

UNIVERSIDAD DISTRITAL
FRANCISCO JOSÉ DE CALDAS

Estudio de la degradación de fenol sobre catalizador de arcilla pilarizada

Degradation study of phenol on pillared clay catalyst

Estudo da degradação de fenol sobre catalisador de argila suportada

Julio Andrés Cardona¹
Gonzalo Taborda Ocampo²

Fecha de recepción: mayo 2016

Fecha de aceptación: junio 2016

Para citar este artículo: Cardona, J.A. y Taborda O., G. (2016). Estudio de la degradación de fenol sobre catalizador de arcilla pilarizada. *Revista Científica*, 25, 265-279. **Doi:** [10.14483/udistrital.jour.RC.2016.25.a10](https://doi.org/10.14483/udistrital.jour.RC.2016.25.a10)

Resumen

Se investigó la modificación por pilarización de una arcilla Colombia, tipo bentonita, con el sistema Al-Fe y su aplicación en la reacción de oxidación de fenol con peróxido de hidrógeno en un reactor operando tanto en *batch* como en *semibatch*. El sólido obtenido se caracterizó por difracción de rayos X (DRX) y área superficial específica a través del modelo BET, donde se evidenció la efectiva modificación por pilarización. Los experimentos fueron llevados a cabo a temperatura de 291,15 K, presión atmosférica, concentración de fenol de 100 mg/L, concentración de catalizador de 0,5 y 2,75 g/L y concentración de peróxido de hidrógeno de 0,0265 y 0,053 M para el modo de operación en *semibatch* y de $7,4 \times 10^{-3}$ y 0,0148 M para el modo de operación en *batch*, que equivalen respectivamente al 50 y el 100 % de la cantidad estequiométrica necesaria para la total degradación de fenol en un tiempo de reacción de 240 minutos. Se compararon ambos procesos en términos de degradación de fenol, degradación de H_2O_2 , formación y degradación de intermediarios aromáticos y ácidos de cadena corta, y se determinó que la velocidad de degradación de fenol e intermediarios aromáticos es más lenta en

el proceso en *semibatch*. Sin embargo, se presentó un uso más eficiente del peróxido de hidrógeno en el proceso *semibatch*, favoreciendo la reacción con las especies orgánicas y reduciendo las reacciones competitivas.

Keywords: fenol, periodo de inducción, arcilla pilarizada, batch.

Abstract

The pillaring of a Colombian natural clay (bentonite) with the Al-Fe systems and the application for catalytic wet peroxide oxidation (CWPO) using phenol as target compound at 291,15 K has been studied. The solid was characterized by DRX and specific surface area using the BET model. The experiments were conducted at temperature of 291,15 K, atmospheric pressure, phenol concentration of 100 mg/L, catalyst concentration of 0,5 and 2,75 g/L and hydrogen peroxide concentration of 0,0265 and 0,053 M in *semibatch* and $7,4 \times 10^{-3}$ and 0,0148 M in *batch*, equivalent to 50 and 100% of the stoichiometric amount needed for complete phenol degradation, respectively. Both processes were compared in terms of degradation of phenol, degradation of H_2O_2 and aromatic intermediates and short chain

1. Universidad de Caldas. Manizales, Caldas (Colombia). Contacto: julio.cardona_c@ucaldas.edu.co

2. Universidad de Caldas. Manizales, Caldas (Colombia). Contacto: gtaborda@ucaldas.edu.co

acids. It was determined that the rate of degradation of phenol and aromatic intermediates is slower in the semibatch process. However, more efficient hydrogen peroxide in the semibatch process was presented use favoring reaction with organic species and reducing competitive reactions.

Palabras Clave: Phenol, induction period, pillared clay, batch

Resumo

Investigou-se a modificação de uma argila Colômbia (bentonite) com o sistema Al-Fe e sua aplicação na reação de oxidação do fenol com peróxido de hidrogênio num reactor que opera tanto em lote e semibatch. O sólido obtido foi caracterizado por difracção de raios-X (DRX) e análise textural. As experiências foram realizadas a uma temperatura de 291,15 K, a pressão atmosférica, a concentração de fenol de 100 mg/L, a concentração de catalisador de 0,5 e 2,75 g/L e concentração de peróxido de hidrogênio de 0,0265 e 0,053 M operação no modo e semibatch $7,4 \times 10^{-3}$ e 0,0148 M para o modo de operação em lote no qual respectivamente iguais a 50 e 100% da quantidade estequiométrica necessária para a degradação completa do fenol. Ambos os processos foram comparados em termos de degradação de formação de H₂O₂ degradação de fenol e degradação de intermediários aromáticos e ácidos de cadeia curta. É determinado que a taxa de degradação de fenol e intermediários aromáticos é mais lento no processo semibatch. No entanto, o peróxido de hidrogênio mais eficiente no processo semibatch foi apresentada utilização favorecendo a reação com espécies orgânicas e reduzir reações competitivas.

Palavras chave: Fenol, período de indução, batch, argila

Introducción

El agua dulce es un recurso natural indispensable para la vida humana e imprescindible como soporte de cualquier forma de vida en la naturaleza. Sin embargo, como consecuencia del rápido desarrollo humano y económico y del uso inadecuado que se ha hecho de ella, ha sufrido un alarmante deterioro. La adopción progresiva de medidas legislativas para

evitar la contaminación del agua y los riesgos que se derivan de ella han contribuido a disminuir parcialmente esta situación. A pesar de estas medidas, la creciente demanda de agua y el descubrimiento continuo de nuevos contaminantes potencialmente peligrosos implican la necesidad de continuar investigando en todas aquellas áreas que puedan contribuir a proteger la salud humana y la del medio ambiente para conseguir un uso sostenible de este recurso. El aumento sostenido de la contaminación en el agua cruda, bajará la eficiencia de los procesos de tratamiento de agua y aumentará la demanda de purificación de la misma. Por tanto, las instalaciones de tratamiento de agua tienen que invertir en otros métodos de eliminación de estos contaminantes ya que los procesos de tratamiento de agua existentes se vuelven insuficientes (Brillas, Sirés, and Oturan 2009; Herney-Ramirez, Vicente, and Madeira 2010; Oller, Malato, and Sánchez-Pérez 2011; Sharp, Parsons, and Jefferson 2006).

Los procesos y tratamientos que implican la generación de radicales hidroxilo en cantidades suficientes para oxidar la materia orgánica, fueron definidos por Glaze (Bose et al. 1998) como *procesos avanzados de oxidación* (de la terminología inglesa *advanced oxidation processes*, PAO). En ellos, se incluyen todos los procesos catalíticos y no catalíticos en los que la formación de radicales hidroxilo ($\cdot\text{OH}$) da lugar a la oxidación de la materia orgánica. Ha habido un interés considerable en el uso de PAO para el tratamiento de agua potable, aguas residuales y diferentes suelos contaminados durante las últimas décadas (Agustina, Ang, and Vareek 2005; Byrne, Sciences, and Ireland 1997; Malato et al. 2007; Pera-Titus et al. 2004; Pirkanieni and Sillanpää 2002). Los radicales hidroxilo pueden oxidar la materia orgánica mediante dos vías, dependiendo de la naturaleza de los contaminantes: eliminación radicalica de átomos de hidrógeno y adición del $\cdot\text{OH}$ a un compuesto insaturado, alifático o aromático (Magario et al. 2012).

Dentro de los procesos catalíticos avanzados de oxidación, uno de los más efectivos e implementados en el ámbito comercial es el tratamiento con

el reactivo Fenton. Estos tratamientos se caracterizan por producir radicales hidroxilo a partir de la descomposición catalítica del peróxido de hidrógeno mediante iones metálicos en disolución, sobre todo hierro o mediante un catalizador sólido. Los procesos Fenton pueden contribuir a recuperar ambientes contaminados por efectuar la transformación de compuestos orgánicos en compuestos biodegradables o incluso directa mineralización a CO₂ en función de la profundidad del proceso (Chamarro, Marco, and Esplugas 2001; Lucas et al. 2007).

El eje fundamental de todos los procesos avanzados de oxidación es la reacción de Fenton catalizada por Fe²⁺, en la cual los radicales hidroxilo •OH se generan gracias a la ruptura homolítica del enlace O—O en el peróxido de hidrógeno. No obstante, la reacción también se puede iniciar a partir de Fe³⁺, en cuyo caso el primer paso consiste en la formación del radical hidro-peroxilo •O₂H junto con la generación *in situ* del ión ferroso, como etapa previa a la ruptura mencionada. En esta variante, que se conoce como reacción tipo-Fenton, tiene lugar un periodo de inducción antes de que comience la reacción de oxidación propiamente dicha, ya que la reacción 2, presenta una constante de velocidad de primer orden unas 10³ a 10⁴ veces más pequeña que la reacción 1. Paralelas a la reacción Fenton, otras reacciones como las que se indican en las ecuaciones 3, 4 y 5 también pueden tener lugar simultáneamente y no dan lugar a la formación de radicales hidroxilo (Garrido-Ramírez, Theng y Mora, 2010; Neyens y Baeyens, 2003).

1. $\text{Fe}^{2+} + \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{Fe}^{3+} + \text{HO}^- + \text{HO}\bullet$
 $k_1 = 76 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$
2. $\text{Fe}^{3+} + \text{H}_2\text{O}_2 \leftrightarrow \text{Fe-OOH}^{2+} + \text{H}^+$
 $k_2 = 0.001\text{--}0.01 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$
3. $\text{Fe-OOH}^{2+} \rightarrow \text{HOO}\bullet + \text{Fe}^{2+}$
4. $\text{Fe}^{2+} + \text{HO}\bullet \rightarrow \text{Fe}^{3+} + \text{HO}^-$
 $k_3 = 3.2 \times 10^8 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$
5. $\text{H}_2\text{O}_2 + \text{HO}\bullet \rightarrow \text{H}_2\text{O}$
 $k_4 = 3.3 \times 10^7 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$

Los catalizadores sólidos heterogéneos pueden actuar en procesos Fenton en un rango determinado de pH (Barrault, Abdellaoui, et al. 2000; Barrault, Bouchoule, et al. 2000). Esto es debido a que las especies de Fe (III) en tales catalizadores se inmovilizan dentro de la estructura en el espacio de los poros/capa intermedia del catalizador. Como resultado de ello, el catalizador puede mantener su capacidad para generar radicales hidroxilo a partir de H₂O₂, y la precipitación de hidróxido de hierro disminuye (Catrinescu et al. 2003; Chen and Zhu 2006). Además de mostrar lixiviación limitada de iones de hierro, los catalizadores se pueden recuperar fácilmente después de la reacción, y permanecer activos durante las operaciones sucesivas (Centi *et al.*, 2000; Kasiri, Aleboyeh y Aleboyeh, 2008).

La mayoría de los trabajos sobre las arcillas pilarizadas han utilizado el polioxocación Al₁₃ como especie intercalante (Carriazo et al. 2003; Catrinescu et al. 2003; Guélou et al. 2003; Guo and Al-Dahhan 2006). Las disoluciones del complejo oligomérico se pueden preparar por varios métodos, los cuales tienen en común la hidrólisis de disoluciones de una sal soluble de Al³⁺ (usualmente AlCl₃ o Al(NO₃)₃ hidratados) por adición de una base hasta alcanzar relaciones molares OH/Al³⁺ de 2,0 a 2,5. En la intercalación de arcillas con disoluciones de dos o más cationes, normalmente el primer catión (en general, el Al³⁺) polimeriza con facilidad y, con la adición de pequeñas cantidades de un segundo catión convenientemente seleccionado, se pueden optimizar las características texturales y la actividad catalítica del sólido resultante (Guélou, Tatibouët, and Barrault 2010). Con esta estrategia se han evaluado numerosos sistemas mixtos para incrementar la actividad de los materiales resultantes principalmente en reacciones de catálisis ácida y redox.

El presente artículo se enmarca en los PAO basados en la generación de radicales hidroxilo a partir de peróxido de hidrógeno en medio acuoso, mediante catálisis heterogénea, utilizando el fenol como contaminante modelo y con un reactor operando en *batch* y en *semibatch*.

Materiales y metodos

Modificación del material de partida vía intercalación

Para el desarrollo de este trabajo, se empleó como material de partida una esmectita colombiana proveniente del Valle del Cauca, sobre la cual se han llevado a cabo estudios de caracterización fisicoquímica y mineralógica, que permiten clasificarla como una bentonita cálcica. El mineral natural fue sometido a un protocolo de purificación con el propósito de favorecer la fracción de material expandible (Barrault, Abdellaoui, et al. 2000; Barrault et al. 1998; Carriazo et al. 2003; Guélou et al. 2010). Las condiciones estándar de preparación de las disoluciones intercalantes y su modo de empleo, se adaptaron de lo reportado por Barrault, Bouchoule et al. (2000). En el método propuesto, a partir de soluciones de AlCl_3 0,18M y FeCl_3 0,02M se mezclaron los volúmenes apropiados para alcanzar la relación atómica nominal deseada y luego hidrolizando con un volumen apropiado de disolución de NaOH 0,2M, para alcanzar el valor de relación de hidrólisis (RH) deseado. Se hinchó la arcilla de partida suspendiéndola en agua al 2 % p/v anteniendo agitación constante durante 24 horas. Simultáneamente, se mezclaron las cantidades de soluciones de Al y M^{n+} (Fe) necesarias para proveer 20 meq. M^{n+}/g arcilla. Se hidrolizó esta solución mediante adición gota a gota y bajo fuerte agitación, de NaOH 0,2 M a 70 °C, en cantidad adecuada para obtener una relación $\text{OH}/\text{M}^{n+}=1,6$. Esta disolución, que contenía el precursor de pilarización, se dejó enfriar y se agregó gota a gota a la suspensión de la arcilla a temperatura ambiente, bajo fuerte agitación. Terminada la adición, se dejó en agitación la suspensión durante 2 horas, luego en reposo y se retiró la solución sobrenadante por sifón.

La suspensión concentrada de la arcilla modificada se sometió entonces a lavados sucesivos por centrifugación hasta que la conductividad de las aguas de lavado descendió hasta aproximadamente 20 $\mu\text{S}/\text{cm}$. El material en estas condiciones

se secó a 60 °C y se denomina *arcilla intercalada*. Luego se calcinó en presencia de aire el material intercalado a 400 °C por 2 horas, de estamnera se generó el material denominado *arcilla pilarizada*.

Los análisis de difracción de rayos X se realizaron en un equipo Rigaku MINIFLEX II, con un voltaje de 30 mV y corriente de 15 mA, a una velocidad de 2 deg/min, y un rango de escaneo de 3 a 90 deg. Para analizar el área superficial se utilizó un equipo Micromeritics ASAP 2020 con dos puertos de desgasificación. El área superficial BET fue registrada en un rango de 0,06-0,3 P/Po

Estudio de la reacción CWPO

Se realizaron ensayos en un reactor operando tanto en *batch* como en *semibatch*, con la finalidad de estudiar las características principales de cada modo de operación en la degradación de un contaminante modelo como el fenol, para luego ser aplicados en el tratamiento de aguas residuales provenientes de los laboratorios de docencia de la Universidad de Caldas que presentan un rango de COT (carbono orgánico total) entre 40 y 250 mg/L, por lo cual se escogió una concentración de fenol de 100 ppm equivalente a un valor de COT de 76,6 mg/L, sustentada también con la respectiva revisión bibliográfica (Benatti, Tavares, and Guedes 2006; Bianco, De Michelis, and Vegliò 2011; Herney-Ramirez et al. 2010; Melero et al. 2009).

Para el modo de operación en *semibatch*, un reactor perfectamente mezclado a 600 r.p.m., fue alimentado con 300 mL de una solución de fenol con concentración de 100 mg/L (COT=76,6 mg/L) y concentración de catalizador de 0,5 y 2,75 g/L. Las concentraciones de catalizador utilizadas fueron determinadas a partir de la revisión bibliográfica utilizada (Chen and Zhu 2006; Guélou et al. 2003; Herney-Ramirez et al. 2010; Timofeeva et al. 2005). En este proceso, el peróxido de hidrógeno fue continuamente adicionado al reactor a un flujo de 0,36 mL/min (calculado para un tiempo total de 240 minutos, concentración de H_2O_2 de 0,053 M y relación molar de $\text{H}_2\text{O}_2 : \text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$ de

14:1) y con concentraciones de 0,0265 y 0,053 M, equivalentes al 50 y 100 % de la cantidad estequiometría necesaria para la oxidación total de la concentración de fenol estudiada en un tiempo total de 240 minutos de reacción.

Los experimentos realizados para estudiar la oxidación catalítica de fenol con H_2O_2 en *batch*, se llevaron a cabo empleando la misma concentración de fenol, concentración de catalizador de 0,5, 2,75 y 5 g/L y concentraciones de H_2O_2 de $7,4 \times 10^{-3}$ M (252,5 mg/L) y 0,0148 M (505 mg/L) equivalentes respectivamente al 50 y 100 % de la cantidad estequiometría necesaria para la oxidación total de la concentración de fenol estudiada en un tiempo total de 240 minutos de reacción. La concentración de peróxido de hidrógeno utilizada para la total mineralización de la concentración de fenol estudiada se calculó estequiométricamente a partir la reacción $C_6H_5OH + 14H_2O_2 \rightarrow 6CO_2 + 17 H_2O$. También se realizaron algunos ensayos en *batch* con concentración de peróxido de hidrógeno de 1010 mg/L. La temperatura de operación utilizada para ambos modos de operación fue de 291,15 K y el pH inicial de 3,5-3,7. Para ambos procesos, el tiempo cero de la reacción se toma al iniciar la adición del peróxido de hidrógeno, y a partir de ese momento, se comienzan a tomar muestras de 5 mL de solución, las cuales después de ser filtradas (filtros PVDF de $\phi = 0,45 \mu m$), se analizaron para determinar las concentraciones de fenol, intermediarios aromáticos, ácidos de cadena corta, H_2O_2 y Fe en disolución a todos los tiempos de reacción analizados. El pH del medio se controla con soluciones de H_2SO_4 1N y NaOH 1N. El análisis de fenol, intermediarios aromáticos y ácidos de cadena corta se realizó en un equipo HPLC- UFLC marca Shimadzu con detector de arreglo de diodos con rango entre 190 nm y 700 nm. Para el análisis del peróxido de hidrógeno se utilizó el método del metavanadato de amonio en medio ácido (Nogueira, Oliveira, and Paterlini 2005) y el hierro lixiviado se determinó espectrofotométricamente con fenantrolina (Molina, Casas, Zazo y Rodríguez, 2006).

Resultados y discusión

Caracterización del material modificado

En la figura 1, se presentan los patrones DRX del material modificado y de la arcilla natural. Se observa que la señal d_{001} se encuentra desplazada hacia ángulos de reflexión más bajos respecto a los observados en el material de partida. Esto confirma, en primera medida, que los materiales fueron intercalados y expandidos por efecto de la estrategia de modificación adoptada. Sin embargo, cabe señalar que el pico obtenido en el material modificado es más ancho y menos intenso que el del material de partida, lo que evidencia la intercalación y estabilización de especies. El mineral es pilarizado registrando un espaciado basal de 18,81 Å, con respecto a la arcilla natural con un espaciado basal de 14,56 Å.

En la tabla 1, se presentan los parámetros texturales para la arcilla modificada, los cuales son comparados con los obtenidos para la arcilla natural. En primer lugar, es evidente que la modificación provocó un aumento en el área específica y en el volumen de poro que son indispensables en las reacciones catalizadas por sólidos.

Este incremento es el resultado de la formación de una nueva estructura conformada por las cavidades interpilar e interlaminar. Además, a partir del análisis elemental realizado para Al y Fe, se observa un aumento en los porcentajes de estos elementos en el material modificado.

Reacción CWPO

En la tabla 2, se presentan las condiciones de operación y los resultados experimentales después de 240 minutos de reacción para los dos modos de operación. Los resultados experimentales de expresan en términos de peróxido de hidrógeno residual, porcentaje de conversión (X) de fenol, aromáticos (fenol + catecol + hidroquinona) y Fe lixiviado en un tiempo total de cuatro horas de reacción.

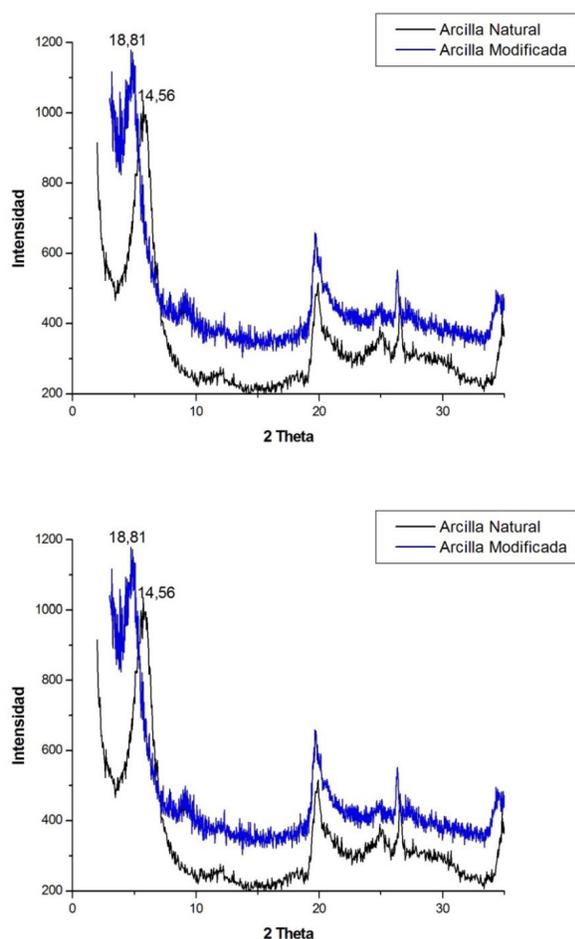


Figura 1. Difractograma para la arcilla modificada.

Fuente: elaboración propia.

Tabla 1. Parámetros texturales para la arcilla modificada

Sólido	S _{BET} (m ² /g)	V _{poro} (cm ³ /g)	% Al	% Fe
Arcilla natural	90,08	0,0738	9,54	4,15
Arcilla modificada	134,5	0,223	16,23	5,32

Proceso en semibatch

En la tabla 2, se observa que para una concentración de catalizador de 0,5 g/L y concentraciones iniciales de peróxido de hidrógeno de 0,0265 y 0,053 M, se presentaron porcentajes de conversión de fenol de 90,3 y 87,6 % y concentración de aromáticos de 16,6 y 22,7 mg/L, respectivamente. Al aumentar la concentración de catalizador a 2,75 g/L y con las mismas concentraciones de peróxido de hidrógeno anteriormente mencionadas, se aprecia el aumento en el porcentaje de conversión de fenol llegando al 97,2 y 100 %, disminución en la concentración de aromáticos hasta valores de 1,4 y 1,6 mg/L y disminución del H₂O₂ residual.

La figura 2 muestra los resultados experimentales para la oxidación del fenol, con las concentraciones de peróxido de hidrógeno estudiadas y concentración de catalizador de 2,75 y 0,5 g/L. Se observa un aumento en la velocidad de la reacción

Tabla 2. Condiciones de operación y resultados experimentales.

Experimento	Condiciones de operación				Resultados experimentales			
	Modo de operación	[Fenol] ₀ (mg/L)	[Catalizador] ₀ (g/L)	[H ₂ O ₂] ₀ (mol/L)	X fenol (%)	[H ₂ O ₂] _{residual} (mol/L)	[Aromáticos] (mg de C/L)	Fe lixiviado (mg/L)
1	Semibatch	100	0,5	0,0265	90,3	1,9x10 ⁻⁵	16,6	0,09
2	Semibatch	100	0,5	0,053	87,6	3,8x10 ⁻⁵	22,7	0,09
3	Semibatch	100	2,75	0,0265	100	1,1x10 ⁻⁵	1,4	0,32
4	Semibatch	100	2,75	0,053	97,2	2,9x10 ⁻⁵	1,6	0,31
5	Batch	100	0,5	7,4x10 ⁻³	38,3	0,006	22,4	0,08
6	Batch	100	0,5	0,0148	40,5	0,012	23,2	0,07
7	Batch	100	2,75	7,4x10 ⁻⁴	100	0,003	0	0,31
8	Batch	100	2,75	1,0148	100	0,008	1,9	0,32

para la concentración más alta de catalizador. Aparece un periodo de inducción o fase lenta de reacción en los primeros 120 minutos, donde se obtienen conversiones hasta del 10 % de fenol y luego la velocidad de reacción aumenta hasta lograr las mayores conversiones en un tiempo de 240 minutos. Según la figura 2, la concentración de peróxido de hidrógeno no influye en el periodo de inducción, pero el aumento en la concentración de catalizador disminuye el mismo, al pasar de un tiempo de 120 a 90 minutos. Esto puede indicar que una concentración alta de catalizador, promueve un mayor número de sitios activos que producen una descomposición más rápida del peróxido de hidrogeno para formar radicales hidroxilo y, por tanto, mayor velocidad y porcentaje de degradación del contaminante.

Para la concentración más baja de peróxido de hidrógeno adicionado, la velocidad de reacción en cuanto a la degradación de fenol es mayor, esto indica, una mayor eficiencia del proceso y la disminución de reacciones colaterales que producen efecto scavenger.

En el proceso *semibatch*, los primeros productos de la hidroxilación del fenol fueron el catecol y la hidroquinona (figura 3A). La oxidación de estos intermediarios aromáticos da lugar a la formación del ácido maléico, el cual se oxida para producir los ácidos oxálico, acético y fórmico, antes de dar lugar a CO₂ y agua. Además, es posible la formación de compuestos poliaromáticos a partir del fenol sobre la superficie del catalizador, los cuales en este trabajo no fueron determinados. Entre los compuestos aromáticos detectados, el catecol presenta siempre mayor concentración respecto a la hidroquinona. La p-benzoquinona no fue detectada utilizando concentración de catalizador de 0,5 g/L y fue detectada a concentraciones muy bajas (0,081 mg/L) para concentración de catalizador de 2,75 g/L por lo que no se tomó como factor de comparación en este trabajo. La baja concentración de benzoquinona es debido probablemente como lo indican algunos autores (Casal et al. 2003; Kurian and Sugunan 2006), a una baja

acidez en la arcilla modificada que desfavorece la oxidación de los productos resultantes en los equilibrios que se presentan en solución acuosa y, además, se pueden presentar problemas difusionales en la red porosa del catalizador.

Se observa en la figura 3 (A), que en los primeros 90 minutos de reacción la conversión de fenol a catecol e hidroquinona es muy baja y se encuentra un máximo en un tiempo de 150 minutos. Para concentraciones bajas de peróxido de hidrógeno, se produce mayor cantidad de subproductos primarios, pero su degradación ocurre a velocidades más lentas.

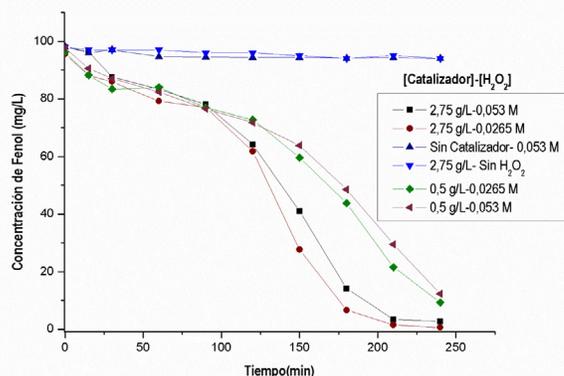


Figura 2. Efecto de la concentración de peróxido de hidrógeno en la oxidación de fenol en proceso *semibatch*. Condiciones de operación: flujo=0,36 mL/min, pH=3,5- 3,7, [Fenol]=100 mg/L, T=291,15 K.

Fuente: elaboración propia.

Proceso en *batch*

En la tabla 2 se evidencia que para concentración de catalizador de 0,5 g/L, los porcentajes de conversión de fenol fueron muy bajos (38,3 y 40,5 %) y la concentración de H₂O₂ residual más alta en comparación con el proceso en *semibatch*. Al aumentar la concentración de catalizador a 2,75 g/L, se lograron porcentajes de conversión de fenol del 100 %, la concentración de aromáticos bajo a valores de 0 y 1,9 mg/L pero permanecen valores altos en el H₂O₂ residual.

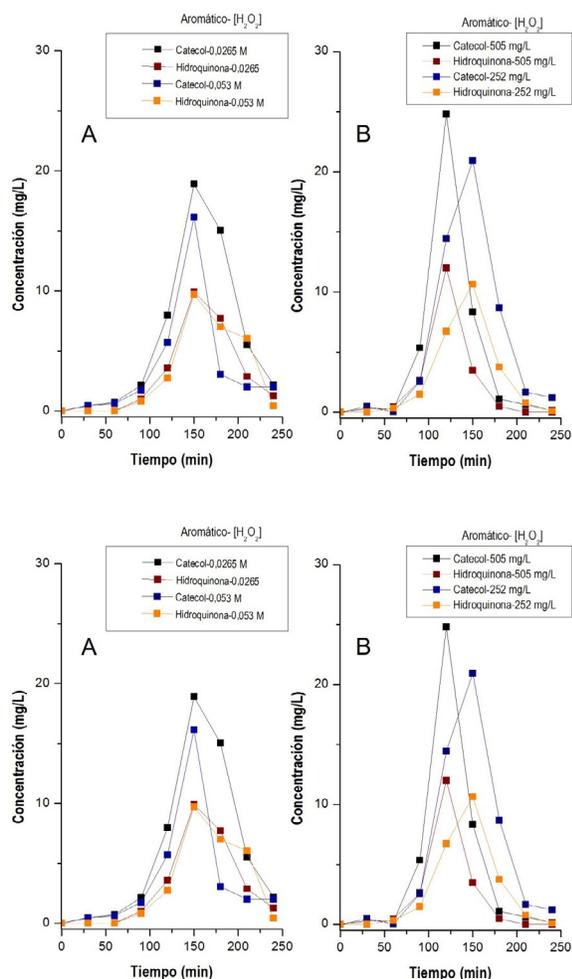
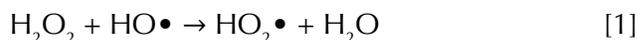


Figura 3. Evolución de intermediarios aromáticos. A Proceso Semibatch. B Proceso Batch. Condiciones de operación: [Fenol]=100 mg/L, [Catalizador]= 2,75 g/L, flujo= 0,36 mL/min, pH=3,5- 3,7, T=291,15 K.

Fuente: elaboración propia.

En la figura 4, se aprecia la influencia de la concentración de peróxido de hidrógeno en la oxidación de fenol con una concentración de 100 mg/L. Se observa que para concentraciones de peróxido de hidrógeno equivalentes a la mitad del punto estequiométrico (252,5 mg/L) y al doble del punto estequiométrico (1010 mg/L) y concentración de catalizador de 2,75 g/L, la velocidad de reacción no tiene diferencias muy significativas en la oxidación de fenol alcanzándose su remoción total en un tiempo aproximado de 180 minutos. Una

de las posibles razones para este comportamiento, es que un aumento en la concentración de H₂O₂ causa una disminución de la vida media de •OH por efecto scavenger según las reacciones presentadas a continuación (Arslan-Alaton, Tureli, and Olmez-Hanci 2009; Chen et al. 2009; Najjar et al. 2007).



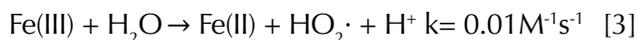
Al aumentar la concentración de catalizador a 5 g/L, la velocidad de reacción aumenta y se logra una remoción total en un tiempo de 150 minutos, disminuyendo además el periodo de inducción o fase lenta de la reacción. Esto puede indicar, como lo expresan varios autores (Feng et al. 2003; Najjar et al. 2007), que debe haber una dosis óptima tanto de catalizador como de peróxido de hidrógeno para lograr las mayores conversiones. Así, se aprecia que con peróxido de hidrógeno estequiométrico (505 mg/L) y concentración de catalizador de 2,75 g/L hay mayor velocidad de reacción comparada con una concentración de peróxido de 1010 mg/L. Se aprecia también, que con concentraciones de peróxido de hidrógeno equivalentes a la mitad del punto estequiométrico (252 mg/L), se presentaron porcentajes de conversión de este, aproximadamente del 68 %. Por otra parte, con concentraciones más altas de peróxido se presentaron conversiones bajas entre el 25 y 40 % dejando mucho peróxido residual que produce efecto scavenger según las reacciones [1] y [2].

En la figura 3 (B), se aprecia la variación de la concentración de intermediarios aromáticos para el proceso *batch*. A diferencia del *semibatch*, a mayor concentración de peróxido de hidrógeno agregado mayor producción de intermediarios aromáticos en un tiempo más corto de reacción, aproximadamente 120 minutos. Esto puede indicar una falta de aprovechamiento del peróxido de hidrógeno, ya que según las condiciones de operación, los procesos fenton y tipo fenton, involucran una serie de reacciones con Fe⁺², H₂O₂, •OH que producen

efecto scavenger, reduciendo la cantidad de radical hidroxilo disponible para la degradación del contaminante (Chamarro, Marco y Espulgas, 2001; Guedes, Madeira, Boaventura y Costa, 2003).

Según la figura 5, para el proceso *semibatch*, una conversión de H₂O₂ de aproximadamente el 40 %, produce el 100 % de degradación de fenol, mientras que para el proceso en *batch* se requiere más del 80 %. Por tanto, hay una utilización más eficiente del peróxido de hidrógeno en el proceso *semibatch*. Se pueden generar también concentraciones altas de radicales orgánicos que promueven la formación de polímeros, siendo necesario el uso de condiciones más severas para la completa oxidación (Yamal-Turbay et al. 2013; Zazo et al. 2009).

Tanto en el proceso en *batch* como en *semibatch*, se presenta un periodo de inducción, el cual puede tener varias razones para este comportamiento: en todos los experimentos realizados, la adsorción de fenol en la superficie del catalizador no supera el 12 %, indicando que la reacción no está controlada por la adsorción del reactivo a oxidar, pero esta adsorción inicial sí evita la acción directa del peróxido de hidrógeno sobre los sitios activos del catalizador. Otra razón es desde el punto de vista mecanístico, ya que el sitio activo inicial es de Fe⁺³, que como se indica en la reacción [3] es la etapa más lenta en los sistemas tipo fenton.



Como la reacción [3] es mucho más lenta que la reacción [4], es claro que en ausencia de otros reductores de Fe(III), la reacción [3] será la etapa limitante para la generación de los radicales destinados al ataque de los contaminantes en mezclas de reacción que tienen como reactivo inicial sales férricas. Se ha determinado que compuestos del tipo quinónicos (tales como hidroquinona y catecol) aumentan drásticamente las velocidades de oxidación de materia orgánica mediada por

H₂O₂, ya que pueden reducir rápidamente los iones férricos a iones ferrosos, aportando una vía alternativa de generación de Fe²⁺ proporcionada por la ecuación [5], según describe el siguiente ciclo (Magario et al. 2012).

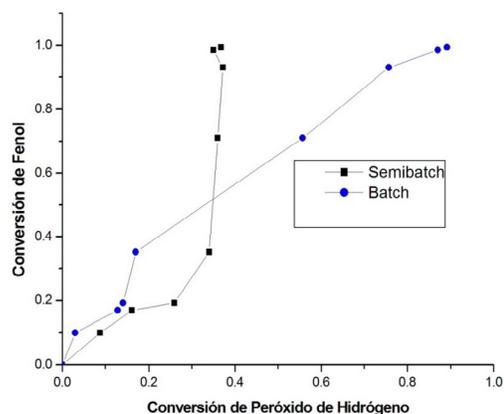


Figura 4. Efecto de la concentración de peróxido de hidrógeno en la oxidación de fenol en proceso batch. Condiciones de operación. [Fenol] = 100 mg/L, pH=3,5-3,7, T= 291,15 K.

Fuente: elaboración propia.

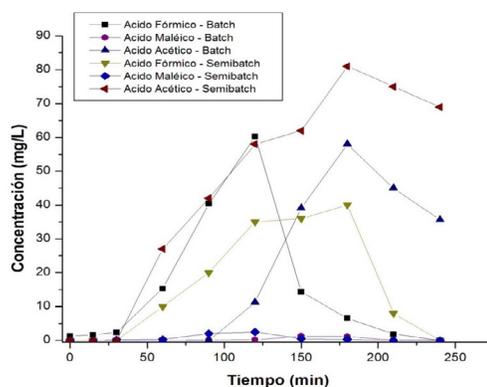
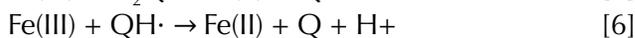


Figura 5. Conversión de fenol-Conversión de H₂O₂ Condiciones de operación: [Fenol]=100 mg/L, [Catalizador]= 2,75 g/L, pH=3,5- 3,7, T=291,15 K.

Fuente: elaboración propia.



Tanto para el proceso *batch* como *semibatch*, se observó que la fase rápida de la reacción empieza en un tiempo aproximado de 60 y 100 minutos respectivamente, y es en estos tiempos, donde las concentraciones de intermediarios empiezan a aumentar posiblemente acelerando la reacción al reducir los iones férricos a iones ferrosos.

Según los ensayos preliminares realizados, el ácido acético aparece como refractario al tratamiento y se forma en mayor cantidad en el proceso *semibatch*. En la figura 6, se presenta la formación de estos ácidos en ambos procesos. Se aprecia que el acético es refractario al tratamiento, el ácido fórmico tiene un máximo, pero es degradado en su totalidad y el maléico se forma en muy poca cantidad.

En todos los experimentos realizados el valor máximo de hierro lixiviado encontrado fue de 0,32 mg/L como se presenta en la tabla 2. Se determinó que el aumento de la velocidad de la reacción no se debe al porcentaje de hierro lixiviado de la arcilla pilarizada, ya que análisis realizados con esta cantidad tan baja produjeron conversiones de fenol inferiores al 5 % como lo han reportado también algunos autores (Carriazo et al. 2005).

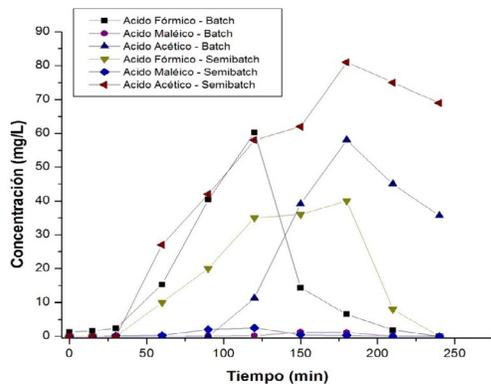


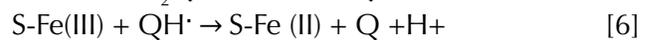
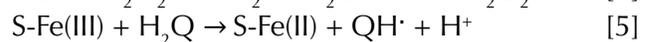
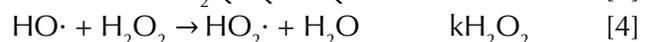
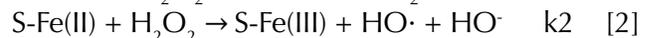
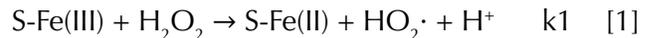
Figura 6. Evolución ácidos orgánicos. Proceso semibatch:

Condiciones de operación: [Fenol]=100 mg/L, [Catalizador]= 2,75 g/L, flujo= 0,36 mL/min, pH=3,5-3,7, [H₂O₂]=0,053 M. Proceso batch: Condiciones de operación: [Fenol]=100 mg/L, [Catalizador]= 2,75 g/L, pH=3,5- 3,7, [H₂O₂]=505 mg/L.

Fuente: Elaboración propia

Mecanismo cinético asociado a la fase lenta

Si bien el proceso Fenton involucra un mecanismo de reacción muy complejo, el siguiente esquema simplificado (Brillas et al. 2009; Exactas, Nichela, and Alejandra n.d.; Pontes et al. 2010; Sun et al. 2007) representa las reacciones más relevantes en las condiciones experimentales estudiadas.



En un sistema tipo-Fenton, la velocidad de oxidación de la materia orgánica está controlada por la velocidad de reducción de S-Fe(III) a S-Fe(II). El proceso autocatalítico observado puede explicarse considerando que en los primeros estados de la reacción la etapa limitante del proceso es la formación de S-Fe(II) a través de la reacción [1]. A medida que la reacción avanza, se generan intermediarios aromáticos como el catecol (CAT), hidroquinona (HQ), semiquinona (SQ^{•-}) y benzoquinona (BQ) que participan del ciclo catalítico [5]- [6] y proporcionan una vía alternativa para la reducción del S-Fe(III), aumentando así la concentración de S-Fe(II) y provocando la aceleración global del proceso. Considerando las reacciones [1], [2], [3] y [4], antes de que se formen los intermediarios aromáticos, y aplicando el método de estado estacionario para fenol (PH), H₂O₂, Fe(III) y •OH se presentan las siguientes ecuaciones:

$$-r_{PH} = -k_{PH} [OH\cdot][PH] \quad [7]$$

$$-r_{H_2O_2} = k_1 [S\text{-Fe(III)}][H_2O_2] + k_2 [S\text{-Fe(II)}][H_2O_2] + k_{H_2O_2} [HO\cdot][H_2O_2] \quad [8]$$

$$r_{Fe(II)} = k_1 [S\text{-Fe(III)}][H_2O_2] - k_2 [S\text{-Fe(II)}][H_2O_2] \quad [9]$$

$$r_{HO\cdot} = k_2 [S\text{-Fe(II)}][H_2O_2] - k_{PH} [HO\cdot][PH] - k_{H_2O_2} [HO\cdot][H_2O_2] \quad [10]$$

Asumiendo estado estacionario para el Fe(II) y HO· se obtiene:

$$[S-Fe(II)] = k_7/k_2 \quad [11]$$

$$[HO \cdot] = \frac{k_2[S-Fe(II)][H_2O_2]}{k_{PH}[PH] + k_{H_2O_2}[H_2O_2]} \quad [12]$$

Combinando las ecuaciones [11] y [12] con las expresiones [7] y [8] se obtienen las ecuaciones que describen las velocidades iniciales de consumo de fenol (PH) y H₂O₂:

$$-r_{PH} = k_1[S - Fe(III)][H_2O_2] \cdot \left(\frac{k_{PH}[PH]}{k_{PH}[PH] + k_{H_2O_2}[H_2O_2]} \right) \quad [13]$$

$$-r_{H_2O_2} = k_1[S - Fe(III)][H_2O_2] \cdot \left(2 + \frac{k_{PH}[PH]}{k_{PH}[PH] + k_{H_2O_2}[H_2O_2]} \right) \quad [14]$$

Las expresiones [13] y [14] muestran que las velocidades iniciales de consumo de fenol (PH) y H₂O₂ están gobernadas tanto por el paso lento del mecanismo como por los efectos scavenger de fenol (PH) y H₂O₂.

Conclusiones

Con respecto al catalizador utilizado, se observa que la señal d_{001} se encuentra desplazada hacia ángulos de reflexión más bajos respecto a los observados en el material de partida, que confirma la intercalación realizada. El periodo de inducción de la reacción CWPO estudiada, es mayor en el proceso *semibatch* en comparación con el *batch*. Esto sugiere una influencia de la reacción entre el Fe⁺³ y el H₂O₂ al inicio del proceso. Para el proceso *semibatch*, una conversión de H₂O₂ de aproximadamente el 40 % produce el 100 % de degradación de fenol, mientras que para el proceso *batch* se requiere más del 80 % de este reactivo. Esto indica que hay una utilización más eficiente del peróxido de hidrógeno en el proceso *semibatch*, por tanto, en el proceso *batch* se presenta

mayor efecto scavenger debido a reacciones paralelas. Un aumento en la concentración de catalizador aumenta el número de sitios activos que en presencia de peróxido de hidrógeno aumentan la velocidad de reacción por el incremento en la producción de radicales ·OH, generando porcentajes de conversión más altos con concentraciones bajas de H₂O₂ que disminuyen el efecto scavenger y además, se presenta una disminución notable en el peróxido de hidrógeno residual.

Agradecimientos

Los autores quieren expresar su agradecimiento a Colciencias y a la Universidad de Caldas por su apoyo económico para la realización de este proyecto. También agradecen al Laboratorio de Materiales Nanoestructurados y Funcionales de la Universidad Nacional, sede Manizales.

Referencias bibliográficas

- Agustina, T. E., H. M. Ang, and V. K. Vareek. 2005. "A Review of Synergistic Effect of Photocatalysis and Ozonation on Wastewater Treatment." *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews* 6(4):264–73. Retrieved March 3, 2013 (<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1389556706000050>).
- Arslan-Alaton, Idil, Gokce Tureli, and Tugba Olmez-Hanci. 2009. "Treatment of Azo Dye Production Wastewaters Using Photo-Fenton-like Advanced Oxidation Processes: Optimization by Response Surface Methodology." *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 202(2-3):142–53. Retrieved April 4, 2013 (<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1010603008004917>).
- Barrault, J., C. Bouchoule, et al. 2000. "Catalytic WET Peroxide Oxidation over Mixed (Al-Fe) Pillared Clays." 749–54.
- Barrault, J., M. Abdellaoui, et al. 2000. "Catalytic Wet Peroxide Oxidation over Mixed (Al-Fe) Pillared Clays." 27:225–30.

- Barraulta, J., C. Bouchoulea, K. Echachoui, M. Tra-belsi, and F. Bergayab. 1998. "Catalytic Wet Peroxide Oxidation (CWPO) of Phenol over Mixed (Al-Cu) -Pillared Clays." 15:269–74.
- Benatti, Cláudia Telles, Célia Regina Granhen Ta-vares, and Terezinha Aparecida Guedes. 2006. "Optimization of Fenton's Oxidation of Chem-ical Laboratory Wastewaters Using the Response Surface Methodology." *Journal of environmental management* 80(1):66–74. Retrieved March 5, 2013 (<http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/16377070>).
- Bianco, Barbara, Ida De Michelis, and Francesco Vegliò. 2011. "Fenton Treatment of Complex Industrial Wastewater: Optimization of Pro-cess Conditions by Surface Response Method." *Journal of hazardous materials* 186(2-3):1733–38. Retrieved March 5, 2013 (<http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/21272994>).
- Bose, Purnendu, William H. Glaze, D. Scott Mad-dox, and Chapel Hill. 1998. "DEGRADATION OF RDX BY VARIOUS ADVANCED OXIDA-TION PROCESSES : I . REACTION RATES." 32(4).
- Brillas, Enric, Ignasi Sirés, and Mehmet a Oturan. 2009. "Electro-Fenton Process and Related Electrochemical Technologies Based on Fen-ton's Reaction Chemistry." *Chemical reviews* 109(12):6570–6631. Retrieved (<http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/19839579>).
- Byrne, J. A. N. T. H. O. N. Y., Chemical Sciences, and Northern Ireland. 1997. "Research Note Photocatalytic Treatment of Humic Substances in Drinking Water*." 31(5):1223–26.
- Carriazo, J. et al. 2005. "Catalytic Wet Peroxide Oxidation of Phenol by Pillared Clays Contain-ing Al-Ce-Fe." *Water research* 39(16):3891–99. Retrieved April 18, 2013 (<http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/16111735>).
- Carriazo, J. G., E. Guelou, J. Barrault, J. M. Tati-bouët, and S. Moreno. 2003. "Catalytic Wet Peroxide Oxidation of Phenol over Al–Cu or Al–Fe Modified Clays." *Applied Clay Science* 22(6):303–8. Retrieved March 6, 2013 (<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0169131703001248>).
- Casal, Blanca, Pilar Aranda, Eduardo Ruiz-hitzky, and Maria Angeles Marti. 2003. "Fe-Contain-ing Pillared Clays as Catalysts for Phenol Hy-droxylolation." 22:263–77.
- Catrinescu, Cezar, Carmen Teodosiu, Matei Ma-coveanu, Jocelyne Miehé-Brendlé, and Ro-nan Le Dred. 2003. "Catalytic Wet Peroxide Oxidation of Phenol over Fe-Exchanged Pi-llared Beidellite." *Water research* 37(5):1154–60. Retrieved (<http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/12553991>).
- Centi, Gabriele, Siglinda Perathoner, Teresa Torre, and Maria Grazia Verduna. 2000. "Catalytic Wet Oxidation with H₂O₂ of Carboxylic Acids on Homogeneous and Heterogeneous Fenton-Type Catalysts." *Catalysis Today* 55(1-2):61–69. Retrieved (<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0920586199002266>).
- Chamarro, E., a Marco, and S. Esplugas. 2001. "Use of Fenton Reagent to Improve Organic Chemical Biodegradability." *Water research* 35(4):1047–51. Retrieved (<http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/11235870>).
- Chen, Jianxin and Lizhong Zhu. 2006. "Catalytic Degradation of Orange II by UV-Fenton with Hydroxyl-Fe-Pillared Bentonite in Wa-ter." *Chemosphere* 65(7):1249–55. Retrieved March 30, 2013 (<http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/16735046>).
- Chen, Qiuqiang, Pingxiao Wu, Yuanyuan Li, Nengwu Zhu, and Zhi Dang. 2009. "He-terogeneous Photo-Fenton Photodegrada-tion of Reactive Brilliant Orange X-GN over Iron-Pillared Montmorillonite under Visi-ble Irradiation." *Journal of hazardous ma-terials* 168(2-3):901–8. Retrieved April 15, 2013 (<http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/19324495>).
- Exactas, Facultad De Ciencias, Daniela A. Nichela, and Daniela Alejandra. n.d. *Universidad Na-cional de La Plata Estudio Del Mecanismo Y La Cinética de Degradación de Contaminantes*

- Aromáticos Empleando Reacciones Tipo Fenton, Electro-Fenton Y Foto-Fenton.*
- Feng, Jiyun, Xijun Hu, Po Lock Yue, Huai Yong Zhu, and Gao Qing Lu. 2003. "Discoloration and Mineralization of Reactive Red HE-3B by Heterogeneous Photo-Fenton Reaction." *Water research* 37(15):3776–84. Retrieved April 17, 2013 (<http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/12867346>).
- Garrido-Ramírez, E. G., B. K. .. Theng, and M. L. Mora. 2010. "Clays and Oxide Minerals as Catalysts and Nanocatalysts in Fenton-like Reactions — A Review." *Applied Clay Science* 47(3-4):182–92. Retrieved July 13, 2012 (<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0169131709003408>).
- Guedes, Anabela M., Luis M. Madeira, Rui a Boaventura, and Carlos a Costa. 2003. "Fenton Oxidation of Cork Cooking Wastewater--Overall Kinetic Analysis." *Water research* 37(13):3061–69. Retrieved March 30, 2013 (<http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/14521136>).
- Guélou, Erwan, Joël Barrault, Jeanine Fournier, and Jean-Michel Tatibouët. 2003. "Active Iron Species in the Catalytic Wet Peroxide Oxidation of Phenol over Pillared Clays Containing Iron." *Applied Catalysis B: Environmental* 44(1):1–8. Retrieved September 17, 2012 (<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0926337303000031>).
- Guélou, Erwan, Jean-michel Tatibouët, and Joël Barrault. 2010. "Pillared Clays and Related Catalysts" edited by A. Gil, S. A. Korili, R. Trujillano, and M. A. Vicente. Retrieved August 10, 2012 (<http://www.springerlink.com/index/10.1007/978-1-4419-6670-4>).
- Guo, Jing and Muthanna Al-Dahhan. 2006. "Activity and Stability of Iron-Containing Pillared Clay Catalysts for Wet Air Oxidation of Phenol." *Applied Catalysis A: General* 299:175–84. Retrieved September 17, 2012 (<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0926860X05007957>).
- Herney-Ramirez, J., Miguel a. Vicente, and Luis M. Madeira. 2010. "Heterogeneous Photo-Fenton Oxidation with Pillared Clay-Based Catalysts for Wastewater Treatment: A Review." *Applied Catalysis B: Environmental* 98(1-2):10–26. Retrieved March 2, 2013 (<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0926337310001943>).
- Kasiri, M. B., H. Aleboyeh, and a. Aleboyeh. 2008. "Degradation of Acid Blue 74 Using Fe-ZSM5 Zeolite as a Heterogeneous Photo-Fenton Catalyst." *Applied Catalysis B: Environmental* 84(1-2):9–15. Retrieved April 19, 2013 (<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0926337308000957>).
- Kurian, Manju and S. Sugunan. 2006. "Wet Peroxide Oxidation of Phenol over Mixed Pillared Montmorillonites." *Chemical Engineering Journal* 115(3):139–46. Retrieved May 9, 2013 (<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1385894705002792>).
- Lucas, Marco S., Albino a Dias, Ana Sampaio, Carla Amaral, and José a Peres. 2007. "Degradation of a Textile Reactive Azo Dye by a Combined Chemical-Biological Process: Fenton's Reagent-Yeast." *Water research* 41(5):1103–9. Retrieved May 12, 2013 (<http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/17261325>).
- Magario, I., F. S. García Einschlag, E. H. Rueda, J. Zygadlo, and M. L. Ferreira. 2012. "Mechanisms of Radical Generation in the Removal of Phenol Derivatives and Pigments Using Different Fe-Based Catalytic Systems." *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 352:1–20. Retrieved April 2, 2013 (<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1381116911004043>).
- Malato, Sixto et al. 2007. "Photocatalytic Decontamination and Disinfection of Water with Solar Collectors." *Catalysis Today* 122(1-2):137–49. Retrieved March 13, 2013 (<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0920586107000478>).
- Melero, J. a, F. Martínez, J. a Botas, R. Molina, and M. I. Pariente. 2009. "Heterogeneous Catalytic Wet Peroxide Oxidation Systems for the Treatment of an Industrial Pharmaceutical

- Wastewater." *Water research* 43(16):4010–18. Retrieved July 29, 2012 (<http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/19447465>).
- Molina, C. B., J. a. Casas, J. a. Zazo, and J. J. Rodríguez. 2006. "A Comparison of Al-Fe and Zr-Fe Pillared Clays for Catalytic Wet Peroxide Oxidation." *Chemical Engineering Journal* 118(1-2):29–35. Retrieved April 3, 2013 (<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1385894706000131>).
- Najjar, Wahiba, Samia Azabou, Sami Sayadi, and Abdelhamid Ghorbel. 2007. "Catalytic Wet Peroxide Photo-Oxidation of Phenolic Olive Oil Mill Wastewater Contaminants." *Applied Catalysis B: Environmental* 74(1-2):11–18. Retrieved March 30, 2013 (<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0926337307000070>).
- Neyens, E. and J. Baeyens. 2003. "A Review of Classic Fenton's Peroxidation as an Advanced Oxidation Technique." *Journal of Hazardous Materials* 98(1-3):33–50. Retrieved (<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0304389402002820>).
- Nogueira, Raquel F. Pupo, Mirela C. Oliveira, and Willian C. Paterlini. 2005. "Simple and Fast Spectrophotometric Determination of H₂O₂ in Photo-Fenton Reactions Using Metavanadate." *Talanta* 66(1):86–91.
- Oller, I., S. Malato, and J. a Sánchez-Pérez. 2011. "Combination of Advanced Oxidation Processes and Biological Treatments for Wastewater Decontamination--a Review." *The Science of the total environment* 409(20):4141–66. Retrieved March 4, 2013 (<http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/20956012>).
- Pera-Titus, Marc, Verónica García-Molina, Miguel a Baños, Jaime Giménez, and Santiago Esplugas. 2004. "Degradation of Chlorophenols by Means of Advanced Oxidation Processes: A General Review." *Applied Catalysis B: Environmental* 47(4):219–56. Retrieved February 27, 2013 (<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0926337303004533>).
- Pirkanniemi, Kari and Mika Sillanpää. 2002. "Heterogeneous Water Phase Catalysis as an Environmental Application: A Review." *Chemosphere* 48(10):1047–60. Retrieved (<http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/12227510>).
- Pontes, Ricardo F. F., José E. F. Moraes, Amilcar Marchulek, and José M. Pinto. 2010. "A Mechanistic Kinetic Model for Phenol Degradation by the Fenton Process." *Journal of hazardous materials* 176(1-3):402–13. Retrieved September 18, 2012 (<http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/20005036>).
- Sharp, Emma L., Simon a Parsons, and Bruce Jefferson. 2006. "Seasonal Variations in Natural Organic Matter and Its Impact on Coagulation in Water Treatment." *The Science of the total environment* 363(1-3):183–94. Retrieved March 6, 2013 (<http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/15987654>).
- Sun, Jian-Hui et al. 2007. "A Kinetic Study on the Degradation of P-Nitroaniline by Fenton Oxidation Process." *Journal of hazardous materials* 148(1-2):172–77. Retrieved May 1, 2013 (<http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/17379403>).
- Timofeeva, M. N. et al. 2005. "Synthesis, Characterization and Catalytic Application for Wet Oxidation of Phenol of Iron-Containing Clays." *Applied Catalysis B: Environmental* 59(3-4):243–48. Retrieved March 30, 2013 (<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0926337305000822>).
- Yamal-Turbay, Evelyn, Esther Ja??n, Mois??s Graells, and Montserrat P??rez-Moya. 2013. "Enhanced Photo-Fenton Process for Tetracycline Degradation Using Efficient Hydrogen Peroxide Dosage." *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 267:11–16. Retrieved (<http://dx.doi.org/10.1016/j.jphotochem.2013.05.008>).
- Zazo, J. a, J. a Casas, a F. Mohedano, and J. J. Rodríguez. 2009. "Semicontinuous Fenton Oxidation of Phenol in Aqueous Solution. A Kinetic Study." *Water research* 43(16):4063–69.

Retrieved March 5, 2013 (<http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/19616818>).

Zhou, Tao, Yaozhong Li, Jing Ji, Fook-Sin Wong, and Xiaohua Lu. 2008. "Oxidation of 4-Chlorophenol in a Heterogeneous Zero Valent iron/

H₂O₂ Fenton-like System: Kinetic, Pathway and Effect Factors." *Separation and Purification Technology* 62(3):551–58. Retrieved September 18, 2012 (<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1383586608001238>).

