



UNIVERSIDAD DE JAÉN
Facultad de Ciencias Experimentales

Cinética de degradación de tres azocolorantes mediante procesos avanzados de oxidación (POA's).

Alumno: Mariana Lucía García Pérez.

Junio, 2019



UNIVERSIDAD DE JAÉN



Trabajo Fin de Grado

Cinética de degradación de tres azocolorantes mediante procesos avanzados de oxidación (POA's).

Alumno: Mariana Lucía García Pérez.

Junio, 2019

Contenido

1. Resumen	4
2. Introducción	6
3. Objetivos	7
4. Métodos	8
4.1. Procesos avanzados de oxidación (POA's).	8
4.1.1. Clasificación de las POA's.	8
4.2. Procesos Fenton y Fenton-Like.	10
4.2.1. Sistema $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$ o Reactivo Fenton.	10
4.2.2. Sistema $\text{Fe}^{3+}/\text{H}_2\text{O}_2$ o Reactivo Fenton-Like.	11
4.2.3. Ventajas y desventajas del uso del reactivo Fenton.	11
4.3. Efecto del pH.	12
4.4. Efecto del catalizador.	12
4.5. Determinación del orden de reacción.	12
4.5.1. Integración de ecuaciones de velocidad sencillas	13
4.5.2. Orden cero.	13
4.5.3. Orden uno.	13
4.5.4. Orden dos.	14
4.6. Demanda química de oxígeno (DQO).	14
4.7. Determinación del carbono orgánico total (COT).	15
4.8. Esquema de degradación del Amarillo Ocaso.	15
4.9. Esquema de degradación de la Tartrazina.	16
4.10. Esquema de degradación del Rojo Cochinilla.	17
5. Materiales.	18
5.1. Reactivos.	18
5.1.1. Colorantes a tratar.	18
5.1.2. Peróxido de hidrógeno.	20
5.1.3. Sulfato ferroso heptahidratado.	20
5.1.4. Ácido sulfúrico.	20

5.1.5. Dicromato de potasio.	21
5.1.6. Sulfato de mercurio.	21
5.2. Material y equipamiento.	21
5.2.1. Material de vidrio.	21
5.2.2. Equipamiento pequeño.	21
5.2.3. Equipamiento analítico.	22
6. Resultados.	23
6.1. Espectro de absorción de los tres azocolorantes	23
6.2. Rectas de calibrado	24
6.3. Porcentaje de degradación	30
6.4. Análisis de variabilidad	32
6.5. Interacción de variables	36
6.6. Determinación del orden de reacción	37
6.7. Modelo cinético de las reacciones	40
6.8. Determinación de la demanda química y carbono orgánico total.	42
7. Conclusiones	45
8. Bibliografía	46

1. Resumen

Se ha realizado un análisis sobre la degradación, mediante proceso Fenton, de tres azocolorantes que son el Amarillo Ocaso, la Tartrazina y el Rojo Cochinilla. Para llevar a cabo este análisis se ha estudiado la influencia de la concentración del catalizador y del agente oxidante en la velocidad de reacción manteniendo constante la concentración de colorante, la temperatura y el pH. Todas las reacciones se han llevado a cabo a un pH ácido, siempre alrededor de 3 y temperatura ambiente.

Bajo estas condiciones de estudio y las concentraciones óptimas obtenidas para catalizador y agente oxidante se consiguen velocidades de reacción elevadas, produciéndose la degradación de los colorantes en los primeros instantes de la reacción. Para seguir la degradación de cada azocolorante, se han registrado los espectros de absorción de cada uno estableciendo la longitud de onda de máxima absorción del grupo azo, existiendo un desplazamiento de la señal para el enlace azo en cada colorante. Para el Amarillo Ocaso, la señal obtenida es a 485nm, para la Tartrazina a 425nm y para el Rojo Cochinilla es de 510nm.

La relación óptima de catalizador y oxidante para el Amarillo Ocaso es de 50ppm $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ y 150ppm H_2O_2 consiguiendo el 100% de degradación, para la Tartrazina es de 40ppm $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ y 500ppm H_2O_2 consiguiendo el 83,97% de degradación y para el Rojo Cochinilla es de 40ppm $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ y 150ppm H_2O_2 con una degradación de 90,05%.

Los resultados obtenidos en el proceso de degradación han sido interpretados mediante un análisis multifactorial Anova, con la ayuda del software Statgraphics 18.1.11. El límite de confianza utilizado es del 95%.

Abstract

This work shows an analysis on the degradation of three azo dyes, Sunset Yellow, Tartrazine and Ponceau 4R. To carry out this analysis it had been made a Fenton process which consists on the rusting of the azo dye, with the help of a catalyst.

During this study, the azo dye concentration, the temperature and the pH of the dissolution have kept constant resulting in a relationship between the concentration of the catalyst and the oxidizing agent with the speed of the reaction. All the reactions have been carried out at an acidic pH, always around 3 and at room temperature.

Using the above described conditions and the best proportions of oxidizing agent and catalyst have been achieved very high reaction rates, thus producing degradation of the dyes in the initial stages of the reaction.

In order to follow the degradation of each azo dye, the absorption spectra of each one have been recorded establishing the wavelength of maximum absorption of the azo group. Showing thus a displacement of the signal for the azo link in each dye. For the Yellow Sunset, the obtained wavelength is at 485nm, for the Tartrazine at 425nm and for the Ponceau 4R it is 510nm.

The optimum ratios of catalyst and oxidizing agent are:

- Sunset Yellow is 50ppm $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ and 150ppm H_2O_2 achieving 100% degradation.
- Tartrazine it is 40ppm $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ and 500ppm H_2O_2 achieving 83.97% degradation.
- Red Cochineal is 40ppm $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ and 150ppm H_2O_2 with a degradation of 90.05%.

The results obtained in the degradation process and shown here, have been interpreted through a multivariable Anova analysis, with the help of Statgraphics software version 18.1.11. The confidence limit used is 95%.

2. Introducción.

Cada vez es más visible la problemática del agua, tanto por la contaminación como por la poca disponibilidad de agua aprovechable. Por lo que el desarrollo de nuevas tecnologías que consigan ayudar a paliar este problema está en alza.

El origen de La contaminación del agua en la mayoría de los casos es antropogénico la contaminación de origen natural es combatida por la propia naturaleza. Cuando los contaminantes son de procedencia humana, suelen ser causados por las industrias, debido a que eliminan sus residuos sin previo tratamiento específico a ríos, lagos, afluentes, alcantarillado urbano, etc. La mayoría de las industrias utilizan compuestos orgánicos y derivados aromáticos que pueden contener cloro. Estos compuestos no son biodegradables, por lo que persisten en el agua, aunque estas sean tratadas en los centros de depuración. No son muy numerosas las industrias que tienen una propuesta de reciclaje para estas aguas contaminadas, como por ejemplo el tratamiento de esa agua in situ o la refrigeración de las mismas antes de ser vertida al alcantarillado.

El agua aprovechable es fundamental para la vida y cada vez más escasa, sobre todo en algunas zonas donde la escasez de esta agua es cada vez más crítica y sobre todo en ciertas épocas del año. Esto hace que la preocupación pública vaya en ascenso, y aumenten las propuestas de regulaciones y medidas internacionales para remediar el problema. Además continuamente se proponen nuevas técnicas resultado de las investigaciones orientadas a la eliminación de estos y otros contaminantes, que dependiendo de la cantidad en las que se encuentren pueden llegar a ser tóxicos, provocando problemas medioambientales, e incluso la muerte de la vida acuática y de los seres vivos que la ingieran.

Dentro de las investigaciones para la eliminación de estos compuestos orgánicos, se han incrementado alternativas a los procesos de oxidación. Lo más buscado es una buena relación entre la eficacia de la eliminación de los compuestos orgánicos y la economía de los reactivos utilizados.

A vistas de futuro, estas técnicas van a tener mucha utilidad, sobre todo en zonas áridas. Donde será necesario reutilizar las aguas de desecho debido a que la población aumenta a grandes escalas y el consumo de agua es cada vez mayor se necesitarán nuevas depuradoras que permitan reutilizar el agua usada. Aunque esta afirmación, a día de hoy no suena muy bien, en el futuro se considerará como un recurso fundamental.

3. Objetivos

El principal objetivo de este trabajo fin de grado, es conseguir hallar la proporción óptima de catalizador-oxidante para la degradación máxima de colorantes alimentarios. La degradación se va a realizar mediante Procesos Avanzados de Oxidación (POA's) en este caso se han utilizado el proceso Fenton ($\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$) y el proceso Fenton-Like ($\text{Fe}^{3+}/\text{H}_2\text{O}_2$).

Teniendo en cuenta los criterios medioambientales y también económicos, se van a estudiar varias condiciones para una correcta degradación de compuestos orgánicos con estructura compleja como son los colorantes azoicos. Si se consigue eliminar la materia orgánica y la mineralización de los contaminantes, el agua en cuestión se reutiliza, por lo tanto, estos procesos se pueden clasificar como Tecnologías Limpias. La definición de tecnología limpia es muy simple, se trata de tecnologías que intentan paliar el impacto ambiental que produce la actividad humana en el entorno.

Siempre se debe de tener muy presente los criterios medioambientales, que son normas internacionales ya impuestas, en este caso las referentes para conseguir la degradación de los compuestos orgánicos. Además de tener en cuenta, los criterios económicos, para que la metodología usada sea eficaz y económica.

En todos los experimentos realizados en este trabajo, se han seguido las normas siguientes:

- Sistemas de gestión de la calidad (ISO 9001:2015)
- Seguridad y salud en el trabajo (ISO 45001)
- (Versión corregida 2018-05-09) Requisitos generales para la competencia de los laboratorios de ensayo y calibración (UNE-EN-ISO/EC 17025:2017)
- Sistemas de gestión ambiental. Requisitos con orientación para su uso (ISO 14001:2015)

Por lo tanto, se van a marcar los siguientes objetivos específicos:

- Encontrar la proporción óptima entre el catalizador y el oxidante para la degradación de un azocolorante en agua destilada.
- Estudio de dicha degradación a lo largo del tiempo.
- Modelado cinético del proceso de oxidación de los colorantes.
- Estudio estadístico de los porcentajes óptimos de degradación.
- Estudio de la eficacia del procedimiento mediante la determinación de dos parámetros COT y DQO.

4. Métodos.

4.1. Procesos de Oxidación Avanzada (POAs).

Los procesos avanzados de oxidación (POA's), pueden definirse como procesos fisicoquímicos que implican la transformación de especies químicas en nuevas, produciendo cambios profundos en la estructura química de los agentes contaminantes. Se requiere el uso de especies transitorias poderosas, principalmente el radical hidroxilo ($\text{OH}^\bullet$) que proviene del Peróxido de hidrógeno. Este radical posee alta efectividad para oxidar la materia orgánica (Arroyave Rojas & Garcés Giraldo, 2008).

Especie	E° (V,25°C)	Reacción de reducción
Flúor	3,03	$F_2 + 2H^\bullet + 2e^- \rightarrow 2HF$ $F_2 + 2e^- \rightarrow 2F^-$
Radical hidroxilo	2,80	$OH^\bullet + H^+ + e^- \rightarrow H_2O$
Ozono	2,07	$O_3 + 2H^\bullet + 2e^- \rightarrow O_2 + H_2O$
Peróxido de hidrógeno	1,78	$H_2O_2 + 2H^\bullet + 2e^- \rightarrow H_2O$
Radical perhidroxilo	1,70	$HO_2^- + 3H^\bullet + 3e^- \rightarrow H_2O$
ión Permanganato	1,68	$MnO_4^- + 8H^\bullet + 5e^- \rightarrow Mn^{2+} + 4H_2O$
Cloro	1,36	$Cl_2 + 2e^- \rightarrow 2Cl^-$
Bromo	1,09	$Br_2 + 2e^- \rightarrow Br^-$

Tabla 1. Potenciales Redox de algunos agentes oxidantes, $T^\circ 25^\circ\text{C}$.

Los radicales hidroxilo, son más poderosos que otros oxidantes convencionales, como por ejemplo el ozono, el Peróxido de hidrógeno, el cloro y el dióxido de cloro que son capaces de degradar casi la totalidad de los compuestos orgánicos. Cuando no se trata de materia orgánica, la velocidad de reacción también es elevada, debido a que están más favorecidos termodinámicamente.

El uso de estos radicales tiene muchas ventajas entre ellas cabe destacar transforman de fase y químicamente al contaminante, son muy útiles para contaminantes refractarios, se pueden tratar contaminantes a muy bajas concentraciones, son perfectos para la desinfección, consume mucha menos energía que otros métodos y eliminan los efectos sobre la salud de desinfectantes y oxidantes residuales como el cloro.

4.1.1. Clasificación de las POA's.

Los procesos avanzados de oxidación se van a clasificar atendiendo a si el proceso es fotoquímico o no fotoquímico, no se pueden clasificar atendiendo al agente oxidante utilizado, ya que, en casi la totalidad de los casos, se utiliza el radical hidroxilo ($\text{OH}^\bullet$).

Procesos fotoquímicos, y su utilidad:

Proceso	Utilidad
Oxidación en agua supercrítica	Eliminar contaminantes, reducir los costos energéticos del tratamiento de depuración y además recuperar sustancias valiosas, como el fósforo.
Fotólisis del agua en el UV de vacío (UVV)	Neutraliza instantáneamente a los microorganismos presentes en el agua.
UV/peróxido de hidrógeno	Tratamiento de sustancias químicas y compuestos difícilmente biodegradables.
UV/O₃	Desinfección del agua, eliminando partículas en suspensión y componentes coloidales.
Foto-Fenton	Cuando se requiere una alta reducción de la demanda química de oxígeno.
Fotocatálisis heterogénea y homogénea	Reacciones de destrucción de los contaminantes, sin que el fotocatalizador sufra cambios químicos

Tabla 2. Listado de procesos fotoquímicos y sus utilidades.

Procesos no fotoquímicos y su utilidad:

Proceso	Utilidad
Ozonización con peróxido de hidrógeno	Reducción en la concentración de las células de algas y promueve la formación de compuestos más biodegradables.
Procesos Fenton	Tratamiento de residuos de: colorantes, compuestos orgánicos, herbicidas, pesticidas, surfactantes y fármacos.
Oxidación electroquímica	Descontaminación ambiental.
Radiólisis y tratamiento con haces de electrones	Tratamiento de caudales de agua contaminados.
Ultrasonidos	Control de algas y formación de bio-películas en superficies grandes de agua, como lagos.

Tabla 3. Listado de procesos no fotoquímicos y sus utilidades.

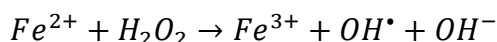
4.2. Proceso Fenton y Fenton-Like.

4.2.1. Sistema Fe^{2+}/H_2O_2 o Reactivo Fenton.

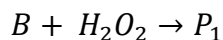
En los estudios propuestos en 1894, por H.J.H. Fenton, se descubrió que las soluciones de Peróxido de hidrógeno o peróxido de hidrógeno junto con las sales ferrosas, mejoran la eficacia en la oxidación de compuestos orgánicos. Las sales de hierro son usadas como catalizador, en cuanto toma contacto con el Peróxido de hidrógeno se generan radicales hidroxilo. Si el pH de la disolución es ácido (entre 3-5) dichos radicales son más eficaces. (Walling, 1975)

El mecanismo exacto de actuación del reactivo de Fenton frente a compuestos orgánicos es muy complejo y no exacto, todavía no se conoce de forma absoluta. Diversos investigadores han centrado sus estudios en conocer el proceso global, y coinciden en las principales etapas.

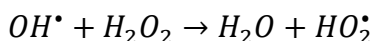
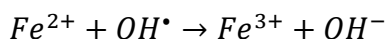
La primera reacción que cabe destacar es la que indica cómo se forma el radical hidroxilo, mientras que el hierro se oxida:



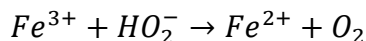
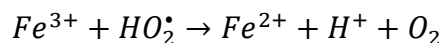
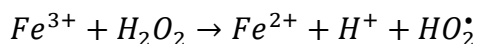
Esta reacción es muy rápida, debido a que su constante de velocidad es alta, $k = 76,5 L \cdot mol^{-1} \cdot s^{-1}$. Los radicales que se observan, son los que van a proceder a atacar a la materia orgánica, como se puede ver a continuación en las siguientes reacciones.



B representa al compuesto orgánico que va a ser atacado, P_1 y P_2 son los intermediarios de reacción formados y productos finales (Walling, 1975). A continuación se muestran las reacciones del radical hidroxilo (George, 1988):



Para finalizar, se indican las reacciones que pueden ocasionarse con el Fe^{3+} con peróxido de hidrógeno y los distintos radicales originados. El proceso Fenton se considera catalítico refiriéndose al hierro, ya que se regenera el Fe^{2+} , ya que la reacción se va a seguir dando mientras haya Peróxido de hidrógeno en la disolución.



Como para todas las reacciones, hay condiciones estándar, que se deben de cumplir si se quiere que sea un proceso efectivo.

El pH debe oscilar entre 3 y 5, ya que, si el pH se eleva más, se forma un precipitado de hierro que inactiva el sistema. Además, que el Peróxido de hidrógeno se descompone hasta oxígeno.

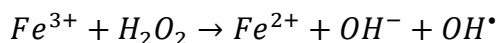
En ausencia de la sal ferrosa, no se forman radicales hidroxilo que vayan a descomponer la materia orgánica. Cuando se aumenta la concentración de hierro, la velocidad de descomposición también lo hace. Cuando se aumenta la cantidad de Peróxido de hidrógeno añadida, se supone que va a descomponer más la materia orgánica, pero existe el problema que si es una cantidad muy alta se puede provocar un cambio en la toxicidad del efluente.

La ineficacia del uso de un pH básico, se debe a que se forman las especies de hierro hidratadas y pueden llegar a ser especies férricas coloidales, en las que el hierro se descompone catalíticamente. Presenta una clara ventaja y es que el Fe^{2+} es muy abundante pero no es tóxico y el Peróxido de hidrógeno es benigna, por lo que no se van a formar compuestos clorados, además de que forman complejos que ayudan a la coagulación de sólidos en suspensión tras las reacciones de oxidación (Kulik, 2008).

Por lo tanto, se obtiene un proceso para tratar aguas residuales, lodos o suelos contaminados ya que se oxidan los contaminantes orgánicos, reducen la toxicidad, reducen la DQO y la DBO, además de la eliminación del olor y color.

4.2.2. Sistema Fe^{3+}/H_2O_2 o Reactivo Fenton-Like

Este proceso es igual al Fenton, la única diferencia es que el reactivo que se usa es Fe^{3+} . En este caso al adicionar el Peróxido de hidrógeno, el Fe^{3+} pasa a Fe^{2+} como se ve en la siguiente reacción:



El inconveniente que tiene esta reacción, es que la velocidad de oxidación es mucho más lenta que en el proceso Fenton aunque sean óptimas a pH 3 (Neyens, 2003). Un estudio realizado por Wang (Wang, 2008) que esclareció que en las etapas iniciales del proceso Fenton la oxidación es más rápida que en Fenton-Like. La degradación de la materia orgánica transcurrido un periodo de tiempo adecuado, llega a ser igual en ambos procesos. Aunque se tiene que tener presente en todo momento que la degradación depende de las concentraciones iniciales de Peróxido de hidrógeno y de Fe, y no menos importante el pH que presente la disolución.

4.2.3. Ventajas y desventajas del uso del reactivo Fenton.

Como en todos los métodos, su uso, conlleva algunas ventajas que cabe destacar. Esto ayuda a diferenciarlo de otros métodos, ya sea por rapidez o por su forma de uso. Para la reacción de Fenton, se pueden destacar cuatro ventajas principales:

- El Fe^{2+} es muy abundante y no tóxico.
- El H_2O_2 es muy fácil de usar y también ambientalmente benigno.
- No hay formación de compuestos clorados como ocurre en otras técnicas oxidantes.

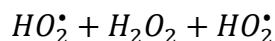
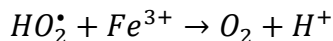
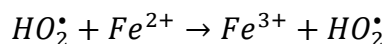
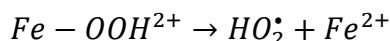
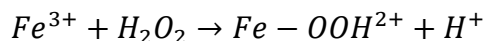
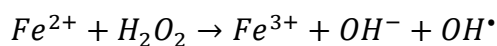
- No hay limitaciones de transferencia de masa por tratarse de un sistema homogéneo.

Como desventajas principales que cabe destacar del método Fenton:

- Requiere una alta concentración en todo momento de Fe^{2+} , es decir, una adición estequiométrica de Fe^{2+} y H_2O_2 .
- Como se tiene el Fe^{2+} en exceso, puede causar atrapamiento de los $OH^\bullet$.

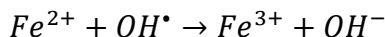
4.3. Efectos del pH.

La reacción que se quiere conseguir en el proceso experimental (Rivas & Beltrán, 2000), se va a realizar en torno a un valor de pH 3. Este valor hace que la reacción sea autocatalítica a través de un mecanismo en cadena como se muestra a continuación:



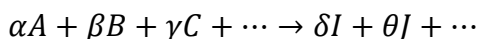
4.4. Efectos del catalizador.

El catalizador de la reacción de Fenton se trata de la propia sal férrica, ya que son las que producen la descomposición del peróxido de hidrógeno. Esta descomposición, puede consumir radicales hidroxilo, por lo que, si se añade un exceso de sal férrica se perjudica gravemente la reacción de oxidación (Barroso, 2010). El catalizador se debe dosificar previamente al peróxido de hidrógeno, procurando su disolución total.



4.5. Determinación de orden de reacción.

Uno de los objetivos principales de este trabajo fin de grado, consiste en determinar experimentalmente la velocidad de las reacciones de degradación de los azocolorantes. La velocidad se considera como la variación de la concentración de uno o varios reactivos en función del tiempo. De forma general para el proceso que se describe a continuación:



Donde una serie de reactivos se transforman en productos. En letra griega aparecen los coeficientes estequiométricos y las letras mayúsculas se consideran las fórmulas moleculares de reactivos y productos. La velocidad de reacción se puede expresar de distintas formas, aunque siempre va a depender de la concentración siempre que la temperatura y volumen sean constantes. Para que la velocidad de la reacción sea

independiente de la concentración de reactivo o producto que se utilice para determinarla medido hay que dividir la expresión de la velocidad en función de cada reactivo por su coeficiente estequiométrico así se obtiene la siguiente expresión:

$$v = -\frac{1}{a} \frac{d[A]}{dt} = -\frac{1}{b} \frac{d[B]}{dt} = \frac{1}{i} \frac{d[I]}{dt} = \frac{1}{j} \frac{d[J]}{dt}$$

Y su ecuación de velocidad vendría expresada por:

$$v = -\frac{1}{a} \frac{d[A]}{dt} = k[A]^{\alpha}[B]^{\beta}[C]^{\gamma} \dots$$

La letra k se corresponde con la constante de velocidad y las letras griegas se corresponden con los órdenes de reacción. El orden total de la reacción “n” es el resultado de la suma de todos los órdenes de reacción que puede ser cero, uno, dos, fraccionario, etc.

4.5.1. Integración de ecuaciones de velocidad sencillas.

En este epígrafe se van a estudiar las diferentes ecuaciones de velocidad según el orden que tengan las reacciones. Se asume que tanto el volumen como la temperatura son constantes.

4.5.2. Orden cero.

Que una reacción sea de orden cero quiere decir que los órdenes parciales y totales son nulos, siempre presentan una ecuación característica:

$$-\frac{1}{a} \frac{d[A]}{dt} = k$$

Si se separan las variables y se integran las condiciones de partida y el tiempo quedaría:

$$\begin{aligned} d[A] &= -ak \, dt \\ \int_{[A]_0}^{[A]} d[A] &= -ak \int_0^t dt \\ [A] &= [A]_0 - akt \end{aligned}$$

4.5.3. Orden uno.

Si los órdenes parciales o totales son igual a uno, la reacción es de orden uno y su ecuación característica es:

$$-\frac{1}{a} \frac{d[A]}{dt} = k[A]$$

Si se separan las variables y se integran las condiciones de partida y el tiempo quedaría:

$$\frac{[A]}{[A]_0} = -ak \, dt$$

$$\int_{[A]_0}^{[A]} \frac{d[A]}{[A]} = -ak \int_0^t dt$$

$$\ln \frac{[A]}{[A]_0} = -akt$$

$$[A] = [A]_0 e^{-akt}$$

4.5.4. Orden dos.

Si los órdenes parciales y totales de reacción son igual a dos, la reacción tiene orden dos. La fórmula que la caracteriza sería:

$$-\frac{1}{a} \frac{d[A]}{dt} = k[A]^2$$

Si se separan las variables y se integran las condiciones de partida y el tiempo quedaría:

$$-\frac{d[A]}{[A]^2} = ak \, dt$$

$$-\int_{[A]_0}^{[A]} \frac{d[A]}{[A]^2} = ak \int_0^t dt$$

$$\frac{1}{[A]} - \frac{1}{[A]_0} = akt$$

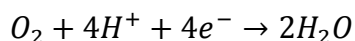
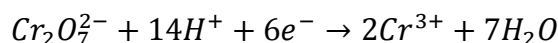
$$[A] = ([A]_0^{-1} + akt)^{-1}$$

Donde, $[A]$ es la concentración final del colorante, $[A]_0$ es la concentración inicial del colorante, k es la constante de velocidad para la reacción que viene dada por la pendiente de la ecuación de la recta que resulta de representar la concentración de cada azocolorante frente al tiempo

4.6. Demanda química de oxígeno.

La demanda total de oxígeno, o también conocida por las siglas DQO, indica la cantidad de oxígeno necesaria para oxidar al completo la materia orgánica. Además también contribuyen a la demanda total de oxígeno (Durán-Domínguez-de-Bazúa, 2008) la presencia de compuestos de nitrógeno y de azufre que poseen carácter reductor. Esto sucede con estos compuestos.

El método analítico utilizado en esta ocasión ha sido una oxidación en caliente con un oxidante enérgico como es el dicromato potásico en medio ácido, por lo tanto, se puede traducir como la cantidad necesaria de oxígeno químicamente equivalente a $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ que se han gastado en el proceso. Las reacciones reducción-oxidación serían:



Como se puede observar en las reacciones redox, por cada mol que se reduce de $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ se consumen seis electrones y en la segunda reacción se ve que por cada mol de oxígeno se utilizan cuatro electrones. Por lo tanto, se puede decir que por cada mol consumido de $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ en la oxidación se van a utilizar 1,5 moles de oxígeno.

4.7. Determinación del carbono orgánico total (COT).

Carbono orgánico total, consiste en un análisis donde todo el carbono de la muestra se va a convertir en CO_2 . La muestra se introduce en un horno catalítico que va a producir una combustión a más de 700°C , para el caso del carbono orgánico va a ser catalítica y en el caso de ser inorgánico va a ser volatilizado.

La medida es realizada por un detector infrarrojo no dispersivo, que da la cantidad final de COT, expresado en mg/L C . El resultado se obtiene como la resta entre el carbono total y el carbono inorgánico.

4.8. Reacción de degradación para el Amarillo Ocaso. (Gamarra, 2014)

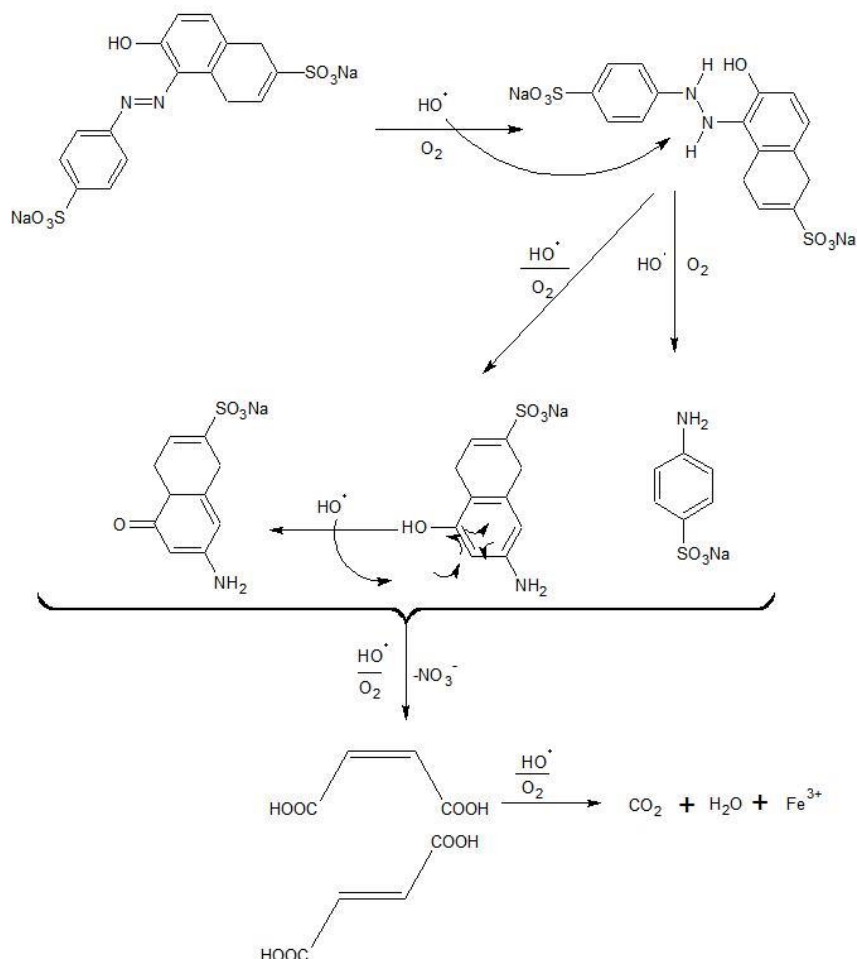


Figura 1. Degradación del Amarillo Ocaso mediante el reactivo Fenton.

4.9. Degradación de Tartrazina.

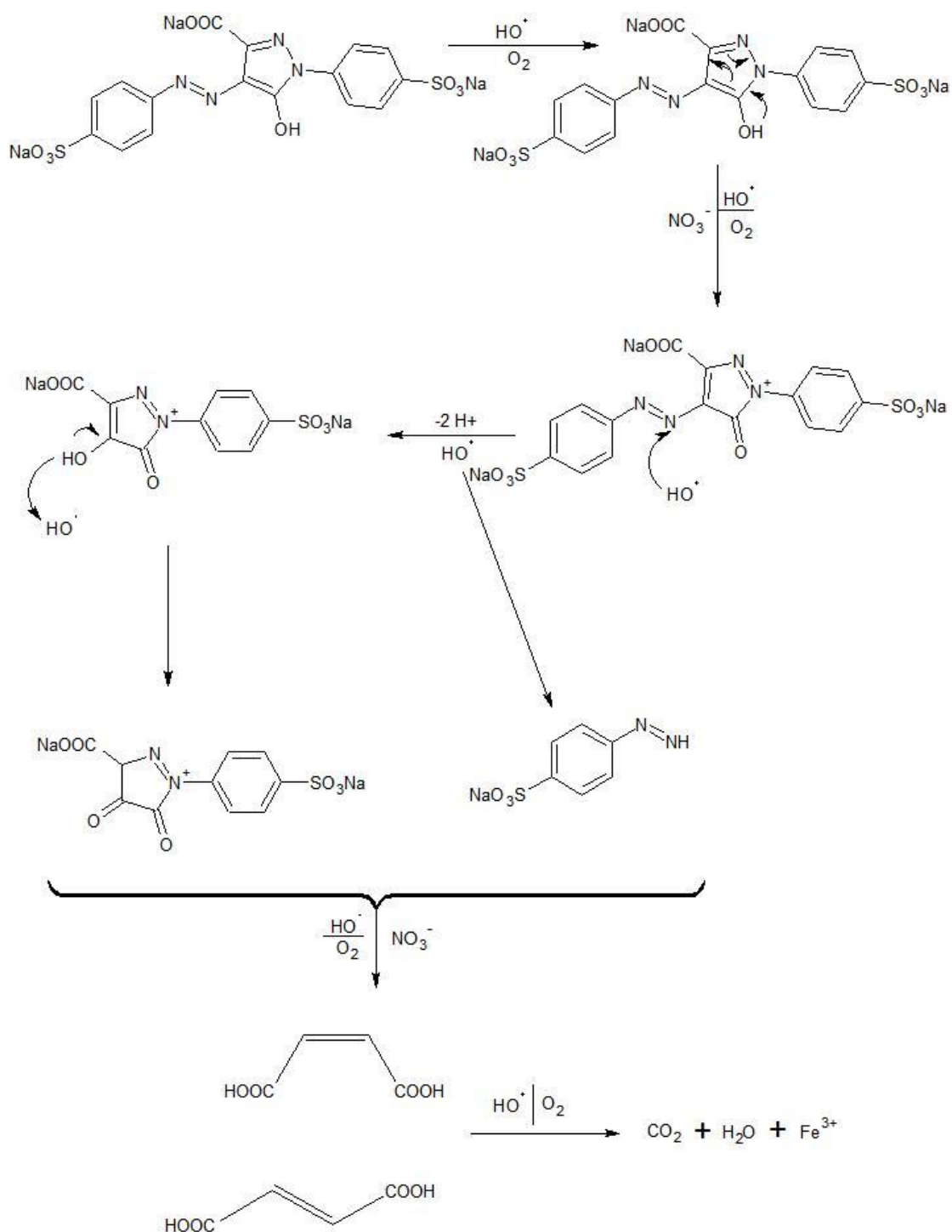


Figura 2. Degradación de la Tartrazina mediante el reactivo Fenton.

4.10. Degradación de Rojo Cochinilla.

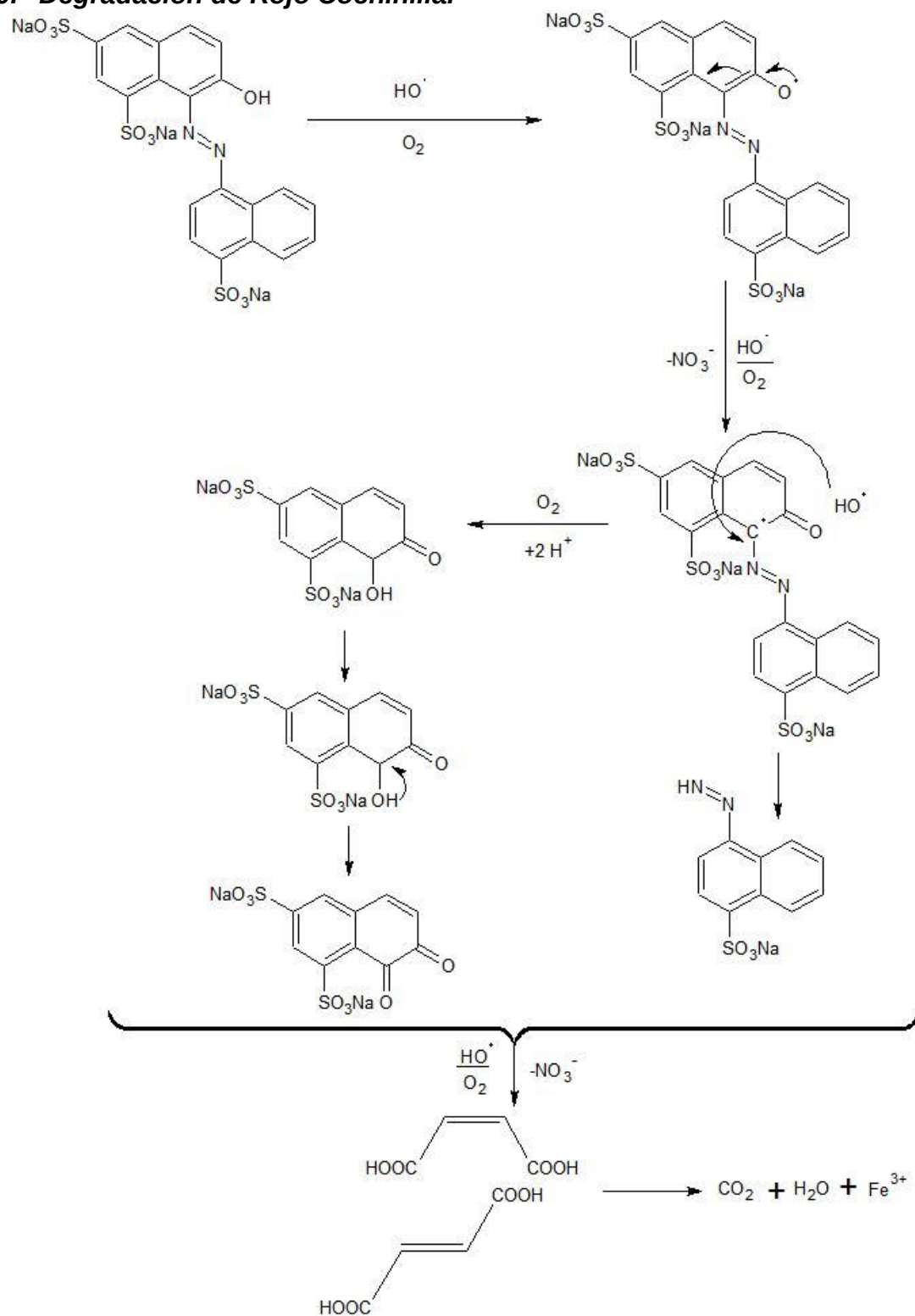


Figura 3. Degradación del Rojo Cochinilla mediante el reactivo Fenton.

5. Materiales.

5.1. Reactivos.

En este epígrafe se van a describir las características de los reactivos utilizados en el estudio, también se va a detallar la finalidad de cada reactivo y los métodos analíticos empleados en su ejecución.

5.1.1. Colorantes a tratar.

En este estudio se van a usar colorantes azoicos, dentro de los mismos hay que diferenciar dos tipos:

- Solubles en agua, son los colorantes permitidos.
- Solubles en grasas, son colorantes que no tienen permiso de uso, debido a que se pueden incorporar al organismo atravesando la pared intestinal.

Los colorantes azoicos elegidos para este estudio, pertenecen al grupo de colorantes solubles en agua. De entre ellos se han tratado tres: amarillo ocaso, tartrazina y rojo cochinilla.

- Amarillo Ocaso

El colorante Amarillo Ocaso, Amarillo Anaranjado, Amarillo Crepúsculo o también conocido como aditivo E110. Su fórmula molecular es $C_{16}H_{10}N_2Na_2O_7S_2$, 6-hidroxi-5-[(E)-(4-sulfonatofenil) diazenil]-2-naftalensulfonato de disodio. Este colorante ha sido proporcionado por la casa Sigma-Aldrich, No CAS: 2783-94-0.

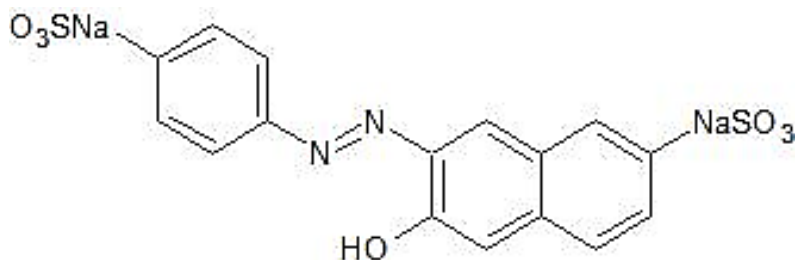


Figura 4. Estructura molecular del azocolorante Amarillo Ocaso (E110), peso molecular: 452,38g/mol, $\lambda_{\text{máx}}$: 485nm, pureza del 90%.

Pertenece al grupo de los azocolorantes, ya que como se puede observar, hay presencia de un grupo azo $-N=N-$ que sería el cromóforo y grupos hidroxilo y sulfatos que se pueden clasificar como los auxocromóforos. Se presenta en forma de polvo rojizo, soluble en agua y dependiendo de la concentración se puede observar un rango de color desde rojo hasta amarillo anaranjado. Es utilizado en alimentos como frutas, conservas vegetales, cangrejo, salmón, galletas, repostería y helados. Su uso más destacado, es como colorante del medicamento infantil Dalsy.

Se han realizado numerosos estudios para esclarecer los efectos que tiene dicho colorante sobre los seres vivos, en 2007 en la revista The Lancet (McCann, 2007) se relacionó con la hiperactividad y falta de atención de los niños entre 3 y 8 años. Por lo que la Agencia Europea de Seguridad Alimentaria (EFSA) redujo la “ingesta diaria admisible” a 1mg/Kg al día. En Noruega su uso está prohibido. Se ha demostrado en estudios recientes que en las cantidades usadas no presenta carcinogenicidad ni toxicidad para el desarrollo.

- Tartrazina

Es conocida por el nombre de Tartrazina, también por Amarillo Ácido 23 o aditivo E102. Su fórmula molecular es $C_{16}H_9N_4Na_3O_9S_2$ (4E)-5-oxo-1-(4-sulfonatofenil)-4-[(4-sulfonatofenil) hidrazono]-3-pirazolcarboxilato trisódico. Este colorante ha sido proporcionado por la casa Sigma-Aldrich, No CAS: 1934-21-0.

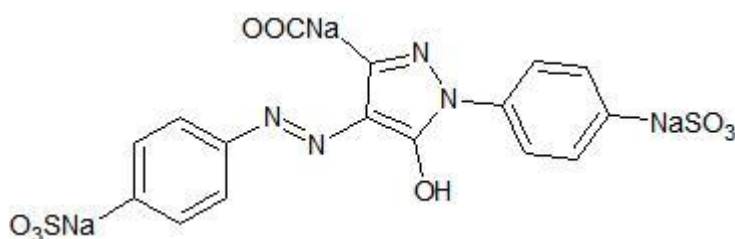


Figura 5. Estructura molecular del azocolorante Tartrazina (E102), peso molecular: 534,36g/mol, $\lambda_{\text{máx}}$: 428nm, pureza del 99%.

Como se puede observar en la figura, es un azocolorante porque contiene el grupo azo $-N=N-$ y también se puede destacar que contiene grupos sulfato. Se presenta en forma de polvo y es soluble en agua, dota a los productos de un tono amarillo brillante. Es muy utilizado en medicamentos, cosméticos, repostería, sopas, salsas, helados, postres, caramelos, golosinas y además se encarga de colorear refrescos de naranja y limón.

Los estudios realizados hasta la fecha, tan solo han podido registrar efectos secundarios, pero en ningún momento se ha demostrado efectos cancerígenos. Un estudio realizado en 2008 por EFSA reveló que los colorantes que incluyen AY 23 aumentan la hiperactividad en los niños. Se está tratando de investigar futuros sustitutos para este colorante, mientras tanto EFSA ha declarado la ingesta diaria admisible de 7,5mg/Kg al día. En países como Alemania o Noruega entre otros, su uso está prohibido.

- Rojo cochinilla

El colorante Rojo Cochinilla se conoce también como Ponceau 4R, Escarlata Brillante 4R o como aditivo E124. Su fórmula molecular es $C_{20}H_{11}N_2Na_3O_{10}S_3$ Trisodio-7-hidroxi-8-[(E)-(4-sulfonato o-1-naftil) diazenil]-1,3-naftaleno disulfonado. Este colorante ha sido proporcionado mediante la casa Sigma-Aldrich, No CAS: 2611-82-7.

Es un azocolorante, como los anteriores, presenta el grupo azo y también se ven los grupos auxocromóforos como son los sulfatos. Su aspecto es un polvo rojizo oscuro que es soluble en agua, dependiendo de su concentración en disolución puede presentar una gama de color desde burdeos hasta rojo brillante. Se suele encontrar en alimentos en los que se desea obtener un color rojo intenso, como por ejemplo en la mermelada de fresa, el salami, salsas de marisco o como el principal sustituto del pimentón. También es muy utilizado en cosmética.

En el caso de este colorante también se ha estudiado su reactividad (hui, 2008) como en los casos anteriores, provocan solo reacciones alérgicas en casos muy reducidos. Se ha podido demostrar que este colorante provoca reacciones alérgicas a personas intolerantes al ácido salicílico. Por un tiempo también se le atribuyó otro efecto, que como en los casos anteriores, es la hiperactividad de los niños (hui, 2008). EFSA ha declarado la ingesta diaria admisible de máximo 4mg/Kg al día. Su uso está prohibido en muchos países.

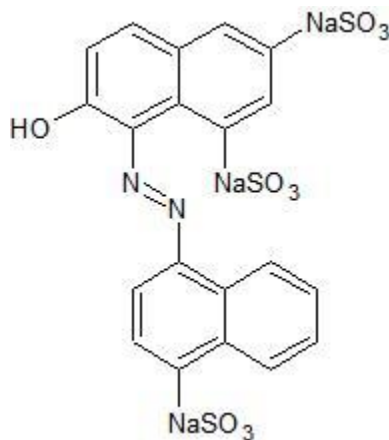


Figura 6. Estructura molecular del colorante Rojo Cochinilla (E124), peso molecular: 604,473g/mol, $\lambda_{\text{máx}}$: 505-510nm, pureza del 75%.

5.1.2. Peróxido de hidrógeno.

Con fórmula molecular H_2O_2 y su peso molecular es de 34,01g/mol, 30% p/v (100 vol). Este reactivo ha sido proporcionado por la casa Panreac. Su finalidad es ser el oxidante de la reacción de Fenton. CAS: 7722-84-1.

5.1.3. Sulfato ferroso heptahidratado.

Con fórmula molecular $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ y cuyo peso molecular es de 278,02g/mol. Este reactivo ha sido proporcionado mediante la casa Panreac y con una riqueza del 102%. Su finalidad es ser el catalizador de la reacción de Fenton. CAS: 7782-63-0.

5.1.4. Ácido sulfúrico.

Cuya fórmula molecular es H_2SO_4 y un peso molecular de 98,08g/mol. Este reactivo ha sido proporcionado mediante la casa Panreac y con una riqueza del 96%. Su finalidad es la de ajustar el pH de la disolución para que la reacción de Fenton ocurra en las condiciones óptimas. CAS: 7664-93-9.

5.1.5. Dicromato potásico.

Cuya fórmula molecular es $K_2Cr_2O_7$ y su peso molecular es de 294,18 g/mol. Este reactivo utilizado para la DQO ha sido proporcionado mediante la casa Sigma-Aldrich con una pureza del 98%. CAS: 7778-50-9.

5.1.6. Sulfato de mercurio.

Cuya fórmula molecular es $HgSO_4$ y su peso molecular es de 296,65 g/mol. Este reactivo utilizado para la DQO ha sido proporcionado por la casa Panreac con una riqueza del 98%. CAS: 7783-35-9.

5.2. Materiales.

5.2.1. Material de vidrio.

Durante el desarrollo del experimento se ha necesitado material de vidrio, como por ejemplo tres vasos de precipitado de la marca Pyrex de un litro, donde se prepararon las disoluciones madre de los colorantes.

También se han necesitado cinco matraces aforados de 50 mL, donde se prepararon las disoluciones de los puntos de la recta de calibración de cada colorante y las disoluciones para la DBO. Su marca es SCILABWARE y cumple con la norma ISO 1042 (BSI 1792) DIN 12664. Además, se utilizan pipetas de 1, 5 y 10 mL, de la casa SILBERBRAND ETERNA con la norma ISO 835 y con código de color (ISO 1769), para coger el volumen necesario de disolución madre para la recta de calibrado y para las muestras.

Para poder observar bien el desarrollo de la reacción, o sea el cambio de color de la disolución de colorante, se utilizaron viales de borosilicato de 8 mL y tubos de ensayo con rosca de borosilicato y de la casa PYREX con fondo redondo, los tapones van a parte.

Las disoluciones madre se guardan en frascos topacio con tapón de rosca, de la casa GUINAMA con el código 94621 que equivale al frasco 250 mL VID. P28 topacio. También se necesita una varilla de vidrio de la marca UKCOCO. Como los colorantes son difíciles de pesar, se utiliza un pesasustancias cuyo proveedor es VWR Collection de borosilicato 3.3.

5.2.2. Equipamiento pequeño.

Balanza analítica, utilizada para la pesada de todos los reactivos. Es una balanza analítica de laboratorio con precisión digital electrónica, modelo BSM-1204, sensibilidad 0,1 mg y una linealidad de $\pm 0,2$ mg.

PH-metro, utilizado para controlar el pH que tiene la disolución y así poder ajustarlo en su punto óptimo. El proveedor es la casa Crison, la marca es GLP 21 que con ayuda de su Data Logger, almacena las últimas 400 medidas, los datos de la calibración y el historial del electrodo.

Agitador magnético, para poder obtener disoluciones bien homogeneizadas. El proveedor es la casa KUBUS, el número de referencia es 3210. La velocidad de agitación varía entre 60 y 1600 rpm y un máximo de 10 L.

5.2.3. Equipamiento analítico.

5.2.3.1. Espectrofotómetro UV-Vis.

Proviene de la casa NANBEI, con doble haz. Tiene capacidad para 4 cubetas, además de análisis de cinéticas y análisis puntuales. Las cubetas utilizadas fueron de cuarzo, con un camino óptico de 1cm, el barrido espectral se hace desde 200 hasta 650nm. (Doctoral, 2007)

El estudio de la degradación se va a seguir midiendo la variación de la absorbancia a la longitud de onda máxima del grupo azo y así obtener la variación de la concentración de los azocolorantes..

Se tiene que tener presente la Ley de Lambert-Beer, según la cual, la absorbancia (A) está relacionada con la concentración (c) del analito de acuerdo con la siguiente ecuación:

$$A = c \cdot b \cdot \epsilon$$

Se debe añadir que b es la longitud del camino óptico o ancho de la cubeta, y ϵ es la absorptividad molar, que es una propiedad característica de cada analito que dependiendo de la longitud de onda seleccionada absorbe una cantidad de radiación.

5.2.3.2. Medida de DQO.

Demanda química de oxígeno, consiste en un análisis por colorimetría realizado en un intervalo de concentración entre 0 y 150mg/L O₂. Se debe añadir cuidadosamente las cantidades adecuadas de H₂SO₄, HgSO₄ y K₂Cr₂O₇. El periodo de incubación es de alrededor de 20 minutos en un termoreactor, que ha sido realizado por nuestro técnico de laboratorio.

Al comienzo, el vial va a tener el color de la disolución madre, ya sea amarillo o rojizo en nuestro caso, posteriormente se tornará a verde, debido a la presencia del ion Cr³⁺. La reacción siempre va a ocurrir con el oxidante en exceso.

Debido a que la disolución virará de color esta puede ser registrada con un espectrofotómetro. Dichos cambios de color se van a ver en el ion cromato cuyo número de oxidación pasa de Cr⁶⁺ a Cr³⁺. Esto se puede observar en el rango de 600-620nm y así se puede obtener el valor de la DQO.

6. Resultados y discusión.

6.1. Espectros de absorción de los azocolorantes.

Para comenzar el epígrafe de resultados, se representa en la gráfica 1 los espectros de absorción de los azocolorantes con objeto de poder identificar en qué rango se encuentra la señal del enlace azo para cada azocolorante, y poder seguir el proceso de degradación mediante la variación de la absorbancia a esa longitud de onda

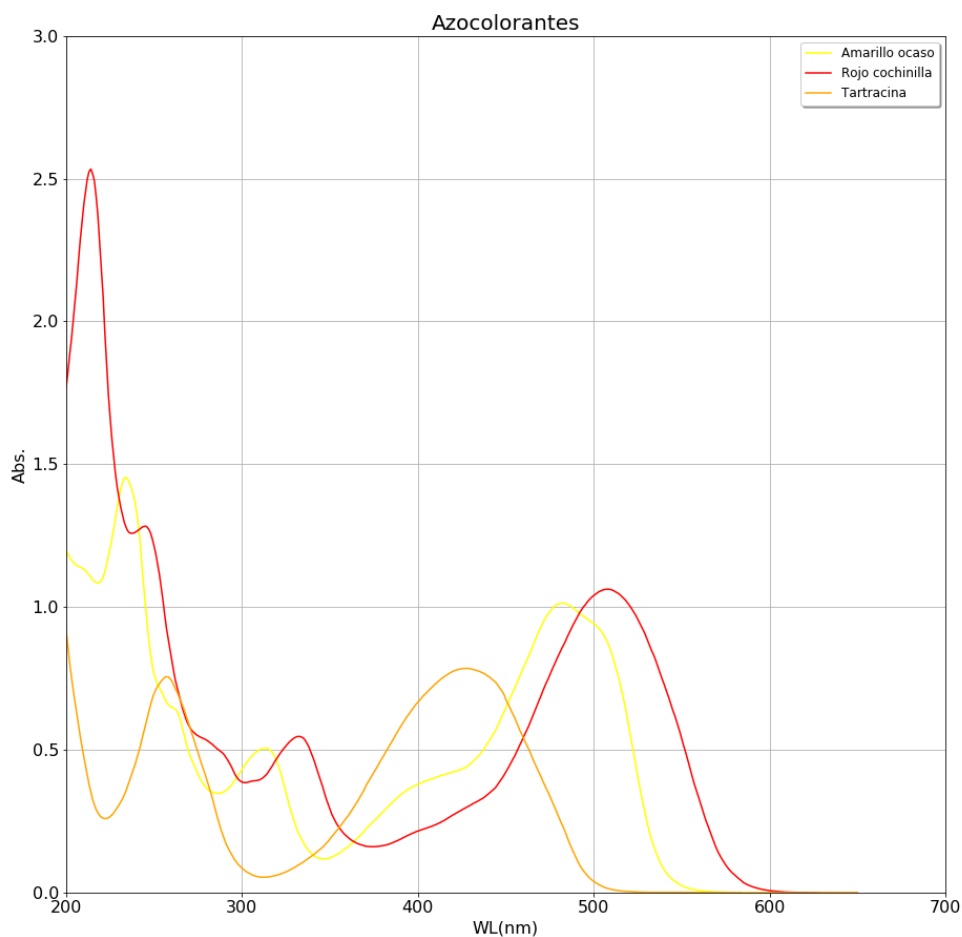


Gráfico 1. Absorbancia de los colorantes frente a la longitud de onda, desde 200nm a 700nm.

Como se puede observar en la leyenda del cuadro superior del gráfico, la línea roja corresponde al colorante Rojo Cochinilla, la línea amarilla corresponde al Amarillo Ocaso y la línea naranja corresponde a la Tartrazina. Se observan perfectamente un máximo para cada colorante que se corresponde con su grupo azo, cada uno a su respectiva longitud de onda.

6.2. Rectas de calibrado de los azocolorantes.

6.2.1. Amarillo Ocaso.

Para la preparación de la disolución madre, con una concentración de 10 ppb, se cogieron 5,5mg de amarillo ocaso y se dispusieron en un vaso de precipitado de 500 mililitros. A la disolución inicial se le tuvo que realizar un barrido espectral, para determinar su máximo de absorción y la longitud de onda en la que se realizaron los análisis.

Como se ha descrito anteriormente según la ley de Lambert Beer, la absorbancia de una muestra a una determinada longitud de onda depende de la concentración de especie absorbente presente en La disolución que atraviesa la luz al pasar por la cubeta de la muestra. Por lo tanto, se tiene que tener en cuenta la realización de una curva de calibrado para poder seguir el desarrollo de la reacción y calcular las concentraciones en el transcurso de la degradación.

Los patrones que se van a preparar serán de 1, 2, 5, 7 y 10ppb de colorante azoico de una disolución madre de 10ppb. Una vez realizadas las distintas disoluciones, se midió la absorbancia de cada una y se representó gráficamente obteniendo así una recta de calibrado, que puede verse a continuación:

Concentración (ppb)	Absorbancia
1	0,120
2	0,187
5	0,401
7	0,540
10	0,750

Tabla 4. Muestra la concentración del Amarillo Ocaso y la absorbancia medida.

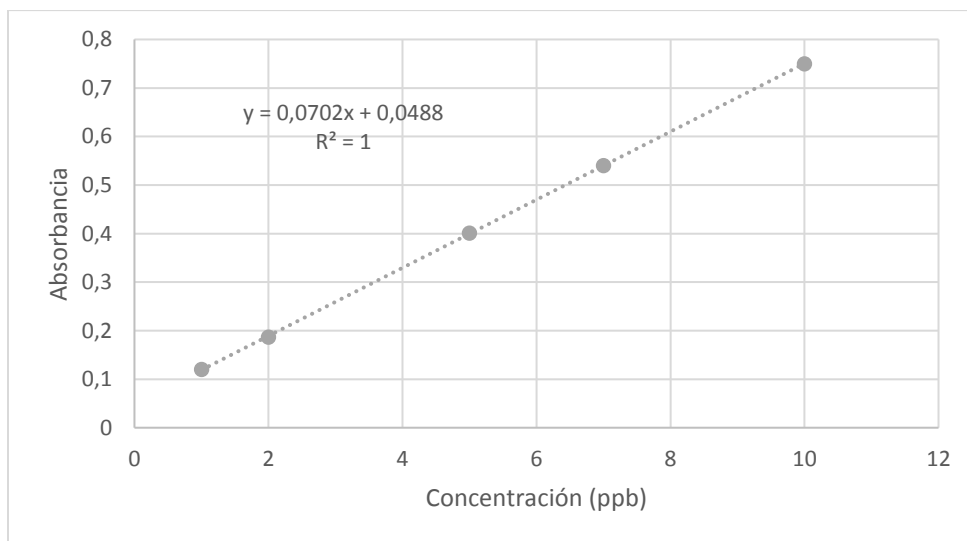


Gráfico 2. Se representa la curva de calibrado del Amarillo Ocaso.

A continuación, se van a mostrar los gráficos para la degradación del Amarillo Ocaso, se pueden observar tres gráficos que corresponden a mantener constante la cantidad de catalizador e ir variando la cantidad de agente oxidante.

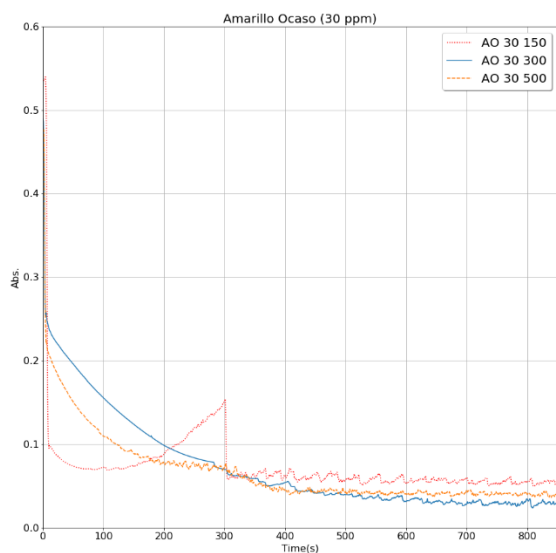


Gráfico 3. Resultados para el colorante Amarillo Ocaso, con 30ppm $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ y variando el H_2O_2 . Medido a una longitud de onda de 485nm.

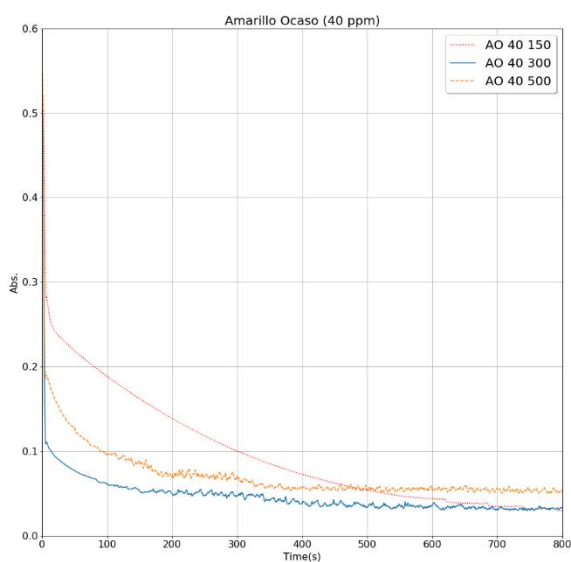
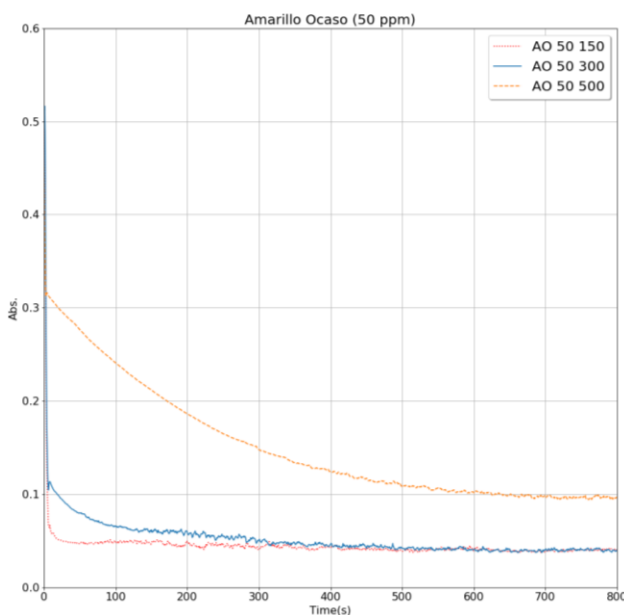


Gráfico 4. Resultados para el colorante Amarillo Ocaso, con 40ppm $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ y variando el H_2O_2 . Medido a una longitud de onda de 485nm.



Gráfica 5. Resultado para el colorante Amarillo Ocaso con 50ppm $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ y variando el H_2O_2 . Medido a una longitud de onda de 485nm.

6.2.2. Tartrazina.

Para la preparación de la disolución madre, con una concentración de 20 ppb, se cogieron 12,4mg de amarillo ocaso y se dispusieron en un vaso de precipitado de 500 mililitros. A la disolución inicial se le tuvo que realizar un barrido espectral, para determinar su máximo de absorción y la longitud de onda en la que se realizaron los análisis.

Como en el apartado anterior, se tiene que tener en cuenta la realización de una curva de calibrado para ir viendo el desarrollo de la reacción. Los patrones que se van a preparar serán de 5, 7, 12, 15 y 20ppb de colorante azoico de una disolución madre de 20ppb.

Concentración (ppb)	Absorbancia
5	0,245
7	0,274
12	0,311
15	0,344
20	0,401

Tabla 5. Muestra la concentración de la Tartrazina y la absorbancia medida.

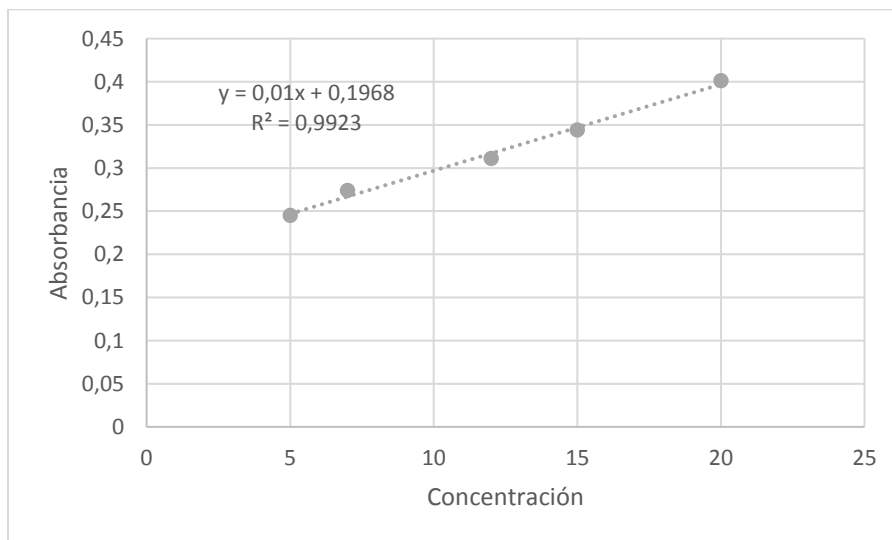
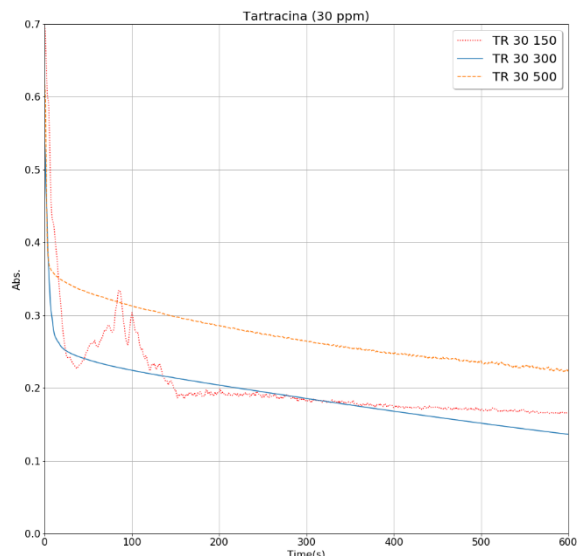
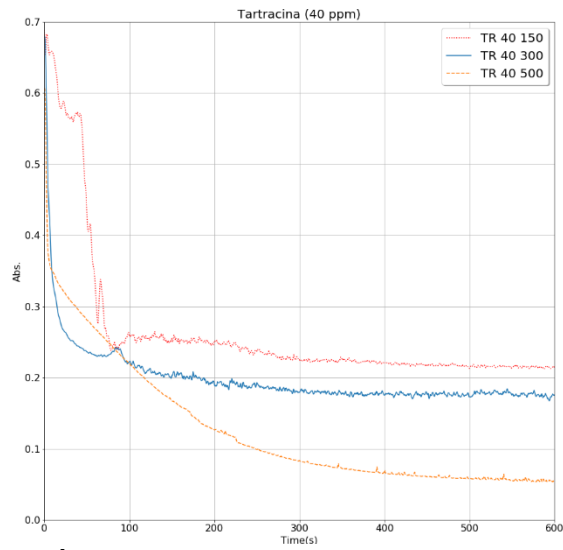


Gráfico 6. Absorbancia de la Tartrazina.

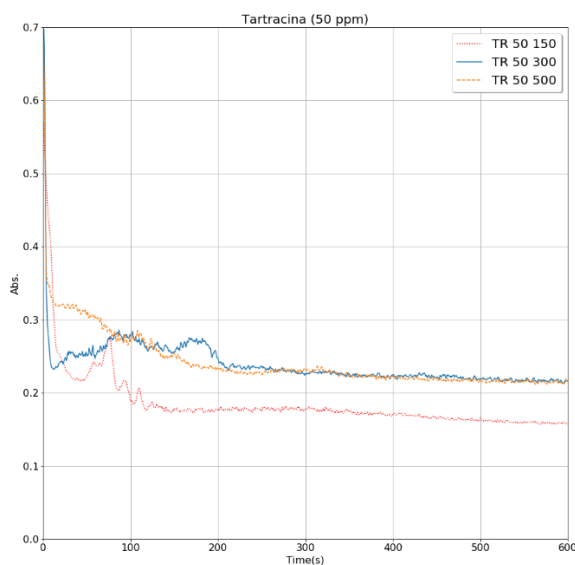
A continuación, se van a mostrar los gráficos obtenidos de la degradación de la Tartrazina, como en el caso anterior, manteniendo constante la concentración de catalizador y variando la concentración del oxidante.



Gráfica 7. Resultado para el colorante Tartrazina con 30ppm $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ y variando el H_2O_2 . Medido a una longitud de onda de 428nm.



Gráfica 8. Resultados para el colorante Tartrazina con 40ppm $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ y variando el H_2O_2 . Medido a una longitud de onda de 428nm.



Gráfica 9. Resultados para el colorante Tartrazina con 50ppm $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ y variando el H_2O_2 . Medido a una longitud de onda de 428nm.

6.2.3. Rojo Cochinilla.

Para la preparación de la disolución madre, con una concentración de 20 ppb, se cogieron 12,5mg de rojo cochinilla y se dispusieron en un vaso de precipitado de 500 mililitros. A la disolución inicial se le tuvo que realizar un barrido espectral, para determinar su máximo de absorción y la longitud de onda en la que se realizaron los análisis.

Como ya se ha explicado en apartados anteriores, se tiene que tener en cuenta la realización de una curva de calibrado para ir viendo el desarrollo de la reacción. Los patrones que se van a preparar serán de 5, 7, 12, 15 y 20ppb de colorante azoico de una disolución madre de 20ppb.

Concentración (PPB)	Absorbancia
5	0,275
7	0,664
12	0,594
15	0,729
20	0,979

Tabla 6. Muestra la concentración del Rojo Cochinilla y la absorbancia medida.

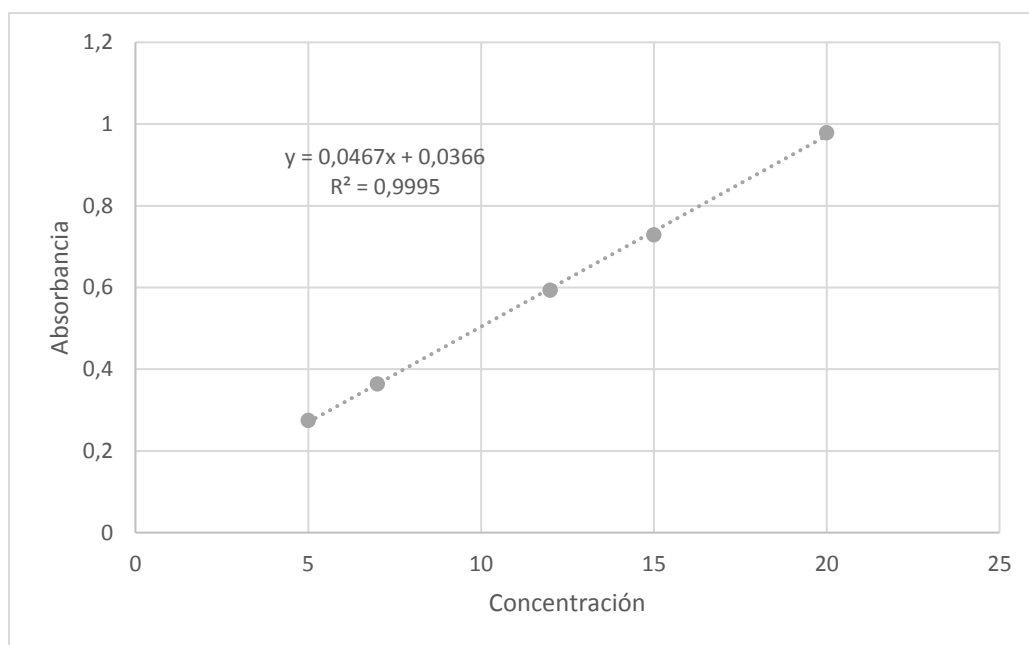
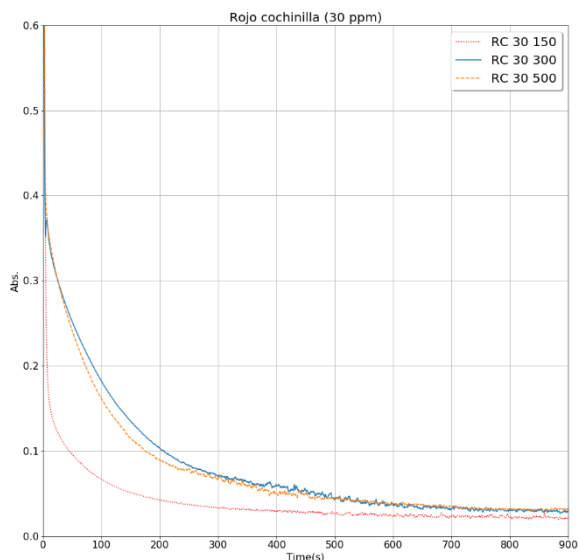
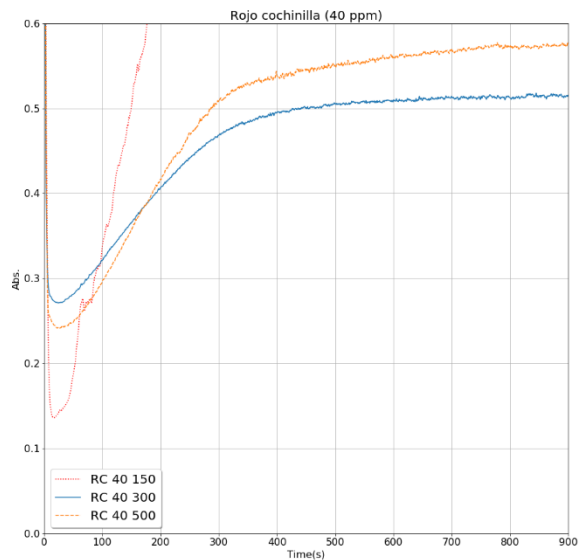


Gráfico 10. Absorbancia del Rojo Cochinilla.

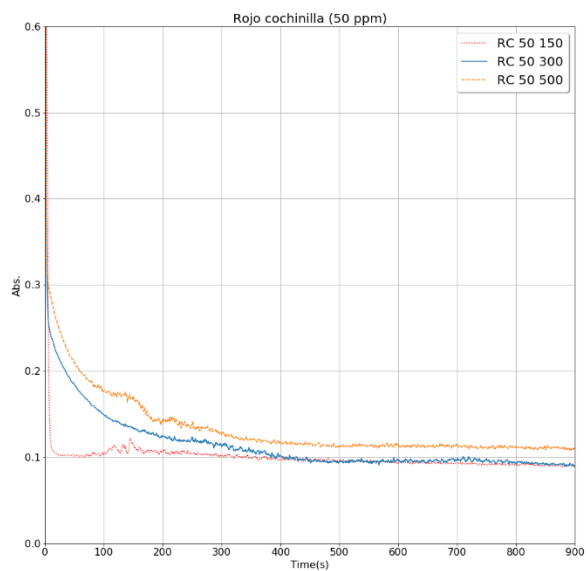
A continuación, se van a mostrar los gráficos correspondientes a la degradación del Rojo Cochinilla. Se pueden observar una serie de tres gráficos que se han dividido así para mostrar siempre la misma concentración de catalizador y variar la concentración de oxidante añadido.



Gráfica 11. Resultados para el colorante Rojo Cochinilla con 30ppm $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ y variando el H_2O_2 . Medido a una longitud de onda de 510nm.



Gráfica 12. Resultados para el colorante Rojo Cochinilla con 40ppm $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ y variando el H_2O_2 . Medido a una longitud de onda de 510nm.



Gráfica 13. Resultados para el colorante Rojo Cochinilla con 50ppm $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ y variando el H_2O_2 . Medido a una longitud de onda de 510nm.

Se tiene que señalar que en el colorante Rojo Cochinilla con 40ppm $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, la determinación de la absorbancia es muy difícil debido a la formación de precipitados en la disolución y esto dificulta la determinación con espectrofotometría UV-vis. Tal y como se muestran en las gráficas, los tres colorantes presentan tendencias de degradaciones similares. El porcentaje de degradación más alto o la mayor eficacia de eliminación se obtiene para el Amarillo Ocaso.

En la mayoría de los casos existe degradación casi completa en el proceso Fenton debido a la producción de iones hidroxilo e hidroperoxilo aunque estos últimos no tengan el mismo poder oxidante que los primeros (Malik, 2003). La velocidad con la que reacciona el Peróxido de hidrógeno con los iones ferrosos según la bibliografía es del orden de $k = 70 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$, los iones férricos producidos se reducen nuevamente a iones ferrosos (Neyens, 2003). En la reacción de Fenton-Like, el Peróxido de hidrógeno reacciona con los iones férricos para producir de nuevo iones ferrosos pero con una velocidad muy baja, ralentizando el proceso de degradación como se observa en las gráficas: 3,4 y 5 (amarillo ocaso); 7,8 y 9 (Tartrazina) y 11, 12 y 13 (Rojo cochinilla).

En todos los gráficos de los resultados de la degradación de los azocolorantes, se puede apreciar que al variar la concentración del agente oxidante dota a una de las reacciones de más rapidez que las otras dos (espectro que desciende más que los otros dos). En todos los conjuntos de espectros se pueden distinguir tanto la más rápida como la más lenta.

La absorbancia obtenida para la degradación de los azocolorantes entre los 200 segundos y el final de la reacción, se observa que la señal no es constante. Estas variaciones en la absorción se deben al burbujeo producido en la reacción de degradación, este burbujeo continúa hasta más o menos cuarenta y ocho horas.

6.3. Porcentaje de degradación.

Para determinar el porcentaje de degradación, se utiliza la ecuación escrita más abajo. Se relaciona la concentración final de colorante después de la degradación con la concentración inicial de colorante.

$$\% \text{ de degradación} \rightarrow \frac{100 \cdot C_f}{C_i}$$

Donde C_i es la concentración inicial y C_f es la concentración final tan sólo se tiene que sustituir los valores y así se determina el porcentaje de degradación.

Se han realizado varios estudios para hallar la proporción óptima y los resultados se han recogido en la tabla que se muestra en la siguiente página. Para cada experimento se va a determinar el porcentaje de degradación al segundo, a los dos segundos, a los 5 segundos y al minuto de reacción. Para finalizar se añade la degradación a tiempo infinito.

Ensayo	Colorante	Porcentaje de degradación				
		1 seg	2seg	5 seg	1 min	24 h
30ppm FeSO ₄ ·7H ₂ O 150ppm H ₂ O ₂	Amarillo O.	0,15%	0,15%	4,47%	53,83%	83,98%
	Tartrazina	3,43%	11,94%	23,63%	46,02%	68,46%
	Rojo C.	2,58%	17,16%	86,02%	93,62%	89,1%
30ppm FeSO ₄ ·7H ₂ O 300ppm H ₂ O ₂	Amarillo O.	5,4%	24,76%	52,86%	68,73%	83,96%
	Tartrazina	4,15%	10,89%	24,9%	41,18%	70,63%
	Rojo C.	6%	34,96%	76,58%	85,36%	88,35%
30ppm FeSO ₄ ·7H ₂ O 500ppm H ₂ O ₂	Amarillo O.	0%	8,05%	59,54%	78,45%	80,92%
	Tartrazina	4,42%	15,7%	31,59%	34,18%	57,74%
	Rojo C.	4,86%	26,15%	61,97%	80,11%	89,98%
40ppm FeSO ₄ ·7H ₂ O 150ppm H ₂ O ₂	Amarillo O.	0%	1,63%	43,96%	60,80%	81,97%
	Tartrazina	2,34%	3,64%	3,85%	41,39%	67,08%
	Rojo C.	2,66%	20,7%	61,97%	78,25%	90,05%
40ppm FeSO ₄ ·7H ₂ O 300ppm H ₂ O ₂	Amarillo O.	0,92%	17,49%	85,6%	94,74%	99,23%
	Tartrazina	0,63%	5,61%	24,54%	51,54%	70,82%
	Rojo C.	8,15%	38,06%	72,41%	76,59%	88,1%
40ppm FeSO ₄ ·7H ₂ O 500ppm H ₂ O ₂	Amarillo O.	0,79%	16,46%	71,97%	86,33%	88,98%
	Tartrazina	2,06%	11,98%	29,73%	42,47%	83,97%
	Rojo C.	2,71%	25,89%	71,39%	78,42%	88,55%
50ppm FeSO ₄ ·7H ₂ O 150ppm H ₂ O ₂	Amarillo O.	5,22%	23,77%	89,95%	100%	100%
	Tartrazina	1,17%	5,63%	21,44%	56,47%	75,27%
	Rojo C.	4,07%	10,71%	59,02%	91,97%	88,36%
50ppm FeSO ₄ ·7H ₂ O 300ppm H ₂ O ₂	Amarillo O.	1,37%	15,88%	83,51%	94,2%	99,27%
	Tartrazina	0,08%	9,37%	45,22%	50,13%	68,55%
	Rojo C.	17,45%	48,17%	71,3%	82,78%	85,56%
50ppm FeSO ₄ ·7H ₂ O 500ppm H ₂ O ₂	Amarillo O.	17,45%	30,9%	33,16%	45,37%	78,88%
	Tartrazina	1,39%	12,71%	37,35%	43,03%	69,88%
	Rojo C.	11,02%	46,66%	66,28%	79,47%	86,28%

Tabla 7. Resultado de la degradación de los colorantes.

Analizando los resultados obtenidos para los tres azocolorantes, la relación óptima para el amarillo ocaso es de 50ppm $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ y 150ppm H_2O_2 , para la tartrazina es de 40ppm $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ y 500ppm H_2O_2 y para el rojo cochinilla es de 40ppm $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ y 150ppm H_2O_2 . Cuando se realice el estudio estadístico se podrán observar aún mejor la eficacia de estas variaciones entre el oxidante y el catalizador. Que se encuentran señalados en color amarillo.

Como se puede observar, hay seis relaciones oxidante-reductor, que están marcados en naranja para indicar que a tiempo infinito son los que proporcionan los mejores resultados, existiendo coincidencia en los tres azocolorantes para una relación 30ppm $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ y 300ppm H_2O_2 , que corresponden con los tres primeros viales comenzando por la izquierda de la imagen 1. También se observa que para la relación 30ppm $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ y 500ppm H_2O_2 coinciden tanto el azocolorante Rojo Cochinilla y Tartrazina; sin embargo, el colorante Amarillo Ocaso la presenta para 40ppm $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ y 300ppm H_2O_2 .

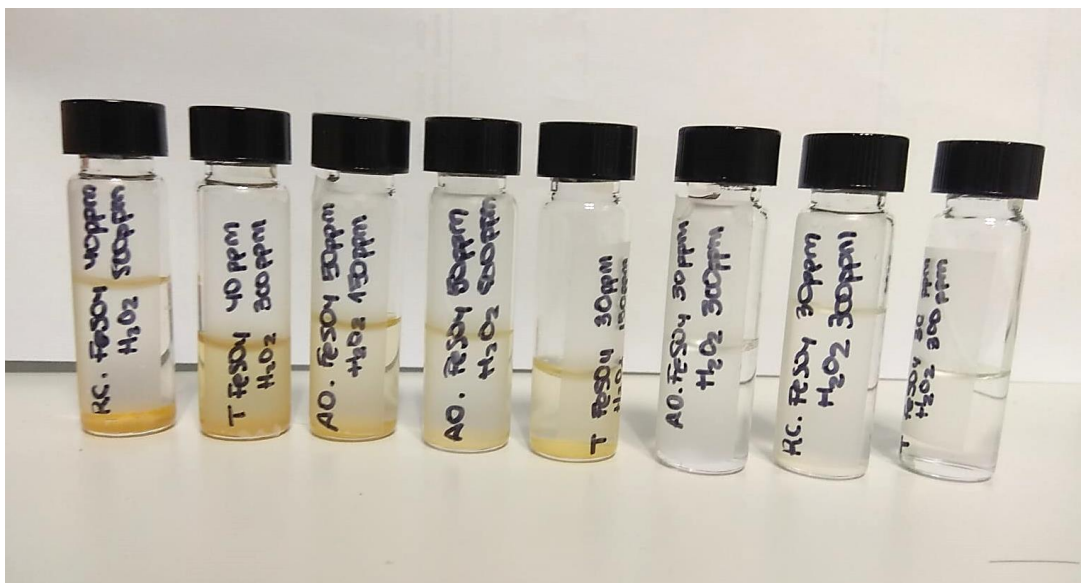


Imagen 1. Viales de degradación a tiempo infinito de comenzar la reacción.

Las proporciones óptimas a las 24 horas no coinciden con las proporciones óptimas que se obtienen a tiempo infinito, debido a que en las proporciones óptimas de 24 horas se han podido observar pequeños sólidos depositados en el fondo del vial.

Como se puede observar en la imagen 1, en los cinco viales empezando por la izquierda, se han formado posos de color amarillo, que se deben a los hidróxidos formados, que han precipitado en la disolución.

6.4. Análisis de variabilidad.

En este epígrafe se va a realizar un estudio de la varianza de los resultados obtenidos para la degradación de cada azocolorante con la ayuda software Statgraphics.

El procedimiento se basa en construir varios test y gráficas para determinar los factores que tengan efecto sobre el porcentaje de degradación de los distintos colorantes. Se ha realizado un test F plasmado en una Anova para poder identificar dichos factores.

6.4.1. *Amarillo Ocaso.*

Se considera que los principales factores que afectan al porcentaje de degradación son la sal férrica representada por la letra A el Peróxido de hidrógeno representada por la letra B. Las siglas Gl significa grados de libertad.

<i>Fuente</i>	<i>Suma de cuadrados</i>	<i>Gl</i>	<i>Cuadrado Medio</i>	<i>Valor-P</i>
Efectos principales				
A:FeSO₄	152.885	2	76.4426	0.3912
B:H₂O₂	189.081	2	94.5406	0.3300
Residuos	255.27	4	63.8176	
TOTAL (CORREGIDO)	597.237	8		

Tabla 8. Análisis de la varianza para el porcentaje de degradación del Amarillo Ocaso mediante la suma de cuadrados.

El análisis Anova, muestra que el porcentaje de degradación está influido por varios factores como son la concentración de FeSO₄·7H₂O y H₂O₂. El valor obtenido en la casilla de valor-P, es el que va a mostrar la significancia de estos factores, con un límite de confianza del 95%. Si estos valores para A y B son menores a 0,05 los efectos debidos al oxidante y al catalizador son estadísticamente significativos sobre el porcentaje de degradación obtenido. Según el estudio realizado para las concentraciones propuestas de catalizador y oxidante no son estadísticamente significativos. Para este azocolorante según los cálculos de rendimiento la proporción óptima es de 50ppm de la sal de hierro y 150ppm de Peróxido de hidrógeno con un 100% de degradación. Con los datos obtenidos del análisis de varianza se demuestra que esta proporción no siempre va a producir una degradación del 100%.

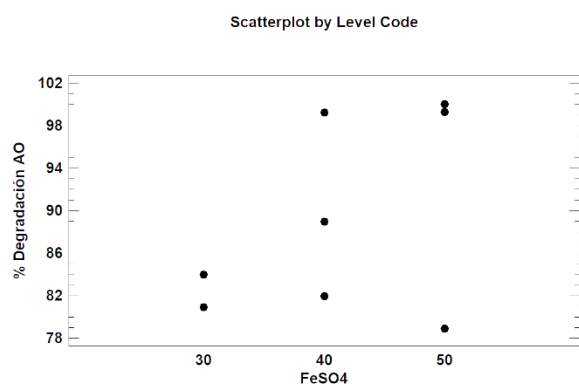


Gráfico 14. Porcentaje de degradación del Amarillo Ocaso por el efecto de FeSO₄.

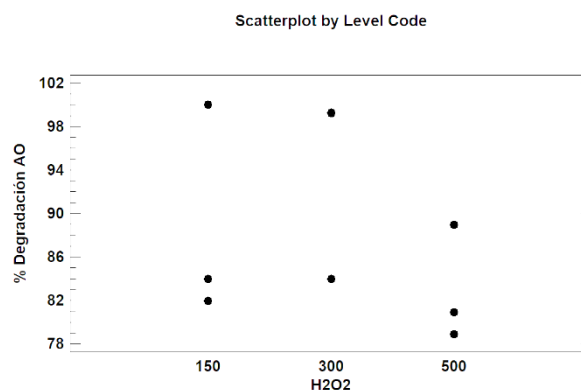


Gráfico 15. Porcentaje de degradación del Amarillo Ocaso por el efecto del H₂O₂.

En la página anterior, se adjuntan los gráficos de dispersión de código de nivel, tanto para la sal férrica como para el Peróxido de hidrógeno. Los gráficos 14 y 15 muestran cuan de significativos son las concentraciones de catalizador y el oxidante en el proceso de degradación del azocolorante.

6.4.2. Tartrazina.

Se ha realizado el mismo estudio que en el colorante Amarillo Ocaso, pero esta vez para los porcentajes de degradación de la Tartrazina. Se representa en la siguiente tabla los resultados de la Anova realizada para este colorante:

Fuente	Suma de cuadrados	Gl	Cuadrado Medio	Valor - P
Efectos principales				
A:FeSO4	108.705	2	54.3526	0.5163
B:H2O2	0.4214	2	0.2107	0.9970
Residuos	277.559	4	69.3897	
TOTAL (CORREGIDO)	386.686	8		

Tabla 9. Análisis de la varianza para el porcentaje de degradación de la Tartrazina mediante la suma de cuadrados.

Los valores obtenidos para valor-P, han sido superiores a 0,05 por lo que se determina que los efectos producidos por el oxidante y el catalizador no han sido estadísticamente significativos sobre el porcentaje de degradación que se ha obtenido. Para este colorante se consigue un 83,97% de degradación con 40ppm de la sal férrica y 500ppm de Peróxido de hidrógeno.

A continuación, se van a adjuntar los gráficos de dispersión de código de nivel, tanto para la sal férrica como para el Peróxido de hidrógeno.

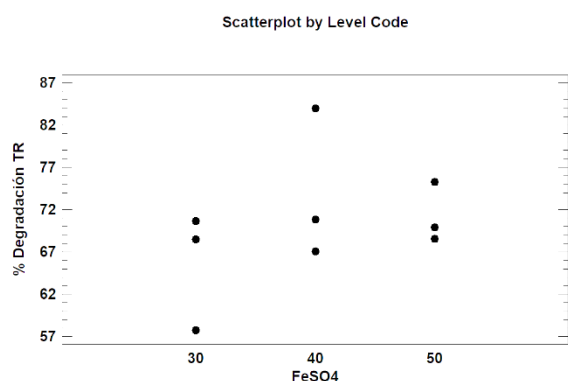


Gráfico 16. Porcentaje de degradación de Tartrazina por el efecto de FeSO4.

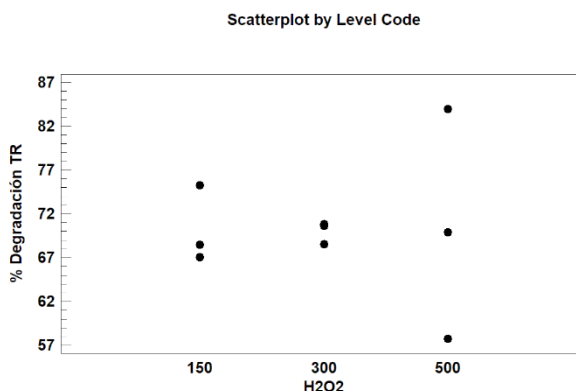


Gráfico 17. Porcentaje de degradación de Tartrazina por el efecto de H2O2.

6.4.3. Rojo Cochinilla.

Se ha realizado el mismo estudio que en los casos anteriores, pero esta vez para los porcentajes de degradación del Rojo Cochinilla. Se representa en la siguiente tabla los resultados de la Anova realizada para este colorante:

Fuente	Suma de cuadrados	Gl	Cuadrado medio	Valor-P
Efectos principales				
A:FeSO₄	10.5618	2	5.28088	0.0391
B:H₂O₂	5.04222	2	2.52111	0.1159
Residuos	2.60231	4	0.650578	
TOTAL (CORREGIDO)	18.2063	8		

Tabla 10. Análisis de la varianza para el porcentaje de degradación del Rojo Cochinilla mediante la suma de cuadrados.

En este caso se ha obtenido que el valor-P para la variable que corresponde a la sal férrica, es menor a 0,05, lo que quiere decir que es un valor estadísticamente significativo sobre la degradación del azocolorante. A diferencia del Peróxido de hidrógeno que no es un valor estadísticamente significativo sobre la degradación, porque el resultado de valor-P es mayor a 0,05. Para este colorante se ha conseguido la mejor degradación mediante la relación 40ppm de FeSO₄ y 150ppm de H₂O₂, y se consigue una degradación del 90,05%.

A continuación, se van a adjuntar los gráficos de dispersión de código de nivel, tanto p ara la sal férrica como para el Peróxido de hidrógeno.

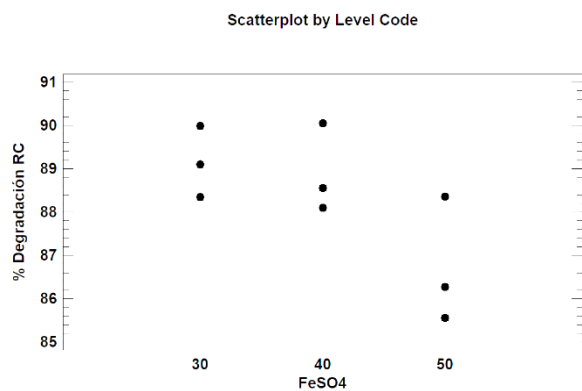


Gráfico 18. Porcentaje de degradación de Rojo Cochinilla por el efecto de FeSO₄.

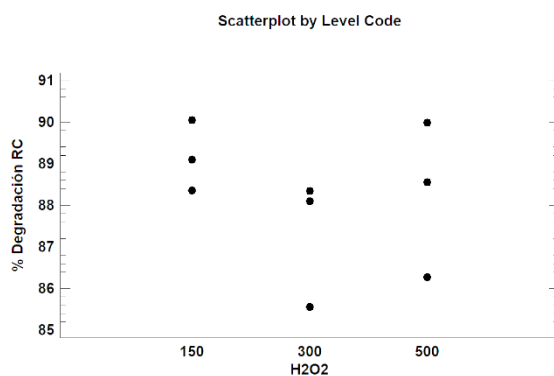


Gráfico 19. Porcentaje de degradación de Rojo Cochinilla por el efecto de H₂O₂.

6.5. Interacción de variables.

En este epígrafe se pretende esclarecer los efectos de la interacción que sufre el catalizador con el oxidante sobre el porcentaje de degradación. Este estudio se ha realizado para los tres azocolorantes.

- Para el Amarillo Ocaso:

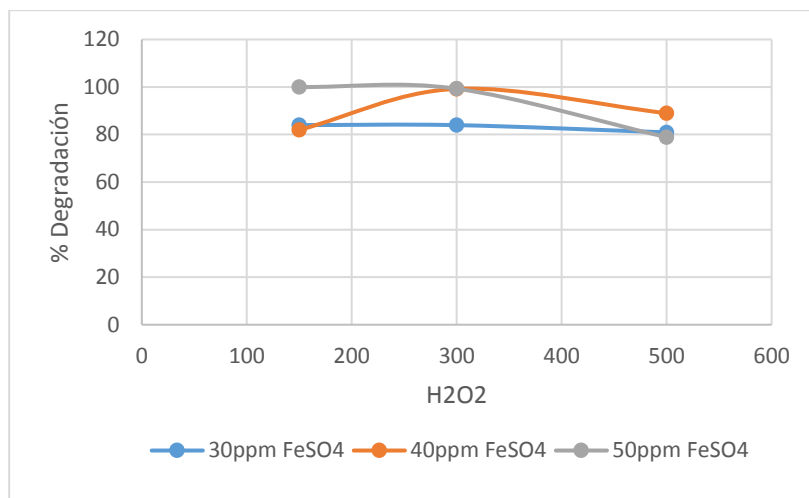


Gráfico 20. Interacción oxidante-catalizador para el Amarillo Ocaso.

En este caso se tiene una relación entre las tres concentraciones del catalizador, ya que las funciones se cruzan y esto lo que hace es que aumente la eficacia de la degradación del azocolorante. El mayor porcentaje de degradación para el Amarillo Ocaso se logra con la concentración de 50ppm de FeSO_4 .

- Para la Tartrazina:

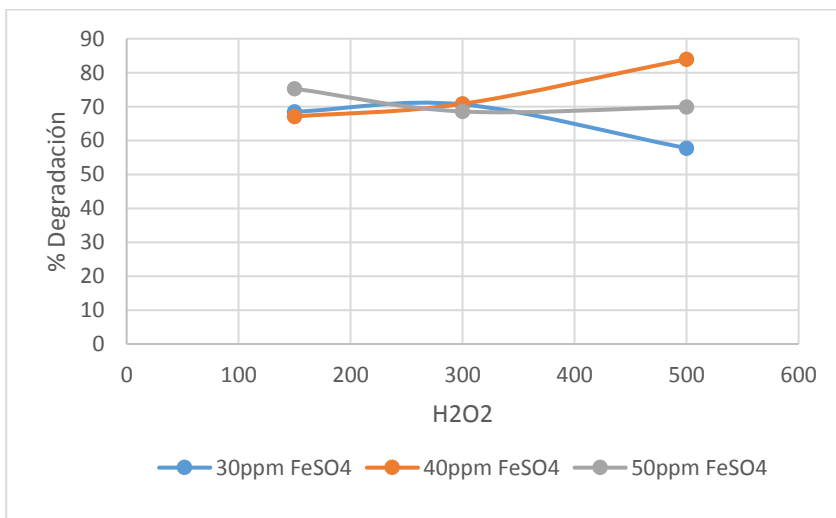


Gráfico 21. Interacción oxidante-catalizador para la Tartrazina.

En este caso también se tiene una relación entre las tres concentraciones de catalizador, debido a que son muy aproximadas en la concentración de 300ppm de H_2O_2 .

Aumenta la eficacia de degradación de la Tartrazina, y el mayor porcentaje de degradación sería el de 40ppm de FeSO_4 .

- Para el Rojo Cochinilla:

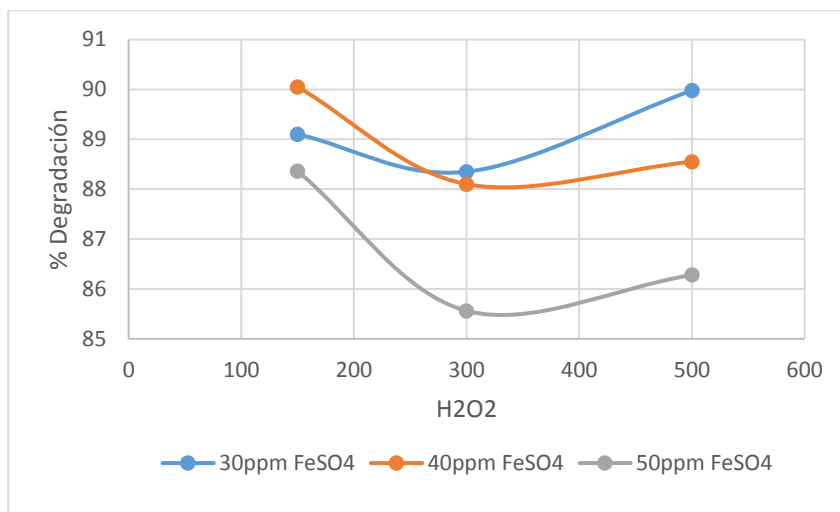


Gráfico 22. Interacción oxidante-catalizador para el Rojo Cochinilla.

En este caso, sólo se relacionan dos de las concentraciones, que son 30 y 40 ppm de FeSO_4 , este cruce de funciones hace que sean más eficaces en cuanto al porcentaje de degradación. Para la concentración de 50ppm de FeSO_4 se ve que es mucho menos eficaz, debido a que no se cruza con ninguna función. Para este caso, el mayor porcentaje de degradación se consigue con 40ppm de FeSO_4 .

6.6. Determinación de orden de reacción.

Como ya se indicó en el apartado de metodología 4.5 se va a realizar un estudio de las cinéticas de las distintas reacciones que se han realizado. Utilizando las reacciones descritas se va a determinar el orden de reacción aparente que posee cada una.

- Para el Amarillo Ocaso.

En este caso se ha comprobado que casi en la totalidad de las reacciones tienen orden aparente 0, tan sólo dos son de orden aparente dos, cuando las concentraciones de catalizador y oxidante son 30ppm de FeSO_4 y 300ppm de H_2O_2 , y 50ppm de FeSO_4 y 500ppm de H_2O_2 .

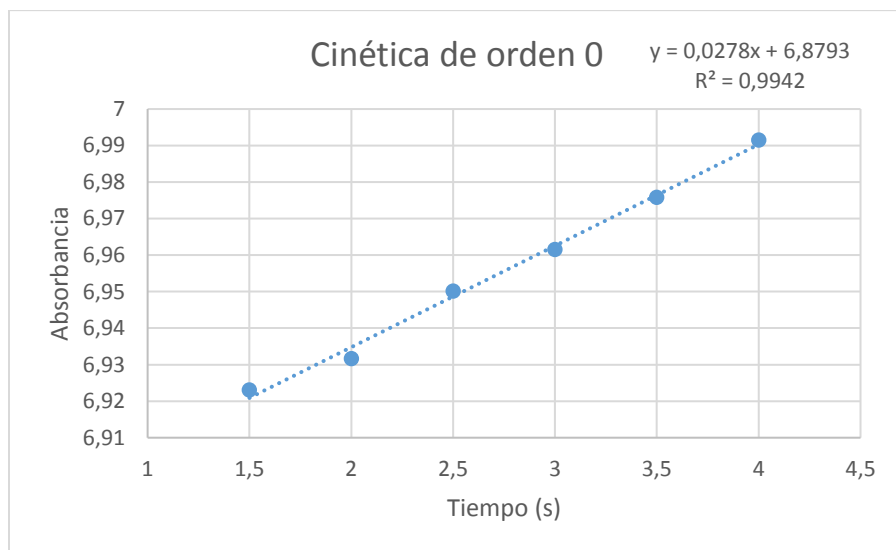
- Para la Tartrazina.

Para este azocolorante, se ha comprobado que todas las reacciones son de orden aparente 0, salvo tres, que se corresponden con: 30ppm de FeSO_4 y 150ppm de H_2O_2 y 30ppm de FeSO_4 y 500ppm de H_2O_2 para estas concentraciones se ajustan a una reacción de orden dos. Y por último cuando las concentraciones son de 50ppm de FeSO_4 y 500ppm de H_2O_2 la reacción de degradación se ajusta con la ecuación de orden uno.

- Para el Rojo Cochinilla.

Como en los casos anteriores, todas las reacciones son de orden aparente cero, salvo cuando las concentraciones son 30ppm de FeSO_4 y 300ppm de H_2O_2 que se ajustan a una ecuación de velocidad de orden dos, y para la concentración de 30ppm de FeSO_4 y 500ppm de H_2O_2 que se ajusta a una reacción de pseudoprimerorden.

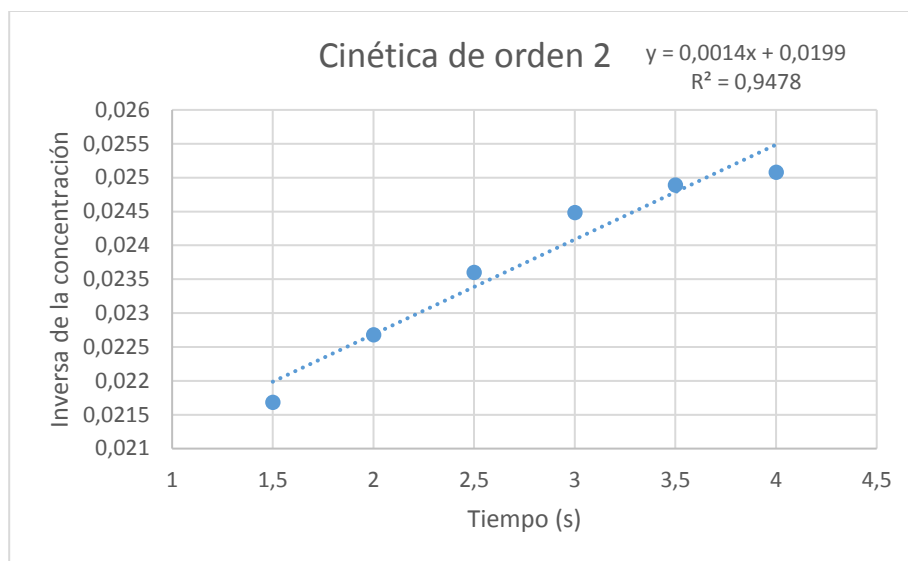
Como ejemplo de cómo se ha realizado la determinación del orden de cada reacción, para el amarillo ocaso, en una proporción de reactivos de 30ppm de la sal férrica y 500ppm del peróxido de hidrógeno, se cogen los primeros instantes de la reacción y se representa la absorbancia frente al tiempo transcurrido como se puede observar:



Gráfica 23. Representación gráfica de la absorbancia frente al tiempo, cinética de orden 0, para el azocolorante Amarillo Ocaso.

Como se puede observar en la gráfica, el coeficiente de correlación es muy próximo a 1, y esto se debe a que en estas condiciones la degradación se ajusta a la ecuación de orden cero. Para las representaciones gráficas, según las ecuaciones de velocidad de orden 1 o 2, los índices de correlación se alejan más de la unidad.

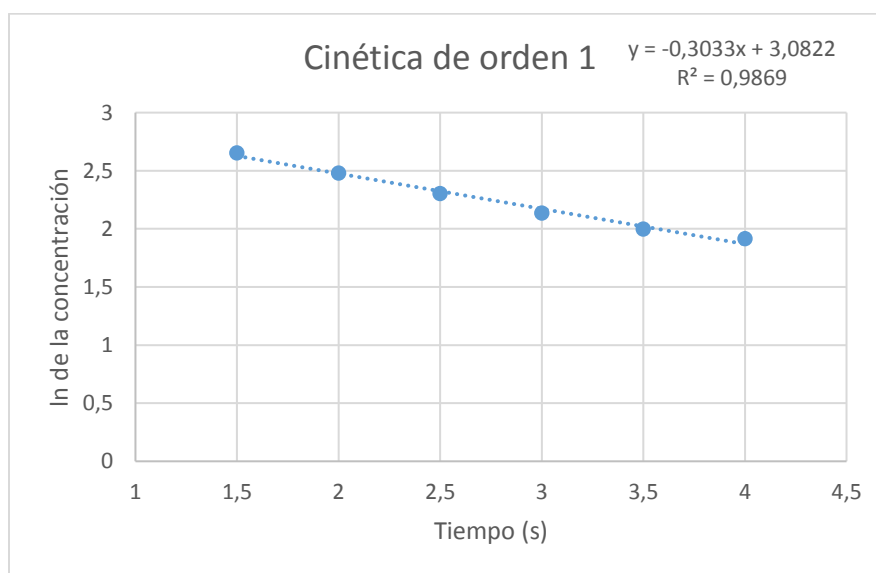
Para el azocolorante Tartrazina, se va a adjuntar la gráfica que representa la inversa de la concentración para cada instante frente al tiempo que se corresponde con la ecuación de una cinética de orden dos, para la proporción de 30ppm de $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ y 150ppm de H_2O_2 , para mostrar un ejemplo de esta cinética:



Gráfica 24. Representación gráfica de la inversa de la absorbancia frente al tiempo, cinética de orden 2, para el azocolorante Tartrazina.

Como se observa en la gráfica, el coeficiente de correlación está muy próximo a la unidad. En las cinéticas de orden cero y uno no se aproximan tanto a la unidad como en la cinética de orden dos.

Y, por último, se va a mostrar una cinética de orden uno, que se va a corresponder con la degradación del el azocolorante Rojo Cochinilla para la proporción de 30ppm de FeSO_4 y 500ppm de H_2O_2 :



Gráfica 25. Representación gráfica del logaritmo neperiano de la absorbancia frente al tiempo, cinética de orden 1, para el azocolorante Rojo Cochinilla.

Como en los casos anteriores, su coeficiente de correlación es muy próximo a la unidad, no como en los otros órdenes de reacción que se alejan más de la unidad.

6.7. Modelo cinético de las reacciones.

En este epígrafe se va a tratar de determinar la velocidad de degradación de acuerdo con el modelo cinético que mejor se ajuste a los datos obtenidos, según las ecuaciones descritas en los apartados 4.5.1., 4.5.2. y 4.5.3.

La normativa vigente, dice que la concentración máxima permitida para la presencia de estos compuestos en el agua es de 2ppb (BOE, 2011). Por lo que a continuación se procederá a calcular el tiempo necesario para la degradación total de los azocolorantes alcance la concentración de 2ppb.

- Para el Amarillo Ocaso:

La concentración inicial utilizada para el Amarillo Ocaso ha sido de 20ppb, y la mínima permitida sería de 2ppb.

En la tabla 5, se procede a calcular el tiempo de degradación del enlace azo dependiendo de la ecuación de velocidad que posea cada relación de reactivos.

	Reactivos	Tiempo de degradación (s ⁻¹)	k/(unidades de velocidad)
30ppm de FeSO₄	150ppm de H ₂ O ₂	33,85	0,5317
	300ppm de H ₂ O ₂	6,73	0,0669
	500ppm de H ₂ O ₂	2,21	8,1645
40ppm de FeSO₄	150ppm de H ₂ O ₂	2,06	8,73
	300ppm de H ₂ O ₂	2,04	8,8325
	500ppm de H ₂ O ₂	6,02	2,9991
50ppm de FeSO₄	150ppm de H ₂ O ₂	2,15	8,3903
	300ppm de H ₂ O ₂	1,99	9,0666
	500ppm de H ₂ O ₂	1,98	0,2268

Tabla 12. Cálculo de tiempo de degradación y de la constante de velocidad para las distintas proporciones de oxidante-catalizador para el Amarillo Ocaso.

- Para la Tartrazina:

La concentración inicial usada para la Tartrazina fue de 10ppb, y la concentración mínima permitida es de 2ppb. Al igual que en el apartado anterior, se va a proceder a calcular el tiempo de degradación, mediante la ecuación de velocidad según el orden de reacción obtenido y que ha sido plasmado en la tabla 13.

	Reactivos	Tiempo de degradación (s ⁻¹)	K/(Unidades de velocidad)
30ppm de FeSO ₄	150ppm de H ₂ O ₂	20,10	0,0199
	300ppm de H ₂ O ₂	0,53	34,307
	500ppm de H ₂ O ₂	29,2	0,0137
40ppm de FeSO ₄	150ppm de H ₂ O ₂	0,18	42,805
	300ppm de H ₂ O ₂	0,14	57,093
	500ppm de H ₂ O ₂	0,17	46,394
50ppm de FeSO ₄	150ppm de H ₂ O ₂	0,21	38,888
	300ppm de H ₂ O ₂	0,48	4,7068
	500ppm de H ₂ O ₂	0,37	4,3624

Tabla 13. Cálculo de tiempo de degradación y de la constante de velocidad para las distintas proporciones de oxidante-catalizador para la Tartrazina.

- Para el Rojo Cochinilla:

La concentración inicial utilizada para el Rojo Cochinilla fue de 20ppb, y la concentración mínima permitida es de 2ppb.

	Reactivos	Tiempo de degradación (s ⁻¹)	K/(Unidades de velocidad)
30ppm de FeSO ₄	150ppm de H ₂ O ₂	0,8	22,511
	300ppm de H ₂ O ₂	21,03	0,0214
	500ppm de H ₂ O ₂	0,68	3,3748
40ppm de FeSO ₄	150ppm de H ₂ O ₂	0,69	26,2553
	300ppm de H ₂ O ₂	26,47	0,017
	500ppm de H ₂ O ₂	13,24	0,034
50ppm de FeSO ₄	150ppm de H ₂ O ₂	0,87	20,742
	300ppm de H ₂ O ₂	21,02	18,347
	500ppm de H ₂ O ₂	1,24	14,458

Tabla 14. Cálculo del tiempo de degradación y de la constante de velocidad para las distintas proporciones de oxidante-catalizador para el Rojo Cochinilla.

6.8. Determinación de la demanda química de oxígeno y del carbono orgánico total.

En este método se usa la absorción en ultravioleta-visible para determinar los diferentes espectros de absorción obtenidos según la descripción realizada en el apartado 4.6. El color del Cr^{6+} posee un color naranja-amarillento, y su absorbancia está alrededor de 400-450nm, el Cr^{3+} tiene un color característico verde, que absorbe en torno a 600nm. Como ambos compuestos están separados en rango de absorbancia, se puede determinar de forma sencilla y rápida.

- Para el Amarillo Ocaso:

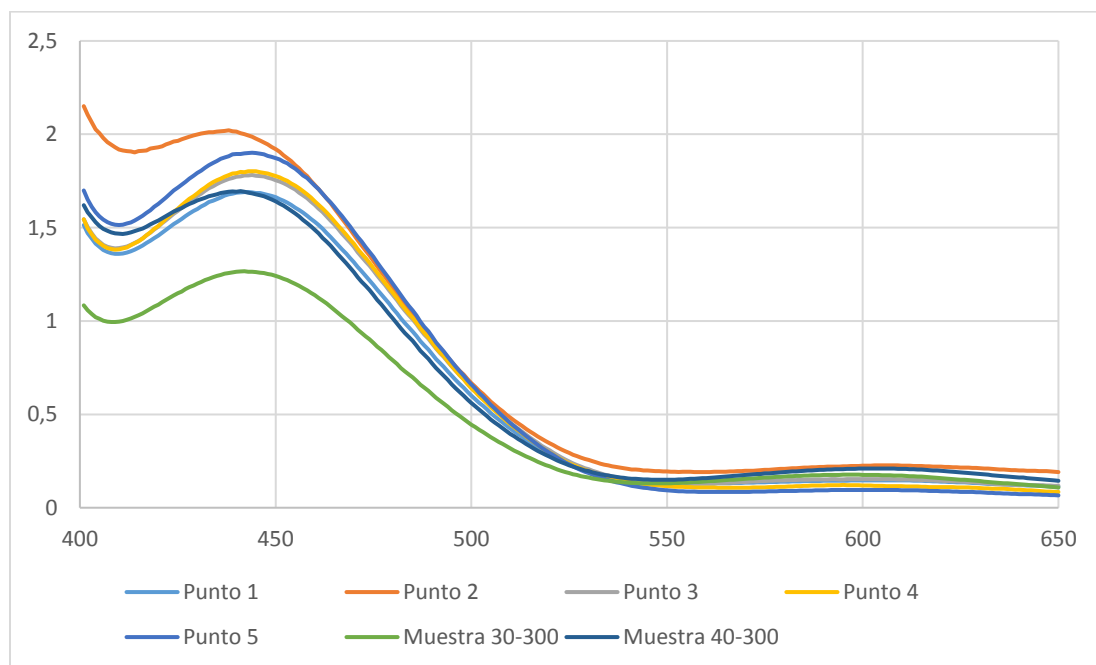


Gráfico 26. Espectro de absorbancia para la DQO del Amarillo Ocaso junto con las muestras de máxima degradación.

En este gráfico se aprecia que alrededor de 600nm donde absorbe el Cr^{3+} que existe un máximo, que indica la presencia de materia orgánica inicialmente y que se ha oxidado. Las muestras 30-300 y 40-300 se encuentran en el rango de la curva de calibrado lo que indica que hay presencia de materia orgánica.

Y si se observa en la zona entre 420-450nm se observa la señal del Cr^{6+} que es el que indica si se ha degradado la materia orgánica por oxidación, reduciendo al Cr^{6+} , se calcula como se ha indicado en el apartado 4.6. se hallan los moles que hay en disolución de colorante, y con el ajuste estequiométrico de la reacción se hallan los moles de O_2 . Y como se sabe que por cada mol de $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ se consume 1,5 moles de O_2 , se determina que el porcentaje de materia orgánica degradada es del 85,3%. Y el carbono orgánico total reducido ha sido del 83%.

- Para la Tartrazina:

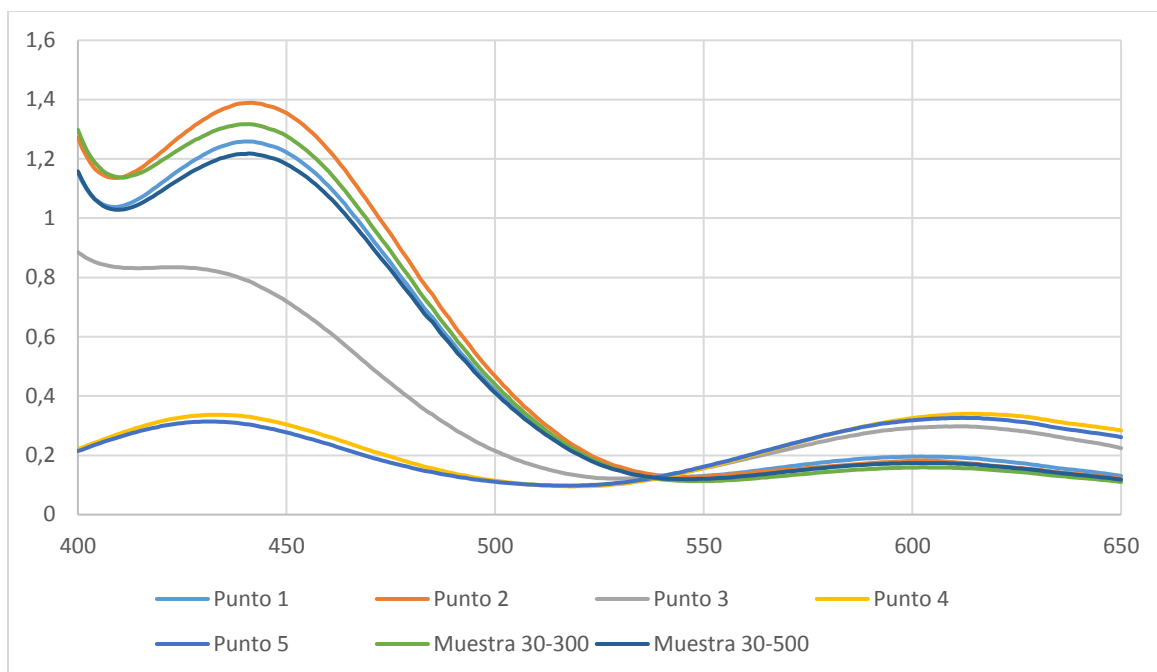


Gráfico 27. Espectro de absorbancia para la DQO para la Tartrazina junto con las muestras de máxima degradación.

Como en el caso anterior, en el rango entre 420 y 450nm se observa perfectamente que las absorbancias de Cr^{6+} de las muestras están a la misma altura que los puntos 1 y 2 de la curva de calibrado, como hay presencia del ión Cr^{6+} se puede calcular su porcentaje de materia orgánica degradada, al igual que en el apartado anterior, pero ahora utilizando los datos para la Tartrazina, se determina que es del 85,5%. Y los datos obtenidos para la determinación del carbono orgánico total, se ha determinado que se ha reducido un 85%.

- Para el Rojo Cochinilla:

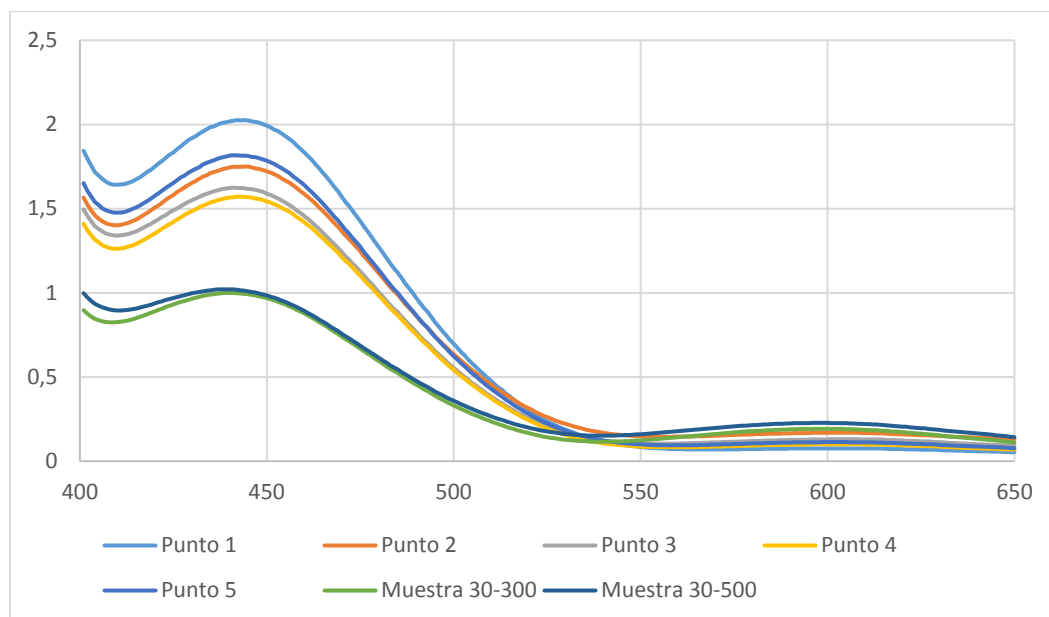


Gráfico 28. Espectro de absorbancia para la DQO del Rojo Cochinilla junto con las muestras de máxima degradación.

En el rango de 600nm se ven las señales de las muestras 30-300 y 30-500 en el mismo rango de la curva de calibrado, que indica la presencia de materia orgánica. Y si se observa el rango entre 420-440nm se puede ver que las señales de las muestras, está muy por debajo de la recta de calibrado, como en los apartados anteriores, utilizando los datos para el Rojo Cochinilla y se obtiene un porcentaje de degradación de materia orgánica de 73,35%. En la determinación del carbono orgánico total, se ha obtenido una degradación del 77%.

7. Conclusiones.

- Como la conclusión más importante y que se ha demostrado en este trabajo es que la degradación de los azocolorantes es posible mediante el proceso Fenton, además cabe añadir que es un proceso rápido y eficaz en aguas.
- Todos los resultados obtenidos, han demostrado que para la reacción de Fenton es muy importante la proporción en las que se añade tanto el oxidante como el catalizador, debido a que cuando se varían estas proporciones, la eficacia del proceso también se ve afectada, aumentando o disminuyendo el porcentaje de degradación del azocolorante.
- Las proporciones óptimas a las que se produce la degradación, se han obtenido calculando el rendimiento del proceso de degradación.
- Las proporciones óptimas obtenidas de catalizador y agente oxidante para cantidades constantes de azocolorante serían: para el Amarillo Ocaso a 20ppb, 50ppm de FeSO_4 y 150ppm de H_2O_2 . Para el azocolorante Tartrazina a 10ppb, la proporción óptima sería de 50ppm de FeSO_4 y 500ppm de H_2O_2 . Y por último para el azocolorante Rojo Cochinilla a 20ppb, la proporción óptima sería de 40ppm de FeSO_4 y 150ppm de H_2O_2 .
- Se ha realizado un estudio estadístico para ver cómo influye en la velocidad de reacción las concentraciones óptimas de catalizador y de agente oxidante deducidas anteriormente. Estos datos ayudan a confirmar los órdenes de las reacciones de degradación para cada caso.
- Un punto a destacar es el valor del pH, para una mayor eficiencia de la degradación del azocolorante, se debe de tener muy controlado el valor de pH de la disolución, porque siempre debe ser ácido para evitar la formación de hidróxidos de Fe^{3+} que van a limitar el porcentaje de degradación.
- La adición estequiométrica del Peróxido de hidrógeno, es otro punto a tener en cuenta, debido a que es el encargado de producir los radicales hidróxilos. Según las pruebas realizadas, la absorbancia se incrementa por la sensibilidad al Peróxido de hidrógeno por lo que toda deberá ser añadida al inicio de la reacción.
- Con la ayuda del análisis del carbono orgánico total y de la materia orgánica que queda después de la reacción, se ha podido esclarecer que la degradación ocurre ya que, al finalizar la digestión de las muestras, se puede comprobar que la presencia de materia orgánica se ha reducido considerablemente, ya que los valores de ambos son muy próximos entre sí.

8. Bibliografía.

Arroyave Rojas, J. A., & Garcés Giraldo, L. F. (2008). La Tartrazina, un colorante de la industria agroalimentaria, degradado mediante procesos de oxidación avanzada. *Lasallista de investigación*, vol.5, No.1, 20-27.

Barroso, A. R. (2010). Catalizadores de hierro soportado sobre carbón activo para la oxidación catalítica de fenol con peróxido de hidrógeno. *Tesis Doctoral*. Madrid: Universidad autónoma de Madrid.

BOE. (20 de Enero de 2011). *Disposiciones Generales*. Obtenido de Ministerio de la Presidencia: <https://www.boe.es/buscar/doc.php?id=BOE-A-2011-1011>

Doctoral, G.-M. J. (2007). *Combined of Advanced Oxidation Processes and biological treatments for commercial reactive azo dyes removal*. Departamento de Química. Universidad de Barcelona.

Durán-Domínguez-de-Bazúa, L. I.-B. (2008). Demanda química de Oxígeno de muestras acuosas. vol.1. D. F. México: Versión electrónica.

Frisch, M. J. (2003). Gaussian 03 . Wallingford CT.

Gamarra, C. y.-R. (2014). Decoloración del Anaranjado de metilo empleando el sistema Fenton. *Rev. Soc. Quím. Perú*, 24-35.

George, B. (1988). Critical Review of Rate Constants for Reactions of Hydrated Electrons, Hydrogen Atoms and Hydroxyl Radicals ($\bullet\text{OH}/\bullet\text{O}-$) in Aqueous Solution. *Journal of Physical and Chemical Reference Data*.

hui, Z. h. (2008). Reactivity of Ponceau 4R. *Journal of the Chinese Chemical Society*, Volumen 55, Números 1-3.

Kulik, N. T. (2008). Combined chemical treatment of pharmaceutical effluents from medical ointment production. *Chemosphere*, 1525-1531.

Malik, P. y. (2003). Oxidation of direct dyes with hydrogen peroxide using ferrous ion as catalyst. *Sep. Purif. Technol.*, 241-250.

McCann, D. (2007). *Revista The Lancet*. Obtenido de [https://www.thelancet.com/journals/lancet/article/PIIS0140-6736\(07\)61306-3/fulltext](https://www.thelancet.com/journals/lancet/article/PIIS0140-6736(07)61306-3/fulltext)

Mennucci, B. y. (2007). Continuum solvation models in chemical physics: from theory to applications. En J. w. Sons. UK.

Nelsen, S. (2003). Calculations of the Optical Spectra of Hydrocarbon Radical Cations Based on Koopmans' Theorem. *J. Phys. Chem*, 4898-4907.

Neyens, E. y. (2003). A review of classic Fenton's peroxidation as an advanced oxidation technique. *J. Hazard Mater*, Mar 17 ; 98(1-3) 33-50.

Plakhutin, B. y. (2009). Koopmans' Theorem in the Restricted Open-Shell Hartree-Fock Method 1 a Variational Approach. En *J. Phys. Chem.* (págs. 12386-12395).

Rivas, F. J., & Beltrán, F. J. (2000). Oxidation of p-hydroxybenzoic acid by fenton reagent. *Elsevier Science Vol.35, No.2*, 387-396.

Vivas-Reyes, R. F.-Z. (2008). Electronic structure and reactivity analysis for a set on Zn-leadates with substituted 8-Hydroxyquinoline ligands and their application in OLED. *Journal of the Chinese Chemical Society*, Vol 55, No 3.

Walling, C. (1975). Fenton's Reagent Revisited. Department of Chemistry, University of Utah, *Accounts of Chemicals Research*, Vol.8, 125-131.

Wang, D. (2008). A Comparative study of Fenton and Fenton-like reaction kinetics in decolourisation of wastewater. *ELSEVIER*, Volume 76, Issue 3, pages 714-720.