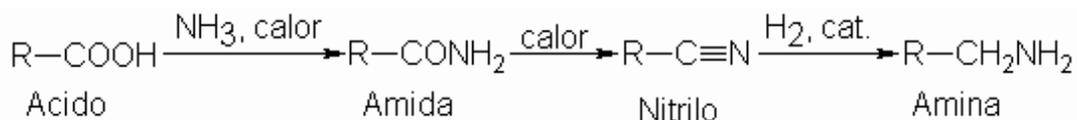


**Figura 2.7.** Reacción de síntesis de metilamina (IARC, 2002)

Los halogenuros de alquilo se emplean para hacer algunas alquilaminas superiores.



**Figura 2.8.** Reacción de síntesis de aminas primarias a por medio de halogenuros de alquilo (IARC, 2002).



**Figura 2.9** Proceso de obtención de aminas a partir de nitrilo (IARC, 2002).

## 2.6 Dióxido de cloro (ClO<sub>2</sub>)

### 2.6.1 Propiedades físicas

El dióxido de cloro es un potente oxidante así como un biocida de amplio espectro y se usa ampliamente en la industria papelera como un agente blanqueador, como desinfectante y oxidante para el tratamiento de aguas especialmente en los Estados Unidos y la Unión Europea.

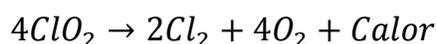
**Tabla 2.9.** Propiedades físicas y termodinámicas del dióxido de cloro (OxyChem, 2007).

Propiedad	Valor
No. CAS	10049-04-4
Peso molecular, g/mol	67.452
Temperatura crítica, K	465
Presión crítica, kPa	8621.6
Punto de fusión, K	213.55
Temperatura de triple punto, K	213.55
Presión del triple punto, kPa	1.254
Punto de ebullición a 101.3 kPa, K	284.5
Volumen molar líquido, m <sup>3</sup> /kmol	4.1825 x 10 <sup>-2</sup>
Densidad del líquido, g/mL	
a -55 °C	1.773
a 0 °C	1.640
a 10 °C	1.614
Calor de formación de gas ideal, kJ/mol	102.5
Energía de Gibbs de formación de gas ideal, kJ/mol	120.5
Entropía de gas ideal, kJ/(mol*K)	0.257
Momento dipolar, C*m	5.95 x 10 <sup>-30</sup>
Calor estándar de combustión (gas), kJ/mol	-102.5

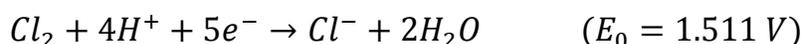
El dióxido de cloro es un gas verde-amarillo con un olor irritante distintivo del cloro y pasa de estado sólido a líquido a ~214 K (101.3 kPa) donde es un compuesto rojizo más denso que el agua y que a más de 313 K es explosivo. Las características físicas y termodinámicas más relevantes de este compuesto están dadas en la tabla

2.9. El dióxido de cloro es muy diferente al cloro ( $Cl_2$ ), tanto en su comportamiento físico, como en su estructura molecular, ya que a diferencia del  $Cl_2$  es altamente soluble en agua y no reacciona con ésta (Gordon and Rosenblatt, 2005).

En concentraciones altas el  $ClO_2$  reacciona violentamente con agentes reductores, además es un gas inestable que se descompone en cloro gas y oxígeno molecular con liberación de calor:



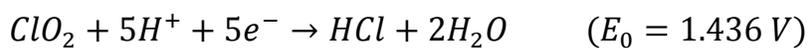
En presencia de luz UV el dióxido de cloro se descompone rápidamente para formar cloro, oxígeno y una variedad de compuestos oxiclорados transitorios que pueden ser altamente corrosivos (Peeters, Mazas et al., 1989), los productos resultantes de la descomposición de este compuesto pueden ser cloro ( $Cl$ ), cloritos ( $ClO$ ) o cloratos ( $ClO_3$ ) y dependiendo del tipo de reacción llevada a cabo es que variara el potencial de oxido-reducción (Tabla 2.10). El potencia redox  $E^0$  reversible para el  $ClO_2$  en solución acuosa donde el producto es cloro ion ( $Cl^-$ ) es -1.511 V, sin embargo, este potencial puede variar en función del pH y la concentración:



En reacciones donde el producto es clorito, el potencia estándar  $E^0$  es de -1.160 V, variando de acuerdo a:



En reacciones gaseosas donde hay formación de  $HCl_g$ , el potencial redox  $E^0$  es -1.436 V:



**Tabla 2.10.** Propiedades moleculares del ClO<sub>2</sub> (OxyChem, 2007)

Propiedad	Valor
Angulo molecular O-Cl-O, °	117.5
Longitud del enlace, nm	0.147
Máximo de absorción UV, nm	~360
Coefficiente de extinción molar, (M*cm) <sup>-1</sup>	1250

## 2.6.2 Descomposición de dióxido de cloro

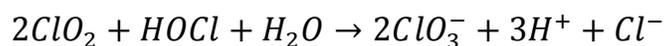
El dióxido de cloro es inestable y no puede ser almacenado ni transportado como gas comprimido por lo que es producido *in situ*, además durante su preparación se utiliza clorito de sodio (NaClO<sub>2</sub>) y clorato de sodio (NaClO<sub>3</sub>) que son fuertes oxidantes por tanto es necesario que sean manejados con precaución.

En estado gaseoso, la descomposición de ClO<sub>2</sub> conlleva un periodo de inducción seguido de una fase auto catalítica que debido a la rapidez con que se lleva a cabo puede ser explosiva a presiones mayores de 10.1 kPa (76 mm/Hg) y forma el intermediario Cl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; la presencia de altas concentraciones de vapor puede disminuir considerablemente el riesgo de explosión en el proceso de descomposición del ClO<sub>2</sub> ya que el vapor de agua inhibe el proceso de auto catálisis (Masschelein, Mainguy et al., 1997).

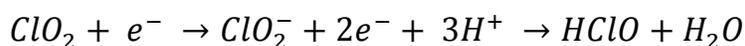
El dióxido de cloro en solución se descompone lentamente a temperatura ambiente en la oscuridad. El primer paso en esta descomposición es la formación de iones por hidrólisis, la cual es función de la concentración de iones hidroxilo y temperatura, llevando a cabo rápidamente en soluciones con un pH ≥ 10:



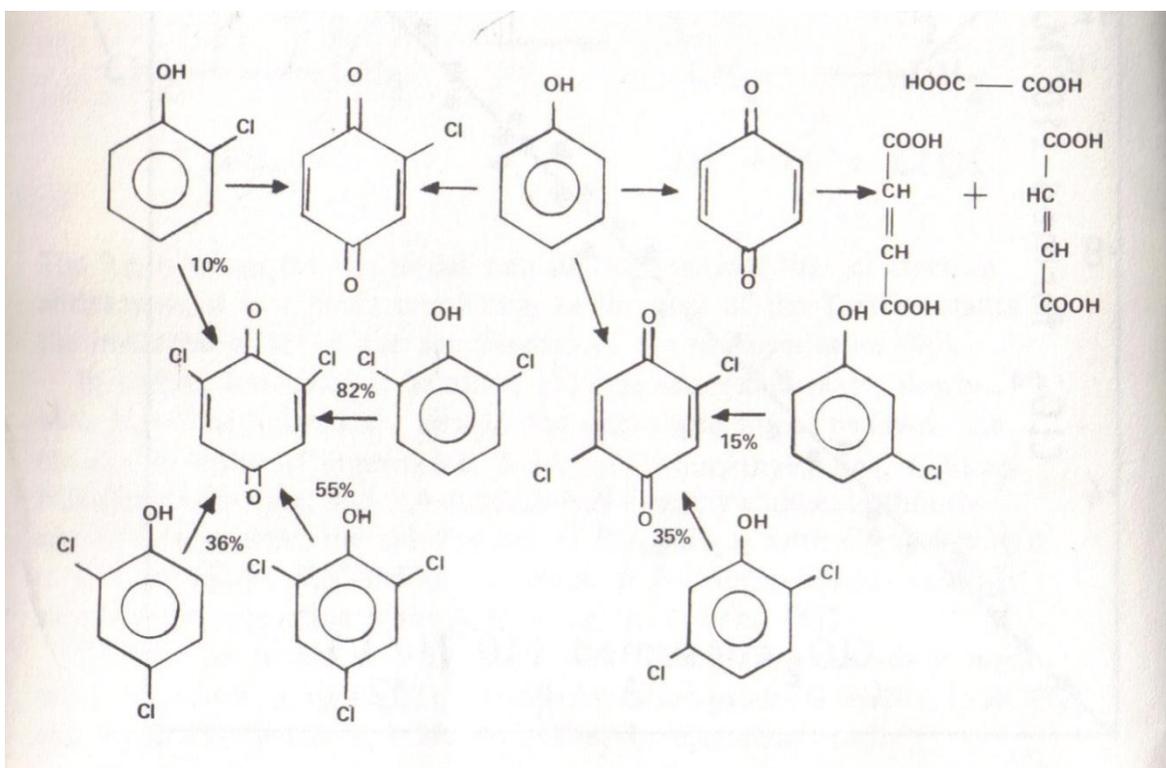
Esta reacción se lleva a cabo más rápidamente en presencia de cloro e hipoclorito, produciendo cloratos y HCl (Hoehn, Ellenberger et al., 2003):



El  $\text{ClO}_2$  se considera como un potente oxidante. Al momento de oxidarse, el dióxido se reduce a  $\text{HClO}_3$  por medio de la siguiente reacción:



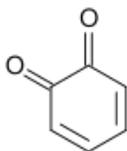
El dióxido de cloro reacciona fácilmente con compuestos aromáticos como los fenoles, en soluciones acuosas de fenol desde  $1 \times 10^{-5}$  a  $1 \times 10^{-4}$  M, la oxidación se completa en menos de 30 minutos. El consumo de dióxido de cloro aproximado es de 2 moles de  $\text{ClO}_2$  por mol de fenol oxidado. El dióxido de cloro consumido pasa a clorato hasta en 90%, sin embargo hay formación de  $\text{Cl}_2$  y trazas de compuestos clorados (Figura 2.10). La reactividad de los fenoles con  $\text{ClO}_2$  se propone como el siguiente mecanismo (Masschelein, 1980):



**Figura 2.10.** Reacciones de oxidación de fenol con  $\text{ClO}_2$  (Masschelein, 1999).

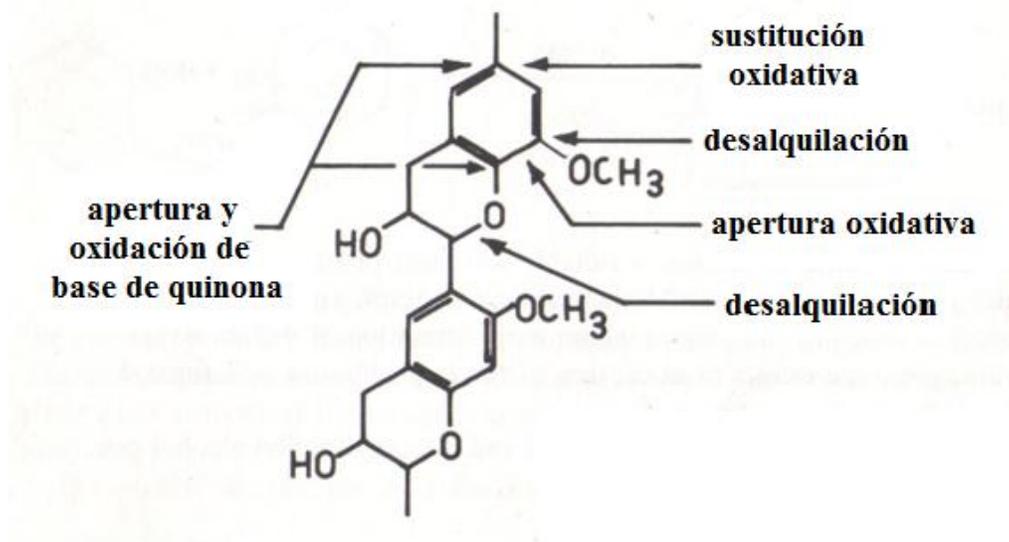
La oxidación del fenol ocurre por la reacción con dióxido de cloro y en concentraciones de 1 a 1000 mg/L (fenol), los productos mayoritarios de reacción son *p*-benzoquinona y 2-clorobenzoquinona. Después de una oxidación extendida con exceso de dióxido de cloro, los productos mayoritarios son ácidos carboxílicos procedentes a su vez de la oxidación de benzoquinonas.

**Tabla 2.11.** Toxicidad y efectos al medio ambiente de benzoquinonas (ITII, 2001).

	<b>p-benzoquinona</b>	<b>o-benzoquinona</b>
<b>Formula</b>		C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> O <sub>2</sub>
<b>Peso Molecular</b>		108.09
<b>No. CAS</b>	106-51-4	583-63-1
<b>Estructura molecular</b>		
<b>Toxicidad</b>	1220 mg/kg oral	2340 mg/kg oral
<b>Usos</b>	Materia prima en la síntesis de colorantes y fármacos, aditivo en los geles industriales.	
<b>Estabilidad y reactividad</b>	Reaccionan con oxidantes fuertes originando riesgo de incendio y explosión. Reaccionan violentamente con bases fuertes por encima de 60° C, desprendiendo gases tóxicos (monóxido de carbono).	
<b>Precauciones ambientales</b>	Impedir que los productos penetren en el ambiente. Estas sustancias pueden ser peligrosa para el ambiente; debe prestarse atención especial a los organismos acuáticos.	
<b>Disposición de residuos</b>	Los restos de producto químico deberían eliminarse por incineración o mediante cualquier otro medio de acuerdo a la legislación local. No verter en ningún sistema de cloacas, sobre el piso o extensión de agua.	

Al igual que los fenoles mono cíclicos, los naftalenos u otras moléculas poli cíclicas son oxidados a sus benzoquinonas correspondientes, por ejemplo, el 2-naftol se oxida a 1,2-naftoquinona (figura 2.11). El dióxido de cloro puede reaccionar de

diferentes maneras hacia un compuesto con diferentes sustituyentes como grupos OH, aldehídos y éteres, por ejemplo la lignina se oxida con  $\text{ClO}_2$  y produce diferentes compuestos (Masschelein, 1979):

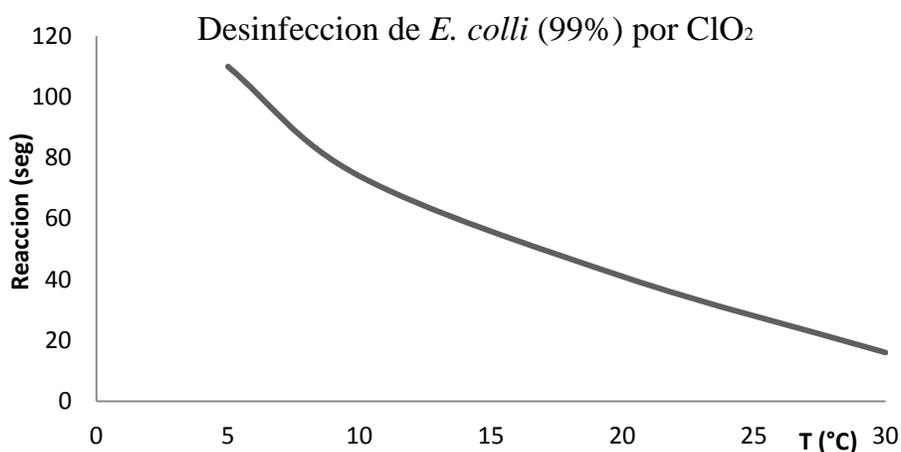


**Figura 2.11.** Diferentes reacciones de oxidación de una macromolécula (lignina) con  $\text{ClO}_2$  (Masschelein, 1999).

### 2.6.3 Desinfección

El dióxido de cloro similarmente al cloro gaseoso ( $\text{Cl}_2$ ) es un compuesto bactericida pero la formación de compuestos halogenados es menor, cerca de un 5% del total de los productos de reacción. La aplicación de  $\text{ClO}_2$  como desinfectante logra mayores rendimientos cuando se utiliza como un tratamiento posterior a la oxidación biológica ya que si es usado en aguas que contienen partículas suspendidas o materia disuelta parte del  $\text{ClO}_2$  será consumido en las reacciones químicas de oxidación., las cuales se presentan más rápidamente que la acción bactericida. Otra de las ventajas del  $\text{ClO}_2$  ante el  $\text{Cl}_2$ , es que no reacciona con el amonio, por lo que en aguas con altas cantidades de este compuesto se evita la formación de las cloraminas, compuestos posiblemente cancerígenos según la OMS (Helmer, 2001).

En comparación con  $\text{Cl}_2$ , el  $\text{ClO}_2$  el cual no tiene punto de quiebre (*breakpoint*), logra un proceso eficiente de desinfección de microorganismos a bajas concentraciones (de 0.2 a 0.3 mg/L) la muerte de estas bacterias puede deberse a la interrupción en la síntesis de proteínas. Durante el proceso de descomposición natural del dióxido de cloro se forman cloratos los cuales inhiben la nitrificación, desnitrificación y amonificación de las bacterias y por tanto incrementan el poder desinfectante del  $\text{ClO}_2$  (Hoigne, 1985). La acción de  $\text{ClO}_2$  es independiente del pH por lo que se puede aplicar en aguas residuales con muy diferentes niveles de pH (Figura 2.12), logrando altos niveles de remoción de compuestos aromáticos y también desinfección de microorganismos (Cutter and Dorsa, 1995).



**Figura 2.12.** Efecto de la temperatura en el poder oxidante del dióxido de cloro contra *E. coli* (Zhu and Wang, 2007)

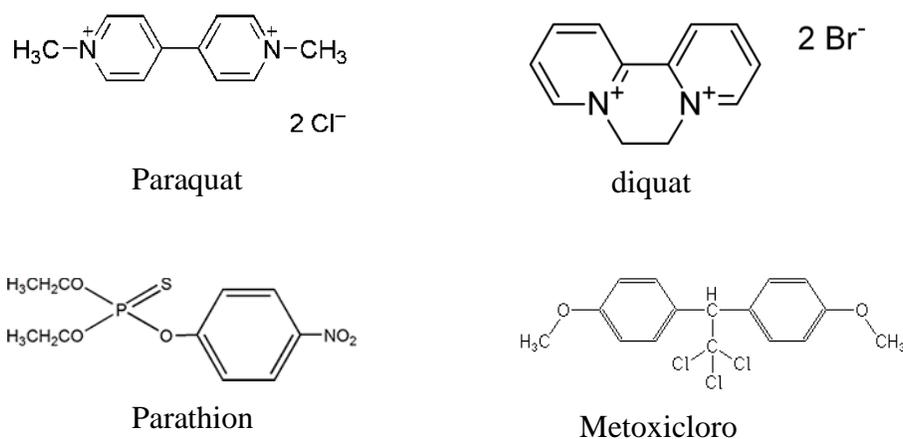
Un aspecto importante es la diferencia de resistencia ante el dióxido de cloro de especies salvajes y mutadas como algunas bacterias del género *Pseudomonas*, incluida *Pseudomonas aeruginosa*. En el caso de la desinfección de virus, el dióxido de cloro ha mostrado ser superior al cloro gaseoso. Dosis de 0.08 mg/L de  $\text{ClO}_2$ , tienen la misma actividad antiviral que 0.15 mg/L de  $\text{O}_3$  o 0.25 mg/L de  $\text{Cl}_2$  (Masschelein, 1985). En aguas pluviales el  $\text{ClO}_2$  ha mostrado ser efectivo contra

todos los virus estudiados como: *Coxsackie B3*, *Echo 7*, *Herpes Simplex*, *virus de la enfermedad de Newcastle* y *poliovirus A, B* y *C*. En años recientes, el dióxido de cloro ha sido un antiviral muy recurrente en los Estados Unidos para la desinfección de virus de *Anthrax* (Janda and Svecova, 2000).

## 2.6.4 Oxidación Química

El dióxido de cloro es un oxidante de amplio espectro ya que tiene la capacidad de oxidar diferentes compuestos indeseables en el agua tratada, este compuesto puede oxidar cianuros en altas concentraciones (1 a 1000 mg/L) presentes en el agua en pH's alcalinos, los nitratos y sulfuros son fácilmente oxidables por medio de  $\text{ClO}_2$ , por ejemplo: compuestos aromáticos peligrosos como el 3,4-bezopireno pueden ser oxidados por  $\text{ClO}_2$  a concentraciones bajas de 1 a 10 mg/L (Masschelein, 1984).

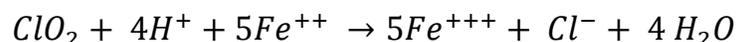
Por otro lado algunos plaguicidas tóxicos como el metoxicloro, parathion, diquat y paraquat han sido eliminados por oxidación con dióxido de cloro; estos compuestos eran anteriormente muy utilizados en la agricultura y actualmente están prohibidos en muchos países por su toxicidad y persistencia ambiental (figura 2.13).



**Figura 2.13.** Pesticidas orgánico-halogenados que pueden ser oxidados por  $\text{ClO}_2$  (Tian, Qiang et al., 2010).

Similarmente, el dióxido de cloro puede utilizarse en la desinfección de albercas y piscinas donde se puede observar una disminución en la turbiedad, debido a la oxidación parcial de sustancias orgánicas que recubren y protegen los coloides presentes en agua, así la subsecuente floculación de estos coloides puede llevarse a cabo.

De igual manera el hierro y manganeso pueden ser eliminados cuando se presentan en estado reducido o complejados con compuestos orgánicos, especialmente ácidos fúlvicos y húmicos. Los ácidos por su parte, fenólicos por naturaleza, son oxidados. Solo pequeñas cantidades de  $ClO_2$  son activas en la oxidación de hierro ferroso disuelto. Estequiométricamente, la reacción es:



Después de la oxidación, el hierro férrico es precipitado como hidróxido de hierro hidratado (Degrémont, 1979).

### **2.6.5 Síntesis Industrial**

De entre todos los óxidos de cloro, a nivel industrial, prácticamente el único producido es el dióxido de cloro. Todos los demás compuestos oxiclорados son preparados en su gran mayoría a nivel laboratorio (Masschelein, 1980).

### **2.6.6 Ventajas del dióxido de cloro**

Desde la década de los 70's, diversos estudios demostraron la formación de posibles cancerígenos tales como los trihalometanos (THM's) en el agua tratada con cloro gaseoso (Rook, 1974), lo que ha conllevado a estudiar compuestos que puedan sustituir eficientemente el uso de este compuesto.

Uno de los compuestos más promisorios es el dióxido de cloro, debido a que tiene ventajas sobre el  $\text{Cl}_2$  tales como:

- No causa problemas de olor o sabor, a diferencia del  $\text{Cl}_2$ , que frecuentemente deja sabores y olores penetrantes en el agua tratada por este medio.
- Tiene un poder de desinfección mayor que el  $\text{Cl}_2$ , especialmente en contra virus; situación que lo hizo muy efectivo en contra de las recientes amenazas de Ántrax en Estados Unidos (Longley, Moore et al., 1980).
- Las instalaciones de almacenamiento y uso de  $\text{ClO}_2$  son seguras y eficientes ya que no son necesarias grandes cantidades de Cloro almacenado, lo que puede ser un potencial peligro en caso de explosiones o fugas en zonas densamente pobladas (Deshwal and Lee, 2005).
- Debido a que no reacciona con el agua, su potencial tanto como desinfectante como oxidante, es independiente del pH, lo que representa una ventaja con respecto al  $\text{ClO}_2$ , ya que puede ser utilizados a pH alto, donde la concentración de ácido hipocloroso es baja.
- El dióxido de cloro es sencillo de preparar a partir de reactivos baratos y de fácil obtención como son los cloritos de sodio ( $\text{NaClO}_2$ ) y anhídrido acético (Aston, 1948).

### **2.6.7 Desventajas del dióxido de cloro**

- El dióxido de cloro es un gas inestable que al contacto con la luz del sol se descompone rápidamente, por lo que es necesario un manejo adecuado.
- Este compuesto puede ser explosivo en concentraciones mayores al 10%.
- El dióxido de cloro es un gas volátil por lo que la reacción de oxidación por este compuesto puede verse reducida en velocidad si la temperatura es suficientemente alta para evaporar el  $\text{ClO}_2$  (Pandiyani, 2002).

## 3. OBJETIVOS

---

### 3.1 Objetivo general

Llevar a cabo la degradación de compuestos fenólicos y anilínicos (contaminantes de aguas) por medio de dióxido de cloro ( $\text{ClO}_2$ ) y la comparación de otros estudios de oxidación de compuestos aromáticos.

#### 3.1.1 Objetivos particulares

- Degradar diferentes fenoles (fenol, p-clorofenol, 2,4-diclorofenol y 2,4,6-diclorofenol, presentes en aguas contaminadas) por medio de  $\text{ClO}_2$ .
- Degradar diferentes anilinas (anilina, p-toluidina y p-nitro anilinas, presentes en aguas contaminadas) por medio de  $\text{ClO}_2$ .
- Determinar los productos y subproductos intermediarios formados durante la degradación de fenoles y aminas aromáticas por medio de técnicas analíticas.
- Determinar las cinéticas de reacción por medio de UV-Visible.

#### 3.1.2 Justificación de la selección de método para la degradación de fenoles y aminas aromáticas.

El dióxido de cloro fue seleccionado para oxidar contaminantes aromáticos debido a que la acción de  $\text{ClO}_2$  como oxidante es independiente de pH y se disuelve en agua fácilmente por lo tanto tiene un amplio rango de aplicación en aguas residuales de diferentes pH. Además este oxidante es de fácil preparación en condiciones normales, sin tener mayores riesgos. Es importante mencionar que el

almacenamiento de este oxidante en condiciones de baja temperatura puede llevarse a cabo por periodos prolongados de tiempo. Adicionalmente, para preparar este oxidante, los reactivos necesarios son baratos y comunes. Finalmente este oxidante no genera subproductos tóxicos como intermediarios.

Por las razones anteriores el uso del  $\text{ClO}_2$  en la oxidación de diferentes compuestos contaminantes en el ambiente se ha incrementado. Por ejemplo, el  $\text{ClO}_2$  en solución ha sido utilizado en varios aspectos tales como la oxidación química en plantas de tratamiento de agua particularmente en EE.UU. y Europa; además, el  $\text{ClO}_2$  ha sido utilizado en la quimioesterilización y desinfección de agentes como *Anthrax* (Longley, Moore et al., 1980; Peeters, Mazas et al., 1989) Los estudios anteriores nos indican que el  $\text{ClO}_2$  es un buen oxidante, permitiéndonos seleccionar al  $\text{ClO}_2$  para llevar a cabo la oxidación de compuestos orgánicos aromáticos, específicamente aminas aromáticas y fenoles. Numerosos estudios se han publicado con relación a la oxidación de compuestos fenólicos por medio de dióxido de cloro. Ganiev *et al.*, han llevado a cabo esta oxidación con diferentes fenoles en diversos solventes, estudiando su cinética y mecanismo de reacción.

Sin embargo, en México la utilización de  $\text{ClO}_2$  para la degradación de contaminantes es limitada y no se han hecho estudios para empezar a aplicar este compuesto en la oxidación de contaminantes en aguas residuales de las industrias del papel, la petroquímica, textil y colorantes entre otras que descargan diferentes tipos de contaminantes tóxicos como fenoles y sus derivados así como también aminas aromáticas y sus derivados que son carcinogénicos y mutagénicos, afectando los sistemas biológicos (Houghton, 2001). La presencia de estos compuestos en el ambiente es persistente y no es fácil la degradación por métodos convencionales. Por lo tanto decidimos usar técnicas alternativas tal como  $\text{ClO}_2$  como oxidante para degradar este tipo de compuestos (Esplugas, 2002). El presente trabajo parte de la

importancia y necesidad de revertir la contaminación ambiental en agua, enfocándose principalmente a los efluentes industriales.

### **3.2 Hipótesis**

Considerando que el dióxido cloro oxida eficientemente compuestos orgánicos, entonces es posible utilizarlo como oxidante efectivo en la degradación de compuestos fenólicos y anilínicos presentes en solución

## 4. METODOLOGÍA

---

### 4.1 Metodología experimental

De acuerdo a los objetivos a cumplir y las hipótesis a comprobar en el proyecto de investigación, se diseñó una metodología experimental, la cual tiene como objetivo ir desarrollando de una manera ordenada cada uno de los pasos propuestos, para así poder obtener resultados coherentes y satisfactorios. En la figura 4.1 se muestra la metodología a seguir en todo el proceso experimental del presente trabajo. Así mismo, cada uno de los pasos es descrito de manera detallada posteriormente, así como las diferentes técnicas analíticas utilizadas, las cuales son explicadas con detalle (Figura 4.1).



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

#### 4.1.1 Materiales y reactivos

Los reactivos empleados en este trabajo pueden dividirse en varias categorías: Reactivos para la preparación del oxidante  $\text{ClO}_2$ : Clorito de sodio (Sigma–Aldrich), anhídrido acético y ácido perclórico (J. T. Baker). Reactivos para la determinación

colorimétrica de fenoles: 4-aminoantipirina, ferrocianuro de potasio, hidróxido de amonio (Sigma-Aldrich) y tampón de fosfatos (J. T. Baker). Fenoles a estudiar: fenol, *p*-clorofenol, 2,4-diclorofenol y 2,4,6-triclorofenol (Sigma-Aldrich). Reactivos para la determinación colorimétrica de anilinas: ácido perclórico (J. T. Baker), nitrito de sodio, ácido sulfámico (Malinckrodt) y N-(1-Naftil)etilendiamina (Sigma-Aldrich). Aminas aromáticas a estudiar: anilina, *p*-nitroanilina, y *p*-metilanilina (Sigma-Aldrich).

## 4.2 Técnicas analíticas empleadas

### 4.2.1 Mediciones físicas

**Determinaciones de pH:** Las determinaciones se hicieron con un potenciómetro Oakton modelo pH1100 calibrado con soluciones buffer de pH 4.0, 7.0 y 9.0.

**Espectrofotometría UV/Vis:** Para las diversas determinaciones espectrofotométricas se utilizó un equipo Perkin-Elmer Lambda-2, las celdas utilizadas son de cuarzo, marca Perkin-Elmer con longitud de paso ( $b$ )=1 cm.

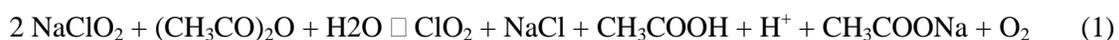
**HPLC:** Se utilizó un equipo de cromatografía líquida Varian Super Star para la determinación de productos de reacción. **Software utilizado para análisis**

**estadístico:** En los cálculos matemáticos de Análisis de Varianza y diseño de experimentos 2k factorial se utilizó el software Wolfram Mathematica 7.0 (Wolfram Research, 2008).

## 4.3 Métodos analíticos empleados

### 4.3.1 Formación del oxidante dióxido de cloro (ClO<sub>2</sub>) y caracterización

De acuerdo a W. Masschelein, este oxidante se puede preparar por la reacción de acidificación de una solución de clorito de sodio con anhídrido acético a temperatura ambiente y se reporta que el índice máximo de rendimiento es de alrededor de 52 ±2%. Se adicionan 0.5 moles de anhídrido acético a 1.0 moles de clorito de sodio y esta mezcla se agita por aproximadamente media hora. Durante la reacción se producen ClO<sub>2</sub>, Cl<sub>2</sub> y algunos subproductos gaseosos, sin embargo la mezcla gaseosa pasa a través del agua en varias trampas y finalmente el ClO<sub>2</sub> queda puro en solución acuosa. Después, esta solución de ClO<sub>2</sub> fue caracterizada por UV-Vis observando una banda en la región UV a 360 nm. Por medio de este método, es posible obtener una pureza del dióxido de cloro de hasta el 99%, en donde no hay formación de Cl<sub>2</sub> y no queda clorito de sodio sin reaccionar. La preparación de dióxido de cloro se expresa a través de la siguiente ecuación (Hong and Rapson, 1968):



La formación de dióxido de cloro (Figura 4.2) fue llevada a cabo a escala laboratorio (aproximadamente 100 mL cada vez). Se realizó por medio de la técnica antes mencionada en un conjunto de cuatro frascos de vidrio conectados entre sí, en el primer frasco se lleva a cabo la reacción, consistente en la adición de anhídrido acético concentrado a una solución acuosa de clorito de sodio, la relación teórica es de 2 a 1, el anhídrido acético es adicionado lentamente ya que de lo contrario la reacción puede ser explosiva, en los frascos sucesivos se va purificando el gas hasta obtener en el tercer frasco ClO<sub>2</sub> con alta pureza en solución con agua. Para lograr esto, se mantiene el sistema a bajas temperatura (~2 °C) sumergiendo en hielo cada

uno de los recipientes de reacción. El tiempo total de reacción reportado en la bibliografía es de aproximadamente 20 minutos (Deshwal and Lee, 2005).



**Figura 4.2.** Sistema para la producción de dióxido de cloro en el laboratorio

#### 4.3.2 Diseño de experimentos $2^k$ factorial

Después de preparar el  $\text{ClO}_2$  se decidió analizar su aplicación en la degradación de efluentes industriales, por lo tanto se necesita analizar su reactividad en forma de un diseño de experimentos. En el diseño y realización de experimentos, se busca mejorar las condiciones de las variables de los experimentos, tales como la concentración de reactantes y temperaturas. Estos parámetros son vitales en el control de la velocidad de reacción. Por lo tanto, se realizaron los diseños de experimentos, a nivel laboratorio para conocer las posibles interacciones entre las diferentes

variables que intervienen y a nivel industrial para optimizar procesos y así obtener los beneficios que esto conlleva como puede ser menor gasto en materia prima, mejor calidad en el producto, menor inversión, menor desperdicio y mayores ganancias. Por medio de este método se escogió un diseño de experimentos del tipo  $2^k$  factorial para conocer las mejores condiciones en que puede trabajar el compuesto estudiado, en este caso el dióxido de cloro ( $\text{ClO}_2$ ). En el diseño de experimentos  $2^k$  factorial, el exponente  $k$  se refiere al número de parámetros que se estudiarán (variables independientes), mientras que el 2 se refiere a los distintos niveles que se trabajaran de estos parámetros. Con la información obtenida, se pudo saber si alguna variable puede afectar de manera directa la reacción, además de saber si hay interacción entre variable (Montgomery and Rugner, 2002).

#### **4.3.2.1 Planeación experimental**

En la programación del diseño de experimentos se estudió la reacción de dióxido de cloro con contaminantes como fenoles o aminas aromáticas y para lograr mayores eficiencias en la degradación de compuestos fenólicos y anilínicos a través de un diseño de experimentos  $2^3$  factoriales (indicado abajo).

$x_1$ : relación  $[\text{ClO}_2]/[\text{contaminante}]$

$x_2$ = temperatura °C

$x_3$ = concentración de contaminante (mM/L)

Para llevar a cabo el diseño de experimentos  $2^3$  factorial, se realizó un arreglo gráfico utilizando signos + y - , arreglo conocido como arreglo de Yates. En este tipo de arreglos el signo + representa el nivel alto de la variable en cuestión, y el signo - representa el nivel bajo (Tabla 4.1).

**Tabla 4.1.** Matriz del diseño de experimentos para la oxidación por ClO<sub>2</sub>

Combinación	1	A	B	C	AB	AC	BC	ABC
Tratamiento		Radio	t. °C	conc. [mol/L]				
1	+	-	-	-	+	+	+	-
A	+	+	-	-	-	-	+	+
B	+	-	+	-	-	+	-	+
C	+	-	-	+	+	-	-	+
AB	+	+	+	-	+	-	-	-
AC	+	+	-	+	-	+	-	-
BC	+	-	+	+	-	-	+	-
ABC	+	+	+	+	+	+	+	+

Donde A, B y C representan las variables, mientras que a, b y c representan el nivel alto, el nivel bajo se da en los casos en que no se representa la letra, de acuerdo a la siguiente tabla:

**Tabla 4.2.** Parámetros de trabajo para el experimento 2<sup>3</sup> factorial.

Símbolo	Variable	Nivel alto(+)	Nivel bajo(-)
A	Relación oxidante/ sustrato	1:1	1:2
B	Temperatura °C	20	10
C	Concentración de sustrato (M)	0.001	0.0005

Los experimentos realizados en el experimento 2<sup>k</sup> factorial fueron realizados en condiciones ambientales, en tubos de ensaye en volúmenes de 10 mL, donde se adicionó inicialmente una solución de fenoles de concentración conocida (sustrato), donde posteriormente, de acuerdo a las tablas anteriormente descritas, se agrega el oxidante en la cantidad requerida para cada experimento. Al mismo tiempo, se realizó la lectura espectrofotométrica de la disminución en la absorbancia del oxidante (ClO<sub>2</sub>), donde esta disminución es el volumen de oxidante e indirectamente

un evidencia de que la oxidación se está llevando a cabo. Cada uno de los experimentos fue hecho por triplicado para asegurar la reproducibilidad.

#### 4.3.2.2 Cálculo y análisis del efecto de las variables

En los experimentos de tipo  $2^k$  factorial, lo que se busca es conocer los efectos de cada uno de las variables en el experimento, por lo tanto, se utilizan técnicas estadísticas tales como el análisis de varianza en experimentos (ANOVA). El fin de este experimento fue conocer que efectos pueden alterar de manera significativa la reacción y así encontrar los efectos que realmente pueden describir el comportamiento del sistema (Montgomery and Rugner, 2002). Para saber la importancia de cada una de las variables trabajadas, fue necesario calcular los efectos y contrastes de cada uno de los parámetros estudiados:

$$\text{Contraste de } A = [a + ab + ac + abc - (1) - b - c - bc] \quad 4.1$$

$$\text{Efecto de } A = \frac{1}{4n} [a + ab + ac + abc - (1) - b - c - bc] \quad 4.2$$

Una vez obtenidos y analizados los efectos, pudieron establecerse las condiciones óptimas para la acción del dióxido de cloro sobre los diferentes contaminantes. El análisis de los resultados fue calculado por medio de programas computacionales especiales en estadística, y por medio del análisis de varianza se pudo obtener un modelo matemático en forma de un polinomio que por una ecuación general, explica las diversas interacciones entre los diferentes efectos:

$$Y = \beta_0 - \beta_1 x_1 + \beta_{123} x_{123} + \beta_3 x_3 - \beta_2 x_2 + \beta_{13} x_{13} + \beta_{12} x_{12} + \beta_{23} x_{23} \quad 4.3$$

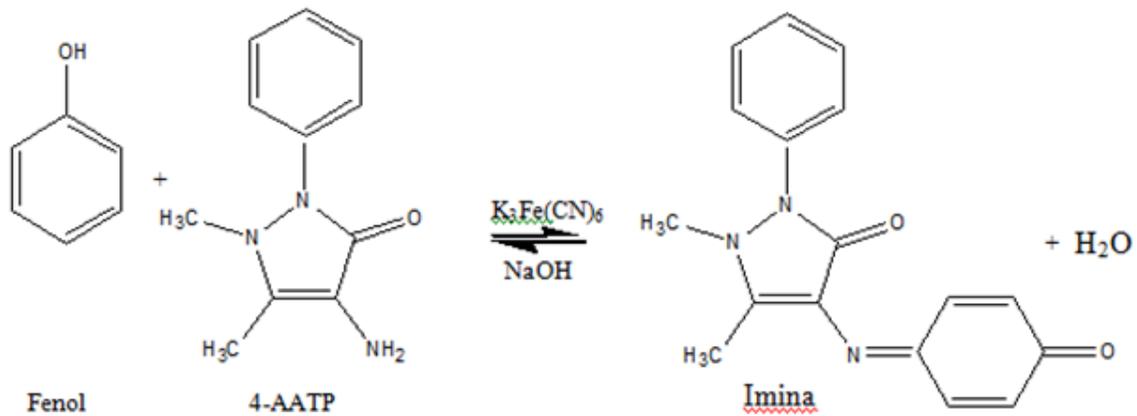
Una vez obtenido el modelo matemático, se pudo conocer el umbral en que la oxidación por medio de dióxido de cloro alcanza los mejores rendimientos, la cual fue después corroborada experimentalmente (Wolfram Research, 2008).

#### **4.4 Degradación de fenoles**

Para comprobar la hipótesis propuesta, se llevó a cabo la oxidación de compuestos fenólicos (fenol, *p*-clorofenol, 2,4-diclorofenol y 2,4,6-triclorofenol) por medio de dióxido de cloro en las condiciones estudiadas obtenidas del experimento  $2^k$  factorial. Debido a que no es posible medir directamente la concentración de fenoles por medio de espectrofotometría UV-Vis, para las determinaciones se utilizó una técnica colorimétrica, que forma un complejo de color directamente proporcional a la concentración de fenoles en solución. Todos los experimentos de degradación de los cuatro diferentes compuestos fenólicos fueron llevados a cabo por triplicado para corroborar resultados (Ganiev, Ganieva et al., 2004).

##### **4.4.1 Determinación de fenoles por método colorimétrico de aminoantipirina (AAP)**

La reacción de un tinte 4-Aminoantipirina (4-AAP) con el compuesto aromático fue empleada para evaluar la concentración de fenoles a través de la formación de una molécula conjugada (Figura 4.3) con pico de absorción en los 500 nm (Martinez, 2002).



**Figura 4.3.** Reacción entre fenol y AAP para la formación de complejo coloreado.

Este método es útil para la determinación de fenol, así como de fenoles sustituidos y esta reacción consiste en la oxidación del analito en medio alcalino y la posterior condensación de la 4-aminoantipirina (4-AAP) para formar una imina de color amarillo-naranja que puede ser detectada espectrofotométricamente. Esta técnica fue llevada a cabo en tubos de ensaye, en volúmenes de 10 mL (Tabla 4.3).

**Tabla 4.3.** Determinación de fenoles por 4-AAP

1	10 mL muestra
2	Adición de 0.25 mL de NH <sub>4</sub> OH [0.5 N]
3	Llevar a pH= 7.9 +/- 0.1 con buffer de fosfatos
4	Adicionar 0.1 mL de AAP
5	Adicionar 0.1 mL de K <sub>3</sub> [Fe(CN) <sub>6</sub> ]
6	Agitación por 15 min.
7	Lectura de la muestra a 500 nm

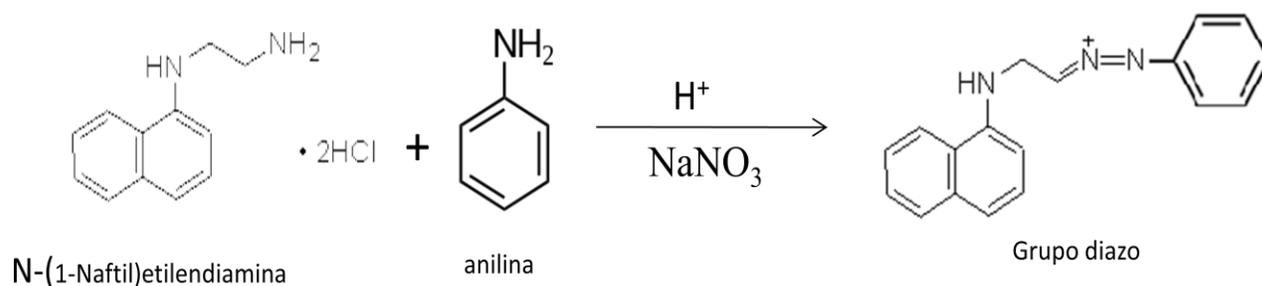
Inicialmente se llevó a cabo una curva de calibración para cada uno de los fenoles estudiados, en esta curva se utilizaron varios puntos usando concentraciones conocidas. Posteriormente y con ayuda de la ecuación de la recta ( $y = m x + b$ ) obtenida a través de la curva de calibración fue posible obtener la concentración de la muestra problema.

## 4.5 Degradación de aminas aromáticas

Similarmente a la metodología que se empleó para la medición de la concentración de fenoles se utilizó una técnica colorimétrica utilizando la espectrofotometría UV-Vis para la determinación de la concentración de aminas aromáticas. Para comprobar la oxidación de aminas aromáticas, se utilizaron las condiciones óptimas que se obtuvieron a partir del diseño de experimentos  $2^k$  factorial.

### 4.5.1 Determinación de aminas aromáticas por el método colorimétrico de N-(1-Naftil) etilendiamina), (N-Na)

En el caso de las aminas aromáticas, se formó un complejo diazo entre la amina y un agente complejante N-(1-Naftil)etilendiamina (N-Na), esta técnica resulta adecuada para la determinación de la mayoría de las aminas aromáticas como se indica en la siguiente reacción:



**Figura 4.3.** Reacción entre anilina y N-Na para la formación de complejo coloreado (Fan, Huang et al., 2004).

En este método se formó una molécula conjugada que presenta colores que van del rojo al morado, a una diferente longitud de onda, dependiendo de la amina aromática utilizada (Tabla 4.4). Esta reacción fue llevada a cabo en tubos de ensaye con

muestras de 10 mL, siguiendo la metodología reportada (Norwitz and Keliher, 1982).

**Tabla 4.4.** Determinación espectrofotométrica de aminas aromáticas por método de N-(1-naftil)etilendiamina

Amina aromática	Color	mL de reactivo	$\lambda_{\text{máx.}}$ (nm)	A (0.05mg/50 mL)
<i>p</i> -cloroanilina	Rojo-morado	0.2	556	0.446
<i>p</i> -nitroanilina	Rojo-morado	0.2	546	0.469
<i>p</i> -metilanilina	Violeta	0.5	566	0.308
Anilina	Rojo-morado	0.5	554	0.584

**Tabla 4.5.** Determinación de anilinas por diazotización (Norwitz and Keliher, 1992)

1	Volumen de anilina muestra
2	7 mL de agua destilada
3	0.6 mL de HCl [1 N]
4	0.2 mL de nitrito de sodio (NaNO <sub>2</sub> ) al 1%
5	Agitar y esperar 5 minutos
6	0.2 mL de ácido sulfámico al 3%
7	Aforar a 10 mL y esperar 10 minutos
8	0.2 o 0.5 mL de N-(1-Naftil)etilendiamina al 0.75 % <sup>(1)</sup>
8	Esperar el desarrollo de color por 10 minutos.

1. La diferencia en la adición de N-(1-naftil)etilendiamina, se debe a que las moléculas con grupos negativos desarrollan color con más rapidez y menor adición de N-(1-naftil)etilendiamina

Inicialmente se hizo una curva de calibración de aminas empleando diferentes concentraciones, posteriormente se determinó la concentración de anilinas a diferentes tiempos en la reacción de oxidación. Para la confiabilidad del método, se ajustaron las concentraciones de la curva de calibración de acuerdo a la sensibilidad de cada amina aromática (Tabla 4.5).

## 4.6 Cinética de degradación de contaminantes aromáticos

La cinética de degradación de anilinas y fenoles se determinó para los diferentes compuestos contaminantes y se calcularon las constantes de velocidad  $k$ , así como el orden de reacción. Además, se aplicaron los datos de cinética en las ecuaciones de primer o segundo orden de reacción para determinar el orden de reacción:  $a$ = concentración inicial;  $x$ = concentración final del compuesto (Castellan, 1990).

$$k = \left( \frac{1}{x - a} \right) / t$$

Así mismo, se determinó el intervalo de tiempo necesario para que la concentración inicial se reduzca a la mitad, parámetro conocido como tiempo de vida media.

$$T_{1/2} = 1/k(a)$$

## 4.7 Parámetros cinéticos para la degradación de aminas aromáticas y fenoles

A través de la cinética de reacción para cada uno de los compuestos, se obtuvieron datos teóricos que sirven para sustentar los datos obtenidos experimentalmente. Estos datos son útiles en la comprensión de los mecanismos de reacción y pueden predecir la factibilidad de la reacción.

- » *Energía libre de Gibbs ( $\Delta G$ ):* La energía libre de Gibbs es un parámetro termodinámico que da la factibilidad de la reacción química (a presión y temperatura constantes). De esta manera, se puede saber si una reacción química puede ocurrir de manera espontánea (Steinfeld and Hase, 1989).

- $\Delta G = 0$  es la condición de equilibrio en el sistema
  - $\Delta G < 0$  es la condición de espontaneidad
  - $\Delta G > 0$  es la condición de no espontaneidad, esta última condición indica que la reacción no se producirá.
- » *Constante sigma de reacción ( $\Sigma\sigma$ ):* Esta constante se aplica a los diferentes sustituyentes del anillo bencénico en diferentes posiciones como *orto*, *meta* y *para*. Por ejemplo, un valor mayor de  $\sigma$  indica un alto poder de retirar electrones, mientras que un valor menor de  $\sigma$  representa una alta capacidad de ceder electrones, con referencia al hidrogeno (Benson, 1990).
- » *Constante rho de sustituyente ( $\Sigma\rho$ ):* Este valor es una medida de la susceptibilidad a la influencia de los grupos sustituyentes del anillo aromático en la constante de velocidad  $k$ . Una reacción con una constante  $\rho$  positiva, será acelerada por sustituyentes con  $\sigma$  positiva. Este valor se obtiene por medio de la ecuación (McNaught, 1997):

$$\rho = \ln\left(\frac{k_x}{k_H}\right)\Sigma\sigma$$

#### 4.8 Determinación de productos de reacción por HPLC

Después de llevar a cabo la reacción de oxidación de los diferentes compuestos contaminantes como fenoles y aminas por dióxido de cloro, se identificaron los productos principales de reacción por medio de High Performance Liquid Chromatography (HPLC) y se corroboró la oxidación efectiva de los compuestos y también se detectaron los productos formados después de la oxidación. Así se puede tener certeza que los productos formados no tóxicos para los sistemas biológicos y

posteriormente tener bases sólidas para proponer este tipo de tratamiento a gran escala para efluentes industriales (Brillas, Mur et al., 1999; Janda and Svecova, 2000).

Se prepararon soluciones de cada uno de los compuestos estudiados (fenol, *p*-clorofenol, 2,4-diclorofenol, 2,4,6-triclorofenol, anilina, *p*-nitroanilina y *p*-toluidina) con una concentración de 1.0 mM. Antes de inyectar las soluciones al HPLC, se filtraron a través de un poro de 45  $\mu\text{m}$  y también se ajustó el pH a 7.0 para evitar daño a la columna de HPLC, la columna utilizada fue una columna C-18 de fase reversa; la fase móvil utilizada fue acetonitrilo/metanol (80:20). En el caso de la velocidad de flujo, se ajustó dependiendo de los compuestos; por ejemplo el flujo para los fenoles fue de 0.5 mL/min y en el caso de las anilinas fue de 0.3 mL/min al cual los picos de los compuestos pudieron ser separados. Se utilizó un estándar de *p*-benzoquinona, la cual ha sido reportada como uno de los subproductos de reacción mayoritaria en la oxidación de fenoles y como un presunto subproducto de reacción en la oxidación de anilinas, sin embargo, poca información bibliográfica existe respecto a la oxidación de anilinas por medio de  $\text{ClO}_2$  (Fan, Huang et al., 2004).

Antes de analizar las muestras de oxidación se analizaron los estándares de compuestos, tal como fenoles y aminas. Después se llevó a cabo la reacción de oxidación de cada uno de los compuestos por  $\text{ClO}_2$ , una vez transcurrido el tiempo de reacción (8.0 minutos para fenoles y 10.0 minutos para las anilinas) se inyectó la muestra y se observaron los productos de reacción para saber si hay remanente de producto sin reaccionar y saber cuáles son los productos de reacción formados. Todas las soluciones utilizadas fueron a una concentración 1.0 mM y en las condiciones optimizadas a través del experimento  $2^k$  ( $k=3$ ) factorial.

## 5. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

---

### 5.1 Preparación y caracterización del oxidante

Se preparó el dióxido de cloro como se indica en la metodología (Aston, 1948) y se empleó en la oxidación de contaminantes la cual fue medida por disminución de la absorbancia de dióxido de cloro en el espectro UV-Vis. Los datos de la absorbancia de ClO<sub>2</sub> se convirtieron a concentración y se graficaron concentración contra tiempo para determinar la velocidad y orden de degradación. Además, se encontraron las mejores condiciones de operación por el diseño de experimentos 2<sup>k</sup> factorial para la oxidación de contaminantes por ClO<sub>2</sub>. Así mismo se determinaron los productos intermediarios por HPLC.

Para preparar ClO<sub>2</sub>, la reacción que se lleva a cabo se basa en la reacción entre anhídrido acético y clorito reportada por Maschelein:



La relación estequiométrica utilizada fue 1:1 de clorito de sodio/anhídrido acético, con un pequeño exceso de anhídrido acético para garantizar la capacidad ácida del sistema, todo esto en solución acuosa, con la finalidad de burbujear el gas formado y tener una solución acuosa de dióxido de cloro. La reacción se lleva a cabo por 20 minutos aproximadamente. Durante esta reacción, el protón no balanceado puede ser neutralizado por los álcalis presentes en el clorito o puede actuar en alguna de las reacciones del clorito de sodio con ácidos, además, durante la reacción se puede observar una acidificación de la solución, provocada por el exceso de protones en la solución donde el pH final varía entre 3 y 5 (Deshwal and Lee, 2005; Lee, 2005)

Se observó tanto en la investigación bibliográfica (Maschelein *et. al*), como en el trabajo experimental, que el rendimiento en la reacción de formación de ClO<sub>2</sub> por este método se mejoró al utilizar agua corriente en lugar de agua destilada o desionizada porque con la presencia de cloro en el agua corriente se cataliza más la reacción, teniendo mayor disponibilidad de cloro y propiciando un medio rico en electrones que acelera la reacción (Tabla 5.1).

**Tabla 5.1.** Reacción de ácido acético con clorito de sodio

[NaClO <sub>2</sub> ] <sub>inicial</sub> mol/L	[ClO <sub>2</sub> ] <sub>final</sub> mol/L	Rendimiento promedio (%)
2.3 M	1.25 M	52
2.3 M	1.12 M	52
2.3 M	0.96 M	48
2.3 M	1.05 M	50

Cada vez que el dióxido de cloro fue producido en el laboratorio se caracterizó midiendo su absorbancia en el pico reportado por la literatura, a ~360 nm a través de un espectrofotómetro UV-Vis Perkin-Elmer Lambda 2 (Gordon and Rosenblatt, 2005). Además para medir la concentración del ClO<sub>2</sub>, se aplicó la ley de Lambert-Beer, que relaciona la absorbancia de una muestra, la constante de absorptividad molar y su concentración. La absorptividad molar del ClO<sub>2</sub>, fue 1250 mol<sup>-1</sup>cm<sup>-1</sup> la cual coincide con datos reportados. La ley de Lambert-Beer está definida por la ecuación (Daniels and Whitehead, 1957):

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

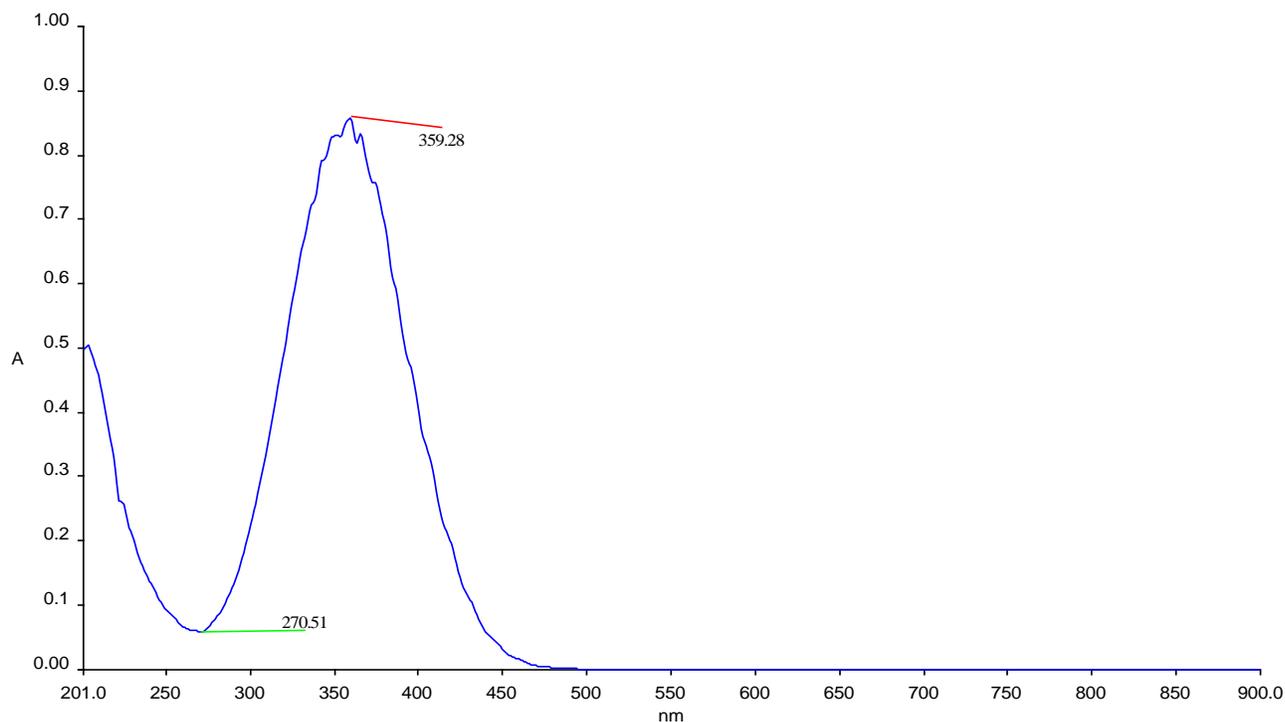
Donde:

A= Absorbancia

$\varepsilon$ = Absorptividad molar (mol<sup>-1</sup>cm<sup>-1</sup>)

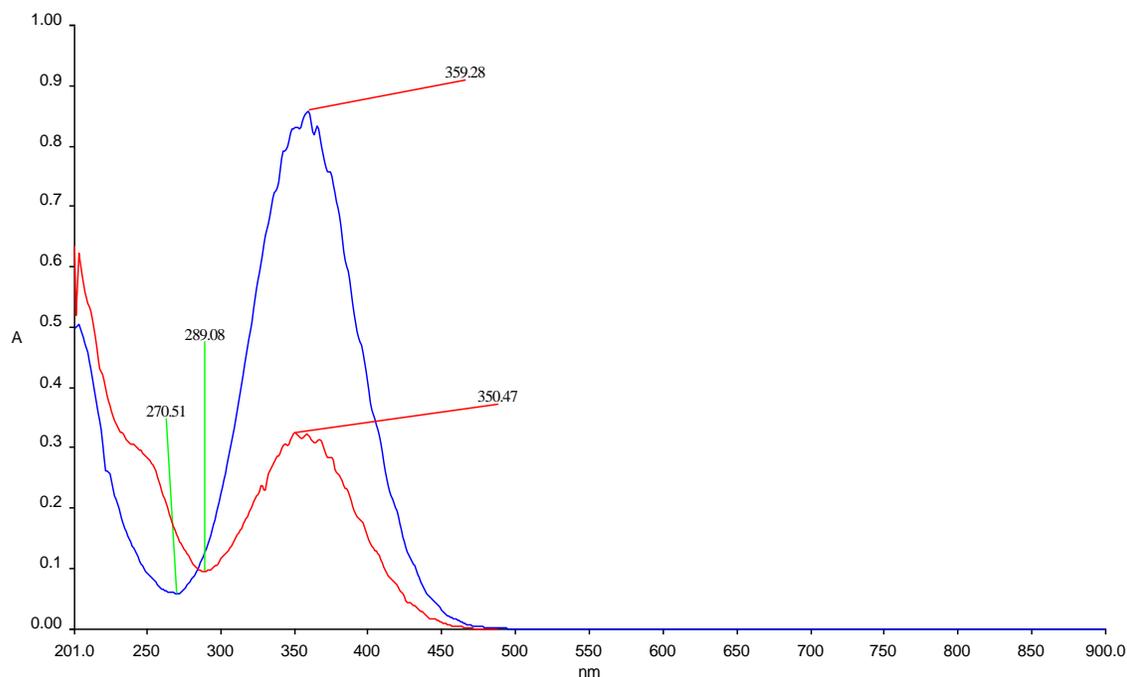
$l$ = longitud de paso de la luz (cm)

La figura 5.1 muestra la caracterización que se realizó por UV-Vis después de la preparación de  $\text{ClO}_2$  observándose un pico a 359.38 nm y donde se obtuvieron concentraciones de hasta  $1.25 \text{ M} \pm 0.4$ .



**Figura 5.1.** Caracterización del dióxido de cloro producido en el laboratorio.

El dióxido de cloro en solución acuosa es un oxidante estable y puede ser almacenado a bajas temperaturas en altos grados de pureza. Sin embargo, se descompone lentamente después de dos meses (Figura 5.2 y Tabla 5.2), esto puede ser comprobado midiendo la disminución en la absorbancia conforme pasan los días (Kirk-Othmer, 2007).



**Figura 5.2.** Descomposición del  $\text{ClO}_2$  a través del tiempo.

**Tabla 5.2.** Variación de la concentración de dióxido de cloro en solución acuosa con el paso del tiempo

Tiempo (días)	Concentración (mol/L)
1	0.45
7	0.20
14	0.10
21	0.04

## 5.2 Diseño de experimentos $2^k$ factorial

Para poder conocer las mejores condiciones en que se pueden llevar a cabo las reacciones de oxidación, se recurrió a un experimento  $2^k$  factorial, con un número de variables  $n=3$  (Tabla 5.3).

**Tabla 5.3.** Condiciones experimentales para el experimento 2<sup>k</sup> factorial

Combinación Tratamiento	1	A Proporción	B T.°C	C [mM]	AB	AC	BC	ABC
1	+	1:2	10	0.5	+	+	+	-
A	+	1:1	10	0.5	-	-	+	+
B	+	1:2	20	0.5	-	+	-	+
C	+	1:2	10	1.0	+	-	-	+
AB	+	1:1	20	0.5	+	-	-	-
AC	+	1:1	10	1.0	-	+	-	-
CB	+	1:2	20	1.0	-	-	+	-
ABC	+	1:2	20	1.0	+	+	+	+

Para medir la manera en que diferentes factores afectan la reacción de oxidación, se midió la disminución de la concentración de ClO<sub>2</sub> a lo largo de la reacción, entre mayor sea la disminución de la concentración de dióxido de cloro, mejores condiciones se tendrán para la oxidación y se obtendrán mayores rendimientos.

- Oxidación de fenol

Combinación Tratamiento	A Proporción	B T.°C	C [mM]	Gasto ClO <sub>2</sub> (%)
1	1:2	10	0.5	63.43
A	1:1	10	0.5	45.31
B	1:2	20	0.5	61.09
C	1:2	10	1.0	74.90
AB	1:1	20	0.5	34.59
AC	1:1	10	1.0	46.72
CB	1:2	20	1.0	55.38
ABC	1:2	20	1.0	51.70

- Oxidación de *p*-clorofenol

Combinación Tratamiento	A Proporción	B T.°C	C [mM]	Gasto ClO <sub>2</sub> (%)
1	1:2	10	0.5	47.23
A	1:1	10	0.5	46.88
B	1:2	20	0.5	53.11
C	1:2	10	1.0	66.20
AB	1:1	20	0.5	50.03
AC	1:1	10	1.0	56.80
CB	1:2	20	1.0	65.84
ABC	1:2	20	1.0	65.66

- Oxidación de 2,4-diclorofenol

Combinación Tratamiento	A Proporción	B T.°C	C [mM]	Gasto ClO <sub>2</sub> (%)
1	1:2	10	0.5	8.0
A	1:1	10	0.5	1.0
B	1:2	20	0.5	2.0
C	1:2	10	1.0	25.0
AB	1:1	20	0.5	7.0
AC	1:1	10	1.0	24.4
CB	1:2	20	1.0	23.3
ABC	1:2	20	1.0	26.5

- Oxidación de 2,4,6-triclorofenol

Combinación Tratamiento	A Proporción	B T.°C	C [mM]	Gasto ClO <sub>2</sub> (%)
1	1:2	10	0.5	7.0
A	1:1	10	0.5	1.0
B	1:2	20	0.5	1.0
C	1:2	10	1.0	24.64
AB	1:1	20	0.5	6.0
AC	1:1	10	1.0	24.0
CB	1:2	20	1.0	23.3
ABC	1:2	20	1.0	26.0

Los datos mostrados son el promedio de las diferentes repeticiones realizadas donde cada uno de los experimentos se hizo por triplicado a fin de garantizar la reproducibilidad y evitar errores. Para los análisis estadísticos se recurrió al software Wolfram Mathematica en su versión 7.0 (Wolfram Research, 2008).

### 5.2.1 Cálculo y análisis del efecto de las variables

Los resultados de la oxidación de fenoles se promediaron y se condensaron en una matriz (Figura 5.4), para hacer el análisis de varianza y conocer los efectos de cada uno de los diferentes tratamientos para saber cuál es el tratamiento más adecuado para obtener los mejores rendimientos.

**Tabla 5.4.** Matriz de diseño de experimentos  $2^3$  factorial para la oxidación de fenoles por  $\text{ClO}_2$ .

Combinación de tratamiento	A Proporción	B T °C	C [mM]	Degradación	Total
1	-	-	-	55.68 63.43	59.64
a	+	-	-	48.40 45.31	46.85
b	-	+	-	58.50 61.09	59.79
c	-	-	+	70.07 74.90	72.48
ab	+	+	-	32.79 34.59	33.69
ac	+	-	+	46.16 46.72	46.44
bc	-	+	+	60.02 55.38	57.7
abc	+	+	+	51.30 51.70	51.5

### 5.2.1.1 Efectos

En un análisis de varianza (ANOVA), el efecto mayor es la combinación de variables que más afecta a la reacción. Observando los resultados de la oxidación de fenoles se calculan los efectos reales para cada uno de los diferentes tratamientos utilizados para finalmente elegir aquellos que verdaderamente pueden afectar el comportamiento del sistema. Para el cálculo de los efectos de cada uno de los tratamientos, se utiliza la ecuación:

$$\text{Efecto: } \frac{\text{Contraste}}{n 2^{k-1}}$$

En donde  $n$  es el número de replicas del experimento,  $k$  el número de variables analizadas (en el presente trabajo  $n=2$  y  $k=3$ ) y el contraste es la diferencia en los

resultados obtenidos cuando cada uno de los tratamientos es utilizado en su nivel alto (+) o bajo (-), se puede calcular los contrastes de cada tratamiento por:

$$\text{Contraste de A} = [a + ab + ac + abc - (1) - b - c - bc]$$

Por ejemplo, en el contraste de A, se sumaran todos aquellos tratamientos en los que la variable a se encuentre en un nivel alto: *a*, *ab*, *ac* y *abc*, mientras que los tratamientos en los que la variable *a* se encuentran en un nivel bajo se restaran: *b*, *c*, y *bc* (Tabla 5.6).

**Tabla 5.5.** Efectos principales de cada uno de los tratamientos utilizados en el diseño de experimentos  $2^3$  factorial

Tratamiento	Efecto
<i>A</i>	-17.78
<i>B</i>	-5.68
<i>C</i>	7.03
<i>Ab</i>	1.63
<i>Ac</i>	1.66
<i>bc</i>	0.82
<i>abc</i>	8.28

Para la oxidación de fenoles por dióxido de cloro, el factor que más influye en cada uno de los sistemas estudiados fue  $x_3 = \text{concentración de contaminante (mM/L)}$  seguido de la variable  $x_1$ : *relación  $[ClO_2]/[\text{contaminante}]$* , por lo tanto, la combinación de condiciones en que se obtuvieron los mayores rendimientos oxidación fue la combinación que se utilizó en la experimentación real. Estas condiciones fueron las de la combinación ABC del diseño de experimentos: Proporción oxidante-sustrato= 1:2, Temperatura= 20 °C (temperatura ambiente) y concentración de sustrato= 1.0 mM.

**Tabla 5.6.** Análisis de varianza de la oxidación de fenoles por ClO<sub>2</sub>

Tratamiento	Grados de libertad	Efecto	Suma de cuadrados	Media de los cuadrados	Relación F	Valor P
A	1	-17.78	10.400	10.400	1.362	0.27671
B	1	-5.68	752.131	752.131	98.532	8.9×10 <sup>-6</sup>
C	1	7.03	611.326	611.326	80.086	0.00001
Ab	1	1.63	10.660	10.660	1.396	0.27123
Ac	1	1.66	11.055	11.055	1.448	0.26319
bc	1	0.82	2.706	2.706	0.354	0.56803
abc	1	8.28	493.506	493.506	64.651	0.00004
Error	8		61.066			
Total	15		1952.85			

### 5.2.1.2 Análisis de residuos

En el análisis de varianza es importante saber si los resultados están dentro de una distribución normal o si hay algún dato que se aleje de la tendencia y pueda significar algún problema con el modelo matemático planteado, por lo que se recurre al análisis de residuos. A partir del análisis realizado, se puede ver que las combinaciones con los efectos más grandes son C y ABC, por lo que el modelo de regresión para predecir los valores residuales será:

$$y = \beta_0 + \beta_3 x_3 + \beta_{123} x_1 x_2 x_3 + \epsilon$$

A partir de esta ecuación se calcularon los residuos para cada uno de los tratamientos, por ejemplo, en el caso del tratamiento (1), en que A, B y C se encuentran en un nivel bajo, la ecuación será del tipo:

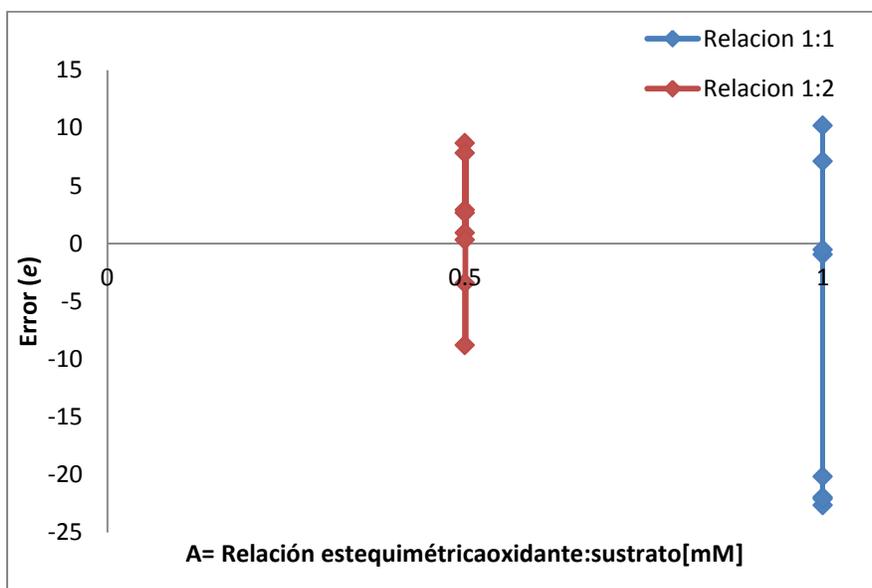
$$y = 53.51 + 7.03(-1) + 8.28(-1)(-1) = 54.76$$

Debido a que los valores de remoción obtenidos para esta combinación son 55.68 y 63.43, los residuos serán el producto de restar a los resultados experimentales el resultado del modelo de regresión:

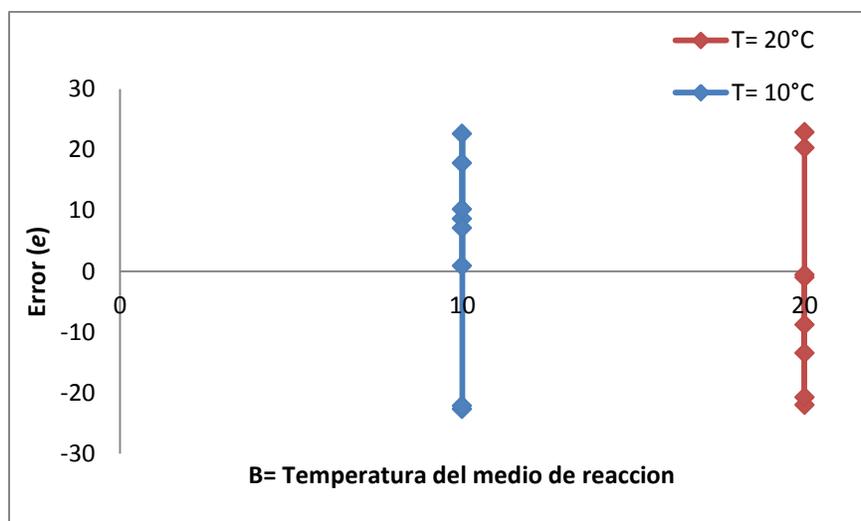
$$Error = 55.68 - 54.76 = 0.92$$

$$Error = 63.43 - 54.76 = 8.67$$

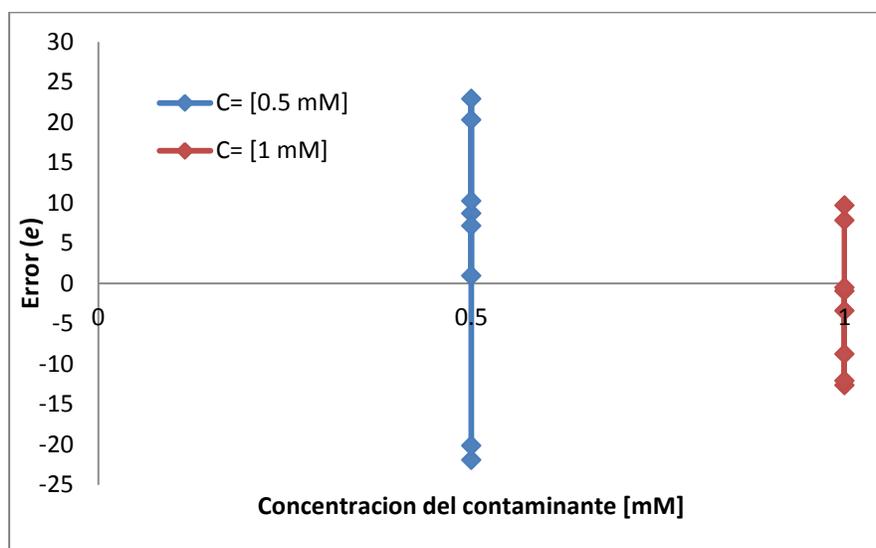
Finalmente los residuos son graficados para cada uno de los parámetros analizados A, B y C, para poder saber si hay algún dato que se salga de la linealidad y pueda representar un error experimental y por tanto, resultados erróneos (Figura 5.3).



**Figura 5.3.** Gráfica de residuos de experimento  $2^k$  factorial contra el parámetro A: relación estequiométrica de la reacción.



**Figura 5.4.** Gráfica de residuos de experimento  $2^k$  factorial contra el parámetro B: temperatura del medio de reacción



**Figura 5.5.** Gráfica de residuos de experimento  $2^k$  factorial contra el parámetro C: concentración de sustrato.

Como se puede observar en las gráficas del diseño de experimentos, los errores bajo las condiciones optimizadas (valores en rojo) en las figuras 5.3, 5.4 y 5.5 tienen una distribución regular entre los valores positivos y negativos de los errores, mientras que los errores sin estudios de optimización (en azul) presentan grandes variaciones en los errores, así se comprobó que al estudiar la optimización de una reacción, los

errores obtenido serán menores y distribuidos de manera más equitativa, lo que llevara a una menor dispersión de datos y mayor reproducibilidad.

### 5.2.2 Modelo Matemático

El modelo matemático obtenido para el diseño de experimentos  $2^k$  factorial explica de manera matemática las interacciones que hay entre cada uno de las combinaciones. Esta ecuación de forma polinómica puede ser utilizada en la creación de modelos matemáticos (Montgomery D. C., 2002).

$$\hat{y} = \beta_0 - \beta_1 x_1 + \beta_{123} x_{123} + \beta_3 x_3 - \beta_2 x_2 + \beta_{13} x_{13} + \beta_{12} x_{12} + \beta_{23} x_{23}$$

Una vez sustituidos los datos obtenidos experimentalmente se obtuvo el modelo matemático que explica las interacciones de todos los efectos para el comportamiento del dióxido de cloro como oxidante (Tabla 5.7).

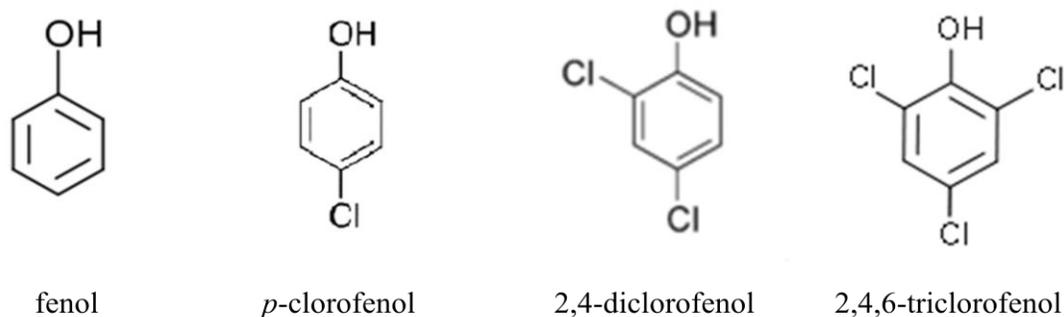
$$\hat{y} = 53.5138 - 8.8936 x_1 + 4.1449 x_{123} + 3.5175 x_3 - 2.8413 x_2 + 0.83115 x_{13} + 0.81505 x_{12} + 0.4113 x_{23}$$

**Tabla 5.7.** Condiciones mejoradas para la oxidación de compuestos orgánicos por  $\text{ClO}_2$

Tratamiento	Proporción molar (oxidante: sustrato)	Temperatura °C	Concentración de sustrato [mM]
ABC	1:2	20	1.0

### 5.3 Degradación de fenoles con dióxido de cloro

Se llevó a cabo la degradación de fenoles por  $\text{ClO}_2$ , con diferentes compuestos de la familia de los fenoles (Figura 5.6):



**Figura 5.6.** Fenoles estudiados para la oxidación por  $\text{ClO}_2$

Para analizar el carácter electrófilo y nucleófilo de fenoles con dióxido de cloro se llevó a cabo la oxidación de cada uno de los compuestos mencionados anteriormente. Por ejemplo el 2,4,6-triclorofenol donde tres átomos de cloro unidos al anillo retiran densidad electrónica del anillo, por lo tanto su reactividad con el radical de dióxido de cloro se espera que sea lenta; sin embargo, en el fenol la densidad electrónica en el anillo es mucho mayor en comparación con 2,4,6 triclorofenol. Por lo tanto, la reactividad del fenol con el dióxido de cloro se espera que sea más alto dentro de la familia de los fenoles (Pandiyán, 2002).

Como se mencionó en la metodología, en las determinaciones de la concentración de fenoles se utilizó la técnica colorimétrica 4-aminoanitipirina (4AAP), en la cual los fenoles forman un complejo coloreado que es detectable por espectrofotometría UV-Vis con absorbancia a 500 nm, la cual es directamente proporcional a la concentración. Por lo tanto la curva de calibración fue obtenida empleando diferentes concentraciones de fenoles preparados en medio 50:50 EtOH:H<sub>2</sub>O aplicando la ley de Lambert-Beer y se realizaron por triplicado para la consistencia de resultados. Además, las concentraciones conocidas de fenoles se utilizaron para

derivar la curva de calibración: [ $2.0 \times 10^{-5}$ ,  $3.0 \times 10^{-5}$ ,  $4.0 \times 10^{-5}$ ,  $5.0 \times 10^{-5}$ ,  $6.0 \times 10^{-5}$ ,  $7.0 \times 10^{-5}$ ,  $8.0 \times 10^{-5}$  y  $9.0 \times 10^{-5}$  M]. Sin embargo, en altas concentraciones de fenoles (2,4-diclorofenol y 2,4,6-triclorofenol), el método colorimétrico de la 4-aminoantipirina forma precipitados, resultando no ser posible medir su absorbancia. Los coeficientes de correlación lineal ( $r^2$ ) de las curvas de calibración fueron altos (0.98-0.999) y todas las curvas de calibración obtenidas fueron a temperatura ambiente.

### 5.3.1 Reacciones de oxidación de fenoles con dióxido de cloro

Las curvas de calibración de los diferentes fenoles fueron analizadas y se realizaron sus oxidaciones por dióxido de cloro en tubos de ensaye. La concentración inicial de todos los fenoles fue de 1.0 mM en medio de H<sub>2</sub>O:EtOH =50:50 debido a que el fenol y el *p*-clorofenol son solubles en agua, pero el 2,4-diclorofenol y el 2,4,6-triclorofenol son muy poco solubles en agua. Por lo tanto todas las soluciones fueron preparadas en una mezcla de agua etanol. En el experimento de oxidación, a la solución de fenoles se adiciono dióxido de cloro (0.5 mM) en una proporción 1:2 de oxidante: sustrato. Así mismo, se utilizaron las condiciones obtenidas del diseño de experimentos 2<sup>k</sup> factorial. Los experimentos se hicieron por triplicado para mayor consistencia de resultados y promediando los datos para minimizar errores.

Por ejemplo, en el experimento de oxidación de fenol (10.0 mL) que se llevó a cabo en tubos de ensaye a temperatura ambiente; la solución de sustrato (1.0 mM) se midió al tiempo 0 ( $T_0$ ) y posteriormente se añadió el dióxido de cloro (0.5 mM). La degradación de fenol fue analizada en diferentes tiempos por la medición de la concentración de fenol (500 nm) y también por la concentración de ClO<sub>2</sub> (360 nm) en el espectrofotómetro UV-Vis. Para la concentración de los fenoles se empleó la ecuación de la recta despejada convenientemente:

$$x = \frac{y - b}{m}$$

Donde:

$x$ = Concentración de sustrato en el tiempo  $x$

$y$ = Absorbancia

Finalmente, el porcentaje de remoción se calculó por medio de la ecuación:

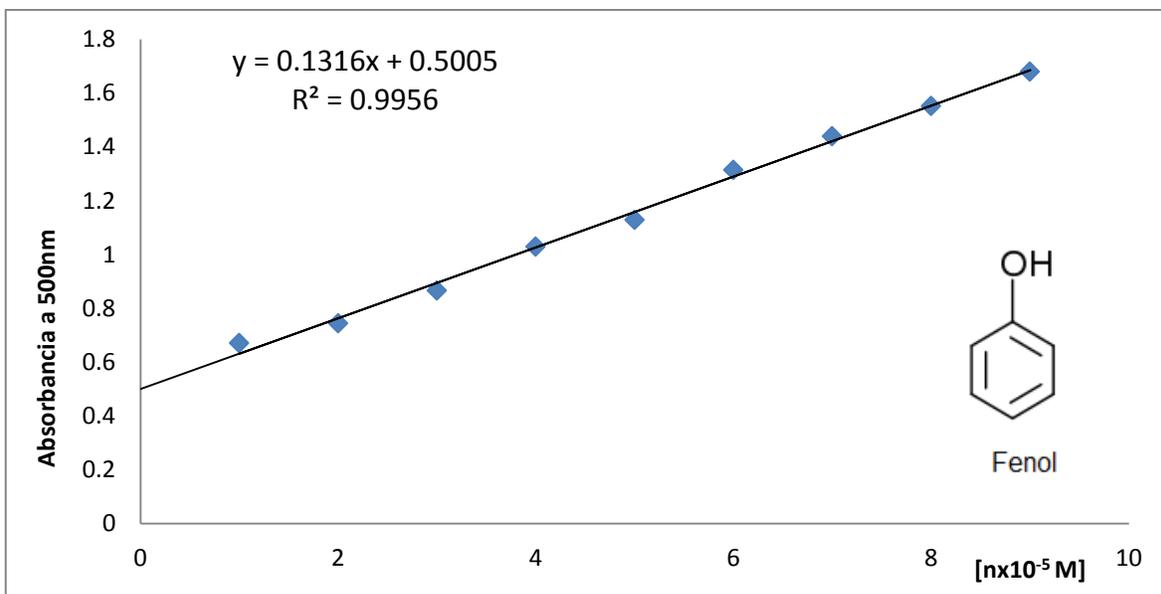
$$[\% \text{ Remocion}] = \left( \frac{\text{Concentracion}_0 - \text{Concentracion}_f}{\text{Concentracion}_0} \right) \times 100$$

Como se indicó anteriormente, todos los experimentos fueron hechos por triplicado para asegurar reproducibilidad.

### 5.3.1.1 Fenol

La curva de calibración de fenol fue determinada por la técnica de 4-aminoantipirina (AAP) y se usaron varios puntos en la curva a concentraciones conocidas desde  $2 \times 10^{-5}$  a  $9 \times 10^{-5}$  M, los experimentos fueron hechos por triplicado y con esto se obtuvo una ecuación para la recta con una  $r^2 = 0.9956$  (Figura 5.7):

$$y = 0.1316x + 0.5005$$



**Figura 5.7.** Curva de calibración para fenol por método AAP

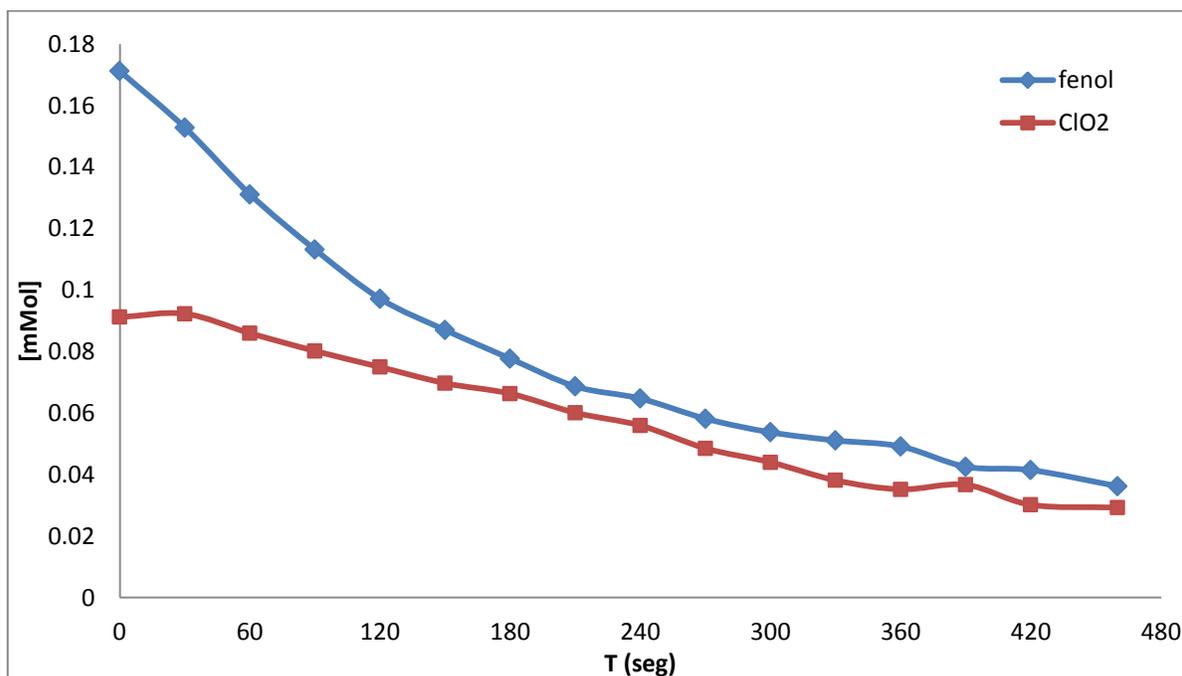
**Tabla 5.8.** Oxidación de fenol por dióxido de cloro a 20 °C, relación sustrato: oxidante 2:1

Tiempo (seg)	Absorbancia (500 nm)	Concentración de fenol [mMol]
0	0.213	0.1711
30	0.191	0.1528
60	0.163	0.1311
90	0.141	0.1131
120	0.121	0.0971
150	0.108	0.0869
180	0.097	0.0777
210	0.085	0.0686
240	0.080	0.0647
270	0.072	0.0581
300	0.067	0.0537
330	0.063	0.0511
360	0.061	0.0491
390	0.053	0.0425
420	0.051	0.0414
460	0.045	0.0362

Calculo del porcentaje de remoción:

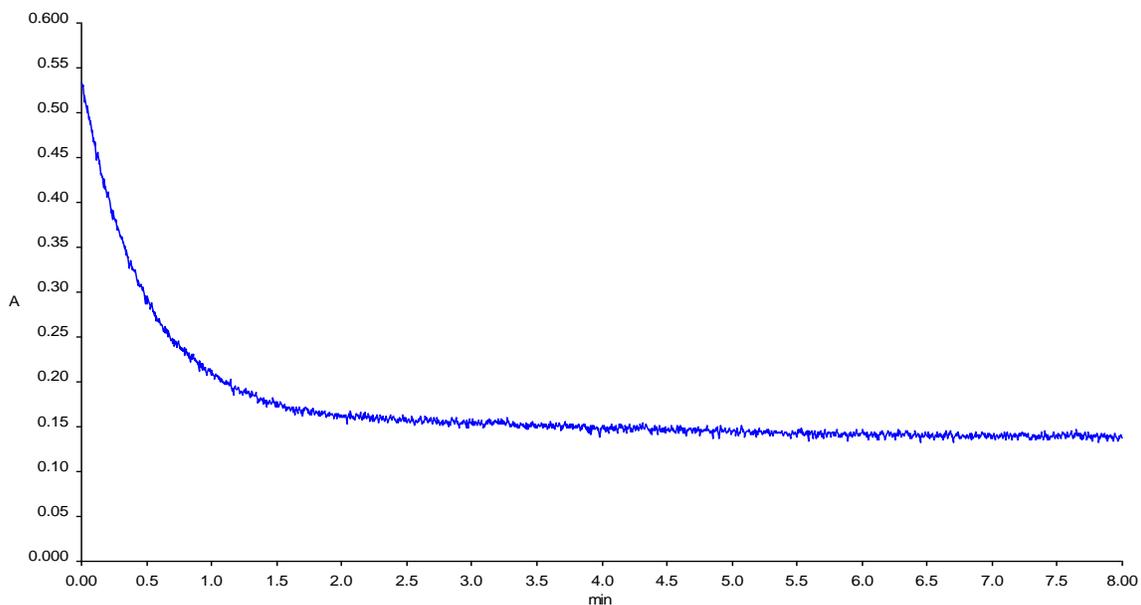
$$[\% \text{ Remocion}] = \left( \frac{0.1711 - 0.03620 \text{ mMol/L}}{0.1711 \text{ mMol/L}} \right) \times 100 = 78.84 \%$$

La degradación de fenol por ClO<sub>2</sub> fue en un alto porcentaje entre la familia de los compuestos fenólicos estudiados y se obtuvo una remoción de 78% ±2, con una disminución de concentración máxima de dióxido de cloro de 62% ±2. Este dato refleja que el fenol se oxida rápidamente en los primeros 300 segundos con altos porcentajes de degradación (Tabla 5.8).



**Figura 5.8.** Reacción de oxidación de fenol con ClO<sub>2</sub>.

Además, simultáneamente la disminución de la absorbancia del ClO<sub>2</sub> a 360 nm fue monitoreada y la disminución de los datos corroboraron que la oxidación se llevó a cabo y que el dióxido de cloro se agota, aunque en menor medida que el sustrato de contaminante (Figura 5.8).



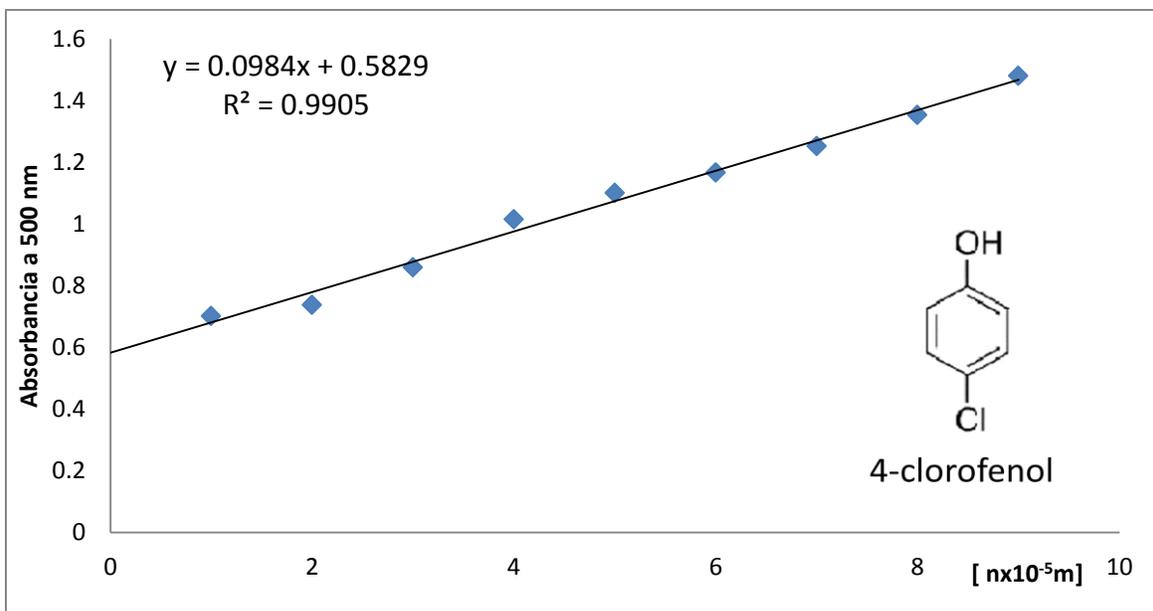
**Figura 5.9.** Disminución de la absorbancia de  $\text{ClO}_2$  a 360 nm en reacción con fenol.

Como se observa en la figura 5.8, la reacción se lleva de manera rápida, agotándose la mitad del  $\text{ClO}_2$  en los primeros 180 segundos. Después de los 8 primeros minutos, el gasto de dióxido de cloro permanece prácticamente constante, por lo que la oxidación de fenol se ha llevado a cabo en un alto porcentaje (Figura 5.9).

### 5.3.1.2 *p*-clorofenol

La curva de calibración se realizó con 9 puntos, con concentraciones conocidas de  $2.0 \times 10^{-5}$  a  $9.0 \times 10^{-5}$  M y por triplicado, se obtuvo una linealidad  $r^2 = 0.9905$  con una ecuación de la recta (Figura 5.10):

$$y = 0.0984x + 0.5829$$



**Figura 5.10.** Curva de calibración para *p*-clorofenol por método AAP

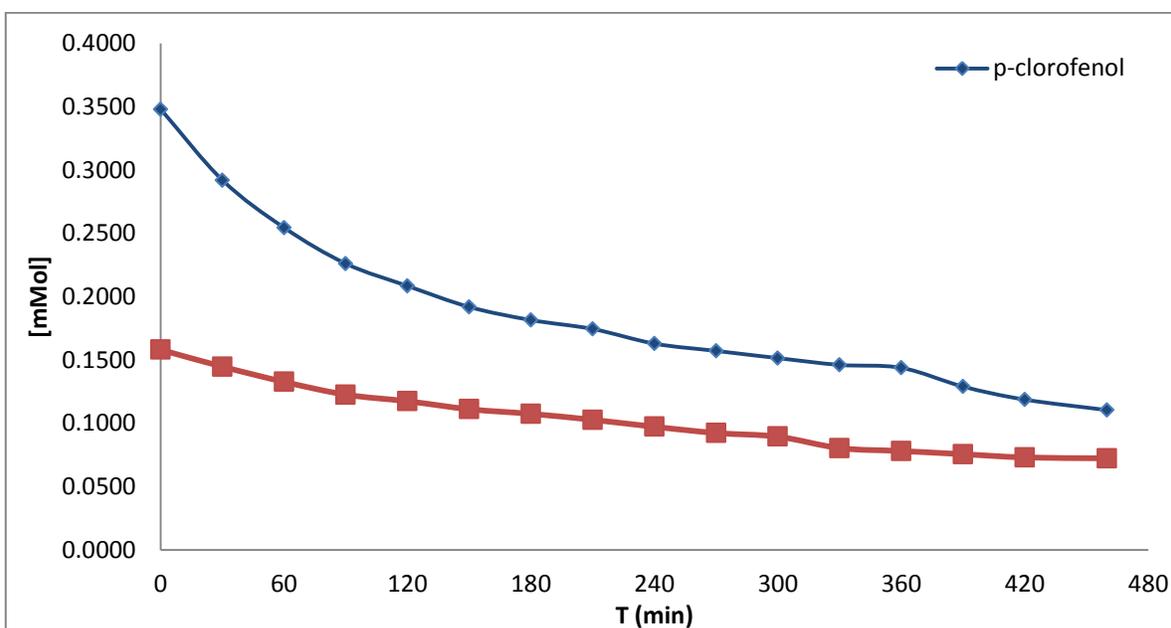
**Tabla 5.9.** Oxidación de *p*-clorofenol por dióxido de cloro a 20 °C, relación sustrato: oxidante 2:1

Tiempo (seg)	Absorbancia (500 nm)	Concentración de <i>p</i> -clorofenol [mMol]
0	0.435	0.3480
30	0.365	0.2920
60	0.318	0.2545
90	0.283	0.2261
120	0.261	0.2085
150	0.240	0.1919
180	0.227	0.1816
210	0.218	0.1745
240	0.204	0.1630
270	0.197	0.1572
300	0.189	0.1515
330	0.183	0.1462
360	0.180	0.1439
390	0.161	0.1290
420	0.148	0.1188
460	0.138	0.1105

Se calculó el porcentaje de remoción:

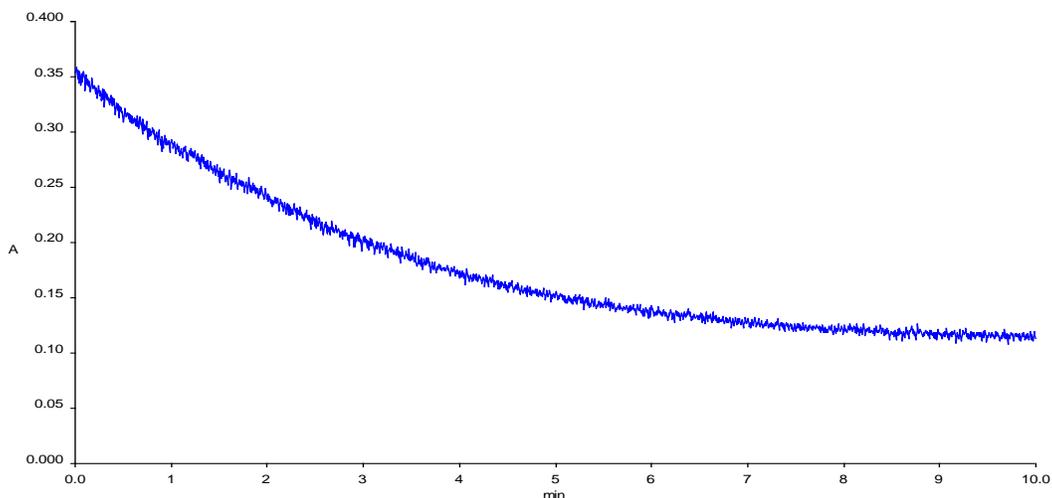
$$[\% \text{ Remocion}] = \left( \frac{0.3480 - 0.1105 \text{ mMol/L}}{0.3480 \text{ mMol/L}} \right) \times 100 = 68.24 \%$$

El *p*-clorofenol tuvo un índice de remoción de 68%  $\pm 2$ , un porcentaje de degradación menor que el fenol debido a que es más difícil de oxidar. La reacción de oxidación es más lenta y por lo mismo el gasto de dióxido de cloro es 55%  $\pm 2$ , un gasto menor que en la oxidación de fenol por ClO<sub>2</sub>.



**Figura 5.11.** Reacción de oxidación de *p*-clorofenol con ClO<sub>2</sub>.

Al observar la gráfica 5.11, se puede ver que el gasto de dióxido de cloro durante la reacción es más lento que en el caso del fenol, teniendo una disminución constante de oxidante a lo largo de los 8 minutos que dura la reacción (Figura 5.12).

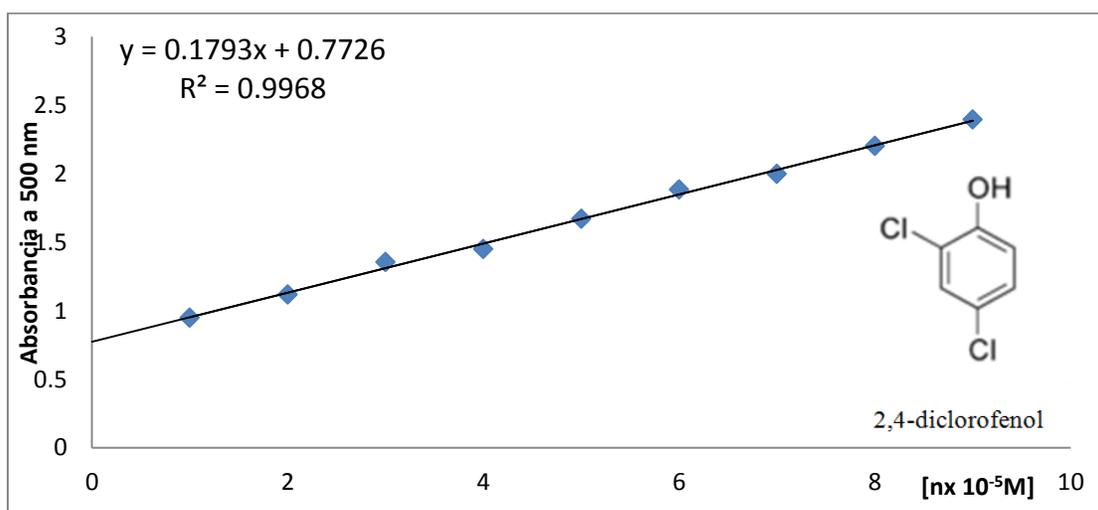


**Figura 5.12.** Disminución de la absorbancia de  $\text{ClO}_2$  a 360 nm en reacción con *p*-clorofenol.

### 5.3.1.3 2,4-diclorofenol

La curva de calibración para la determinación de 2,4-diclorofenol por la técnica de AAP se hizo con concentraciones conocidas de  $1 \times 10^{-5}$  a  $9 \times 10^{-5}$  M y por triplicado, donde se tuvo una linealidad de  $r^2 = 0.9968$ , con una ecuación (Figura 5.13):

$$y = 0.1793x + 0.7726$$



**Figura 5.13.** Curva de calibración para 2,4-diclorofenol por método AAP

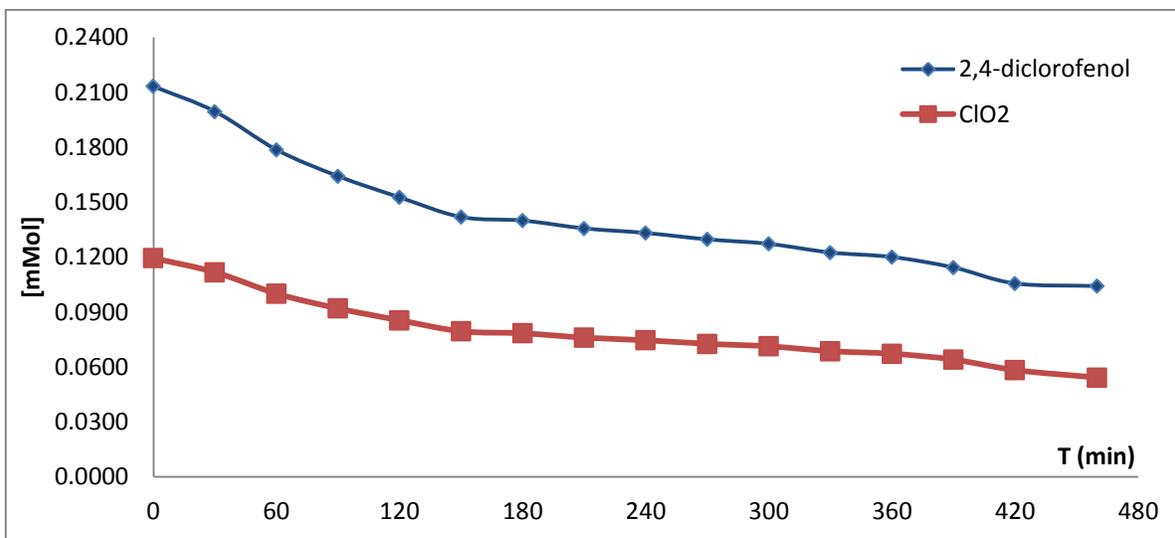
**Tabla 5.10.** Oxidación de *p*-clorofenol por dióxido de cloro a 20 °C, relación sustrato: oxidante 2:1

Tiempo (seg)	Absorbancia (500 nm)	Concentración de 2,4-diclorofenol [mMol]
0	0.267	0.2132
30	0.249	0.1995
60	0.223	0.1786
90	0.205	0.1642
120	0.191	0.1526
150	0.177	0.1419
180	0.175	0.1399
210	0.170	0.1357
240	0.166	0.1331
270	0.162	0.1297
300	0.159	0.1272
330	0.153	0.1225
360	0.150	0.1200
390	0.143	0.1143
420	0.132	0.1056
460	0.130	0.0942

Se calculo el porcentaje de remoción:

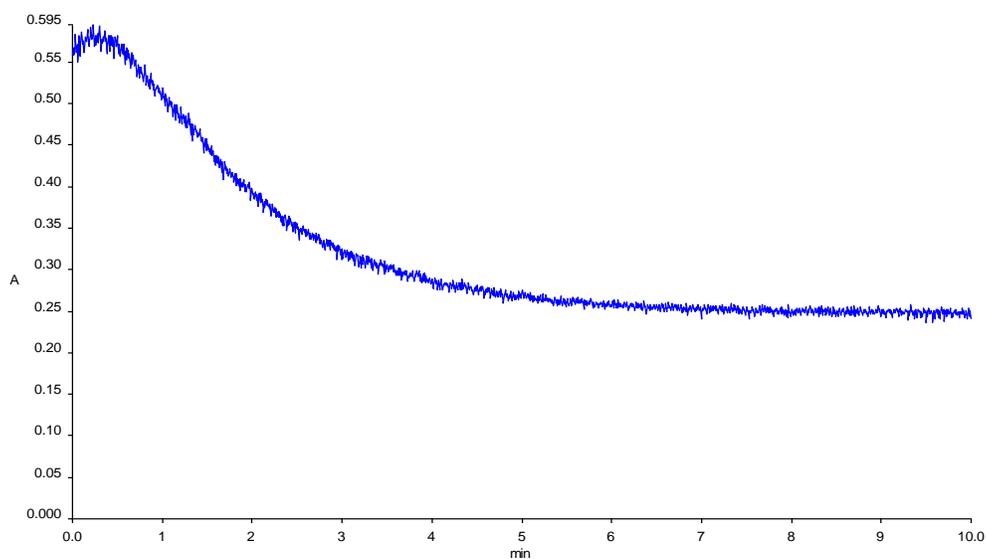
$$[\% \text{ Remocion}] = \left( \frac{0.2132 - 0.1042 \text{ mMol/L}}{0.2132 \text{ mMol/L}} \right) \times 100 = 55.81 \%$$

El 2,4-diclorofenol es una molécula más compleja y difícil de degradar debido a que tiene 2 átomos de cloro unidos al anillo aromático, esto hace que la molécula sea más estable y resistente a la oxidación. Al llevar a cabo la oxidación con ClO<sub>2</sub>, se obtuvo una remoción de contaminante de 55% ±2, 15% menor que en el caso del clorofenol y se puede ver que los dos átomos de cloro en la molécula contribuyen a darle una mayor estabilidad y resistencia frente a la oxidación por dióxido de cloro.



**Figura 5.14.** Reacción de oxidación de 2,4-diclorofenol con ClO<sub>2</sub>.

En la oxidación de 2,4-diclorofenol, la disminución de concentración de ClO<sub>2</sub> se vio disminuida, ya que no todo el oxidante puede actuar sobre la molécula. En la oxidación de este compuesto, se obtuvo una disminución de ClO<sub>2</sub> de 44% ±2, y al observar la gráfica de gasto de ClO<sub>2</sub> se observa que la concentración disminuye, sin embargo queda una alta concentración de oxidante sin reaccionar (Figura 5.14 y 5.15).

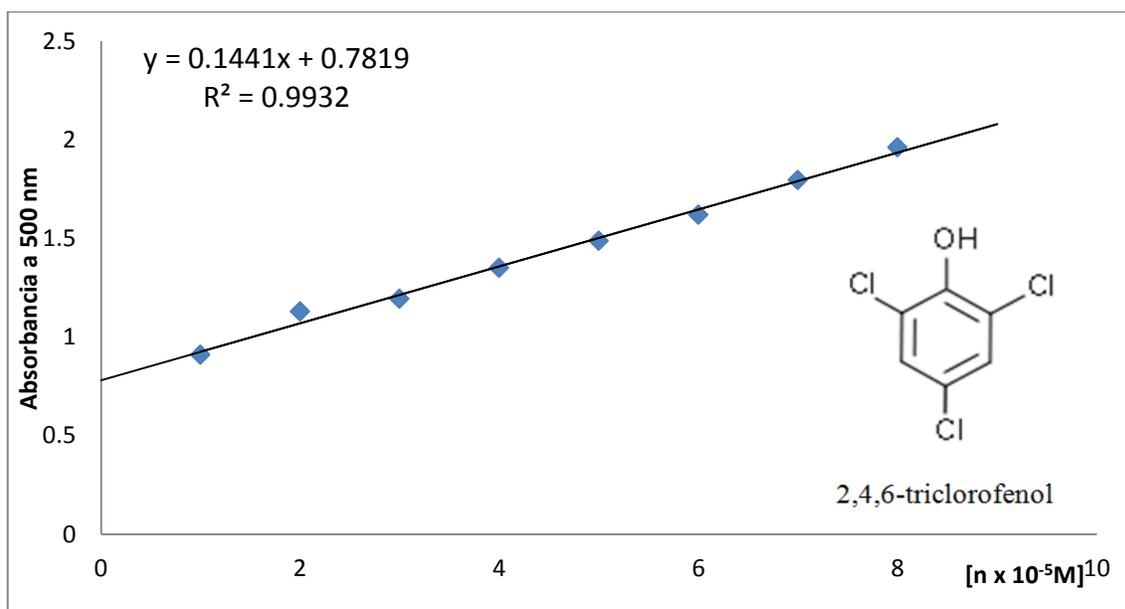


**Figura 5.15.** Disminución de la absorbancia de ClO<sub>2</sub> a 360 nm en reacción con 2,4-diclorofenol.

### 5.3.1.3 2,4,6-triclorofenol

La curva de calibración de 2,4,6-triclorofenol para su determinación por 4-AAP se realizó con diferentes datos con concentraciones conocidas y por triplicado. Se obtuvo una linealidad  $r^2 = 0.9932$  con una ecuación de la recta (Figura 5.16):

$$y = 0.1441x + 0.7819$$



**Figura 5.16.** Curva de calibración para 2,4,6-triclorofenol por método AAP

**Tabla 5.11.** Oxidación de 2,4,6-triclorofenol por dióxido de cloro a 20 °C, relación sustrato: oxidante 2:1

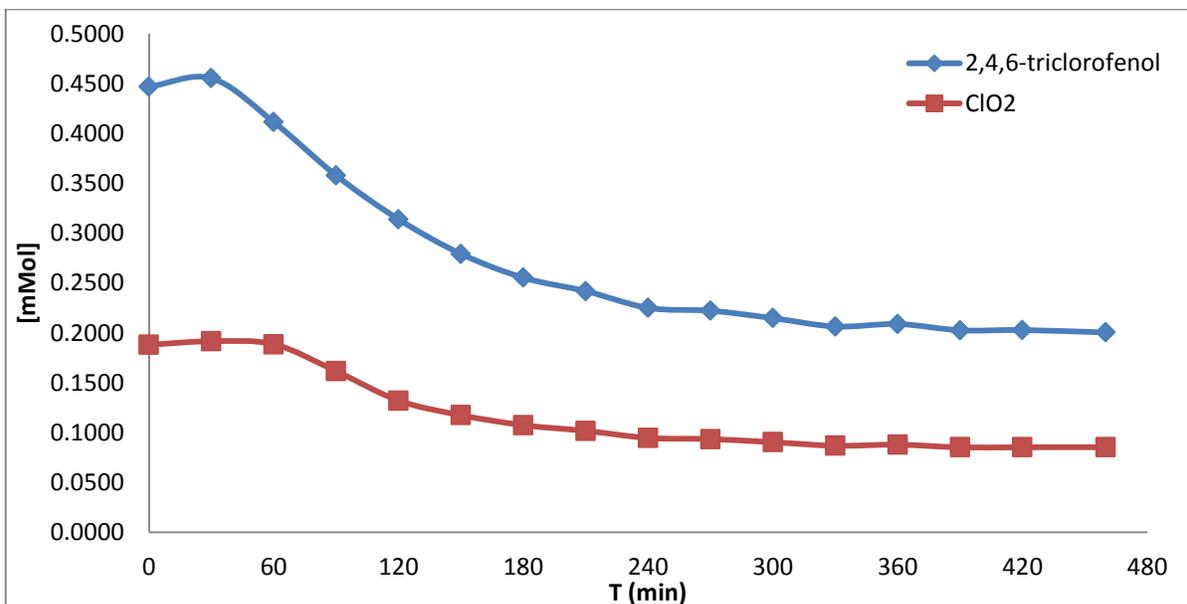
Tiempo (seg)	Absorbancia (500 nm)	Concentración de 2,4,6-triclorofenol [mMol]
0	0.559	0.4470
30	0.569	0.4554
60	0.514	0.4114
90	0.447	0.3578
120	0.392	0.3139
150	0.349	0.2793
180	0.319	0.2554
210	0.302	0.2420
240	0.281	0.2251
270	0.278	0.2223
300	0.269	0.2149
330	0.258	0.2065
360	0.261	0.2090
390	0.253	0.2027
420	0.254	0.2029
460	0.251	0.2005

Se calculo el porcentaje de remoción:

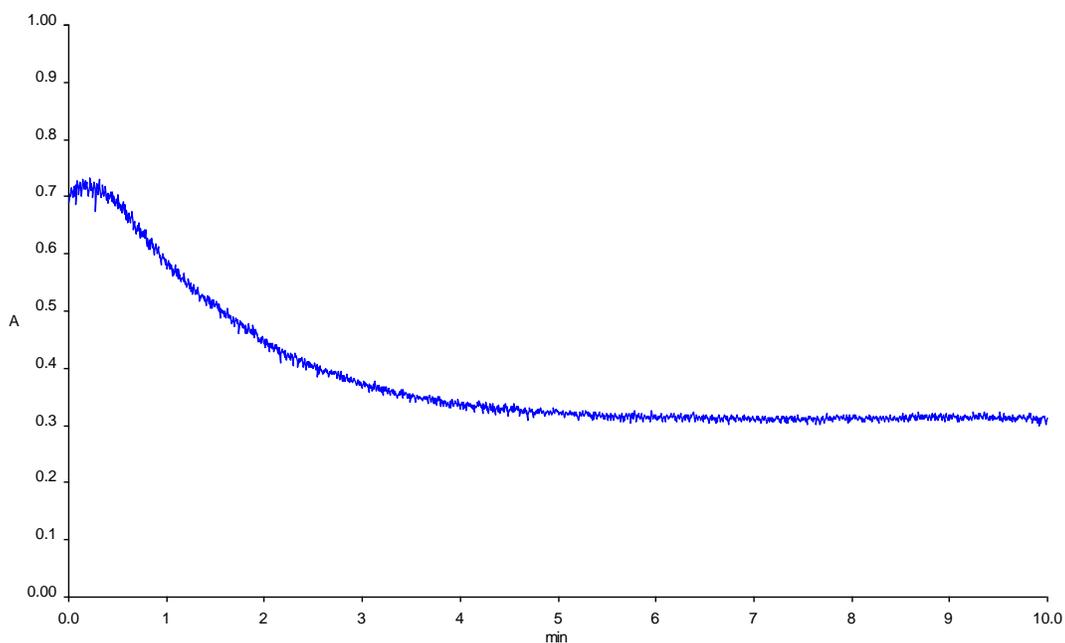
$$[\% \text{ Remocion}] = \left( \frac{0.4470 - 0.2005 \text{ mMol/L}}{0.4470 \text{ mMol/L}} \right) \times 100 = 55.14 \%$$

El 2,4,6 triclorofenol es una molécula con tres átomos de cloro unidos al anillo aromático y por esta razón los átomos de cloro que son muy electronegativos, jalan densidad electrónica del anillo, lo que dificulta la formación de nuevos enlaces. De todos los compuestos fenólicos estudiados, este compuesto tuvo el menor índice de remoción, ya que solo se oxidó un 55%  $\pm 2$  del triclorofenol, lo que representó un porcentaje bajo comparado con el ~80% de oxidación de moléculas más simples

como el fenol. El gasto de dióxido de cloro por otro lado también fue menor, y fue de apenas el 39%  $\pm 2$  (Figura 5.17 y 5.18).



**Figura 5.17.** Reacción de oxidación de 2,4,6-triclorofenol con ClO<sub>2</sub>.

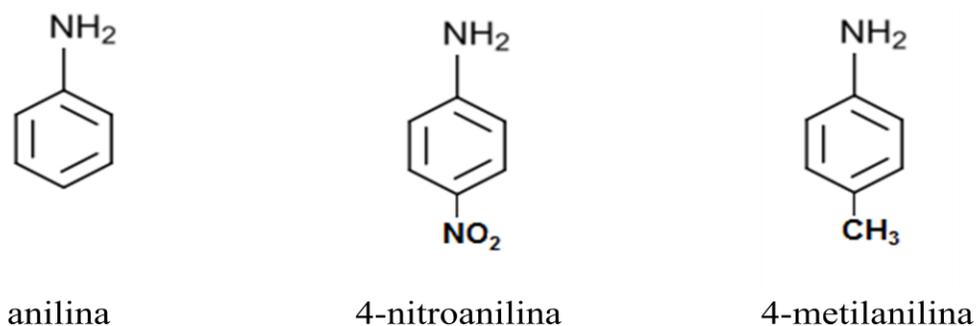


**Figura 5.18.** Disminución de la absorbancia de ClO<sub>2</sub> a 360 nm en reacción con 2,4,6-triclorofenol.

## 5. 4 Degradación de aminas aromáticas con dióxido de cloro

Para tener un conocimiento más amplio acerca de la forma en que actúa el dióxido de cloro como oxidante, se estudió un segundo grupo de compuestos aromáticos, las aminas aromáticas, también llamadas anilinas, las cuales tienen como sustituyente principal un grupo amino ( $\text{NH}_2$ ) en el anillo aromático lo que les da diferentes características que pueden interferir en la reacción de oxidación por  $\text{ClO}_2$  (Figura 5.19).

Se escogieron diferentes compuestos de esta familia, a fin de saber cómo afectan los diferentes sustituyentes el porcentaje de remoción de contaminante, la velocidad de reacción y para poder clasificar al dióxido de cloro como un oxidante efectivo ante un amplio espectro de contaminantes con características diferentes entre sí (Fan, Huang et al., 2004; Suatoni, Snyder et al., 1961).



**Figura 5.19.** Las 3 anilinas estudiadas para la oxidación por  $\text{ClO}_2$

Para la determinación de las anilinas se utilizó la técnica de diazotización por N-(1-Naftil)etilendiamina, por lo que fue necesaria la obtención de una curva de calibración para cada uno de los compuestos estudiados.

Se realizaron las curvas de calibración utilizando datos de diferentes concentraciones conocidas: 0.0004, 0.0006, 0.0008, 0.001, 0.0012 y 0.0014 mg/mL.

De manera similar al caso de los fenoles, se obtuvo una ecuación de la recta  $y = mx + b$  a través de la cual se calculó la concentración. Para medir la absorbancia en el

espectro UV-Vis se utilizó un máximo de absorbancia diferente para cada compuesto, ya que la molécula diazo formada en la reacción con cada anilina es ligeramente diferente por lo que varía su máximo de absorción (Norwitz and Keliher, 1982).

#### **5.4.1 Reacciones de oxidación de aminas aromáticas con dióxido de cloro**

Las curvas de calibración para las reacciones de oxidación de aminas se realizaron en un medio de H<sub>2</sub>O:EtOH 50:50 debido a la baja solubilidad de algunos compuestos. El experimento de oxidación se realizó en tubos de ensaye (10 mL), a temperatura ambiente con una concentración de sustrato (1.0 mM) que fue determinada al tiempo 0 (T<sub>0</sub>) y posteriormente se adicionó dióxido de cloro (0.5 mM) en un relación 2:1. La degradación de las aminas aromáticas fue corroborada por medio de la determinación de la concentración de la solución a diferentes tiempos de reacción (1, 3, 5, 7, 9 y 11 minutos) por medio de reacción colorimétrica y se midió su absorbancia en el espectrofotómetro UV-Vis para calcular la concentración de amina aromática al tiempo establecido. Los datos utilizados en las reacciones de oxidación son producto de hacer el experimento por triplicado (n=3), promediando los resultados para asegurar la reproducibilidad de los experimentos. A diferencia de los compuestos fenólicos, en la reacción de oxidación de aminas aromáticas no es posible monitorear el gasto de ClO<sub>2</sub>, debido a que algunos de los productos de reacción absorben cerca de los 360 nm, máximo de absorbancia del dióxido de cloro. Para calcular la concentración a cada momento, se despeja la ecuación de la recta:

$$x = \frac{y - b}{m}$$

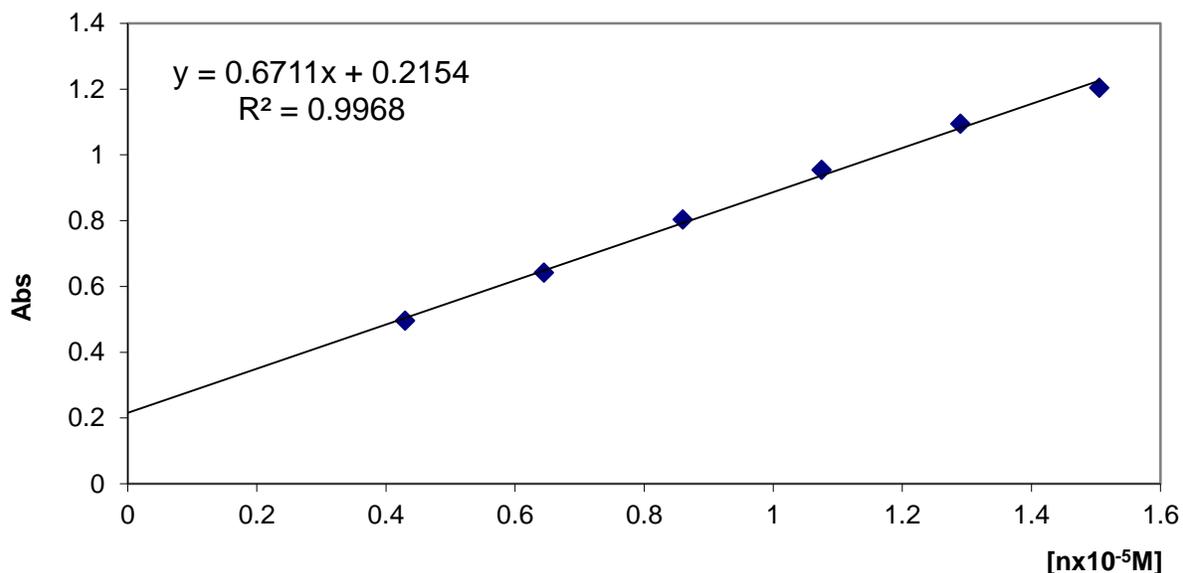
La concentración remanente del compuesto fue calculada en cada momento, de tal forma que se graficó la disminución de la concentración a través del tiempo y así conocer el comportamiento del compuesto en la reacción de oxidación

$$[Remanente] = \left( \frac{Concentracion_f}{Concentracion_0} \right) \times 100$$

#### 5.4.1.1 Anilina

La curva de calibración de anilina se realizó en un medio MeOH:H<sub>2</sub>O, 50:50 con diferentes datos de concentraciones conocidas de  $0.4 \times 10^{-5}$  a  $1.6 \times 10^{-5}$  y por triplicado, resultando una linealidad  $r^2 = 0.9968$  a partir de los cuales se obtuvo una ecuación de forma (Figura 5.20):

$$y = 0.6711x + 0.2154$$



**Figura 5.20.** Curva de calibración de anilina para el método de diazotización por N-(1-Naftil)etilendiamina

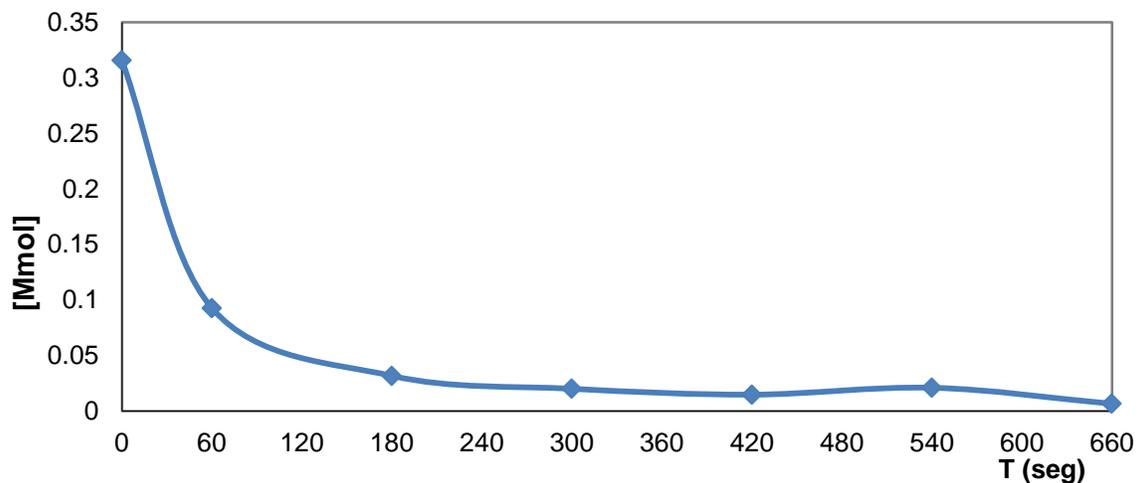
**Tabla 5.12.** Oxidación de anilina por dióxido de cloro a 20 °C, relación sustrato:  
oxidante 2:1

Tiempo (seg)	Absorbancia (546 nm)	Concentración de anilina [mMol]
0	0.443	0.3155
60	0.282	0.0927
180	0.192	0.0318
300	0.138	0.0201
420	0.107	0.0149
540	0.069	0.0211
660	0.063	0.0067

Se calculó el porcentaje de remoción:

$$[\% \text{ Remocion}] = \left( \frac{0.3155 - 0.0067 \text{ mMol/L}}{0.3155 \text{ mMol/L}} \right) \times 100 = 97.87 \%$$

Después de analizar los datos experimentales se observó que después de 60 segundos de reacción de oxidación, la anilina fue degradada en un 97%  $\pm 2$  lo que significa una degradación más rápida en comparación con otros compuestos de la familia de las aminas como la *p*-nitroanilina. Por ejemplo, la anilina se degradó con un porcentaje de degradación de +97%, en comparación con la degradación de la nitroanilina que fue 89% (Tabla 5.12 y Figura 5.21).

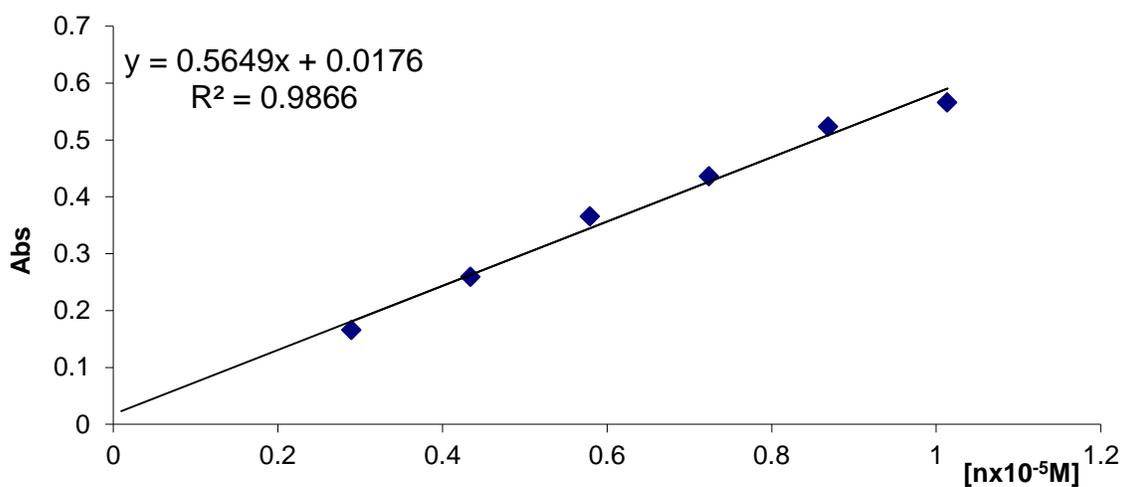


**Figura 5.21.** Reacción de oxidación de anilina con  $\text{ClO}_2$ .

#### 5.4.1.2 *p*-nitroanilina

Como se mencionó en el procedimiento de calibración anteriormente, la curva de calibración de la *p*-nitroanilina se realizó con datos de diferentes concentraciones conocidas de  $0.3 \times 10^{-5} \text{ M}$  a  $1.1 \times 10^{-5} \text{ M}$  y por triplicado, obteniéndose una linealidad  $r^2 = 0.9866$  y una ecuación de la recta (Figura 5.22):

$$y = 0.5649x + 0.0176$$



**Figura 5.22.** Curva de calibración de *p*-nitroanilina para el método de diazotización por N-(1-Naftil)etilendiamina

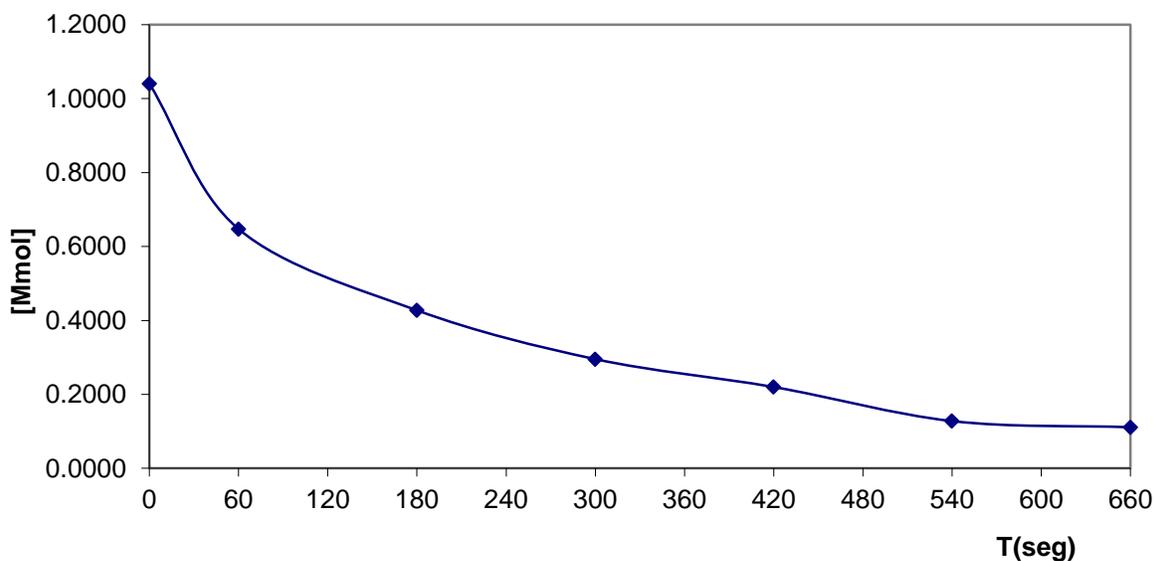
**Tabla 5.13.** Oxidación de *p*-nitroanilina por dióxido de cloro a 20 °C, relación sustrato: oxidante 2:1

Tiempo (seg)	Absorbancia (546 nm)	Concentración de <i>p</i> -nitroanilina [mMol]
0	0.443	1.0402
60	0.282	0.6471
180	0.192	0.4273
300	0.138	0.2953
420	0.108	0.2200
540	0.070	0.1279
660	0.063	0.1112

Se calculó el porcentaje de remoción:

$$[\% \text{ Remocion}] = \left( \frac{1.0402 - 0.1112 \text{ mMol/L}}{1.0402 \text{ mMol/L}} \right) \times 100 = 89.30 \%$$

En comparación con la anilina, la molécula *p*-nitroanilina que tiene un sustituyente nitro (-NO<sub>2</sub>) en el anillo aromático, la cual manifiesta como característica retirar densidad electrónica del anillo aromático y por lo tanto retarda la velocidad de reacción de degradación por medio de dióxido de cloro (Betruille, 1975; Brillas, Mur et al., 1999). Por ejemplo, la *p*-metilanilina (ver siguiente párrafo) tiene un grupo metilo unido al anillo aromático que tiene la característica de donar densidad electrónica al núcleo y a diferencia de la *p*-nitroanilina la degradación por dióxido de cloro se lleva con mayor velocidad y en mayores porcentajes (Tabla 5.13).



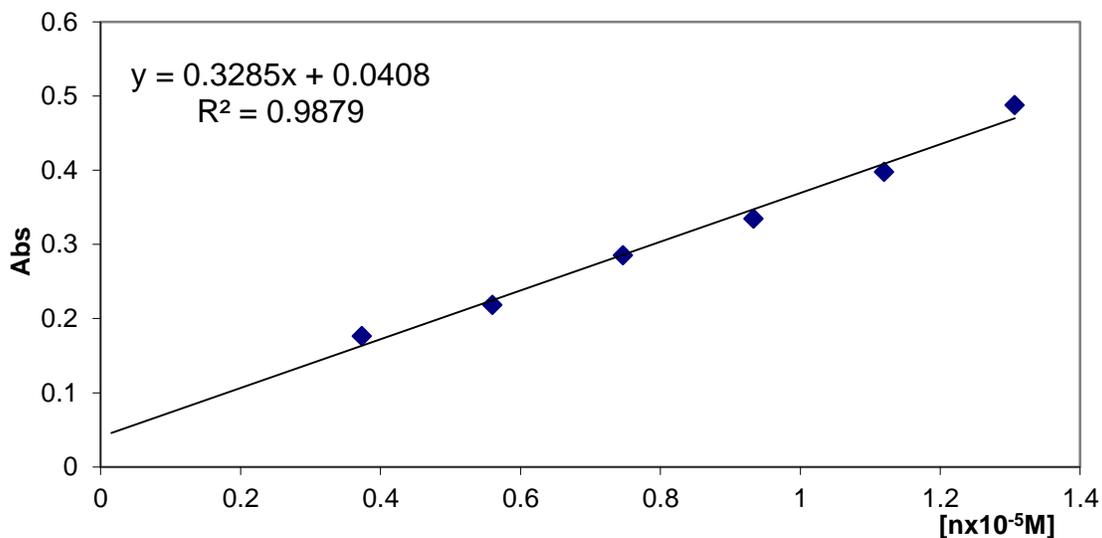
**Figura 5.23.** Reacción de oxidación de *p*-nitroanilina con  $\text{ClO}_2$ .

Después de 540 segundos se observó que la grafica se vuelve asintótica, indicando que la reacción se ha llevado a cabo casi en su totalidad y que la concentración del sustrato prácticamente ya no cambia. El índice de remoción calculado para este compuesto en su oxidación por  $\text{ClO}_2$  fue de  $89\% \pm 2$ , un índice de remoción menor que el de la anilina la cual no tiene un grupo que retire densidad electrónica del anillo, por lo que la anilina exhibe una mayor degradación que la *p*-nitroanilina (Figura 5.23).

#### 5.4.1.3 *p*-metilanilina

De la misma forma que con las demás aminas aromáticas, en la curva de calibración de la *p*-metilanilina se utilizaron diferentes datos de referencia con concentraciones conocidas desde  $0.2 \times 10^{-5}$  M hasta  $1.4 \times 10^{-5}$  M y se obtuvo una linealidad  $r^2 = 0.987$  y una ecuación de la recta expresada por (Figura 5.24):

$$y = 0.3285x + 0.0408$$



**Figura 5.24.** Curva de calibración de *p*-metilanilina para el método de diazotización por N-(1-Naftil)etilendiamina

**Tabla 5.14.** Oxidación de *p*-metilanilina por dióxido de cloro a 20 °C, relación sustrato: oxidante 2:1

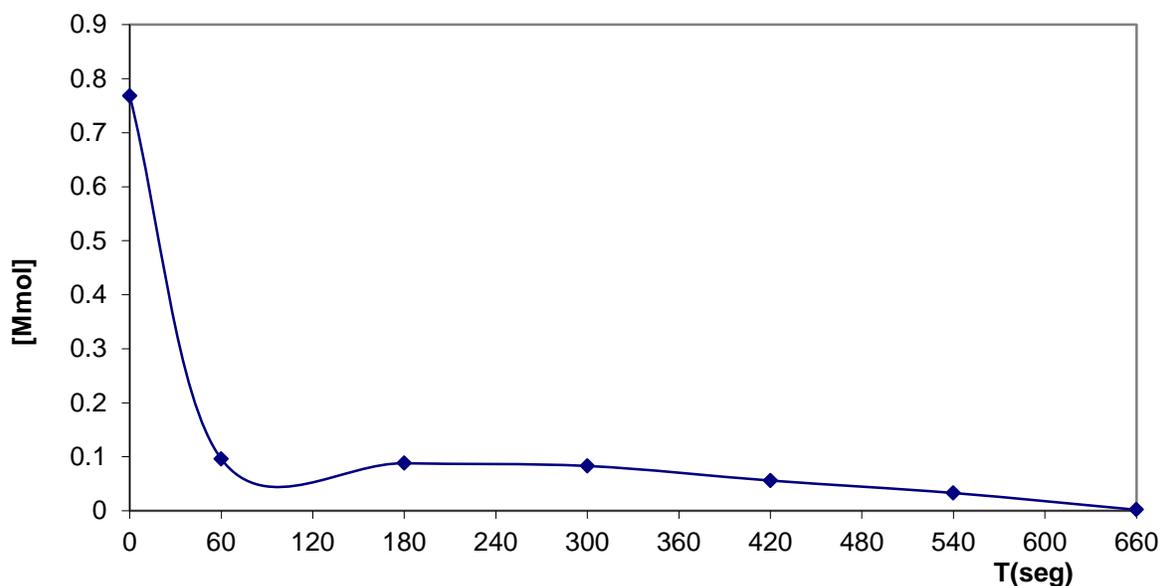
Tiempo (seg)	Absorbancia (546 nm)	Concentración de <i>p</i> -metilanilina [mMol]
0	0.2765	0.7682
60	0.0257	0.0964
180	0.0183	0.0887
300	0.0143	0.0839
420	0.009	0.0562
540	0.0046	0.0331
660	-0.001	0.0019

Se calculó el porcentaje de remoción:

$$[\% \text{ Remocion}] = \left( \frac{0.7682 - 0.0019 \text{ mMol/L}}{0.0019 \text{ mMol/L}} \right) \times 100 = 99.75 \%$$

La oxidación de *p*-metilanilina se llevo a cabo con una velocidad más alta en comparación con la anilina y la *p*-nitroanilina y la oxidación se lleva a cabo casi en

su totalidad en un tiempo menor a 60 segundos, esto se debe a que el grupo metilo acelera la reacción por efecto inductivo en donde el grupo metilo unido al anillo aromático dona densidad electrónica al núcleo y por tanto facilita la degradación al contrario de la nitroanilina donde el grupo nitro retira densidad electrónica del anillo lo cual resulta en una degradación en menor porcentaje (Tabla 5.14).



**Figura 5.25.** Reacción de oxidación de anilina con  $\text{ClO}_2$ .

El porcentaje de remoción de *p*-metilanilina fue de  $99\% \pm 2$ , un índice de remoción muy alto, lo que significa que la oxidación de aminas por medio de dióxido de cloro es un proceso aplicable a gran escala para la remoción de estos contaminantes de efluentes industriales. Después de 60 segundos, la concentración de *p*-metilanilina prácticamente no cambia, lo que indica que la reacción se ha llevado a cabo (Figura 5.25).

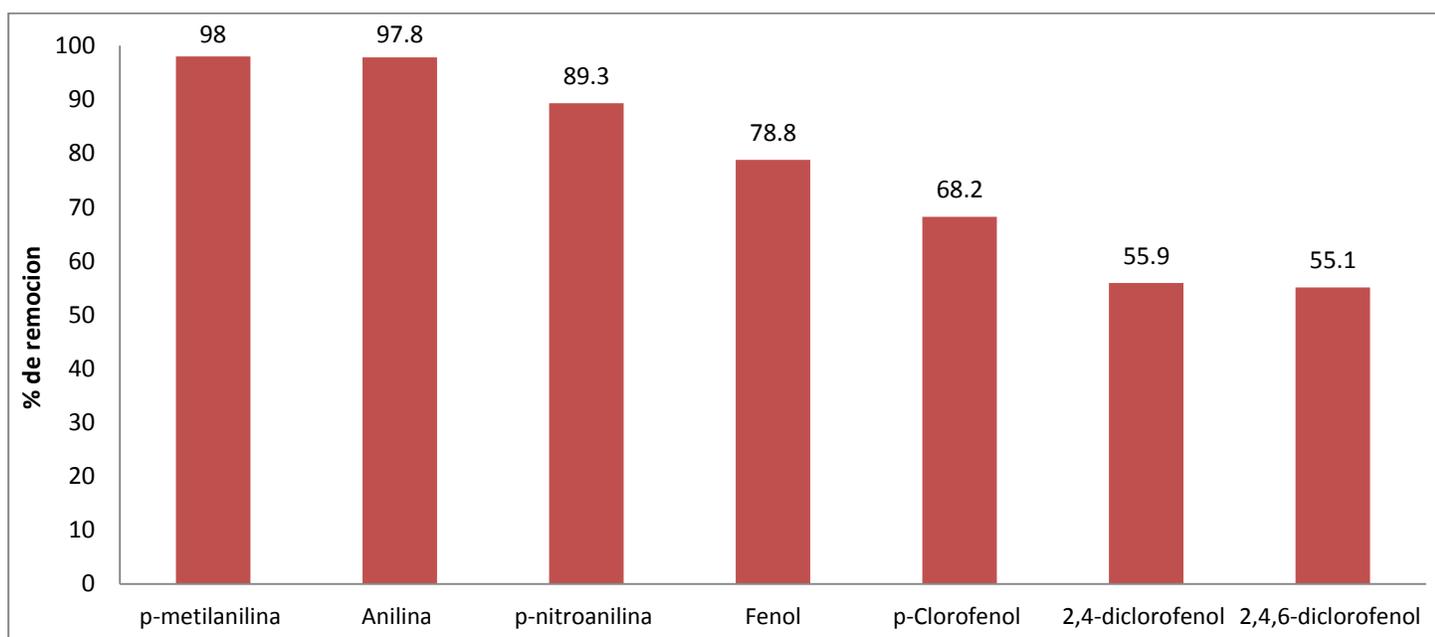
## 5.5 Remoción de contaminantes

Se llevó a cabo la reacción de oxidación para todos los compuestos, midiendo simultáneamente tanto el gasto de oxidantes ( $\text{ClO}_2$ ) por espectrofotometría como la disminución de la concentración de sustratos por método colorimétrico en el caso de los fenoles, sin embargo para el estudio de las oxidación de anilinas, no se puede medir directamente el gasto de dióxido de cloro, ya que al momento de la oxidación, algunos de los productos de reacción absorben en la misma longitud de onda que el dióxido de cloro ( $\sim 400$  nm), lo que da lugar a mediciones erróneas y falsos negativos de oxidación. El porcentaje de remoción de contaminantes muestra que las aminas aromáticas se degradan en una mayor proporción que los contaminantes fenólicos, esto se debe principalmente a la conformación del grupo amino sustituyente del anillo bencénico, el cual comparte densidad electrónica con el núcleo aromático, aumentando la disponibilidad de electrones en la molécula y haciéndola más fácil de oxidar a diferencia de los fenoles en los que es más difícil que el átomo de oxígeno del sustituyente  $-\text{OH}$  ceda electrones (Janda and Svecova, 2000).

La remoción de fenol fue de 78.8%, de *p*-clorofenol 68.2%, de 2,4-diclorofenol de 55.9% y finalmente para el 2,4,6-triclorofenol la remoción de contaminante es de 55.1%. En el grupo de las aminas aromáticas, la anilina tuvo una remoción de 97.8%, la *p*-metilanilina 98% y finalmente la *p*-nitroanilina tuvo una remoción de 89.3% (Tabla 5.15 y Figura 5.26). Los resultados mostraron remociones altas de compuestos aromáticos, lo que corrobora la hipótesis propuesta: la oxidación por  $\text{ClO}_2$  tanto de anilinas como de fenoles se lleva a cabo en altos porcentajes, lo cual lo hace un método adecuado para un pre-tratamiento de aguas residuales de tipo industrial (Degrémont, 1979; Wade, 1993).

**Tabla 5.15.** Índice de remoción de los contaminantes estudiados por oxidación con dióxido de cloro

Compuesto	Remoción (% ±2)
<i>p</i> -metilanilina	98
Anilina	97.8
<i>p</i> -nitroanilina	89.3
Fenol	78.8
<i>p</i> -Clorofenol	68.2
2,4-diclorofenol	55.9
2,4,6-diclorofenol	55.1



**Figura 5.26.** Porcentaje de remoción de contaminantes.

## 5.6 Cinéticas de reacción

Los diversos parámetros cinéticos fueron calculados para saber la forma en que actúa cada uno de los compuestos, se obtuvo la velocidad de reacción por medio del cálculo de la constante de velocidad  $k$ , el tiempo de vida media,  $T_{1/2}$  y la energía libre de Gibbs,  $\Delta G^0$ , la cual da la condición de espontaneidad de la reacción.

### 5.6.1 Parámetros cinéticos

#### Velocidad e reacción ( $k$ )

La cinética de reacción es la velocidad con la que se produce una reacción. Se puede expresar como la rapidez en que un reactivo desaparece o la rapidez en que un producto se forma. Se expresa por el número de moles que desaparecen o aparecen por unidad de tiempo, dependiendo si se trata de reactivos o productos de reacción.

Se expresa la velocidad de reacción para los productos como:

$$kc = \frac{\partial[A]}{\partial t}$$

Mientras que se utiliza signo negativo en el caso de los reactivos, ya que estos se agotan conforme avanza la reacción.

$$kc = - \left( \frac{\partial[A]}{\partial t} \right)$$

Al separar las variables,

$$\frac{-\partial[A]}{c^2} = k \partial t$$

Al integrar la ecuación anterior

$$1/c = kt + c$$

La ecuación obtenida es una ecuación lineal con una forma  $y = mx + b$ , donde la pendiente de la línea es la constante de velocidad (Benson, 1990; Fan, Huang et al., 2004). En el presente trabajo se obtuvo la velocidad de reacción en función de los contaminantes, ya que en la aplicación a gran escala es importante saber a qué concentraciones de contaminantes puede ser efectivo el proceso de oxidación con  $\text{ClO}_2$ , este oxidante es el reactivo limitante en la degradación de aguas residuales industriales contaminadas con fenoles y anilinas, ya que dependiendo de la cantidad

adicionada de oxidante es que se logra la degradación en mayor o menor medida de los contaminantes aromáticos (Mohammad, 2005; Requena, 2001).

La reacción de dióxido de cloro con fenoles es una reacción de segundo orden, donde la velocidad de reacción depende tanto de la concentración de  $\text{ClO}_2$  presente como de la concentración del fenol. Esto se pudo corroborar en el diseño de experimentos  $2^k$  factorial ( $k=3$ ), donde tanto la concentración de  $\text{ClO}_2$  adicionada como la concentración de sustrato jugaron un importante papel en la velocidad de degradación y la cantidad de contaminante degradado.

### **Tiempo de vida media**

El tiempo de vida media de un reactivo se define como el tiempo que transcurre desde el inicio de la reacción hasta el momento en que la concentración de este se ha reducido a la mitad. Para calcularlo, se utiliza la expresión:

$$T_{1/2} = \frac{1}{K [C_0]}$$

Donde:

$k$ = constante de velocidad (molL/s)

$C_0$ = Concentración inicial (mol/L)

En los estudios de cinética se calculó el tiempo de vida media ( $T_{1/2}$ ), para saber cuánto tarda el compuesto en ser degradado y así, finalmente saber si la oxidación de compuestos aromáticos por dióxido de cloro puede ser aplicable a gran escala, donde los tiempos de retención en las cámaras de contacto son de aproximadamente 15 minutos, en caso en que el tiempo de vida media de un compuesto en las reacción de oxidación sea mayor a 10 minutos, la técnica de oxidación por dióxido de cloro será poco aplicable, ya que se necesitaran tiempos de contacto muy prolongados, poco aplicables a gran escala (Masschelein, 1985).

## Energía libre de Gibbs

Es un parámetro cinético termodinámico que refleja la susceptibilidad de una reacción, esto es, que tan viable es una reacción de llevarse a cabo. Para calcular la energía libre de Gibbs, se utiliza la ecuación:

$$\Delta G^0 = -RT \ln(k)$$

Donde:

R= Constante universal de los gases (8.314 J/K mol)

T= Temperatura absoluta, utilizándose 293.15 K en todos los experimentos

k= constante de velocidad de reacción del compuesto (mol L/s)

La magnitud de su valor indica la proximidad de la reacción al estado de equilibrio alcanzándose este cuando el cambio en la energía libre de Gibbs es igual a cero. Al ser una magnitud extensiva, es decir, que depende de la cantidad de sistema, normalmente se va a referir en unidades de energía por unidad de cantidad de materia. En el Sistema Internacional de Unidades se utiliza el kJ/mol (Castellan, 1990).

## Constantes de Hamett

Son constantes cinéticas que relacionan la influencia de los sustituyentes en el anillo aromático en la velocidad de reacción  $k$  y su capacidad para ceder o retirar electrones del anillo aromático (McNaught, 1997).

**Constante sigma de reacción ( $\Sigma\sigma$ ):** Constante que se aplica en compuestos aromáticos para conocer su capacidad de ceder o retirar electrones. Un valor

negativo implica un sustituyente con características nucleofílicas, es decir, con capacidad de donar electrones, mientras que un valor positivo implica un sustituyente que acepta electrones, con características electrofílicas, tomando siempre como referencia al hidrógeno. El valor de la constante  $\sigma$  es la sumatoria de todos los sustituyentes en la molécula y da una idea de las características de diferentes moléculas de una misma familia.

**Constante rho de sustituyente ( $\Sigma\rho$ ):** Valor que mide la influencia de los grupos sustituyentes del anillo aromático en la constante de velocidad de velocidad  $k$ . Este valor se obtiene por medio de la ecuación:

$$\rho = \ln\left(\frac{k_x}{k_H}\right)\Sigma\sigma$$

Donde:

$k_X$  = constante de velocidad  $k$  del compuesto a estudiar

$k_H$  = constante de velocidad  $k$  del compuesto referente de la familia (ej. Fenol, anilina sin sustituyentes)

$\Sigma\sigma$  = Sumatoria de las constantes  $\sigma$  de Hammett

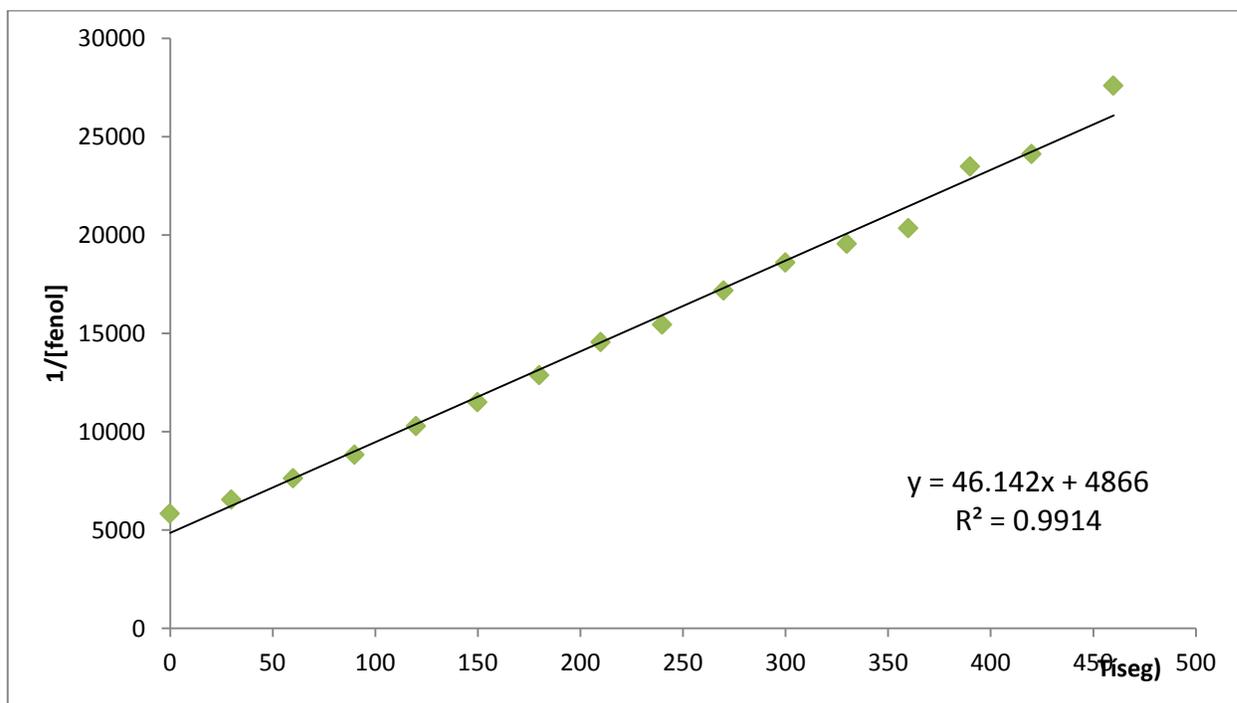
## 5.6.2 Estudios cinéticos de fenoles

### Fenol

La constante de velocidad del fenol en reacción con  $\text{ClO}_2$  está dada por la ecuación correspondiente a una reacción de segundo orden:

$$k = \frac{\left[\frac{1}{C_f} - \frac{1}{C_o}\right]}{t} = \frac{\left[0.00003624 - 0.00017118 \frac{\text{mol}}{\text{L}}\right]}{460 \text{ s}} = 47.287 \frac{\text{molL}}{\text{s}}$$

Por el método de integración gráfica, la pendiente  $m$  de la ecuación de la recta es igual a la velocidad de reacción y se obtiene una velocidad  $k= 46.142 \text{ molL/s}$  la cual muestra una pequeña diferencia respecto a la velocidad obtenida matemáticamente, debido a que la ecuación de la cinética de la reacción no tiene un comportamiento perfectamente lineal, sin embargo con un  $r= 0.9914$  se puede apreciar una reacción uniforme sin grandes variaciones en la pendiente conforme transcurre el tiempo (Figura 5.27).



**Figura 5.27.** Integración gráfica de la cinética de reacción de oxidación de fenol por  $\text{ClO}_2$ .

El tiempo de vida media calculado para el fenol fue de 123.53 segundos, 2.058 minutos, siendo una reacción relativamente rápida y por tanto siendo posible la oxidación de este compuesto en cámaras de contacto convencionales, cuyos tiempos de reacción son generalmente menores a 15 minutos (Degrémont, 1989; Ramalho, 2009).

$$T_{1/2} = \frac{1}{47.287 \frac{\text{molL}}{\text{s}} \times \left[0.00017118 \frac{\text{mol}}{\text{L}}\right]} = 123.53 \text{ s}$$

La energía libre de Gibbs para el fenol es  $\Delta G = -17.158$ , es por tanto una reacción espontánea, susceptible de llevarse a cabo sin adición de energía externa.

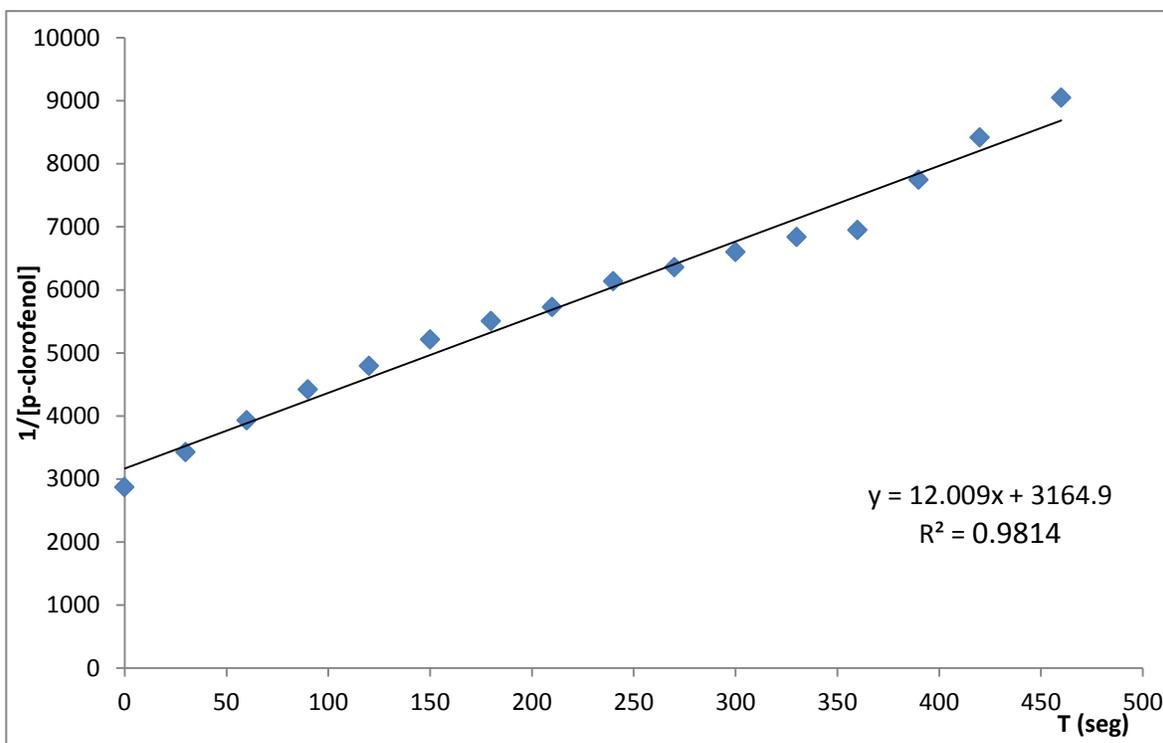
$$\Delta G^{\circ} = -\left(0.008314 \frac{\text{kJ}}{\text{K mol}} \times 293.15 \text{ K} \times \ln 47.287 \frac{\text{molL}}{\text{s}}\right) = -17.158 \text{ kJ/mol}$$

### ***p*-clorofenol**

En la oxidación de *p*-clorofenol por  $\text{ClO}_2$  velocidad de reacción obtenida es de  $k = 13.42 \text{ molL/s}$  obtenida por medio de la ecuación de velocidad de reacción:

$$k = \frac{\left[\frac{1}{C_f} - \frac{1}{C_o}\right]}{t} = \frac{\left[0.00011051 - 0.00034805 \frac{\text{mol}}{\text{L}}\right]}{460 \text{ s}} = 13.425 \frac{\text{molL}}{\text{s}}$$

El método de integración gráfica tiene una pendiente correspondiente a la velocidad de reacción  $k = 12.009$ , donde se pudo observar que en comparación con el fenol, hay una diferencias en la pendiente a lo largo del tiempo, esto se debe a que conforme el átomo de cloro sale de la molécula de fenol, se reduce momentáneamente la velocidad de reacción (Figura 5.28).



**Figura 5.28.** Integración gráfica de la cinética de reacción de oxidación de *p*-clorofenol por  $\text{ClO}_2$ .

El tiempo de vida media del *p*-clorofenol es de 214.01 segundos, 3.56 minutos, un tiempo mayor que el del fenol, sin embargo es un tiempo relativamente corto en el que la mitad del *p*-clorofenol ha sido degradada.

$$T_{1/2} = \frac{1}{13.425 \frac{\text{molL}}{\text{s}} \times \left[0.00034805 \frac{\text{mol}}{\text{L}}\right]} = 214.01 \text{ s}$$

El  $\Delta G^0$  obtenido para el *p*-clorofenol es de -14.04, lo cual indica que es una reacción espontánea, sin embargo, la espontaneidad de la reacción de *p*-clorofenol es menor que la de la molécula de fenol sin sustituyentes cloro.

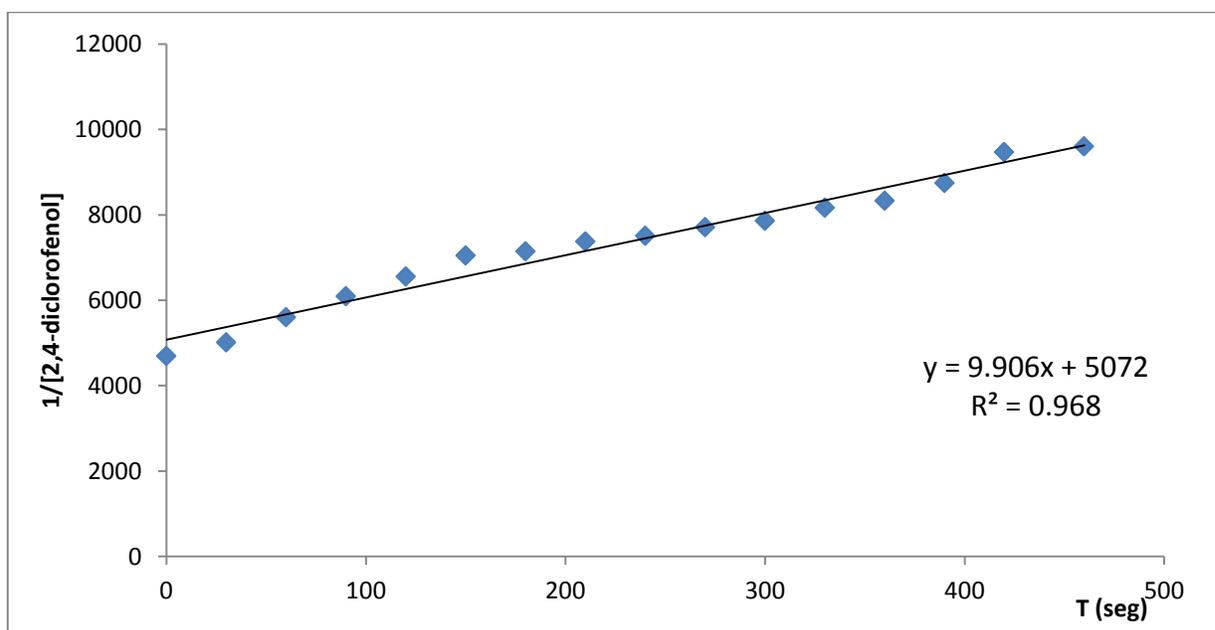
$$\Delta G^0 = -\left(0.008314 \frac{\text{kJ}}{\text{K mol}} \times 293.15 \text{ K} \times \ln 10.673 \frac{\text{molL}}{\text{s}}\right) = -14.04 \text{ kJ/mol}$$

## 2,4-diclorofenol

En la oxidación de 2,4-diclorofenol por medio de  $\text{ClO}_2$  se obtuvo una  $k= 10.67$  para la velocidad de reacción, dada por la ecuación:

$$k = \frac{\left[ \frac{1}{C_f} - \frac{1}{C_o} \right]}{t} = \frac{\left[ 0.00010417 - 0.00021321 \frac{\text{mol}}{\text{L}} \right]}{460 \text{ s}} = 10.673 \frac{\text{molL}}{\text{s}}$$

Por medio del método de integración gráfica se observa un patrón de disminución y aumento momentáneo de la velocidad de reacción conforme avanza el tiempo, debido a la sucesiva salida de átomos de cloro de la molécula de fenol como resultado del proceso de oxidación que se está llevando a cabo. Se obtuvo por este método, una constante de velocidad  $k= 9.906$ , un valor un poco menor que la constante de velocidad  $k$  obtenida por medio de ecuaciones cinéticas (Figura 5.29).



**Figura 5.29.** Integración gráfica de la cinética de reacción de oxidación de 2,4-diclorofenol por  $\text{ClO}_2$ .

El tiempo de vida media del 2,4-diclorofenol es de 439.45 segundos, 7.32 minutos, este compuesto es más difícil de oxidar que el fenol y el clorofenol, por lo que el tiempo que tarda en degradarse es mayor (Figura 5.29).

$$T_{1/2} = \frac{1}{10.673 \frac{\text{molL}}{\text{s}} \times \left[0.00021321 \frac{\text{mol}}{\text{L}}\right]} = 439.45 \text{ s}$$

La energía libre de Gibbs para la reacción de oxidación de 2,4-diclorofenol por ClO<sub>2</sub> es ΔG= -10.673 kJ/mol, viéndose una relación directa entre la disminución de la velocidad de reacción k con la disminución de la espontaneidad de la reacción.

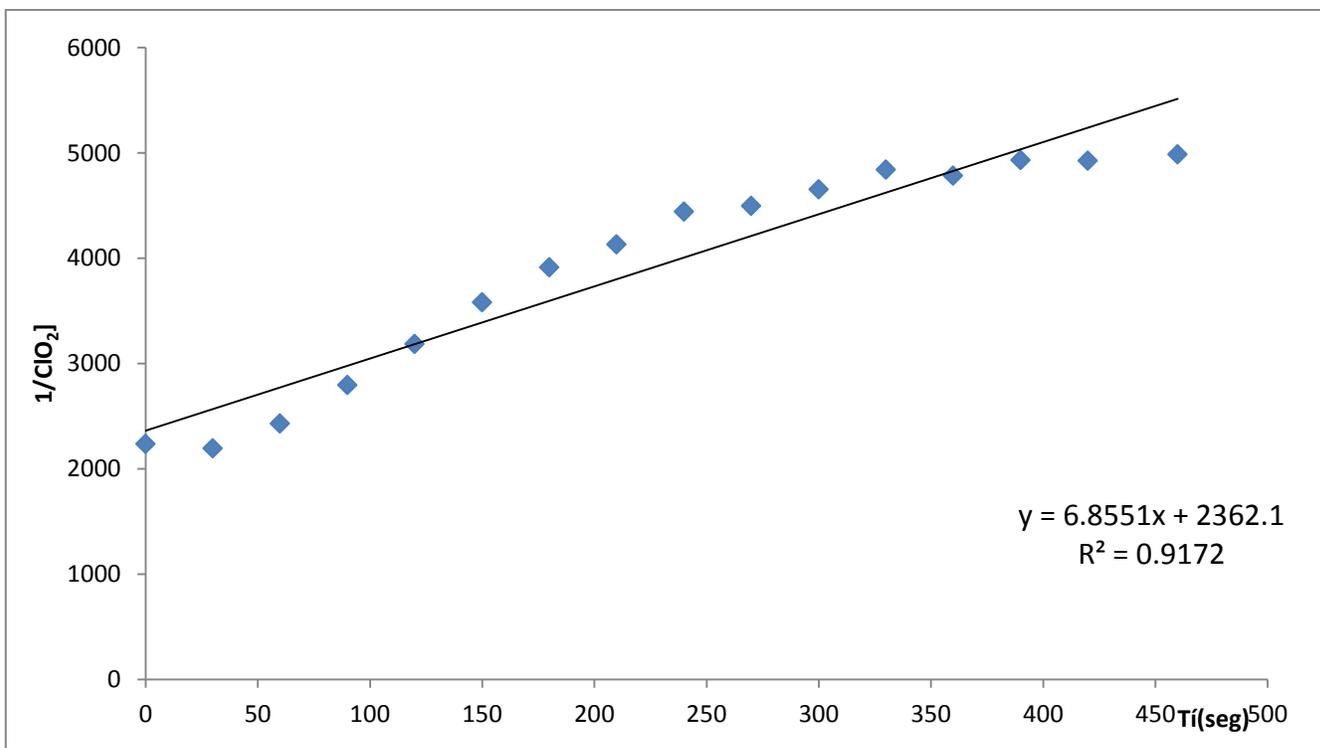
$$\Delta G^{\circ} = -\left(0.008314 \frac{\text{kJ}}{\text{K mol}} \times 293.15 \text{ K} \times \ln 10.673 \frac{\text{molL}}{\text{s}}\right) = -10.673 \text{ kJ/mol}$$

### 2,4,6-triclorofenol

La constante de velocidad del 2,4,6-triclorofenol en su oxidación por ClO<sub>2</sub> es k=5.977 por medio de la ecuación de segundo orden de cinética de reacción:

$$k = \frac{\left[\frac{1}{C_f} - \frac{1}{C_o}\right]}{t} = \frac{[0.00020054 - 0.000447]}{460 \text{ s}} = 5.977 \frac{\text{molL}}{\text{s}}$$

Por el método de integración gráfico se obtiene una pendiente en la ecuación de la recta correspondiente a k= 6.851 mol L/s, la diferencia entre los valores obtenidos por el método gráfico y el método matemático se deben a que la linealidad de la reacción disminuye conforme aumenta el número de sustituyentes de cloro en la molécula (Figura 5.30).



**Figura 5.30.** Integración grafica de la cinética de reacción de oxidación de 2,4,6-clorofenol por ClO<sub>2</sub>.

La velocidad de reacción baja en proporción al aumento de átomos de cloros sustituidos en la molécula de fenol, así, el fenol que no tiene ningún sustituyente cloro tiene un velocidad de reacción mucho mayor en comparación con el los diferentes clorofenoles (Ison, Odeh et al., 2006; Requena, 2001; Stewart, Napolitano et al., 2008).

Por otro lado se observa que la linealidad de la reacción va disminuyendo, desde el caso de fenol con un  $r = 0.9914$  hasta el caso de 2,4,6-triclorofenol con una linealidad  $r = 0.968$ , esto se debe a que en el caso de las moléculas con sustituyentes cloro, la velocidad de reacción no es constante a todo momento, conforme al mecanismo (ver Figura 2.10), los sustituyentes cloro van sucesivamente saliendo de la molécula, los cuales al pasar al medio, lo acidifican alterando momentáneamente la velocidad de la reacción.

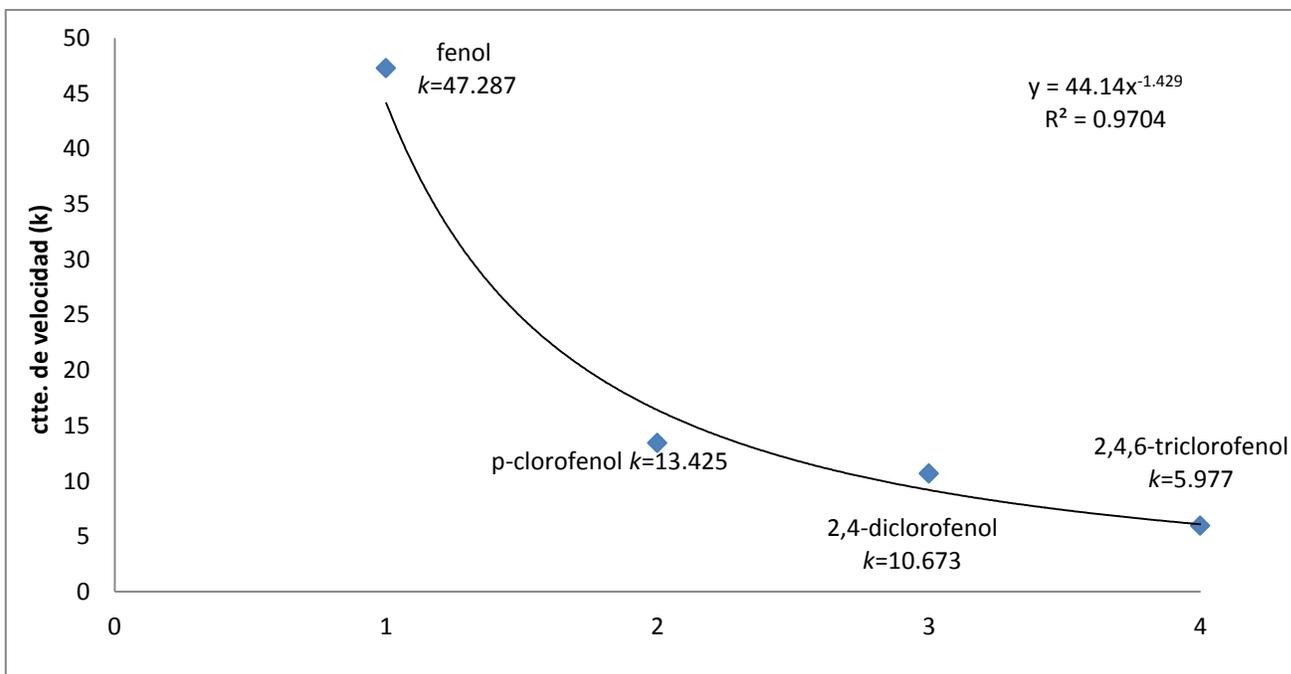
El tiempo de vida media del 2,4,6-triclorofenol fue de 370.39 segundos, 6.31 minutos. La reacción disminuye en gran medida su velocidad en comparación con los demás compuestos fenólicos estudiados, por lo cual al final el índice de remoción de este compuesto es bajo.

$$T_{1/2} = \frac{1}{5.977 \frac{\text{molL}}{\text{s}} \times \left[0.000447 \frac{\text{mol}}{\text{L}}\right]} = 378.29 \text{ s}$$

Se puede observar una correlación entre la disminución de la velocidad de reacción  $k$  y el tiempo de vida media.

$$\Delta G^0 = - \left( 0.008314 \frac{\text{kJ}}{\text{K mol}} \times 293.15 \text{ K} \times \ln 5.977 \frac{\text{molL}}{\text{s}} \right) = - 4.357 \text{ kJ/mol}$$

Para todos los fenoles estudiados, hay una relación directa entre la velocidad de reacción y la espontaneidad de la reacción (expresada por la energía libre de Gibbs), entre más tiende a la espontaneidad la reacción, mayor será la velocidad de reacción y de igual manera el tiempo en que tarda en disminuir el contaminante su concentración a la mitad ( $T_{1/2}$ ).

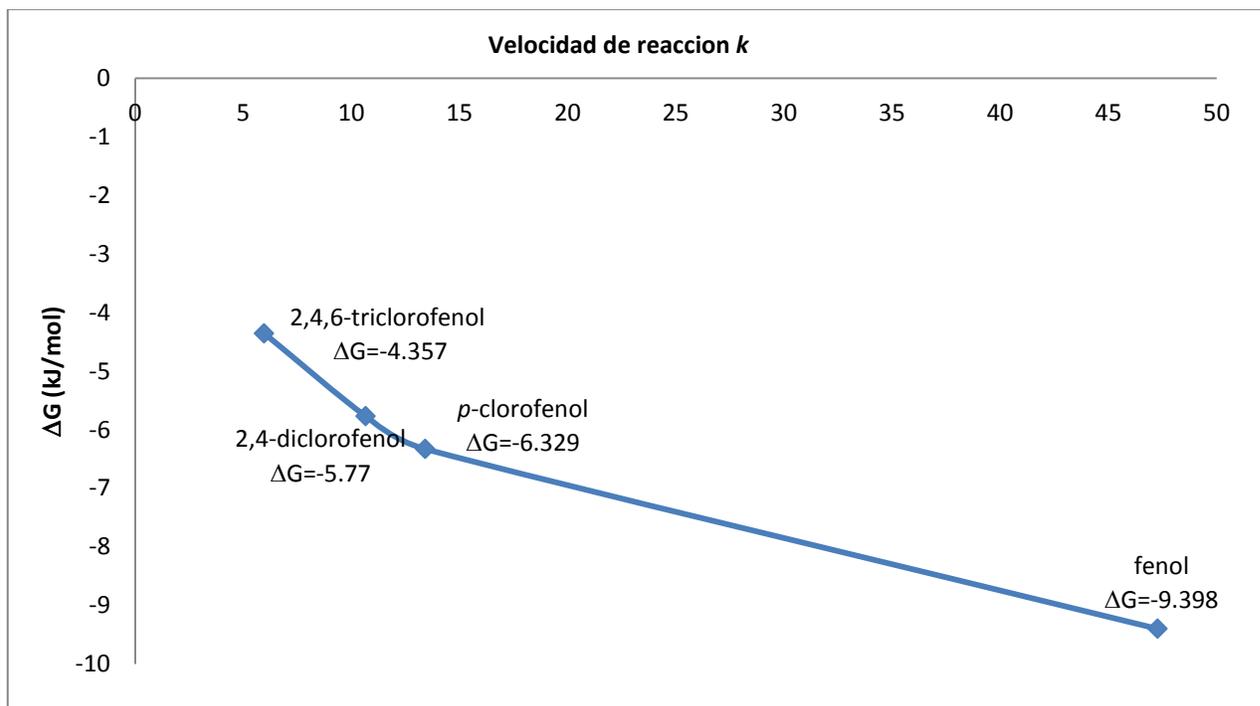


**Figura 5.31.** Comparación de la velocidad de reacción  $k$  de los fenoles

En la figura 5.31 se observa que conforme aumenta la sustitución de átomos de cloro en el anillo aromático disminuye la velocidad de reacción debido principalmente a que el átomo de cloro es un sustituyente de carácter electrofílico, que tiene la característica de desactivar el anillo aromático al jalar electrones del núcleo aromático hacia los sustituyentes cloro, por tanto es difícil para el núcleo aromático donar electrones para que se lleve a cabo la reacción de oxidación. Por otro lado un compuesto con un mayor grado de sustituyentes, como en el caso del triclorofenol, es menos susceptible de ser atacado debido al impedimento estérico que producen los átomos de cloro (Ganieva, Ganiev et al., 2008).

Entre el clorofenol, 2,4-diclorofenol y 2,4,6-triclorofenol no hay gran diferencia en la velocidad de reacción  $k$ , a diferencia del fenol el cual al no tener ningún sustituyente se oxida en mayor grado y con una velocidad mayor. Lo anterior se debe a la electronegatividad del átomo del cloro ya que basta un solo átomo sustituido en el anillo aromático para aumentar la deficiencia de electrones en el anillo aromático,

evitando que el oxidante dióxido de cloro pueda sacar un par de electrones fácilmente del anillo aromático. Esta molécula se vuelve así más estable y por tanto resistente a la oxidación. La velocidad de reacción obtenida (Figura 5.32), concuerda con trabajos publicados con anterioridad (Ganiev, Suvorkina et al., 2003).



**Figura 5.32.** Comparación de la espontaneidad de reacción  $\Delta G$ , en los fenoles

### Constantes $\sigma$ y $\rho$ de Hammett.

El sustituyente cloro fue el que se utilizó en el estudio de los fenoles, esta constante tiene un valor de  $\sigma = 0.23$  (Tabla 5.16), por lo que al ser una propiedad aditiva, el valor de  $\sigma$  aumenta conforme aumenta el número de sustituyentes cloro (Harsch, 1979).

**Tabla 5.16.** Parámetros cinéticos de la oxidación de fenoles

Compuesto	Velocidad de reacción (k)	Tiempo de vida media (seg)	Energía libre de Gibbs (kJ/mol)	Constante $\sigma$	Constante $\rho$
Fenol	47.287	123.53	-9.398	--	--
<i>p</i> -clorofenol	13.425	214.01	-6.329	0.23	-5.47
2,4-diclorofenol	10.673	439.45	-5.77	0.46	-3.23
2,4,6-triclorofenol	5.977	378.29	-4.457	0.69	-2.99

### 5.6.3 Estudios cinéticos de aminas aromáticas

La reacción de oxidación de aminas aromáticas por dióxido de cloro se llevó a cabo con tres diferentes compuestos: anilina, *p*-metilanilina y *p*-nitroanilina. A diferencia de los fenoles, las anilinas reaccionan mucho más rápido que los fenoles, por lo que fue difícil seguir la reacción a través del tiempo para conocer la cinética de reacción por el método gráfico, sin embargo los estudios cinéticos fueron llevados a cabo utilizando las ecuaciones cinéticas anteriormente utilizadas para calcular la velocidad de reacción de los fenoles:

$$\text{Velocidad de reacción } (k) = \left( \frac{1}{a - x} \right) / t$$

En todos los compuestos estudiados se utilizaron las mismas condiciones de reacción utilizadas para los fenoles, con el mismo tiempo de reacción de 8 minutos y por triplicado, para asegurar la reproducibilidad de los experimentos.

## Anilina

La anilina es el compuesto más sencillo de la familia de las aminas aromáticas y en la oxidación de este compuestos por  $\text{ClO}_2$  se obtuvo un velocidad de reacción  $k=317.57 \text{ mol L/s}$ , esta reacción se lleva a cabo de manera muy rápida, donde en menos de 3 minutos, más del 80% del compuesto fue oxidado.

$$k = \frac{\left[ \frac{1}{C_f} - \frac{1}{C_o} \right]}{t} = \frac{\left[ 0.0000067 - 0.000315562 \frac{\text{mol}}{\text{L}} \right]}{460 \text{ s}} = 317.575 \frac{\text{molL}}{\text{s}}$$

El tiempo de vida media de la anilina es de 9.97 segundos, un tiempo de vida media muy corto que es congruente con la gran velocidad de reacción de este compuesto. A diferencia de los fenoles, la anilina es un compuesto muy propenso a ser oxidado debido a su estructura, el grupo amino presente en la posición 1 del anillo aromático tiene un par de electrones que puede compartir con el anillo aromático, aumentando la densidad electrónica del anillo, de tal forma que el dióxido de cloro fácilmente puede tomar electrones para llevar a cabo la oxidación (Kirk, Sharifian et al., 1985; Wade, 1993).

$$T_{1/2} = \frac{1}{361.529 \frac{\text{molL}}{\text{s}} \times \left[ 0.00031556 \frac{\text{mol}}{\text{L}} \right]} = 9.97 \text{ s}$$

La energía libre de Gibbs calculada tuvo un valor de  $\Delta G=-14.04$ , un valor menor que las  $\Delta G$  obtenidas para los fenoles, lo que indica una mayor espontaneidad de la reacción, que va de acuerdo a la velocidad de reacción  $k$ , la cual es mucho mayor en el caso de la anilina que en los fenoles.

$$\Delta G^0 = - \left( 0.008314 \frac{\text{kJ}}{\text{K mol}} \times 293.15 \text{ K} \times \ln 317.575 \frac{\text{molL}}{\text{s}} \right) = -14.04 \text{ kJ/mol}$$

## ***p*-metilanilina**

La *p*-metilanilina, es una molécula con un grupo metilo (-CH<sub>3</sub>) como sustituyente en la posición 4 del anillo aromático. Este sustituyente se considera activante del anillo aromático por efecto inductivo, es decir, hay una transmisión de la carga a través de una cadena de átomos en una molécula, por lo que en este caso el átomo de carbono comparte parte de su densidad electrónica con el núcleo aromático, quedando el anillo aromático rico en electrones y poco estable, muy propenso a la oxidación por dióxido de cloro. Esto se refleja en la velocidad de reacción  $k=1141.335 \text{ molL/s}$ . De esta manera se puede ver que la adición de grupos nucleófilos afecta en gran medida la velocidad de reacción (Betruille, 1975).

$$k = \frac{\left[ \frac{1}{C_f} - \frac{1}{C_o} \right]}{t} = \frac{\left[ 0.0000019 - 0.00076893 \frac{\text{mol}}{\text{L}} \right]}{460 \text{ s}} = 1141.335 \frac{\text{molL}}{\text{s}}$$

Debido a que la velocidad de reacción es muy alta para la oxidación de *p*-metilanilina por ClO<sub>2</sub>, el tiempo de vida media es muy reducido, habiéndose calculado en 1.13 segundos.

$$T_{1/2} = \frac{1}{1141.335 \frac{\text{molL}}{\text{s}} \times \left[ 0.000768 \frac{\text{mol}}{\text{L}} \right]} = 1.13 \text{ s}$$

La energía libre de Gibbs calculada para la *p*-metilanilina es de  $\Delta G = -17.158$ , este valor refleja una gran espontaneidad de la reacción, tal como puede verse reflejado en los valores de tiempo de vida media y velocidad de reacción  $k$ , al ser una molécula aromática con una marcada densidad electrónica en el anillo aromático, la estabilidad es menor que en los demás compuestos, por lo que será una reacción muy rápida llevándose a cabo casi de forma instantánea, tal como lo refleja el valor de susceptibilidad de la reacción (McMurry, 2001).

$$\Delta G^0 = -\left(0.008314 \frac{kJ}{K mol} \times 293.15 K \times \ln 1141.335 \frac{molL}{s}\right) = -17.158 kJ/mol$$

### ***p*-nitroanilina**

El último compuesto estudiado de la familia de las aminas aromáticas, fue la *p*-nitroanilina, la cual tiene un sustituyente nitro (R-NO<sub>2</sub>) en la posición 4 del anillo aromático. A diferencia del grupo metilo sustituyente en la *p*-metilanilina, el grupo nitro se caracteriza por ser un compuesto electrófilo, lo que influye en la estabilidad del anillo aromático, al disminuir la densidad electrónica de este y haciéndolo menos susceptible a la oxidación. Después de llevar a cabo la oxidación de *p*-nitroanilina por dióxido de cloro, se obtuvo una constante de velocidad  $k= 17.457$ .

$$k = \frac{\left[\frac{1}{C_f} - \frac{1}{C_o}\right]}{t} = \frac{\left[0.000111 - 0.001040 \frac{mol}{L}\right]}{460 s} = 17.457 \frac{molL}{s}$$

El tiempo de vida media, es proporcional a la velocidad de reacción y tuvo un valor de 55.067 segundos, lo cual corrobora la facilidad de oxidación de este compuesto, que aun siendo el más difícil de degradar de los compuestos de la familia de las aminas aromáticas, tiene ventaja en la facilidad de oxidación sobre los clorofenoles estudiados.

$$T_{1/2} = \frac{1}{17.457 \frac{molL}{s} \times \left[0.001040 \frac{mol}{L}\right]} = 55.067 s$$

La susceptibilidad de la reacción de *p*-nitroanilina con ClO<sub>2</sub> tiene un valor  $\Delta G=-6.96$ , es por tanto un reacción espontanea. Se puede ver a través de los parámetros

cinéticos calculados, que si bien es una reacción rápida con un tiempo de vida media adecuado para los procesos de tratamiento de aguas residuales, la influencia del sustituyente negativo nitro (-NO<sub>2</sub>) es muy marcada, disminuyendo la velocidad de reacción en gran medida, de igual manera que la susceptibilidad de este compuesto a la oxidación (Burrows and Rosenblatt, 1982).

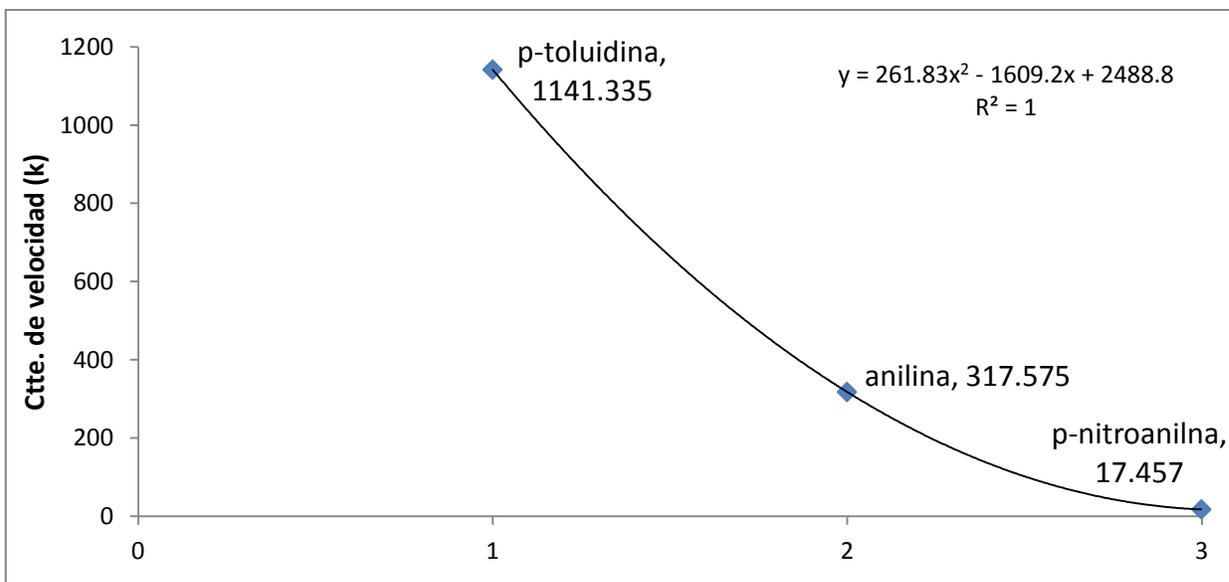
$$\Delta G^0 = - \left( 0.008314 \frac{kJ}{K mol} \times 293.15 K \times \ln 17.457 \frac{molL}{s} \right) = -6.969 kJ/mol$$

### Constantes $\sigma$ y $\rho$ de Hamett.

En los estudios de aminas aromáticas se utilizaron 2 diferentes sustituyentes, por un lado el grupo metilo, un grupo nucleófilo con una constante  $\sigma = -0.17$ , lo cual lo define como un grupo donador de electrones. Por el otro lado se utilizó en sustituyente nitro, con una constante  $\sigma = 0.78$ , este es un grupo electrófilo, aceptor de electrones que tiene gran influencia en la velocidad de reacción. Para la definición de las constantes  $\sigma$  y  $\rho$  de Hamett, se utiliza como referencia al compuesto sin sustituyentes, por eso es que no se asignan valores  $\sigma$  ni  $\rho$  a la anilina.

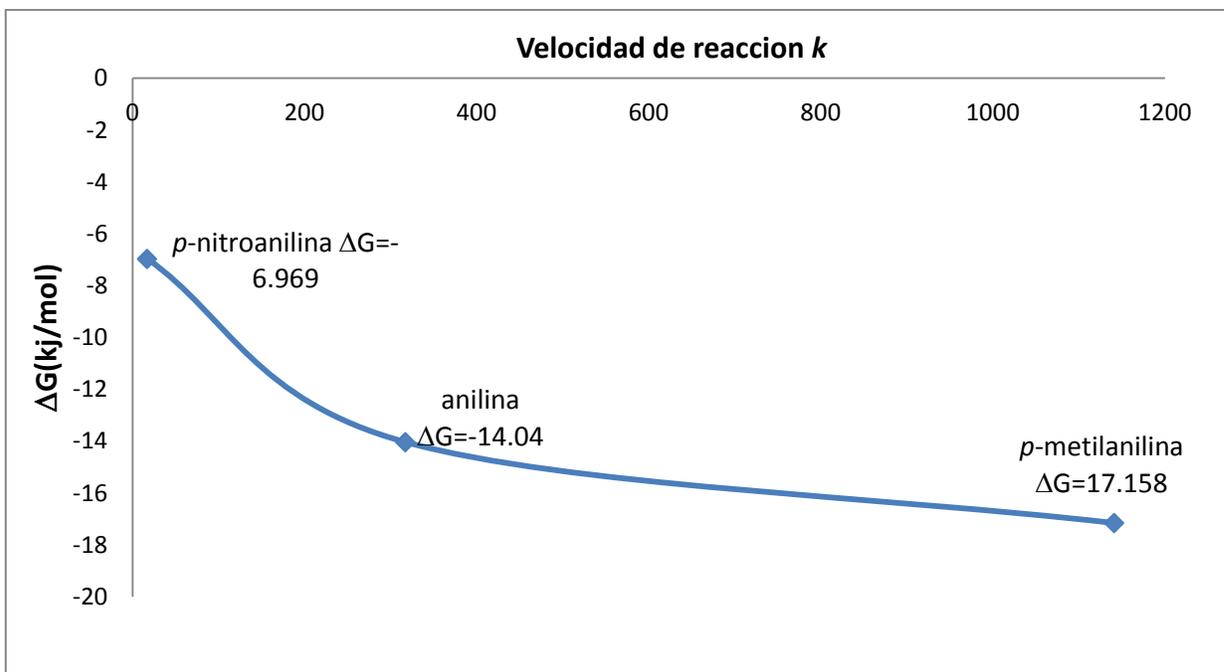
**Tabla 5.17.** Parámetros cinéticos de la oxidación de anilinas

Compuesto	Velocidad de reacción (k)	Tiempo de vida media (seg)	Energía libre de Gibbs (kJ/mol)	Constante $\sigma$	Constante $\rho$
<i>p</i> -metilanilina	1141.335	1.13	-17.158	-0.17	-7.52
Anilina	317.575	9.97	-14.04	--	--
<i>p</i> -nitroanilina	17.457	410.68	-6.969	0.78	-3.719



**Figura 5.33.** Comparación de la velocidad de reacción  $k$  de las anilinas

La velocidad de reacción de los compuestos de la familia de las anilinas es mucho mayor que el de los compuestos fenólicos (Figura 5.33), esto se debe a la amina sustituyente del anillo aromático la cual presenta en el átomo de nitrógeno dos electrones que son compartidos con el núcleo aromático, por lo que pueden ser fácilmente extraídos por un agente oxidante (Fan, Huang et al., 2004). Sin embargo la adición de un sustituyente en la molécula de anilina juega un papel muy importante tanto en la velocidad de reacción ( $k$ ) como en el tiempo de vida media ( $t_{1/2}$ ) ya que en el caso *p*-metilanilina el sustituyente metilo ( $\text{CH}_3$ ) puede donar electrones por efecto inductivo al anillo aromático, haciéndolo menos estable y más susceptible a la oxidación; en el caso de la *p*-nitroanilina, tiene un sustituyente nitro ( $\text{NO}_2$ ) que se caracteriza por ser un sustituyente electrófilo que atrae densidad electrónica del núcleo aromático (Figura 5.34), haciendo al compuesto menos propenso a la donación de electrones y por tanto más resistente a la oxidación (Betruille, 1975; Cancer, 1982; Hoigne, 1985).



**Figura 5.34.** Comparación de la espontaneidad  $\Delta G$  de la reacción de anilinas

### 5.7 4.8 Determinación de productos de reacción por HPLC

El último paso de la fase experimental consistió en la identificación de los subproductos de reacción de cada una de las reacciones de oxidación estudiadas. Todas las determinaciones hechas por cromatografía líquida se hicieron en un equipo Varian modelo 310, con detector UV a 240 nm y una columna Varian C-18, en las determinaciones se obtuvo una desviación estándar de  $\pm 0.02$  min dada por el equipo automáticamente. Se utilizó una fase móvil de acetonitrilo: metanol (80:20) con diferentes flujos dependiendo el compuesto a estudiar.

En la identificación de los estándares de fenoles, con frecuencia se encontraron picos que corresponden a otros contaminantes, estos se debe a que los fenoles utilizados son grado analítico y no estándares certificados. Los clorofenoles son producidos a través de la cloración directa del fenol, por lo que pueden estar contaminados con clorofenoles, policlorofenoxifenoles, dibenzo-*p*-dioxinas

policloradas y dibenzofuranos policlorados (Ganiev, Suvorkina et al., 2003; Martinez, 2002; Pandiyan, 2002).

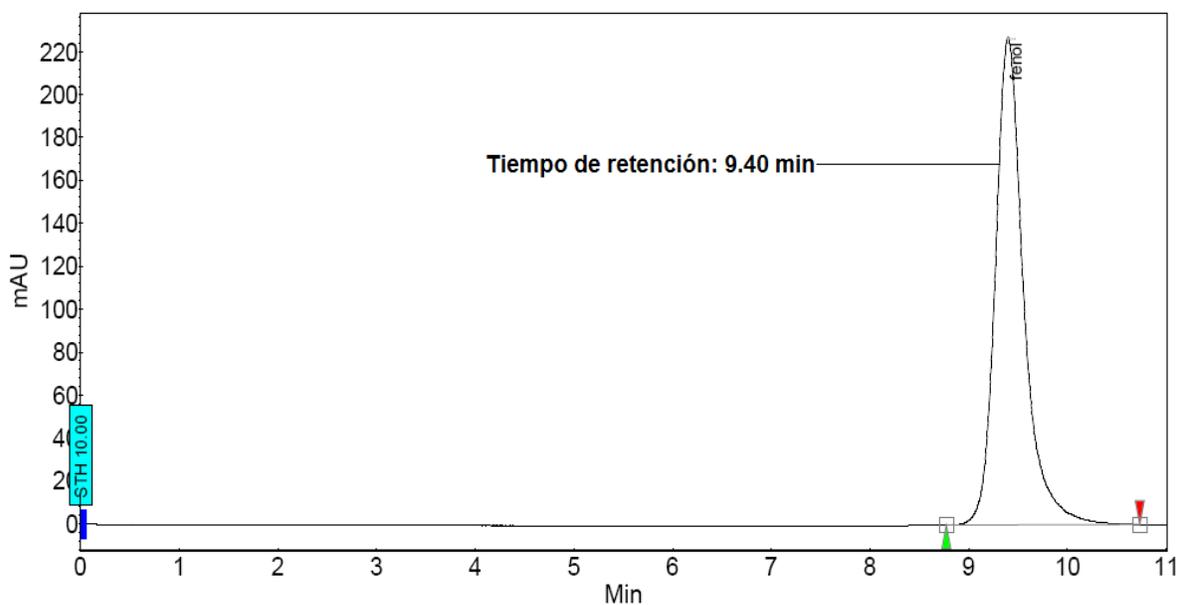
### 5.7.1 Productos de reacción de oxidación de fenoles

**Tabla 5.18.** Determinación de fenoles y sus subproductos de reacción por HPLC,  $\lambda=240$  nm, fase acetonitrilo metano 80:20, columna C-18

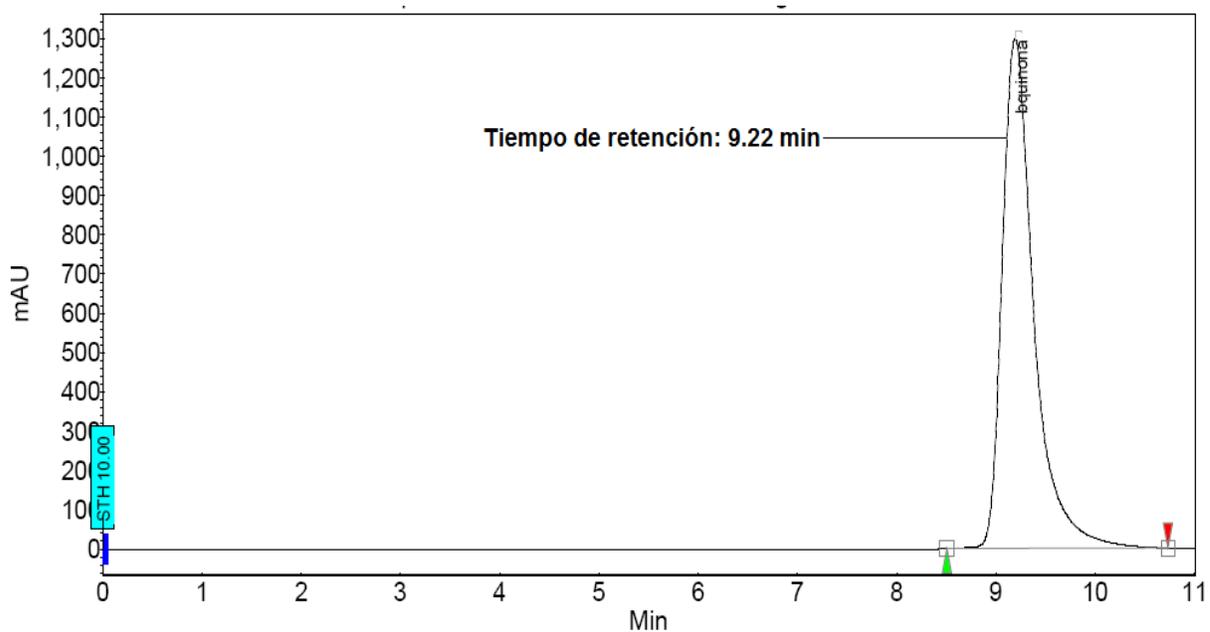
Compuesto	Flujo (mL/min)	Tiempo de retención (min)	Subproducto mayoritario	Comentarios
fenol	0.3	9.40	<i>p</i> -benzoquinona	Es el único subproducto formado
<i>p</i> -clorofenol	0.5	3.94	<i>p</i> -benzoquinona	Hay una pequeña formación de benzoquinonas cloradas
2,4-diclorofenol	0.5	4.15	<i>p</i> -benzoquinona	Hay un remanente de diclorofenol sin reaccionar y formación de ácidos carboxílicos
2,4,6-triclorofenol	0.5	4.44	<i>p</i> -benzoquinona	Hay formación de diversas benzoquinonas y ácidos carboxílicos

#### Fenol

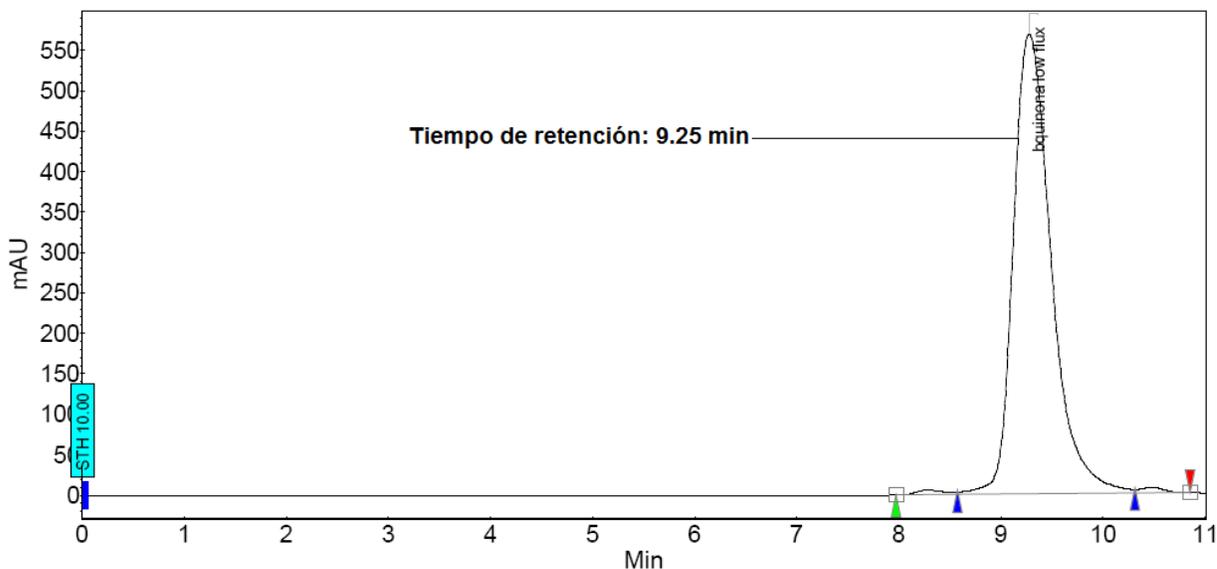
Al no tener sustituyentes, la oxidación de esta molécula conlleva la conversión casi total a *p*-benzoquinona, si bien puede haber otros compuestos formados tales como clorofenoles o quinonas cloradas, su formación es proporciones muy pequeñas que aun en HPLC son difíciles de detectar (Figura 5.35).



**Figura 5.35.** Estándar de fenol. HPLC Varian 310, columna C-18,  $\lambda=240$  nm, fase AcOH: MeOH (80:20), flujo 0.3 mL/min.



**Figura 5.36.** Estándar de *p*-benzoquinona. HPLC Varian 310, columna C-18,  $\lambda=240$  nm, fase AcOH: MeOH (80:20), flujo 0.3 mL/min.



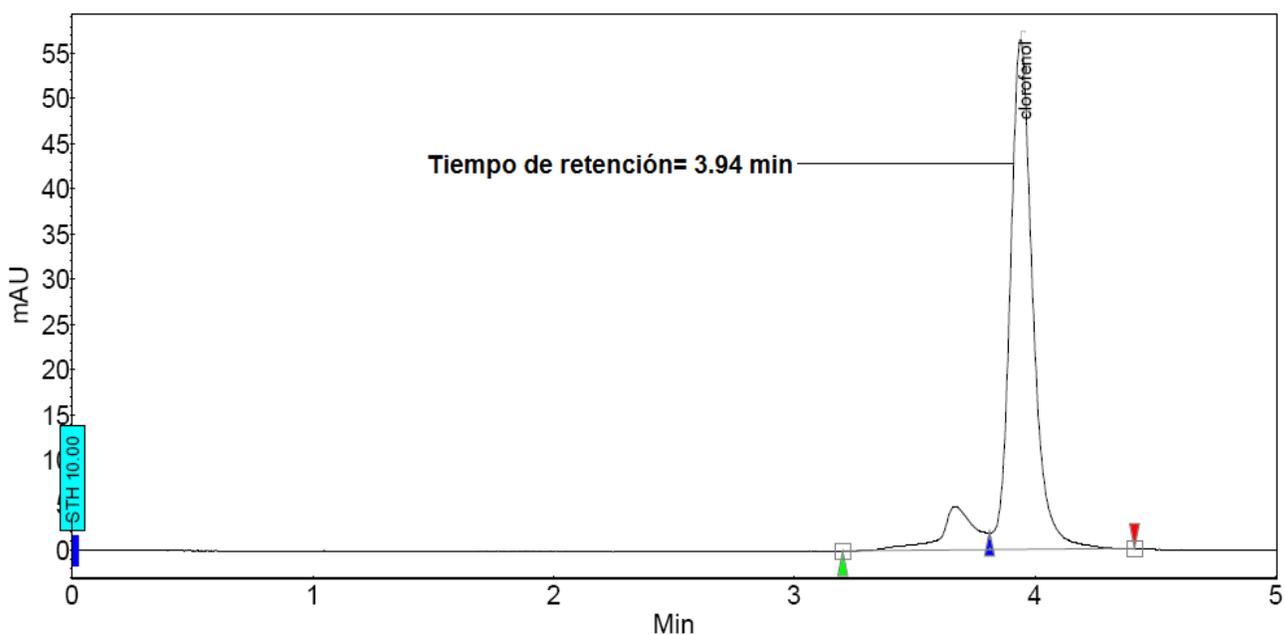
**Figura 5.37.** Productos de oxidación de fenol por dióxido de cloro. HPLC Varian 310, columna C-18,  $\lambda=240$  nm, fase AcOH: MeOH (80:20), flujo 0.3 mL/min.

Entre el fenol y la benzoquinona, hay una gran similitud en los tiempos de retención ( $T_R$ ) debido a la similitud en las estructuras de fenol ( $C_6H_5OH$ ) y *p*-benzoquinona ( $C_6H_4O_2$ ), por tanto, para la identificación y separación de estos compuestos se utilizó un flujo de 0.3 mL/min. El fenol tiene en estas condiciones un  $TR=9.40$  min, la benzoquinona  $TR=9.22$  min, una vez llevada a cabo la reacción de oxidación, se puede observar en la figura 5.37 que el producto mayoritario tiene un  $TR=9.25$  min, el cual es identificado como benzoquinona, se pueden observar además pequeños picos casi imperceptibles, entre los que se pueden encontrar alguna traza de fenol sin oxidar así como *o*-clorobenzoquinona (Figura 5.37).

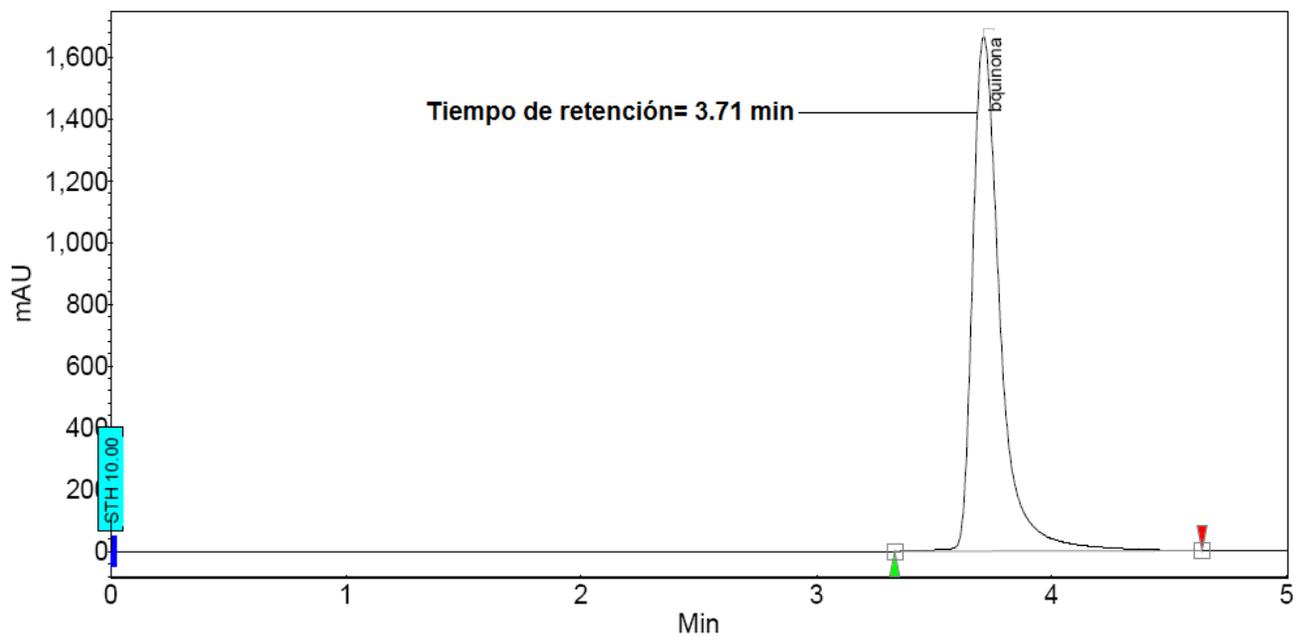
### ***p*-clorofenol**

El 4 clorofenol es una molécula más compleja que el fenol, por tanto, su oxidación es un poco más lenta, en una menor proporción que la del fenol y se pueden esperar mayor cantidad de productos de reacción. Se utilizó un flujo 0.5 mL/min, en donde el *p*-clorofenol tiene un  $TR=3.94$  y la *p*-benzoquinona tiene un  $TR=3.71$  min. En el

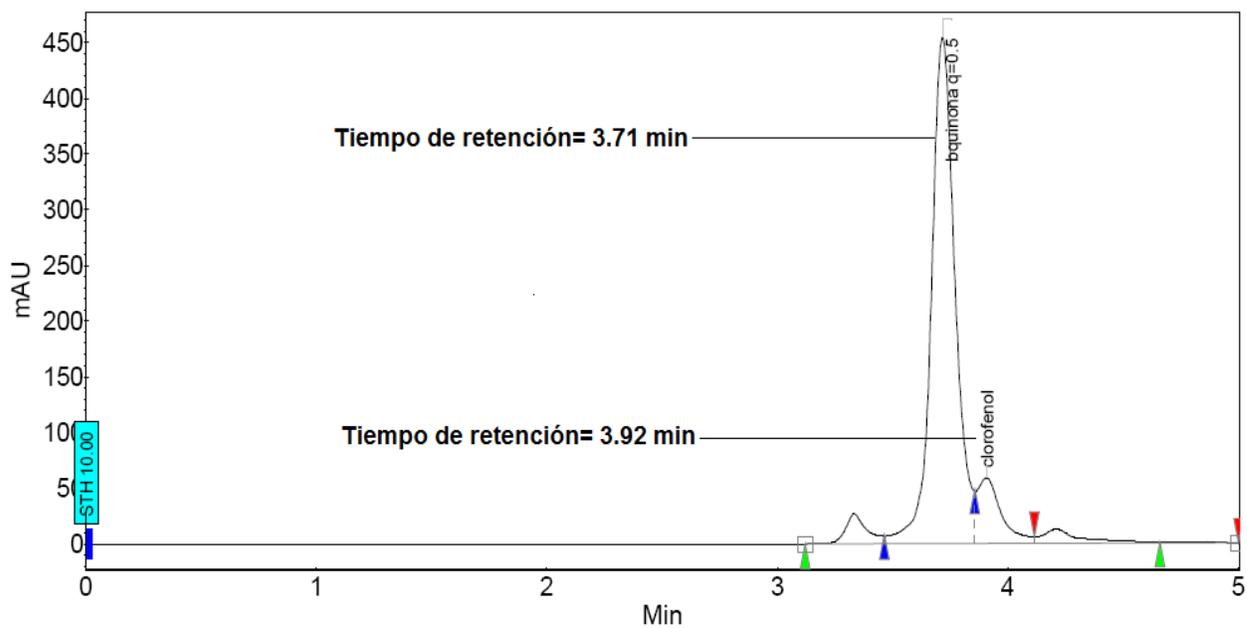
estándar de *p*-clorofenol, se puede apreciar un segundo pico con un TR= 3.65, correspondiente a trazas de contaminantes inherentes de estos productos (Figura 5.38). Cuando se llevo a cabo la reacción de oxidación, (Figura 5.40), se observa que el principal producto tiene un TR= 3.72, identificado como *p*-benzoquinona, además de otro compuesto con TR= 3.92 identificado como clorofenol remanente sin reaccionar, se pueden observar además compuestos en TR= 3.33 y TR= 4.71 en concentraciones muy bajas y que son benzoquinonas clorados y ácidos orgánicos provenientes de la oxidación de la benzoquinona, debido al exceso de oxidante utilizados.



**Figura 5.38.** Estándar de *p*-clorofenol. HPLC Varian 310, columna C-18,  $\lambda=240$  nm, fase AcOH: MeOH (80:20), flujo 0.5 mL/min.



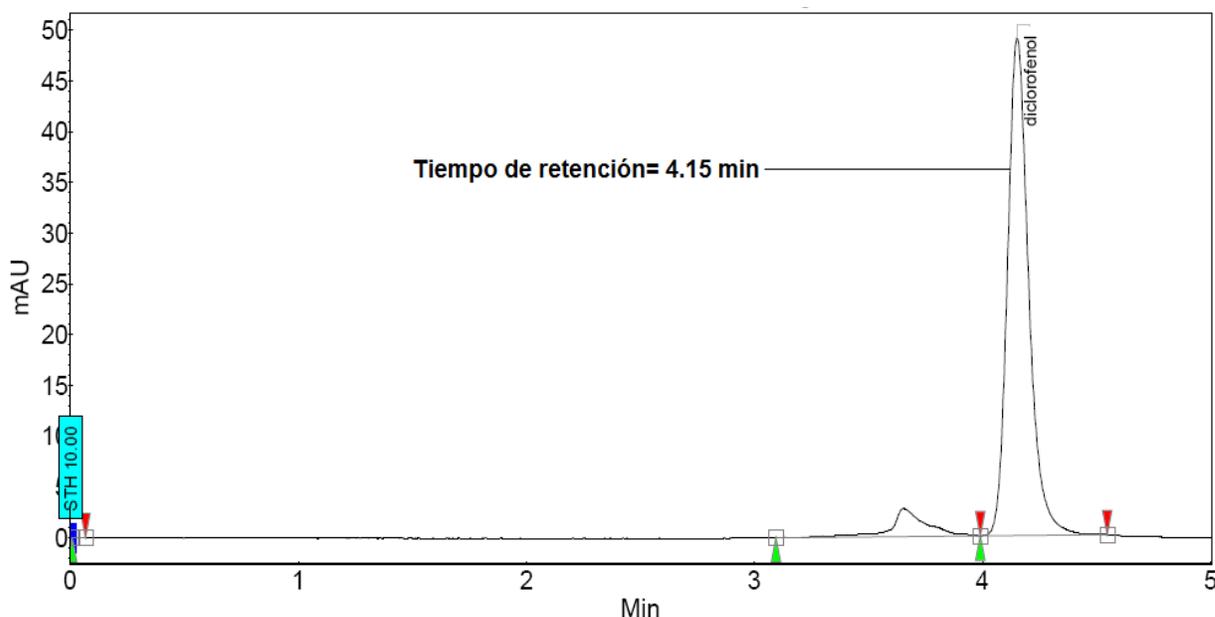
**Figura 5.39.** Estándar de *p*-benzoquinona. HPLC Varian 310, columna C-18,  $\lambda=240$  nm, fase AcOH: MeOH (80:20), flujo 0.5 mL/min.



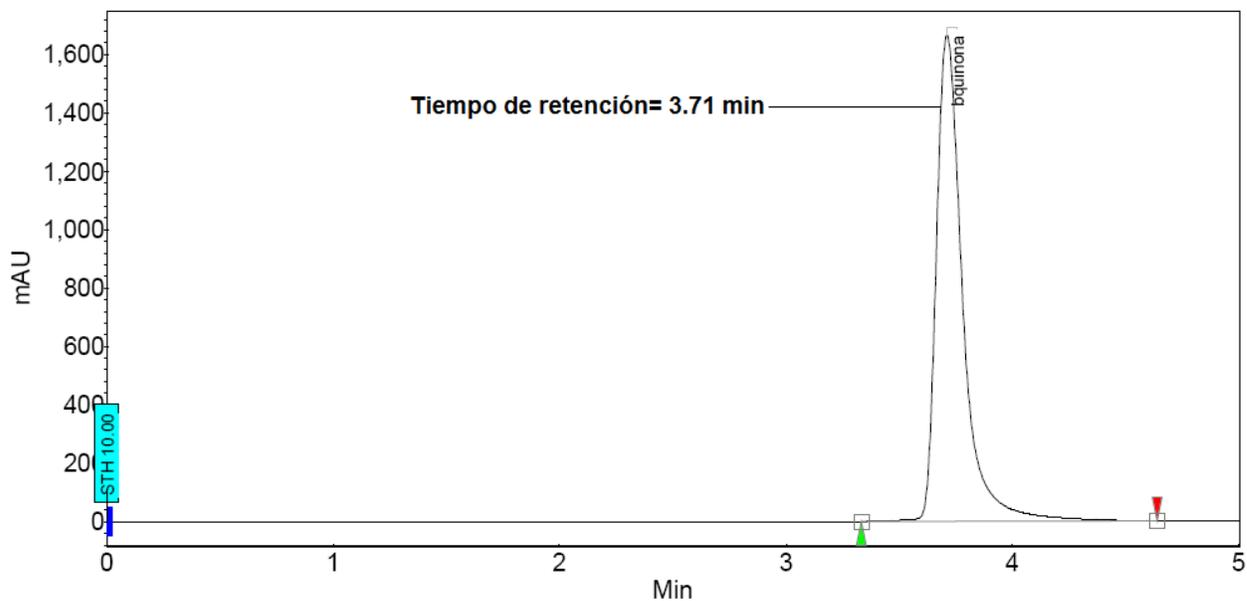
**Figura 5.40.** Oxidación de *p*-clorofenol por dióxido de cloro. HPLC Varian 310, columna C-18,  $\lambda=240$  nm, fase AcOH: MeOH (80:20), flujo 0.5 mL/min.

## 2,4-diclorofenol

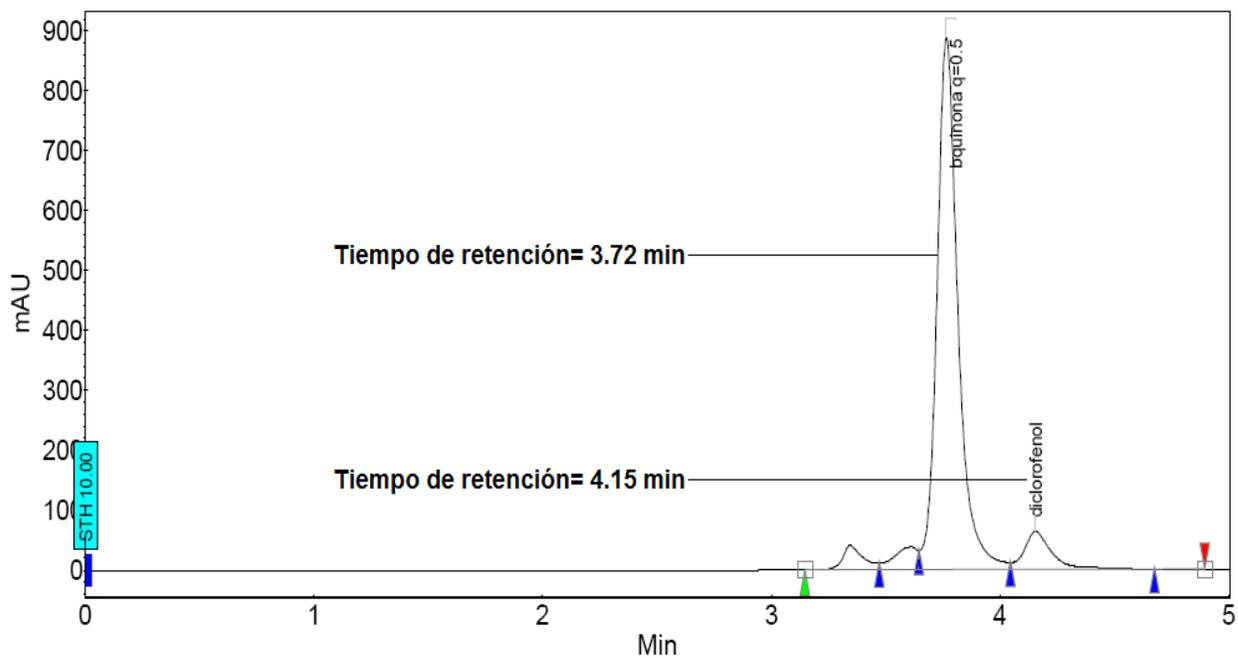
El 2,4-diclorofenol fue identificado bajo un flujo de 0.5 mL/min donde se encontró que este compuesto tiene un TR=4.15 min, junto a un contaminantes no identificado con un TR= 3.6 min (Figura 5.41). Después de llevar a cabo la oxidación de este compuesto por ClO<sub>2</sub>, se observa que el principal producto de reacción tiene un TR= 3.72 min, identificado como *p*-benzoquinona, además de un remanente de 2,4-diclorofenol sin reaccionar con TR=4.15 min, también se pueden observar otros productos en menor proporción con TR= 3.61 y TR= 3.34, correspondientes a clorofenoles y benzoquinonas cloradas (Figura 5.42).



**Figura 5.41.** Estándar de *p*-clorofenol. HPLC Varian 310, columna C-18,  $\lambda=240$  nm, fase AcOH: MeOH (80:20), flujo 0.5 mL/min.



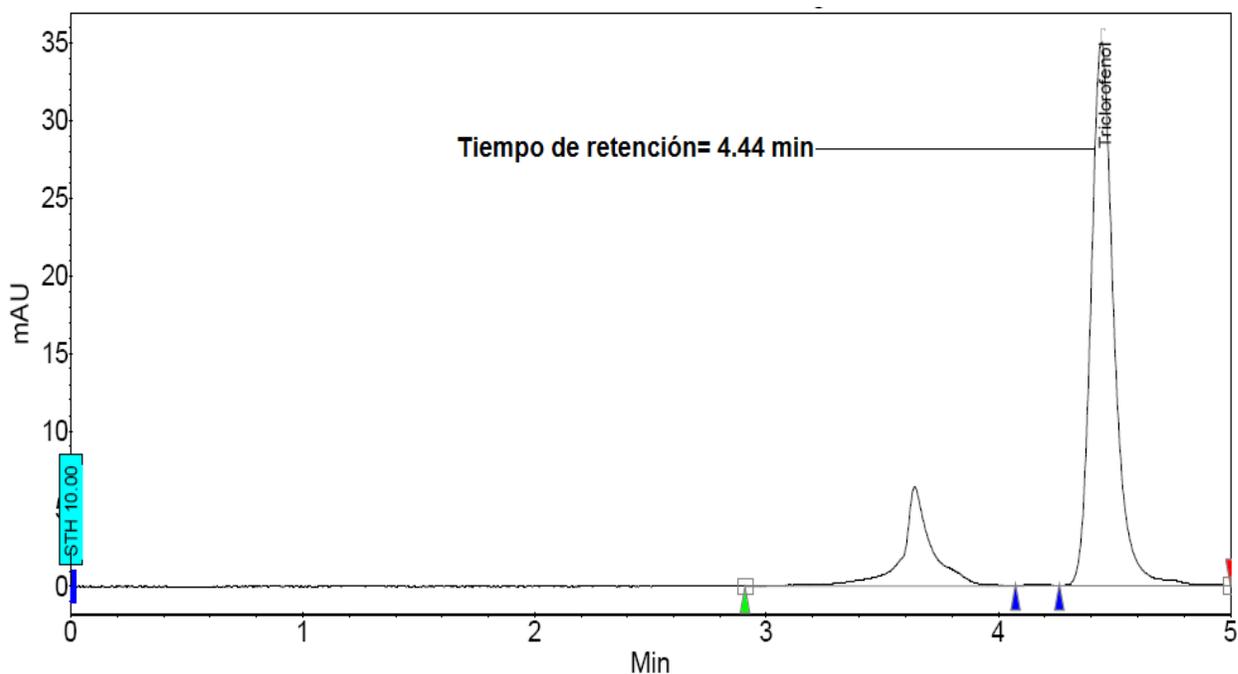
**Figura 5.42.** Estándar de *p*-benzoquinona. HPLC Varian 310, columna C-18,  $\lambda=240$  nm, fase AcOH: MeOH (80:20), flujo 0.5 mL/min.



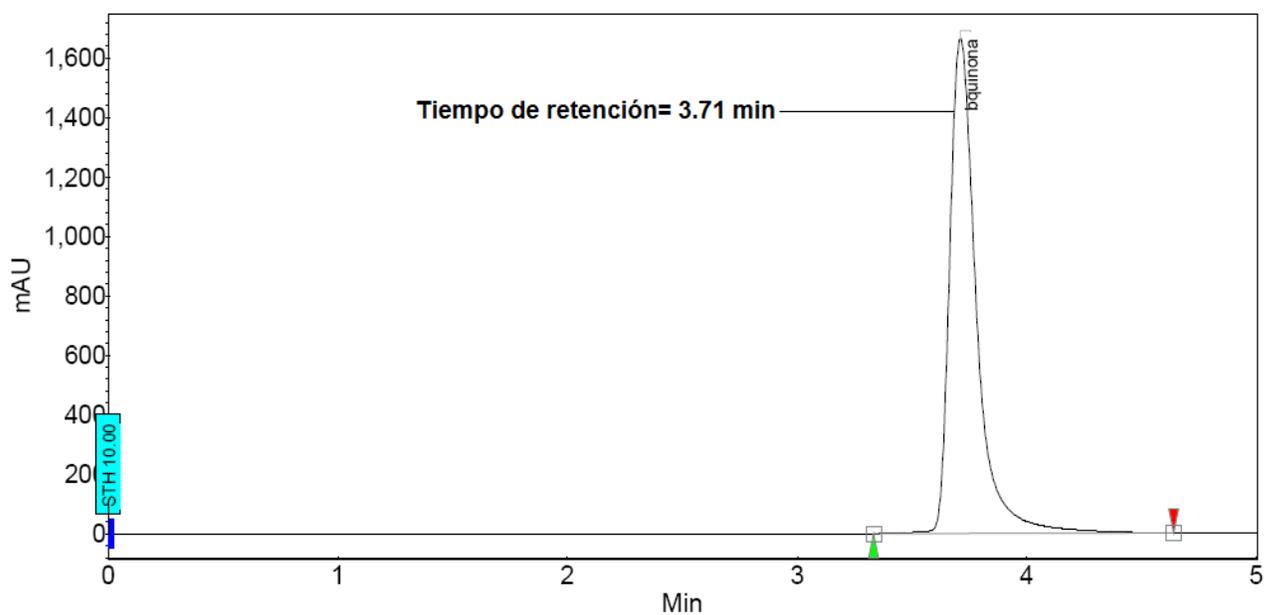
**Figura 5.43.** Oxidación de 2,4-diclorofenol por dióxido de cloro. HPLC Varian 310, columna C-18,  $\lambda=240$  nm, fase AcOH: MeOH (80:20), flujo 0.5 mL/min.

## 2,4,6-triclorofenol

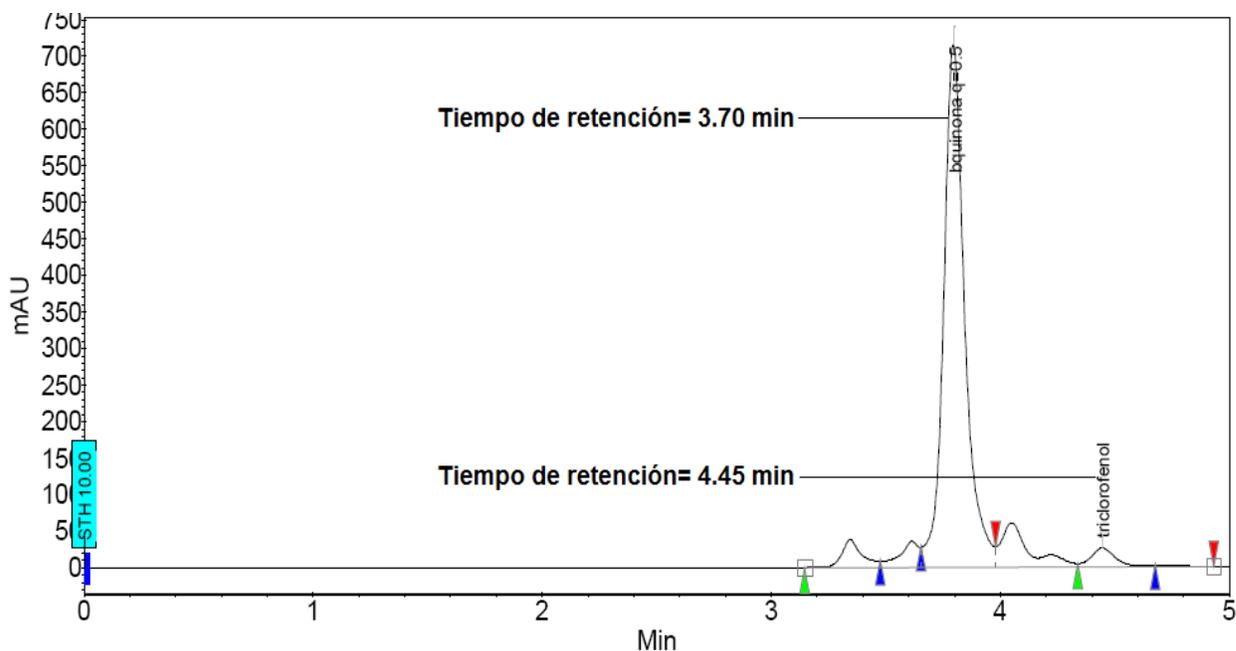
El 2,4,6-triclorofenol fue identificado por HPLC en un flujo de 0.5 mL/min, donde se obtuvo un TR= 4.44 min, además de una señal adicional con TR= 3.64 correspondiente a algún contaminante (Figura 5.44). Una vez llevada a cabo la oxidación de este compuesto, se puede ver que el producto mayoritario de reacción tiene un TR= 3.70 min, lo cual lo identifica como p-benzoquinona, además, se puede observar un remanente de 2,4,6-triclorofenol sin reaccionar en un TR= 4.45 min, así mismo, se identifican otros subproductos de reacción con TR= 4.18, TR= 4.30 y TR= 3.56. En esta reacción, hay mayor cantidad de productos de reacción debido a que al ser una molécula poli sustituida, la reacción se lleva en diferentes pasos y por tanto se producen diferentes subproductos de reacción en cada uno de estas etapas (Figura 5.46), siendo en su mayoría benzoquinonas mono y di sustituidas con átomos de cloro (Chen, Zhu et al., 2010).



**Figura 5.44.** Referencia de 2,4,6-triclorofenol. HPLC Varian 310, columna C-18,  $\lambda=240$  nm, fase AcOH: MeOH (80:20), flujo 0.5 mL/min.



**Figura 5.45.** Estándar de *p*-benzoquinona. HPLC Varian 310, columna C-18,  $\lambda=240$  nm, fase AcOH: MeOH (80:20), flujo 0.5 mL/min.



**Figura 5.46.** Oxidación de 2,4,6-triclorofenol por dióxido de cloro. HPLC Varian 310, columna C-18,  $\lambda=240$  nm, fase AcOH: MeOH (80:20), flujo 0.5 mL/min.

### 5.7.2 Productos de reacción de aminas aromáticas

Los compuestos de la familia de las aminas aromáticas y sus productos de reacción fueron analizados al igual que los fenoles por HPLC en un equipo Varian modelo 310 con detector de UV a 240 nm y columna C-18, se utilizó una fase móvil de acetonitrilo: metanol (80:20), la columna utilizadas es de tipo C-18 Varian Persut. A diferencia de los fenoles, poca información bibliográfica existe respecto a los productos de oxidación de las aminas aromáticas por medio de dióxido de cloro, sin embargo, se ha mencionado que sus productos de reacción pueden ser análogos a las benzoquinonas formadas en la oxidación de fenoles (figura 5.47), (Brillas, Mur et al., 1999; Kirk, Sharifian et al., 1985).

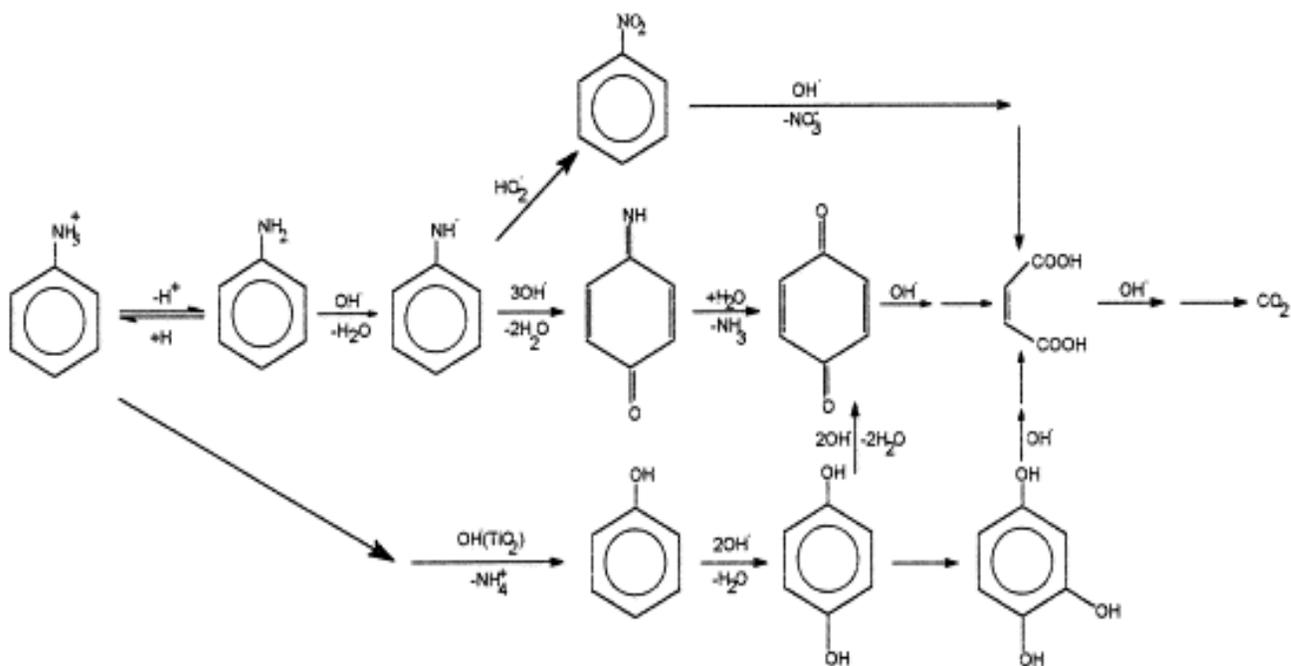


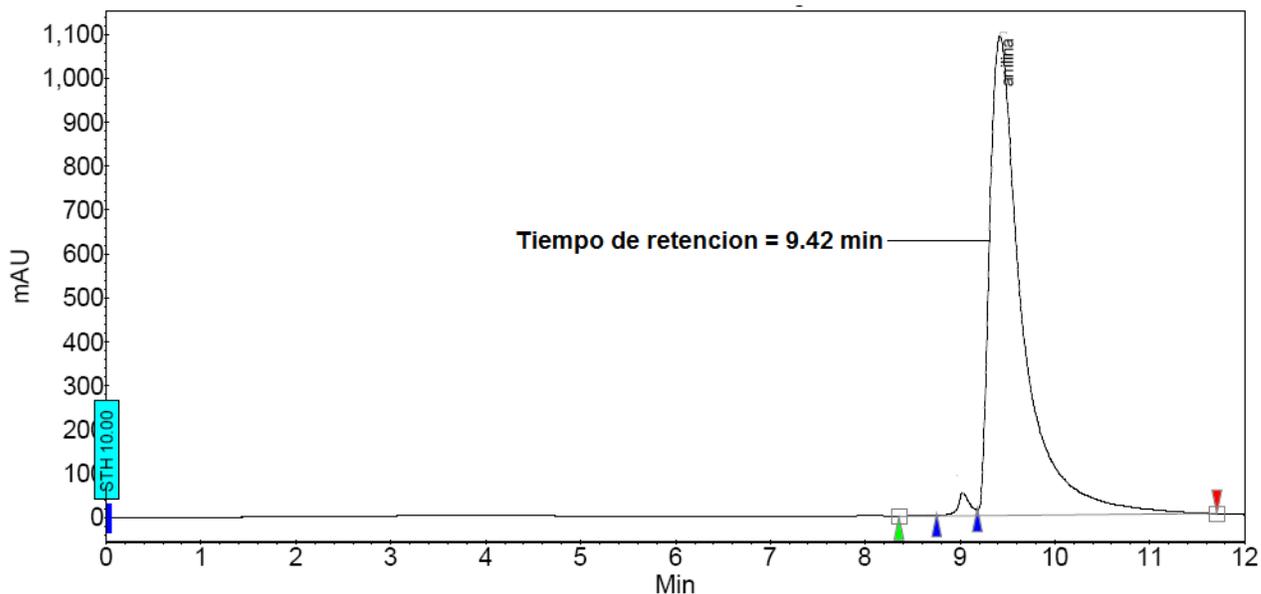
Figura 5.47. Productos de oxidación de anilina(Brillas, Mur et al., 1999)

Tabla 5.19. Determinación de anilinas y sus subproductos de reacción por HPLC, l=240 nm, fase acetonitrilo metano 80:20, columna C-18

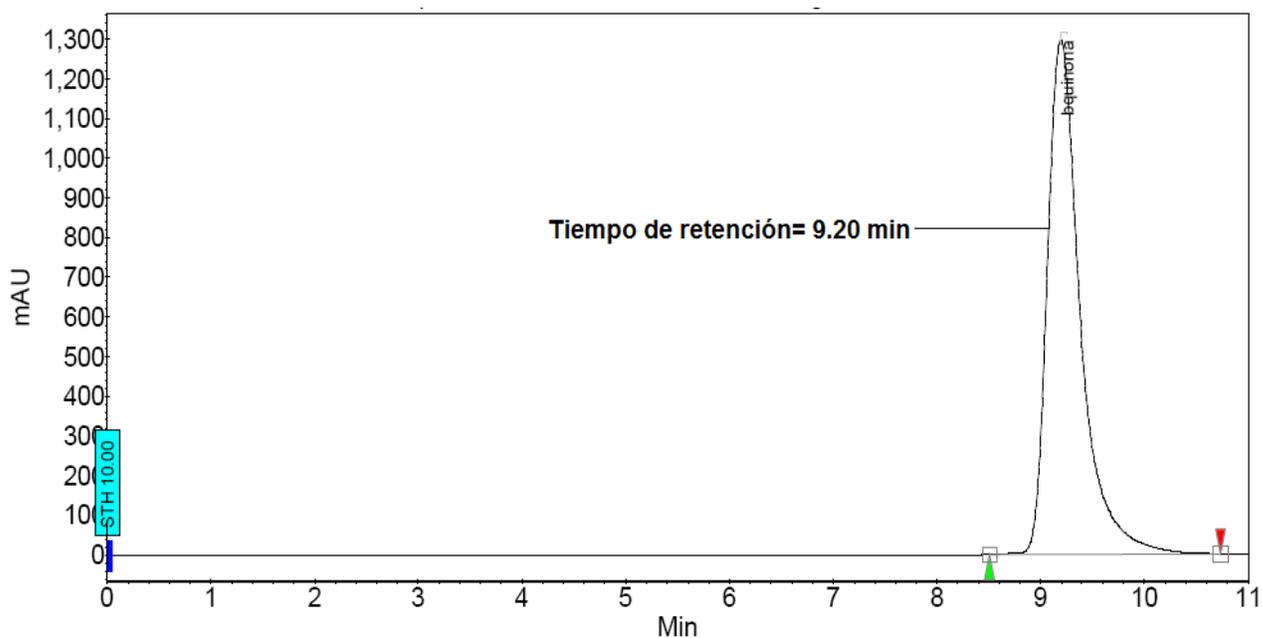
Compuesto	Flujo (mL/min)	Tiempo de retención (min)	Subproducto mayoritario	Comentarios
anilina	0.3	9.20	benzoquinoinmina y benzoquinonas- oximas	Hay formación de numerosos productos de reacción mayoritarios
<i>p</i> -metilanilina	0.3	9.81	benzoquinoinmina y benzoquinonas- oximas	Hay formación de diferentes quinonas y algunos ácidos carboxílicos
<i>p</i> -nitroanilina	0.3	9.14	<i>p</i> -benzoquinona	Debido a su especial conformación molecular, se forma principalmente <i>p</i> -benzoquinona

## Anilina

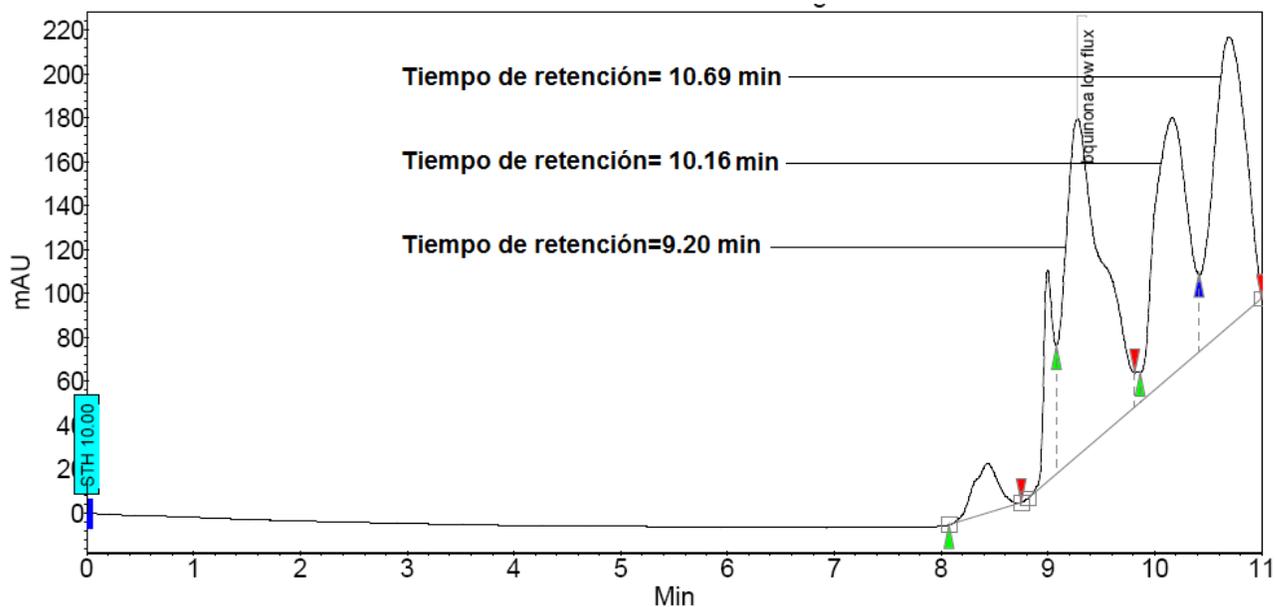
El aminobenceno, también llamado anilina es la molécula más sencilla de la familia de las aminas aromáticas, en su identificación por HPLC se utilizó un flujo de 0.3 mL/min y se encontró un tiempo de retención TR= 9.20 min (Figura 5.48), la p-benzoquinona utilizado como estándar para la identificación de los productos de reacción tuvo un TR= 9.42 min. Este compuesto es oxidado por dióxido de cloro en una reacción muy rápida y espontánea que da lugar a la formación de varios subproductos de reacción. Se encontraron numerosos compuestos, y el principal producto de reacción es un compuesto desconocido con un TR= 10.69 min, además de otro compuesto con un TR= 10.16 min, se encontró que la p-benzoquinona está presente, sin embargo no es un compuesto mayoritario con un TR= 9.20 min. Se encontraron además ácidos carboxílicos con TR= 8.20 min. Los compuestos no identificados pueden ser benzoquinonas oximas y benzoquinoiminas, el análogo amínico de las benzoquinonas (Figura 5.50).



**Figura 5.48.** Referencia de anilina. HPLC Varian 310, columna C-18,  $\lambda=240$  nm, fase AcOH: MeOH (80:20), flujo 0.3 mL/min.

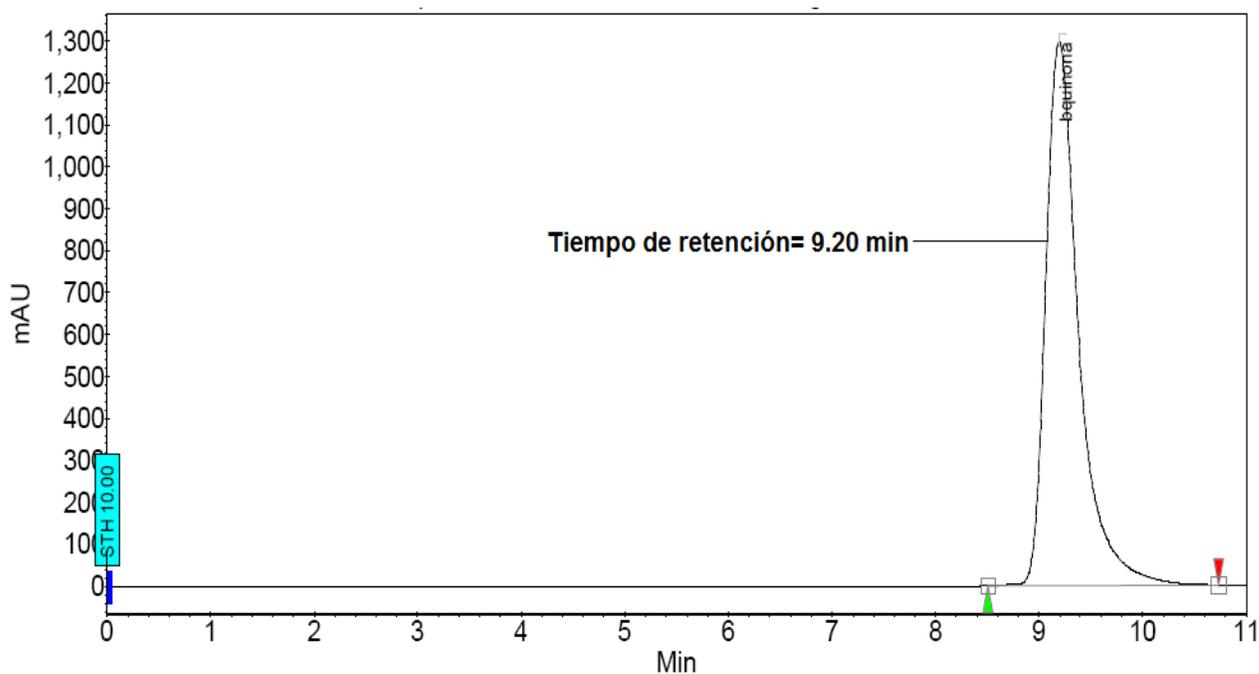


**Figura 5.49.** Estándar de p-benzoquinona. HPLC Varian 310, columna C-18,  $\lambda=240$  nm, fase AcOH: MeOH (80:20), flujo 0.3 mL/min.

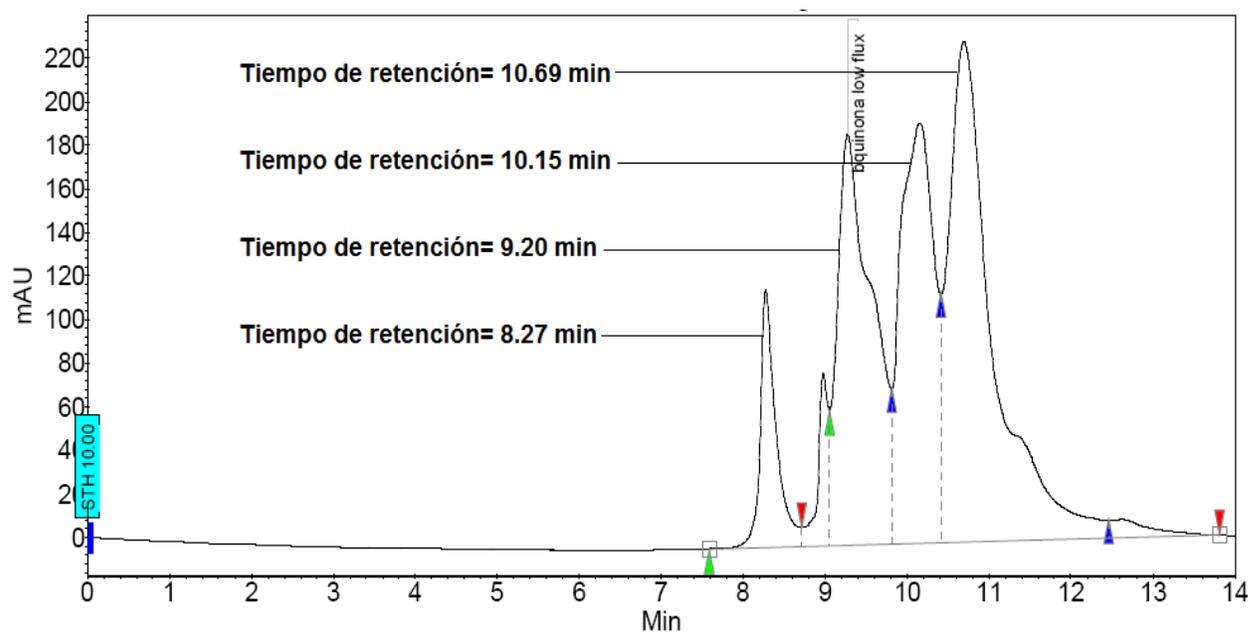


**Figura 5.50.** Oxidación de anilina por dióxido de cloro. HPLC Varian 310, columna C-18,  $\lambda=240$  nm, fase AcOH: MeOH (80:20), flujo 0.3 mL/min.





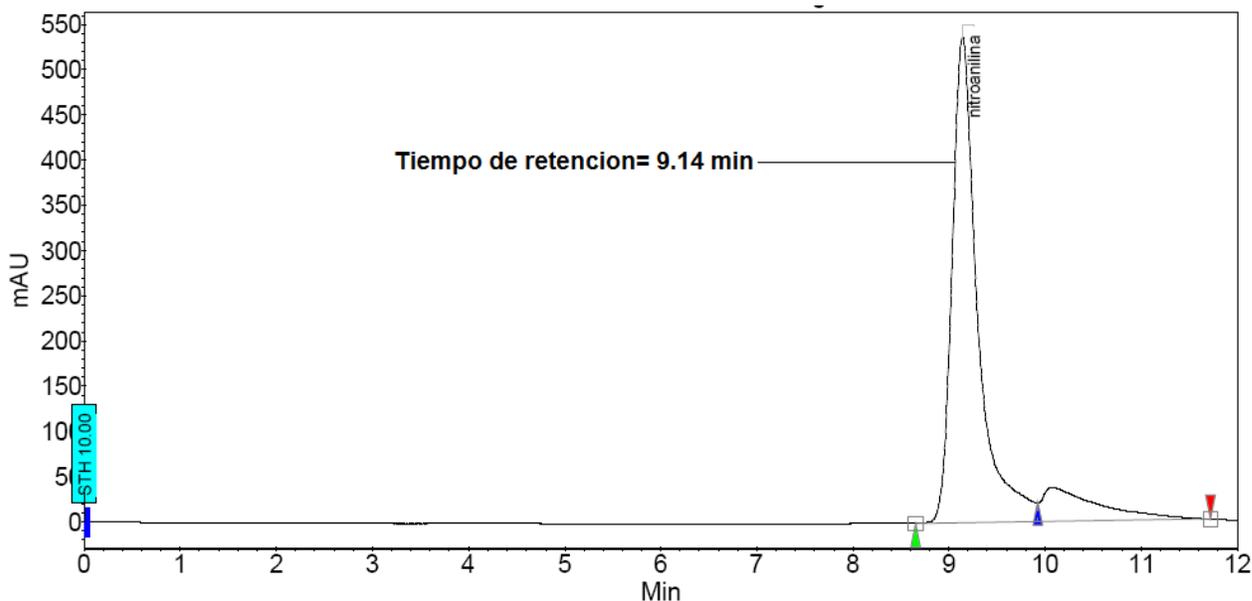
**Figura 5.52.** Estándar de *p*-benzoquinona. HPLC Varian 310, columna C-18,  $\lambda=240$  nm, fase AcOH: MeOH (80:20), flujo 0.3 mL/min.



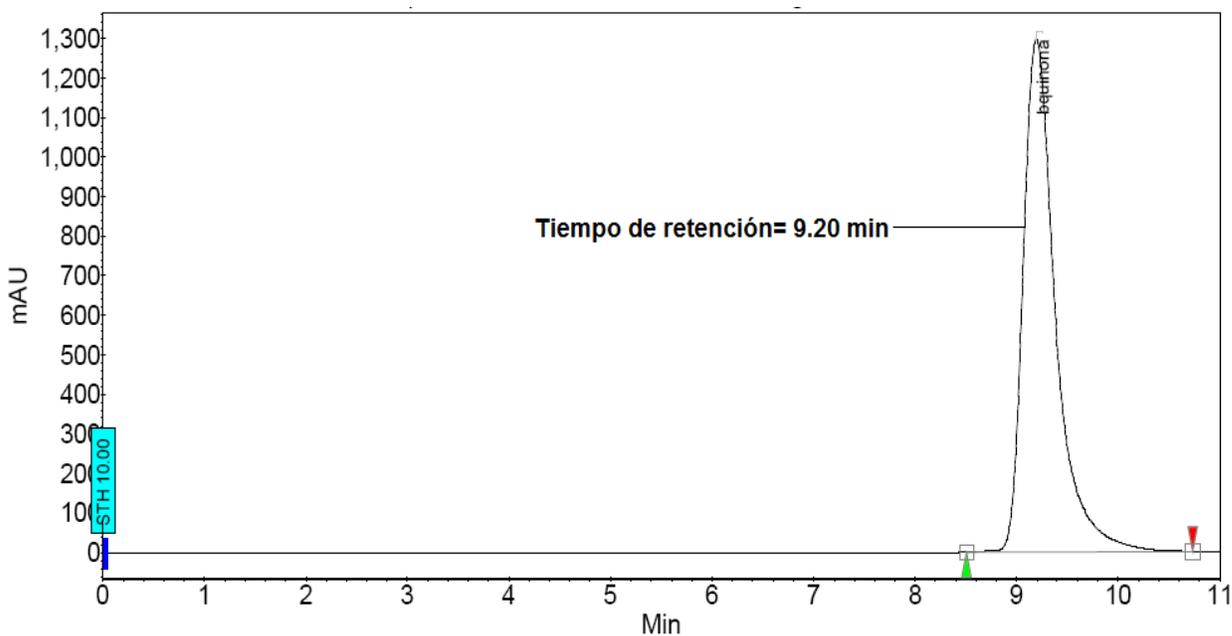
**Figura 5.53.** Oxidación de *p*-metilanilina por dióxido de cloro. HPLC Varian 310, columna C-18,  $\lambda=240$  nm, fase AcOH: MeOH (80:20), flujo 0.3 mL/min.

## *p*-nitroanilina

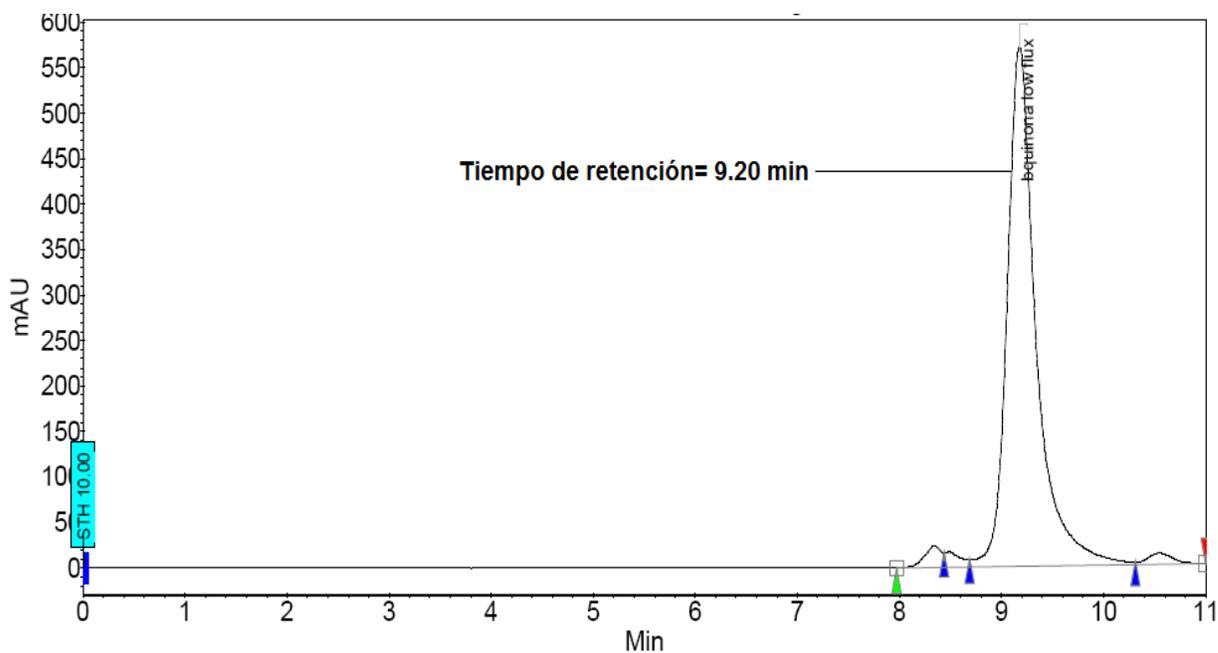
La *p*-nitroanilina fue el último compuesto estudiado de la familia de las aminas aromáticas, también llamadas anilinas, Para su identificación por HPLC se utilizó un flujo de 0.3 mL/min, obteniéndose un TR= 9.14 min para la nitroanilina y un TR= 9.20 min para la *p*-benzoquinona (Figura 5.54 y 5.55). Después de llevar a cabo la oxidación de este compuesto por dióxido de cloro, se encontró que a diferencia de la anilina y la *p*-metilanilina, los productos de reacción no son tan diversos, esto se debe a que al ser una molécula menos reactiva que los dos compuestos mencionados anteriormente, no se forman tantos sub-productos de reacción, el producto mayoritario de reacción, tiene un TR=9.20 min, siendo identificado como benzoquinona, mientras que se encontraron otros subproductos en pequeñas cantidades con TR= 8.34 min y TR= 10.55 min, el primero correspondería a ácidos carboxílicos productos de la apertura del anillo como parte de una oxidación, en el segundo caso correspondería a benzoquinoiminas o benzoquinonas oximas (Figura 5.56).



**Figura 5.54.** Referencia de *p*-nitroanilina. HPLC Varian 310, columna C-18,  $\lambda=240$  nm, fase AcOH: MeOH (80:20), flujo 0.3 mL/min.



**Figura 5.55.** Estándar de *p*-nitroanilina. HPLC Varian 310, columna C-18,  $\lambda=240$  nm, fase AcOH: MeOH (80:20), flujo 0.3 mL/min.



**Figura 5.56.** Oxidación de *p*-nitroanilina por dióxido de cloro. HPLC Varian 310, columna C-18,  $\lambda=240$  nm, fase AcOH: MeOH (80:20), flujo 0.3 mL/min.

## 6. CONCLUSIONES

---

Se llevó a cabo la degradación de fenoles contaminantes de agua por medio de la oxidación con dióxido de cloro obteniéndose índices de remoción altos (mayores al 70%) en los compuestos más sencillos (fenol, *p*-clorofenol), en el caso de los contaminantes más complejos se lograron oxidaciones mayores al 50% (2,4-diclorofenol, 2,4,6-triclorofenol) lo que demuestra que el dióxido de cloro es un compuesto efectivo y aplicable para el tratamiento de aguas contaminadas con ese tipo de moléculas.

Se realizó la degradación de aminas aromáticas contaminantes de agua por medio de dióxido de cloro obteniéndose índices de remoción mayores que en el caso de los fenoles ( $\leq 95$  %), esto se debe a la mayor susceptibilidad del grupo anilina a la oxidación.

Los subproductos de reacción de los compuestos fenólicos son en su mayoría benzoquinonas, encontrándose en mayor concentración la *p*-benzoquinona; en el caso de los compuestos con sustituyentes cloro se encuentran benzoquinonas cloradas como subproductos de reacción. Conforme aumenta la cantidad de sustituyentes cloro en el anillo aromático aumenta el número de productos de reacción de la oxidación debido a que cada cloro sustituyente tiene su análoga benzoquinona clorada.

En la oxidación de las aminas aromáticas se produjo un mayor número de subproductos que la oxidación de fenoles, entre los que se pueden encontrar *p*-benzoquinona, benzoquinonas oximas y algunos ácidos carboxílicos (principalmente ácido maléico, propenóico y butanóico) debido a que las anilinas

son más susceptibles a la oxidación, un pequeño exceso de oxidante puede llevar la reacción hasta la apertura del anillo aromático.

La cinética de reacción de los fenoles se da en función de la estabilidad del anillo aromático conferida por los sustituyentes cloro. A mayor cantidad de átomos de cloro en la molécula de fenol, mayor estabilidad en el anillo aromático lo cual lo hace más menos susceptible a la oxidación. En el caso de las moléculas más sustituidas, el impedimento estérico también juega un papel importante ya que dificulta el ataque de la molécula de  $\text{ClO}_2$ .

La cinética de reacción de las anilinas muestra que la velocidad a la que se oxidan estos compuestos es muy rápida en comparación con la oxidación de los fenoles, esto se debe a la presencia de los electrones libres del átomo de nitrógeno presente en la molécula de anilina los cuales puede compartir con el anillo aromático. En el caso de las anilinas con un sustituyente donador de electrones (el sustituyente metilo de la molécula *p*-metilanilina) la reacción incrementa su velocidad debido a que este tipo de sustituyente comparte densidad electrónica del anillo haciéndolo más inestable y propenso a la oxidación. Por el contrario sustituyentes electrofílicos (ej. Grupo nitro de la *p*-nitroanilina) contribuye a la disminución de la densidad electrónica del anillo aromático haciéndolo más estable, plano y por tanto resistente a la oxidación.

Los sustituyentes que reducen la densidad electrónica del anillo (grupos con carga negativa tal como nitro o halógeno), aumentan la deficiencia de electrones del anillo aromático, haciéndolo más estable y por tanto más resistente a la oxidación, debido a la dificultad del oxidante para quitar electrones del núcleo aromático, mientras que grupos nucleófilos como el grupo metilo y el grupo amino, aumentan la densidad electrónica en el núcleo aromático, haciéndolo menos estable y propenso a la oxidación.

- Aston, R. N. (1948). Production of Chlorine Dioxide. M. A. W. Inc. United States of America. **2436134**: 3.
- Benson, W. S. (1990). The foundations of Chemical Kinetics. New York, McGraw Hill.
- Berge, T., N. Daugbjerg, et al. (2010). "Effect of lowered pH on marine phytoplankton growth rates." Marine Ecology-Progress Series **416**: 79-91.
- Betruille, D. (1975). Ácidos Orgánicos, Aminas y Derivados. Mexico, Ed. Edicol S. A.
- Brillas, E., E. Mur, et al. (1999). "Aniline mineralization by AOP's: anodic oxidation, photocatalysis, electro-Fenton and photoelectro-Fenton processes." Applied Catalysis B: Environmental **16**(1): 31-42.
- Burrows, E. P. and D. H. Rosenblatt (1982). "CONVERSION OF ACYCLIC AMINES TO AMIDES BY CHLORINE DIOXIDE." Journal of Organic Chemistry **47**(5): 892-893.
- Caldeira, K., Wickett, M. E. (2003). Oceanography: Anthropogenic carbon and ocean pH. Nature. United States. **425**.
- Cancer, I. A. f. t. R. o. (1982). Some Aromatic Amines, Anthraquinones and Nitroso Compounds, and Inorganic Fluorides Used in Drinking Water and Dental Preparations. IARC Monographs. W. H. Organization. Lyon. **27**: 341.
- Castellan, G. W. (1990). Fisicoquímica. Mexico, D. F., Fondo educativo Interamericano S. A.
- Croston, M., Langston, J., Takacs, G.A., Morrill, T.C., Miri, M., Santhanam, K.S.V. and Ajayan, P. (2005). "Catalized oxidation of aniline by hydrogen peroxide in the presence of carbon nanotubes: A possible case of nano dimensions reaction." Material Science and Engineering.
- Cutter, C. N. and W. J. Dorsa (1995). "Chlorine dioxide spray washes for reducing fecal contamination on beef." Journal of Food Protection **58**(12): 1294-1296.
- Chen, Z., C. H. Zhu, et al. (2010). "Effects of aqueous chlorine dioxide treatment on enzymatic browning and shelf-life of fresh-cut asparagus lettuce (*Lactuca sativa* L.)." Postharvest Biology and Technology **58**(3): 232-238.
- Daniels, D. G. H. and J. K. Whitehead (1957). "LABORATORY PREPARATION OF CHLORINE DIOXIDE." Chemistry & Industry(36): 1214-1214.
- Davis, M. C. D. (2006). Introduction to Environmental Engineering. New York, McGraw-Hill Companies.
- Degrémont (1979). Manual técnico del agua. Paris, Urmo S.A. de Ediciones.
- Degrémont (1989). Manual técnico del agua. Paris, Urmo S.A. de Ediciones.
- Deshwal, B. R. and H. K. Lee (2005). "Manufacture of chlorine dioxide from sodium chlorate: State of the art." Journal of Industrial and Engineering Chemistry **11**(3): 330-346.
- Deshwal, B. R. and H. K. Lee (2005). "Manufacture of chlorine dioxide from sodium chlorite: Process chemistry." Journal of Industrial and Engineering Chemistry **11**(1): 125-136.

- Esplugas, S. G., J. (2002). "Comparison of different advanced oxidation processes for phenol degradation " Water Research **36**: 1034-1042.
- Fan, Z. Y., J. L. Huang, et al. (2004). "Kinetics of aniline oxidation with chlorine dioxide." Journal of Environmental Sciences-China **16**(2): 238-241.
- Ganiev, I. M., E. S. Ganieva, et al. (2004). "Oxidation of phenols with chlorine dioxide." Russian Chemical Bulletin **53**(10): 2281-2284.
- Ganiev, I. M., E. S. Suvorkina, et al. (2003). "Reaction of chlorine dioxide with phenol." Russian Chemical Bulletin **52**(5): 1123-1128.
- Ganieva, E. S., I. M. Ganiev, et al. (2008). "Oxidation of alcohols by chlorine dioxide in organic solvents." Russian Chemical Bulletin **57**(11): 2328-2331.
- Gordon, G. and A. A. Rosenblatt (2005). "Chlorine dioxide: The current state of the art." Ozone-Science & Engineering **27**(3): 203-207.
- Harsch, C. a. L., A. (1979). Substituent Constants for correlation Analysis in Chemistry and Biology. New York, Wiley-Interscience.
- Hasrch, C. L., A. (1999). Substituent constants for correlation analysis in chemistry and biology. New York, Wiley-Interscience.
- Hecht, S. S., K. Elbayoumy, et al. (1983). "A STUDY OF CHEMICAL CARCINOGENESIS .58. BIOASSAY FOR CARCINOGENICITY OF 3,2'-DIMETHYL-4-NITROBIPHENYL, O-NITROSOTOLUENE, NITROBENZENE AND THE CORRESPONDING AMINES IN SYRIAN GOLDEN-HAMSTERS." Cancer Letters **20**(3): 349-354.
- Helmer, R. (2001). Water Pollution Control. Barcelona, OMS.
- Hoehn, R. C., C. S. Ellenberger, et al. (2003). "ClO<sub>2</sub> and by-product persistence in a drinking water system." American Water Works Association Journal **95**(4): 141-150.
- Hoigne, J. (1985). "ORGANIC MICROPOLLUTANTS AND TREATMENT PROCESSES - KINETICS AND FINAL EFFECTS OF OZONE AND CHLORINE DIOXIDE." Science of the Total Environment **47**(DEC): 169-185.
- Hong, C. C. and W. H. Rapson (1968). "ANALYSES OF CHLORINE DIOXIDE CHLOROUS ACID CHLORITE CHLORATE AND CHLORIDE IN COMPOSITE MIXTURES." Canadian Journal of Chemistry **46**(12): 2061-&.
- Houghton, J. T., Ding, D.J. Griggs, M. Noguer, P.J. van der Linden, X. Dai, K. Maskell, C.A. Johnson (2001). Climate Change 2001: The Scientific Basis. Intergovernmental Panel on Climate Change. Cambridge, Cambridge University Press.
- IARC, I. A. f. t. R. o. C. (1987). IARC Monographs on the Evaluation of Carcinogenic Risks to Humans. Overall Evaluations of Carcinogenicity: An Updating of IARC Monographs. IARC Monographs. W. H. Organization. Lyon. **Supplement 7**: 375.
- IARC, I. A. f. t. R. o. C. (2002). Some Aromatic Amines, Anthraquinones and Nitroso Compounds, and Inorganic Fluorides Used in Drinking Water and Dental Preparations. IARC Monographs. W. H. Organization. Lyon. **27**: 341.
- Ison, A., I. N. Odeh, et al. (2006). "Kinetics and mechanisms of chlorine dioxide and chlorite oxidations of cysteine and glutathione." Inorganic Chemistry **45**(21): 8768-8775.
- ITII, T. I. T. I. I. (2001). Toxic and hazardous industrial chemical safety manual for handling and disposal. Tokyo.

- Janda, V. and M. Svecova (2000). "By-products in drinking water disinfection." Chemicke Listy **94**(10): 905-908.
- Kirk-Othmer (2007). Encyclopedia of Chemical Technology. J. W. S. Inc. New Jersey, USA.
- Kirk, D. W., H. Sharifian, et al. (1985). "ANODIC-OXIDATION OF ANILINE FOR WASTE-WATER TREATMENT." Journal of Applied Electrochemistry **15**(2): 285-292.
- Kolaczkowski, S. T., Beltran, F. J., McLurgh, D. B. and Rivas, F. J. (1997). "Wet air oxidation of phenol: Factors that may influence global kinetics. ." Process Safety Environmental Protection **75**: 257-265.
- Lee, H. K. (2005). "Manufacture of chlorine dioxide from sodium chlorate: State of the art." Journal of Industrial and Engineering Chemistry **11**(3): 330-346.
- Longley, K. E., B. E. Moore, et al. (1980). "COMPARISON OF CHLORINE AND CHLORINE DIOXIDE AS DISINFECTANTS." Journal Water Pollution Control Federation **52**(8): 2098-2105.
- Manahan, S. E. (2006). Introduccion a la quimica ambiental. México, Reverté.
- Martinez, C. M. A. (2002). Aproximacion experimental y teorica al estudio de la reactividad de los clorofenoles. Facultad de Quimica. Mexico, Universidad Nacional Autónoma de Mexico. **Master**.
- Masschelein, W. J. (1979). Chlorine Dioxide: Chemistry and Environmental Impact of Oxychlorine Compounds Brussels, Ann Arbor science.
- Masschelein, W. J. (1980). "THE STATE OF ART IN THE USE OF CHLORINE DIOXIDE AND OZONE IN THE TREATMENT OF WATER." Water Sa **6**(3): 116-129.
- Masschelein, W. J. (1984). "EXPERIENCE WITH CHLORINE DIOXIDE IN BRUSSELS .2. METHODS FOR CONTROLLING CHLORINE DIOXIDE OPERATION." Journal American Water Works Association **76**(3): 80-82.
- Masschelein, W. J. (1985). "EXPERIENCE WITH CHLORINE DIOXIDE IN BRUSSELS .3. OPERATIONAL CASE STUDIES." Journal American Water Works Association **77**(1): 73-80.
- Masschelein, W. J. (1999). Chlorine Dioxide: Chemistry and Environmental Impact of Oxychlorine Compounds Brussels, Ann Arbor science.
- Masschelein, W. J., J. M. Mainguy, et al. (1997). "Use of chlorine dioxide for the disinfection of treated waste-water (secondary effluent)." Chemical Oxidation: Technologies for the Nineties, Vol 6: 85-114.
- McMurry, J. (2001). Química Orgánica. Mexico, International Thomson Editores, S.A. de C.V.
- McNaught, A. D. a. W., A. (compilation) (1997). IUPAC. Compendium of Chemical Terminology (the "Gold Book"). Oxford, Blackwell Scientific Publications.
- Metcalf, I. a. E. (1991). Wastewater Engineering Treatment, Disposal and Reuse. Revisado por Tchobanoglous. New York, McGraw Hill.
- Mohammad, H. R., T. (2005). "Catalytic oxidation of aniline by aqueous hydrogen peroxide in the presence of some heteropolyoxometalates." Journal of Brazilian Chemical Society **16**(1).
- Montgomery D. C., R. G. C. (2002). Applied statistics and probality for engineers. New York, John Wiley & Sons, Inc.

- Montgomery, D. C. and G. C. Rugner (2002). Applied statistics and probability for engineers. New York, John Wiley & Sons, Inc.
- Norwitz, G. and P. N. Kelihier (1982). "SPECTROPHOTOMETRIC DETERMINATION OF AROMATIC-AMINES BY THE DIAZOTIZATION-COUPLING TECHNIQUE WITH 8-AMINO-1-HYDROXYNAPHTHALENE-3,6-DISULFONIC ACID AND N-(1-NAPHTHYL)ETHYLENEDIAMINE AS THE COUPLING AGENTS." Analytical Chemistry **54**(4): 807-809.
- Norwitz, G. and P. N. Kelihier (1992). "SPECTROPHOTOMETRIC DETERMINATION OF AROMATIC-AMINES BY THE DIAZOTIZATION-COUPLING TECHNIQUE WITH 8-AMINO-1-HYDROXYNAPHTHALENE-3,6-DISULFONIC ACID AND N-(1-NAPHTHYL)ETHYLENEDIAMINE AS THE COUPLING AGENTS." Analytical Chemistry **54**(4): 807-809.
- Ott, M. G. and R. R. Langner (1983). "A MORTALITY SURVEY OF MEN ENGAGED IN THE MANUFACTURE OF ORGANIC-DYES." Journal of Occupational and Environmental Medicine **25**(10): 763-768.
- OxyChem (2007). Technical Sodium Chlorite (EPA Registered) For Chlorine Dioxide Generation. A. s. o. O. P. C. OxyChem. Kansas 9.
- Pandiyani, T. M., R.O. (2002). "Comparison of methods for the photochemical degradation of chlorophenols." Photochemistry and Photobiology **146**: 149-155.
- Peeters, J. E., E. A. Mazas, et al. (1989). "EFFECT OF DISINFECTION OF DRINKING-WATER WITH OZONE OR CHLORINE DIOXIDE ON SURVIVAL OF CRYPTOSPORIDIUM-PARVUM OOCYSTS." Applied and Environmental Microbiology **55**(6): 1519-1522.
- Pinet, P. R. (1996). Invitation to Oceanography.
- Ramallo, R. S. (2009). Tratamiento de aguas residuales. Mexico, Editorial Reverté S. A.
- Requena, L. (2001). Vamos a Estudiar Química Orgánica. Barcelon, Ediciones ENEVA.
- Rivas, F. J., Kolaczowski, S. T., Beltran, F. J. and McLurgh, D. B. (1998). "Development of a model for the wet air oxidation of phenol based on a free radical mechanism." Chemical Engineering Science **53**(1): 2575-2586.
- Rook, J. J. (1974). "Formation of haloforms during chlorination of natural waters." Water Treatment Examination **23**: 234--243.
- SEMARNAT (2002). Compendio de Estadísticas Ambientales. S. d. M. y. R. Naturales. Mexico.
- Senecah, L. S. (2004). "Greenpeace" Pollution A to Z. New York, The Gale Group Inc.
- Steinfeld, J. I. and W. L. Hase (1989). Chemical kinetics and Dynamics. New York, Prentice-Hall, Inc.
- Stewart, D. J., M. J. Napolitano, et al. (2008). "Kinetics and mechanisms of chlorine dioxide oxidation of tryptophan." Inorganic Chemistry **47**(5): 1639-1647.
- Suatoni, J. C., R. E. Snyder, et al. (1961). "VOLTAMMETRIC STUDIES OF PHENOL AND ANILINE RING SUBSTITUTION." Analytical Chemistry **33**(13): 1894-&.
- Thanh, a. B., A. (1990). Environmental Water Management. New York, Oxford University Press.
- Tian, F., Z. M. Qiang, et al. (2010). "Kinetics and mechanism for methiocarb degradation by chlorine dioxide in aqueous solution." Chemosphere **79**(6): 646-651.
- Tratnyek, P. G. and J. Hoigne (1994). "KINETICS OF REACTIONS OF CHLORINE DIOXIDE (OCLO) IN WATER .2. QUANTITATIVE STRUCTURE-ACTIVITY-

- RELATIONSHIPS FOR PHENOLIC-COMPOUNDS." Water Research **28**(1): 57-66.
- Wade, L. G. J. (1993). Química Orgánica. México, Prentice Hall Hispanoamericana, S.A. de C.V.
- Wolfram Research, I. (2008). Wolfram Mathematica New York.
- Yong, Q. Z., L. H. Wei, et al. (2010). "In situ chemical oxidation of aniline by persulfate with iron(II) activation at ambient temperature." Chinese Chemical Letters **16**(8): 911-913.
- Zhu, K. and S. Y. Wang (2007). New chlorine dioxide generator for drinking water disinfection in rural areas. Berlin, Wissenschaftlicher Verlag Berlin.

# Apéndice 1.

**Hojas de seguridad de los compuestos empleados**

## Fenol

---

الله **Sinónimos:** Acido carbólico, hidroxibenceno, acido fenílico, hidróxido de fenilo.

الله **Usos:** Síntesis de resinas, de productos químicos, farmacéuticos, colorantes, productos contra moho.

الله **Propiedades:** PM: 94.11 g/mol,  $\rho = 1.071$  g/ml, bp= 182 °C, mp= -42-5 °C\*. Masa cristalina blanca con olor *sui generis* y sabor fuertemente ardiente. Se torna rojo y rosado si no es puro; absorbe agua del ambiente y se licua; soluble en alcohol, agua, éter, cloroformo, glicerol y casi insoluble en éter de petróleo. Combustible.

### Peligros Potenciales

الله **Inflamabilidad:** Punto de inflamación: 85 °C, temp. de ignición: 715 °C, densidad de vapor: 3.24. Cuando es calentado, emite gas vapores inflamables que forman mezclas explosivas con el aire.

الله **Toxicidad:** TLV: 5ppm

TDL: DL<sub>50</sub> rata oral: 414 mg/kg; piel: 669 mg/kg

**Síntomas de intoxicación:** a) Aguda: quemaduras dérmicas, necrosis corneal, náusea, vomito, sudoración, calambres y convulsiones. b) Dolor de cabeza, tos, fatiga y debilidad, anorexia, insomnio, nerviosismo, pérdida de peso y albuminuria.

الله **Manipulación y Almacenamiento:** Almacénese en lugares ventilados, frescos y secos, lejos de posible contacto con agentes oxidantes.

الله **Emergencias (Primeros auxilios):** Ventilación adecuada. Exámenes médicos anuales a personal expuesto, incluyendo estudios de funcionamiento de hígado y riñón. Evítese el contacto personas con problemas en Sistema nervioso central, hígado, riñones y pulmones.

الله **En caso de incendio:** Use agua, espuma química o CO<sub>2</sub>.

الله **Disposición y tratamiento:** Atomice en un incinerador. La combustión puede ser mejorada mezclando con solventes más inflamables.

\*PM: Peso molecular

$\rho$ = densidad

bp: punto de ebullición

mp: punto de fusión

TLV: Valor umbral limite

TDL: Nivel de dosis toxica

LD<sub>50</sub>: Dosis letal 50

IV: Intravenoso

## p-clorofenol

---

الله **Sinónimos:** 4.cloro-1-hidroxibenceno

الله **Usos:** Intermediario en síntesis de colorantes y fármacos; desnaturalizante para alcohol, solvente selectivo en refinación de aceites minerales.

الله **Propiedades:** PM: 128.56 g/mol,  $\rho = 1.306$  g/ml, bp= 217 °C, mp= 42 °C\*. Cristales blancos con olor penetrante y desagradable. Escasamente soluble en agua, benceno, alcohol o éter.

### Peligros Potenciales

الله **Inflamabilidad:** Punto de inflamación: 121 °C.

الله **Toxicidad:** Altamente toxico por absorción en piel, inhalación o ingestión.

TDL: DL<sub>50</sub> rata oral: 670 mg/kg

Altamente toxico cuando es absorbido por la piel, inhalación o ingesta accidental.

**Síntomas de intoxicación:** Fuerte irritante a la piel y membranas mucosas..

الله **Manipulación y Almacenamiento:** Su operación debe de hacerse en lugares confinados. Almacénese en lugares ventilados, frescos y secos.

الله **Emergencias (Primeros auxilios):** Lave inmediatamente las áreas contaminadas con jabón concentrado y agua. Equipo de seguridad contaminado, debe ser removidos en el momento y disponerse para incineración.

الله **Disposición y tratamiento:** a) disuelva en un solvente combustible. Disperse la solución en incinerador con cámara de postcombustión y depurador de gases; b) viértase en una mezcla de arena y carbonato de sodio (Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>) 9:1. Después de mezclar póngase en papel y deposítese en incinerador.

$\rho$ = densidad

bp: punto de ebullición

mp: punto de fusión

TDL: Nivel de dosis toxica

LD<sub>50</sub>: Dosis letal 50

IV: Intravenoso

## 2,4-diclorofenol

---

الله **Usos:** Intermediario en síntesis de compuestos orgánicos.

الله **Propiedades:** PM: 163 g/mol, bp= 210 °C, mp= 45 °C\*.

Sólido con un bajo punto de fusión. Soluble en alcohol, tetracloruro de carbono; poco soluble en agua.

### Peligros Potenciales

الله **Inflamabilidad:** Punto de inflamación: 115 °C.

الله **Toxicidad:** TDL: DL<sub>50</sub> rata oral: 580 mg/kg

Moderadamente tóxico, irritante de piel y membranas mucosas.

الله **Manipulación y Almacenamiento:** Su operación debe de hacerse en lugares confinados. Almacénese en lugares ventilados, frescos y secos.

الله **Emergencias (Primeros auxilios):** Lave inmediatamente las áreas contaminadas con jabón concentrado y enjuague abundantemente con agua. Equipo de seguridad contaminado, guantes, ropa y zapatos deben ser removidos en el momento y disponerse para incineración.

الله **Disposición y tratamiento:** a) disuelva en un solvente combustible. Disperse la solución en incinerador con cámara de postcombustión y depurador de gases; b) viértase en una mezcla de arena y carbonato de sodio (Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>) 9:1. Después de mezclar póngase en papel y deposítase en incinerador.

\*PM: Peso molecular

ρ= densidad

bp: punto de ebullición

mp: punto de fusión

TLV: Valor umbral límite

TDL: Nivel de dosis tóxica

LD<sub>50</sub>: Dosis letal 50

IV: Intravenoso

## 2,4,6-triclorofenol

---

الله **Sinónimos:** TCP, fenaclor

الله **Usos:** fungicida, herbicida, defoliante y preservativo en pegamentos.

الله **Propiedades:** PM: 197.45 g/mol,  $\rho$ = 1.675 g/ml, bp= 246 °C, mp= 69 °C\*.

Solido amarillo con un fuerte olor dulce.

### Peligros Potenciales

الله **Inflamabilidad:** Punto de inflamación: 121 °C.

الله **Toxicidad:** Altamente toxico por absorción en piel, inhalación o ingestión.

TDL: DL<sub>50</sub> rata oral: 470 mg/kg

Altamente toxico cuando es absorbido por la piel, inhalación o ingesta accidental.

**Síntomas de intoxicación:** Fuerte irritante a la piel y membranas mucosas.

الله **Manipulación y Almacenamiento:** Su operación debe de hacerse en lugares confinados. Almacénese en lugares ventilados, frescos y secos.

الله **Emergencias (Primeros auxilios):** Lave inmediatamente las áreas contaminadas con jabón concentrado y agua. Equipo de seguridad contaminado, guantes, ropa y zapatos deben ser removidos en el momento y disponerse para incineración.

الله **Disposición y tratamiento:** a) disuelva en un solvente combustible. Disperse la solución en incinerador con cámara de postcombustión y depurador de gases; b) viértase en una mezcla de arena y carbonato de sodio (Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>) 9:1. Después de mezclar póngase en papel y deposítese en incinerador.

\*PM: Peso molecular

$\rho$ = densidad

bp: punto de ebullición

mp: punto de fusión

TLV: Valor umbral limite

TDL: Nivel de dosis toxica

LD<sub>50</sub>: Dosis letal 50

IV: Intravenoso

## Anilina

---

الله **Sinónimos:** Aminobenceno, fenilamina, aceite de anilina.

الله **Usos:** Manufactura de colorantes, farmacéuticos, químicos para fotografía, aceleradores y antioxidantes en vulcanización, herbicidas, fungicidas.

الله **Propiedades:** PM: 93.12 g/mol,  $\rho = 1.02$  g/ml, bp= 184.4 °C, mp= -6.2 °C\*. Líquido incoloro de olor característico, se oscurece en presencia de aire y luz; ligeramente soluble en agua, soluble en alcohol, éter, benceno. Volátil con vapor.

### Peligros Potenciales

الله **Inflamabilidad:** Punto de inflamación: 76 °C, temp. de ignición: 700 °C, límite de inflamabilidad: 1.3%, densidad de vapor: 3.22. Combustible, los vapores forman mezclas explosivas con aire. Puede encenderse por reacción violenta con HNO<sub>3</sub> concentrado o fumante.

الله **Toxicidad:** TLV: 5ppm (cutáneo)

TDL: DL<sub>50</sub> rata oral: 440 mg/kg; inh: 250 ppm/4 hr

Altamente tóxico cuando es absorbido por la piel, inhalación o ingesta accidental.

**Síntomas de intoxicación:** Dolor de cabeza, vértigo, neurosis, dificultad respiratoria, taquicardia, náusea, dolor abdominal, artralgia (dolor de articulaciones), cianosis, convulsiones, desmayo.

الله **Manipulación y Almacenamiento:** Su operación debe de hacerse en lugares confinados. Almacénese en lugares ventilados, frescos y secos, lejos de posible contacto con agentes oxidantes.

الله **Emergencias (Primeros auxilios):** Suspéndase operación inmediatamente y remueva la ropa de trabajo. Lave las áreas contaminadas con jabón y agua, Determine niveles de metahemoglobinemia constantemente.

**Tratamiento:** -30%: Descanso, proporcionar bebidas de frutas dulces.

+30%: Adminístrese oxígeno

+50%: Tratamiento con 1L de solución de glucosa 5% IV, junto con una dosis de ácido ascórbico (Vitamina C)

+80%: Puede ser fatal.

الله **En caso de incendio:** Use agua, espuma química o CO<sub>2</sub>.

الله **Disposición y tratamiento:** a) disuelva en un solvente combustible. Disperse la solución en incinerador con cámara de postcombustión y depurador de gases; b) viértase en una mezcla de arena y carbonato de sodio (Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>) 9:1. Después de mezclar póngase en papel y deposítese en incinerador.

\*PM: Peso molecular

ρ= densidad

bp: punto de ebullición

mp: punto de fusión

TLV: Valor umbral límite

TDL: Nivel de dosis tóxica

LD<sub>50</sub>: Dosis letal 50

IV: Intravenoso

## p-Toluidina

---

الله **Sinónimos:** 4-aminotolueno, p-aminotolueno

الله **Usos:** Manufactura de colorantes, farmacéuticos y químicos orgánicos.

الله **Propiedades:** PM: 107.15 g/mol,  $\rho = 1.046$  g/ml, bp= 201 °C, mp= -44 °C\*.

Lentejas u hojuelas blancas y brillantes. Poco soluble en agua, miscible en alcohol, éter, acetona, metanol, disulfuro de carbono, aceites y ácidos disueltos.

### Peligros Potenciales

الله **Inflamabilidad:** Punto de inflamación: 87 °C, temp. de ignición: 482 °C.

الله **Toxicidad:** TDL: DL<sub>50</sub> rata oral: 1285 mg/kg

Altamente toxico cuando es absorbido por la piel, inhalación o ingesta.

**Síntomas de intoxicación:** Dermatitis desengrasante, alta salivación, falta de apetito, vomito, diarrea, cianosis, hematuria, ictericia, calambres.

الله **Manipulación y Almacenamiento:** Protéjase de movimientos bruscos. Se recomienda almacenamiento exterior o aislado en lugares frescos y bien ventilados. Aléjese de posibles fuentes de calor y explosiones.

الله **Emergencias (Primeros auxilios):** Retírese la ropa y lávese el área contaminada con agua y jabón. Determine niveles de metahemoglobinemia constantemente.

الله **En caso de incendio:** Use agua, espuma química o CO<sub>2</sub>.

الله **Disposición y tratamiento:** a) disuelva en un solvente combustible. Disperse la solución en incinerador con cámara de postcombustión y depurador de gases; b) viértase en una mezcla de arena y carbonato de sodio (Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>) 9:1. Después de mezclar póngase en papel y deposítase en incinerador.

$\rho$ = densidad

bp: punto de ebullición

mp: punto de fusión

TLV: Valor umbral limite

TDL: Nivel de dosis toxica

LD<sub>50</sub>: Dosis letal 50

## p-Nitroanilina

---

الله **Sinónimos:** 1-amino-4-nitrobenceno

الله **Usos:** Intermediario en manufactura de colorantes e inhibidores de oxidación.

الله **Propiedades:** PM: 138.12 g/mol,  $\rho = 1.44$  g/ml, bp= 332 °C, mp= 146 °C\*.  
“Agujas” amarillas cristalinas, soluble en alcohol y éter, poco soluble en agua, se disuelve en ácidos inorgánicos, formando sales solubles en agua.  
Combustible.

### Peligros Potenciales

الله **Inflamabilidad:** Punto de inflamación: 190 °C, en presencia de humedad, causa nitración de compuestos orgánicos, pudiéndose provocar ignición espontanea.

الله **Toxicidad:** TLV: 1 ppm, (piel)

TDL: DL<sub>50</sub> rata oral: 3249 mg/kg

**Síntomas de intoxicación:** Dolor de cabeza, enrojecimiento de la cara, mareo, dificultad respiratoria, cianosis, nausea y vómitos. Aumento de pulso y respiración.

الله **Manipulación y Almacenamiento:** Protéjase de movimientos bruscos y aléjese de la humedad.

الله **Emergencias (Primeros auxilios):** Contacto dérmico: Inmediatamente lávese el área contaminada con agua y jabón. Los guantes, ropa y equipo de seguridad deben ser removidos, lávese o quémense en incinerador. En caso de ingesta, es necesario un lavado gástrico seguido de una catarsis salina.

الله **En caso de incendio:** Use agua, espuma química o CO<sub>2</sub>.

الله **Disposición y tratamiento:** a) disuelva en un solvente combustible. Disperse la solución en incinerador con cámara de postcombustión y depurador de gases; b) viértase en una mezcla de arena y carbonato de sodio (Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>) 9:1. Después de mezclar póngase en papel y deposítase en incinerador.

\*PM: Peso molecular

$\rho$ = densidad

bp: punto de ebullición

mp: punto de fusión

TLV: Valor umbral limite

TDL: Nivel de dosis toxica

LD<sub>50</sub>: Dosis letal 50

## Benzoquinona

---

الله **Sinónimos:** 1,4-benzoquinona, quinona, chinone, 1,4-ciclohexadienodienona

الله **Usos:** Materia prima en la síntesis de hidroquinona, reactivo oxidante, preparación de geles.

الله **Propiedades:** PM: 108.09 g/mol, solubilidad en agua: 1.32 (20/4), mp= 115.7 °C\*. Cristales amarillos con olor irritante semejante al cloro, sublimante. Soluble en alcohol y éter, ligeramente soluble en agua caliente, se destila con vapor con una descomposición parcial.

### Peligros Potenciales

الله **Inflamabilidad:** Inflamable

الله **Toxicidad:** TLV: 0.1 mg/m<sup>3</sup>.

TDL: DL<sub>50</sub> intraperitoneal ratón: 8500 mg/kg

**Síntomas de intoxicación:** Irritación de ojos, piel, membranas mucosas, especialmente la cornea; formación de úlceras, debilidad acompañada de astigmatismo, dermatitis.

الله **Manipulación y Almacenamiento:** Utilícese guantes, protéjase de movimientos bruscos y aléjese de la humedad.

الله **Emergencias (Primeros auxilios):** Lávense los ojos con abundante agua. Lávese la piel con abundante agua jabonosa. En caso de ingesta, es necesario un lavado gástrico seguido de una catarsis salina.

الله **En caso de incendio:** Colecte con cepillo o escoba en una hoja de papel. Incinere.

الله **Disposición y tratamiento:** a) disuelva en un solvente combustible. Disperse la solución en incinerador con cámara de postcombustión y depurador de gases.

\*PM: Peso molecular

ρ= densidad