

**UNIVERSIDAD NACIONAL DE INGENIERÍA**  
**FACULTAD DE INGENIERÍA AMBIENTAL**  
**SECCION DE POSGRADO Y SEGUNDA ESPECIALIZACIÓN**



**“METODO PARA LA RECUPERACIÓN DE FENOL EN AGUAS RESIDUALES INDUSTRIALES Y SU CONTRIBUCION PARA MINIMIZAR EL IMPACTO AL ECOSISTEMA ACUATICO”**

**TESIS**

**PARA OPTAR EL GRADO ACADÉMICO DE MAESTRO EN CIENCIAS CON MENCIÓN EN:**

**TRATAMIENTO DE AGUA Y REUSO DE DESECHOS**

**PRESENTADO POR:**

**GREGORIO PEDRO RIVERA LAPA**

**LIMA – PERÚ**

**2010**

## RESUMEN

En la actualidad, muchas empresas están dedicadas al rubro de plastificantes moldeables, en las refinerías de petróleo, en la industria de química, en la producción de resinas fenólicas principalmente, que generan efluentes residuales industriales con altas concentraciones de compuestos orgánicos, en donde tienen gran destaque la presencia de sustancias fenólicas. En el proceso de producción de resinas fenólicas, existe como subproducto un destilado con presencia de fenol en altas concentraciones (aproximadamente 5%), que forma parte del efluente residual industrial, siendo esta parte del problema ambiental, que el presente trabajo de investigación propone a la industria una nueva técnica de recuperación, reuso y aporte al ambiente.

Sus efectos adversos presentados, el destino final del fenol en el ambiente y su remoción es complicado y difícil por diversos factores: su alta solubilidad en el agua a temperatura ambiente, su habilidad para ionizarse, su baja presión de vapor, su tendencia a la oxidación, por poseer propiedades y características de reactividad, estabilidad y anfotérico (no biodegradable), puede existir en el ambiente sin perder su carácter nocivo en condiciones más drásticas, causando impacto negativo al medio ambiente.

El método propuesto propone una nueva tecnología que consiste en recuperar el fenol disuelto en agua industrial a través de una reacción química con hidróxido de sodio, para recuperar como fenolato de sodio, que sirve para reusar en el mismo proceso de la resina fenólica del tipo las novolacas. El destilado secundario del proceso de destilación de la solución fenolato de sodio, aún con trazas de fenol es adsorbido totalmente a través del lecho de carbón activado granulado, que garantiza el destilado residual sin presencia de fenol para su disposición final al alcantarillado o emisor submarino; la misma que contribuye el manejo y minimización de impacto al medio ambiente, en especial al medio acuático.

En el mercado existen varias metodologías para la remoción y tratamiento de aguas residuales con presencia de fenol desde la incineración, biodegradación hasta degradación química térmica, siendo los limitantes más resultantes tenemos: la incineración de fenol genera emisiones gaseosas (CO, CO<sub>2</sub>, vapor de agua, etc.) que

aporta a la contaminación de la calidad de aire y al calentamiento global de la planeta tierra; tratamiento de fenol por biodegradación involucra necesidad de contar con un espacio muy grande, con baja concentración de fenol y bacterias pecializadas muy sensibles al cambio de condiciones, que no es aplicable en el tratamiento de aguas residuales industriales con fenol; y el tratamiento por degradación química térmica es muy costoso, a diferencia del método fisicoquímico y absorción con carbón activado propuesto, es eficiente, fácil manejo en el tratamiento de fenol, uso de insumo químico comercial (NaOH y carbón activado granulado) a disposición en el mercado con un costo bajo, haciendo que el método para la recuperación de fenol en aguas residuales industriales propuesto represente al sector industrial una alternativa en el manejo y tratamiento de dicho agua industrial con la finalidad de preservar el ambiente acuático principalmente.

Se ha desarrollado una nueva técnica fisicoquímica a nivel de laboratorio con resultado eficiente, es decir, con el método propuesto se ha demostrado la recuperación al 96.17% de fenol en aguas residuales industriales y, el resto de fenol es tratado con la técnica de absorción con carbón activado granulado, con el cual se demuestra una remoción del 100% de fenol en aguas industriales, la misma que contribuye al campo científico y al sector industrial a un manejo, tratamiento y disposición final responsable compatible con la preservación y cuidado al medio ambiente, toda vez que sus aguas residuales industriales se puede disponer al alcantarillado o al cuerpo de agua superficial (mar, río, laguna, etc.), por debajo de los límites permitidos, según las normas del sector correspondiente; por ejemplo, para el Sub Sector Hidrocarburos, hay que disponer las aguas residuales industriales por debajo de los límites permisibles, de acuerdo al Art. 1º del Decreto Supremo N° 037-2008-PCM "Límites Máximos Permisibles de Efluentes Líquidos para las Actividades del Sub-Sector Hidrocarburos", a fin de no impactar la calidad de aguas superficiales, en cumplimiento del Decreto Supremo N° 002-2008-MINAM y la Ley de Recursos Hídricos, la misma que contribuye a un manejo ambiental responsable, que minimiza el impacto al ecosistema acuático.

El fenol recuperado a través de la técnica descrito en líneas arriba tiene aplicación en el mismo proceso de producción de resinas fenólicas. También el fenol recuperado puede tener aplicación en el tratamiento de maderas (fabricación de

triplay, fabricación de maderas prensado, planchas, melanitas, etc.) como preservativos.

Con el presente trabajo de investigación en el manejo y tratamiento de fenol en aguas residuales industriales se propone otra herramienta ambiental a las empresas dedicadas en el rubro fenólicas, para que pueden hacer uso de este método en el manejo y tratamiento de estos residuos peligrosos y así evitar contratar empresas EPS-RS para el manejo, tratamiento, transporte y disposición final de dicho residuo peligroso a un relleno de seguridad, de acuerdo al Decreto Supremo N° 057-2004-PCM. Con este aporte se está contribuyendo al manejo ambiental responsable con el medio ambiente, toda vez que no se va disponer la sustancia toxica al ecosistema acuático, que puede impactar negativamente a la flora y fauna acuática.

Para llegar a desarrollar la parte experimental, se ha realizado una investigación bibliográfica, fundamentalmente en journals o revistas destinadas a profesionales e investigadores, como así también las comunicaciones hechas en Congresos o Simposios, tesis de doctorado, etc. Esta indagación ha permitido, entre otras cosas, apoyar la investigación que se desea realizar, evitar emprender investigaciones ya realizadas, tomar conocimiento de experimentos ya hechos para repetirlos cuando sea necesario, continuar investigaciones interrumpidas o incompletas, buscar información sugerente, seleccionar un marco teórico para el estudio bibliográfico.

El suscrito concluye que el trabajo de investigación desarrollado que es materia de esta tesis, es un eficiente, económico y método fácil en la aplicación en la extracción y separación de fenol en aguas residuales industriales. Es una contribución en el manejo responsable con el ambiente y minimización de sustancias peligrosas que puede impactar negativamente al medio ambiente y, finalmente, es una herramienta de gestión ambiental para el sector industrial para el manejo y minimización de impactos al medio ambiente.

## **ABSTRACT**

Nowadays, many companies are engaged in the heading of plasticizers molded in oil refineries, chemical industry, production of phenolic resins mainly generated by industrial effluents with high concentrations of organic compounds, where they have great highlight the presence of phenolic substances. In the process of production of phenolic resins, exists as a product distilled in the presence of phenol at high concentrations (approximately 5%), which is part of industrial wastewater effluent, with this part of the environmental problem that this paper proposes a industry a new technique for recovery, reuse and contribution to the environment.

Its adverse effects submitted, the final destination of phenol in the environment and its removal is complicated and difficult by several factors: its high solubility in water at room temperature, its ability to ionize, low vapor pressure, its tendency to oxidation, to possess properties and characteristics of reactivity, stability and amphoteric (not biodegradable), can exist in the environment without losing its character under more drastic harmful, causing negative environmental impact.

The proposed method offers new technology to recover the phenol is dissolved in industrial water through a chemical reaction with sodium hydroxide, to recover as sodium phenolate, which serves to reuse in the same process of the phenolic resin of novolac type. The secondary distillate from the distillation process of the sodium phenolate solution, even with traces of phenol was adsorbed completely through the bed of granular activated carbon, which guarantees the residual distillate without the presence of phenol for disposal or sewer outfall; contributing the same management and minimization of environmental impacts, particularly the aquatic environment.

In the market there are several methodologies for the removal and wastewater treatment in the presence of phenol from the incineration, chemical degradation, biodegradation up heat, but still the resulting constraints are: phenol incineration of gaseous emissions (CO, CO<sub>2</sub>, water vapor, etc..) providing to the pollution of air quality and global warming of the planet earth, treatment of phenol biodegradation involves a need for space very large, low concentration of phenol and specialized bacteria are very sensitive to changing conditions, which is not in the treatment of phenolic industrial wastewater and chemical treatment for thermal degradation is very expensive, unlike the physicochemical and absorption method activated charcoal proposed is efficient, easy to use in the treatment of phenol, using input chemicals (NaOH and granular activated carbon) available on the market at low cost, making the method for the recovery of phenol in wastewater proposed industrial sector represents an alternative in the management and treatment of industrial water in order to preserve the aquatic environment mainly.

We have developed a new technique physicochemical laboratorial y technique with an resultat efficient outcome, the proposed method has been shown to 96.17% recovery of phenol in industrial wastewater and the rest of phenol is treated with the technique of absorption granular activated carbon, which is demonstrated with a 100% removal of phenol in industrial waste waters, it contributes to the field of science and industry to management, treatment and disposal charge compatible with the preservation and care of the environment, given that their industrial wastewater to the sewer may be available or surface water body (sea, river, lake, etc.), below the allowable limits, according to relevant industry standards, for example, for the Sub Sector Hydrocarbons must have industrial wastewater below the permissible limits.

according to Article 1 of Supreme Decree N ° 037-2008-PCM "maximum permissible limits for liquid effluents to the Activities Sub-Sector Oil" to not impact the quality of surface waters in compliance of Supreme Decree N ° 002-2008-MINAM and Water Resources Act, it contributes to responsible environmental management, which minimizes the impact to aquatic ecosystems.

The recovered phenol through the technique described above is broadly applicable in the same production process of phenolic resins. Phenol recovered can also be applied in the wood's conservation (manufacture of plywood, manufacture of pressed wood, iron, melanites, etc.).

This research work in the management and treatment of phenol in industrial wastewater proposed, given other environmental tool to companies engaged in the business phenolic, so they can make use of this method in the management and treatment of these hazardous waste and avoid hiring firms EPS-RS for the management, treatment, transportation and disposal of such hazardous waste to a secure landfill, according to Supreme Decree 057-2004-PCM. With this grant is contributing to environmental management that respects the environment, since it does not have the substance be toxic to aquatic ecosystems, which can negatively impact aquatic flora and fauna.

To arrive at developing the experimental part, results from a literature search, mainly in journals or magazines for professionals and researchers, as well as communications made in conferences or symposiums, Doctoral thesis, etc. This research has allowed, among other things, support research that is desired to avoid undertaking research already carried out, to take cognizance of experiments already made to repeat them when necessary, further investigations interrupted or incomplete, seeking information suggestive, select a theoretical framework for the literature review.

The undersigned concludes that the research developed as the main objective of this thesis is an efficient, economical and easy method for the application during the extraction and separation of phenol in industrial wastewater. It is a contribution to the environmentally responsible management and minimization of hazardous substances that can negatively impact the environment and, finally, is an environmental management tool for industry to manage and minimize environmental impacts.

**MÉTODO PARA LA RECUPERACIÓN DE FENOL EN AGUAS RESIDUALES  
INDUSTRIALES Y SU CONTRIBUCION PARA MINIMIZAR EL IMPACTO AL  
ECOSISTEMA ACUATICO**

**ÍNDICE**

<b>INTRODUCCIÓN</b> .....	<b>01</b>
<b>I. MARCO TEÓRICO</b>	
1.1 Fenoles .....	06
1.2 Reacciones .....	06
1.3 Propiedades físicas .....	07
1.4 Propiedades físicas del fenol .....	07
1.5 Fenoles como ácidos .....	10
1.6 Reacción de fenoles con base .....	11
1.7 Reacciones de iones fenóxido .....	12
1.8 Análisis cualitativo de fenol .....	12
1.9 Análisis espectral de los fenoles .....	13
1.10 Ácidos y bases .....	14
1.11 Reacciones químicas: representación gráfica .....	14
1.12 Termodinámica .....	15
1.13 Carbón activado y sus aplicaciones .....	15
1.14 Métodos de recuperación del fenol desde aguas residuales industriales	20
1.15 Cinética química .....	25
1.16 Cálculo del pH de sales hidrolizado .....	32
1.17 Destilación .....	35
1.18 Capacidad calorífica .....	36
1.19 Cálculos de calor de neutralización teórico ( $\Delta_{\text{Neut}} H^{\circ}_T$ ) .....	38
1.20 Tratamiento estadístico de datos .....	41
1.21 Toxicidad de fenol y aspectos humano .....	42
1.22 Marco legal nacional e internacional relacionado con el fenol .....	50
<b>II. OBJETIVOS</b> .....	<b>56</b>
<b>III. MATERIALES Y MÉTODOS</b>	
3.1 Determinación de la energía libre .....	57

3.1.1	Determinación de la capacidad calorífica .....	57
3.1.2	Determinación de calor de neutralización ( $\Delta H_r$ ) .....	61
3.1.3	Titulación ácido débil (fenol) con base fuerte (NaOH).....	67
3.2	Cinética química	
3.2.1	Determinación de curva de calibración .....	68
3.2.2	Determinación experimental de la concentración de fenolato de sodio formado .....	72
3.3	Determinación de longitud de onda máxima .....	78
3.4	Estudio de neutralización .....	80
3.4.1	Neutralización de ácido débil con base fuerte .....	81
3.5	Tratamiento de agua residual industrial con contenido de compuesto fenol	
3.5.1	Diagrama de flujo de tratamiento, recuperación y reuso de fenol en aguas residuales industriales .....	84
3.5.2	Tratamiento de fenol con soda .....	85
3.5.3	Destilación de solución fenolato de sodio experimental.....	87
3.5.4	Balance de masa y caracterización de residuo fenolato de sodio y destilado incoloro .....	88
3.5.5	Tratamiento de fenol con carbón activado granulado	
3.5.5.1	Estudio de carbón activado granulado .....	92
3.5.5.2	Determinación experimental de la capacidad de adsorción de carbón activado granulado .....	93
3.5.5.3	Adsorción de trazas de fenol contenidos en el destilado a través de lecho de carbón activado granulado .....	93
3.6	Ecuación y mecanismo de reacción .....	96
3.7	Análisis espectral de los fenoles .....	97
3.7.1	Espectroscopia Infrarroja del fenolato de sodio .....	98
3.8	Método de investigación como contribución para minimizar el impacto al medio ambiente .....	102
3.8.1	Fuente e identificación de contaminantes por fenol .....	102
3.8.2	Impactos al ambiente por sustancias fenolicas	
3.8.2.1	Medio físico .....	105
a)	Calidad de suelo	
b)	Calidad de aire	
c)	Calidad de agua (cuerpo acuático)	

3.8.2.2 Biológico .....	107
a) Fauna acuático	
b) Flora acuático	
3.8.3 Manejo de fenol a fin de no impactar al ambiente .....	108
3.8.3.1 Persistencia y degradabilidad .....	109
3.9 Criterios ambientales de aplicación del método a escala de planta	
industrial .....	109
3.8 Evaluación económica del método desarrollado .....	111
<b>IV. RESULTADOS Y DISCUSIÓN .....</b>	<b>113</b>
<b>V. CONCLUSIONES .....</b>	<b>117</b>
<b>VI. RECOMENDACIONES .....</b>	<b>119</b>
<b>VII. FUENTES DE INFORMACIÓN .....</b>	<b>121</b>
<b>VIII. ANEXOS</b>	
<b>ANEXO N° 1 – Proceso químico de resinas fenólicas .....</b>	<b>126</b>
<b>ANEXO N° 2 – Determinación cualitativa de fenol.....</b>	<b>127</b>
<b>ANEXO N° 3 – Método colorimétrico, análisis cuantitativo .....</b>	<b>131</b>
<b>ANEXO N° 4 – Cuantificación de impactos ambientales de fenol.....</b>	<b>136</b>
<b>ANEXO N° 5 – Ley marco y medio ambiente .....</b>	<b>138</b>

## INTRODUCCIÓN

En la actualidad existen refinerías que procesan el petróleo crudo fósil, líquido de gas natural y gas natural para procesar principalmente distintos tipos de combustibles líquidos, disolventes y otros productos químicos, pero a la vez generan efluentes residuales industriales con presencia de fenoles (aproximadamente de 6 a 500 mg/L de concentración de fenol). Existen también muchas empresas dedicadas al rubro de plastificantes y producción de resinas fenólicas (sólido) como producto principal y como subproducto destilado fenólico (aguas residuales industriales) con una concentración alta (aproximadamente 3 a 5 % de concentración de fenol).

La disposición de aguas residuales industriales (efluentes industriales) con presencia de fenol con concentraciones considerables al cuerpo superficial, colector público (desagüe) sin tratamiento previo es sumamente perjudicial para la fauna y flora acuática, por su alta solubilidad a temperatura ambiente; por poseer propiedad de ionizarse en baja presión de vapor; por presentar una estabilidad a través de su resonancia química, que hace que el fenol se considere no biodegradable en medio acuoso, actuando como bactericida y algunas veces como veneno a concentraciones altas, pues tiene la capacidad de destrozarse los tejidos de microorganismos, que hace que esta sustancia sea muy peligrosa para el ecosistema acuático.

En la actualidad existen muchos métodos o tecnologías en el manejo y tratamiento de fenol, por ejemplo, incineración térmica especializadas (tratamiento físico); disposición en relleno de seguridad previa neutralización por considerarse como residuos peligrosos; biodegradación por bacterias especializadas a condiciones especiales, es decir, se necesita un espacio y agua con fenol a concentraciones muy bajas (tratamiento biológico); por oxidación y degradación con peróxido de hidrógeno con reflujo térmico (tratamiento fisicoquímico); estudio catalítico en el mecanismo de reacción (investigación científica en curso-manejo preventivo); destilación directa de aguas residuales industriales a temperaturas mayor de 100°C y destilación de aguas residuales con diferentes torres de empaques (tratamiento físico); reacción química con

$\text{FeCl}_3$  (tratamiento químico); degradación de fenol con rayos ultravioletas (tratamiento físico); etc.

En el Perú existen legislación con respecto al control del compuesto fenol, por considerarse como uno de las sustancias peligrosas para el ecosistema acuático. Por ejemplo, contamos con la Ley de Recursos Hídricos (31/03/09), que a través de su Art. 79º, señala que la Autoridad Nacional (ANA) autoriza el vertimiento del agua residual tratada a un cuerpo natural de agua continental o marina, previa opinión técnica favorable de las autoridades ambientales y de salud sobre el cumplimiento de los Estándares de Calidad del Agua (ECA-AGUA) y Límites Máximos Permisibles (LMP). Queda prohibido el vertimiento directo o indirecto de agua residual sin dicha autorización.

En el Decreto supremo N° 037-2008-PCM (30/05/08) de los "Límites Máximos Permisibles (LMP) de efluentes líquidos para las actividades del Sub Sector Hidrocarburos", que los impactos ambientales del sub sector hidrocarburos están asociados con las descargas de efluentes industriales al cuerpo receptor, por lo que los LMP y los ECA son mecanismos de gestión ambiental que permiten la convivencia entre diferentes actividades productivas, la salud humana y a su vez aseguren la calidad del cuerpo receptor, donde se aprueba los LMP para el sub sector, el valor para el compuesto fenol es 0.5 mg/L (concentraciones en cualquier momento).

En el Decreto Supremo N° 002-2008-MINAM (31/07/2008), basada en el Art. 2º de la Constitución Política del Perú y la Ley N° 28611-Ley General del Ambiente, establece que toda persona tiene el derecho irrenunciable a vivir en un ambiente saludable, equilibrado y adecuado para el pleno desarrollo de la vida, aprueba los Estándares Nacional de Calidad Ambiental para Agua, contenidos en el Anexo I, donde establece el nivel de concentración de fenol presentes en el agua (0.001 mg/L), en su condición de cuerpo receptor y componente básico de los ecosistemas acuáticos que no representa riesgo significativo para la salud de las personas ni para el ambiente, en la Categoría 4: Conservación del Ambiente Acuático.

En el Art. 5° de la Resolución Jefatural N° 0291-2009-ANA (02/06/2009), aprueba los valores límites para efectos de la aplicación de lo dispuesto en los artículos 1°, 2° y 3° de la presente resolución, y hasta el 31 de marzo de 2010, donde regirá el valor límite para sustancias potencialmente peligrosas como el fenol indicadas en la Clase VI: Aguas de Zona de Preservación de Fauna Acuática y Pesca Recreativa o Comercial, 100,00 mg/m<sup>3</sup> y Clase V: Aguas de Zona de Pesca de Mariscos Bivalvos, 1,00 mg/m<sup>3</sup>.

La Resolución Directoral N° 052-2005/DIGESA (28/08/05), la Autoridad Sanitaria, en el marco de sus competencias, establecen los criterios de calificación de los recursos hídricos visibles y/o cuerpos receptores en base a usos prioritarios, por ejemplo, dentro de la clasificación de bahías y otros en el mar, la bahía de Callao está considerado como Clase VI, es decir, puede aceptar en el cuerpo receptor un valor de 100 mg/m<sup>3</sup>.

Hay una necesidad de control y recuperación de compuesto fenol en cualquier medio ambiental, por tratarse de un compuesto orgánico estable, debido a su múltiple resonancia, soluble en agua y su carácter anfóterico, biodegradable en concentraciones muy bajas, por mantener propiedad activo en condiciones más drásticas, por ser nocivo (a concentraciones altas se comportan como bactericida) y reactivo por reaccionar con otros compuestos, por ello, que existen Normas Estándares y LMP a nivel nacional como internacional para el control de fenol en cuerpos de aguas superficiales.

La presencia del compuesto fenol con concentraciones de cinco por ciento (5%) o en concentraciones mínimas en cuerpos de aguas superficiales representa un problema muy grave al ecosistema acuático y un gran potencial nocivo (altera diversas vías metabólicas) debido a sus estructuras y mecanismos de reacción, ya que el compuesto fenólico puede alterar la estructura y función de ADN de los organismos expuestos. En función del tipo de contaminante, concentración y permanencia en el medio, sus efectos pueden manifestarse provocando mutaciones o daños citogenéticos a nivel de individuo, y/o pueden llegar a alterar la diversidad genética de las poblaciones expuestas tras periodos más o menos largos de tiempo.

Presencia de fenoles en el suelo puede repercutir en las partes mas sensibles de las plantas como las raíces. Los efectos son menores en las partes de las maderas de árboles y arbustos. Los efectos indirectos incluyen a falta de oxígeno con consecuencia de producción de microorganismos. Los microorganismos que degradan fenoles compiten con las plantas por nutrientes minerales.

Por otra parte, presencia de fenol presenta un potencial para bioacumulación de animales en cadena trófico y con consecuencia fatal, que representa un riesgo para comunidades que se alimentan de peces.

El presente estudio es un aporte a la ingeniería y a la ciencia ambiental, puesto que tiene alcance al sector industrial, para que la empresa la haga suya y aplique dicho conociendo en la recuperación y reuso de fenol en aguas industriales residuales con manejo responsable a favor de la preservación del medio ambiente. El estudio comprende fundamento teórico relacionado con el compuesto fenol y la parte experimental donde se determina energía libre de reacción química; cinética química en la determinación de formación de fenolato de sodio; neutralización de ácido débil con base fuerte; análisis espectral a través de espectroscopia infrarroja del fenolato de sodio; prueba de destilación para separar fenolato de sodio y destilado con trazas de fenol y finalmente, tratamiento de fenol con carbón activado granulado al destilado final. También comprende discusión de resultados y marco teórico; se desarrolla el capítulo donde se demuestra que el estudio si contribuye a la minimización de impacto al ecosistema acuático y finalmente se desarrolla el capítulo de conclusiones acompañados con Bibliografía y Anexos.

La empresa INDUSTRIAS VENCEDOR S.A. contrató un profesional medio ambientalista con conocimiento de procesos químicos, reacciones químicas y tratamiento de aguas industriales, para laborar en el Departamento de Desarrollo e Investigación de la División Química de la Planta de Ventanilla.

Para desarrollar el presente estudio de investigación primero se buscó información a nivel de gabinete en la búsqueda de bibliografía; en segundo lugar se empezó experimentar e investigar en el laboratorio de desarrollo e investigación los métodos mas efectivos en la extracción y separación de fenol en aguas industriales. Se empezó trabajar en el proceso de producción de resinas fenólicas con distintos tipos de catalizadores. Al no lograr con el objetivo, se inició la separación de fenol por método físico (destilación), método biológico (adsorción) y extracción química. Se utilizó reactantes químicos, como por ejemplo,  $\text{Cl}_3\text{Fe}$ ,  $\text{NO}_3\text{Ag}$ ,  $\text{Al}_3\text{O}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  anhidro,  $\text{H}_2\text{O}_2$  y  $\text{Na}(\text{OH})$  comercial. Las trazas de fenol fue adsorbido con carbón activado granulado, la misma que se escogió dicho método de absorción por su efectividad. Resumiendo, el método de investigación es netamente descriptivo, aplicativo y científico.

Entre las principales contribuciones del presente está:

- Minimizar el impacto al ambiente biótico y abiótico.
- Es un aporte a la ingeniería y ciencia ambiental en el tratamiento y recuperación de fenol en aguas residuales industriales.
- Es un aporte al sector industrial, por representar un método fácil de aplicar, sobre todo el tratamiento es económico y efectivo en la recuperación de fenol en aguas residuales industriales (96.17%).

## I. MARCO TEÓRICO

### 1.1 Fenoles

Fenol es el nombre específico del monohidróxibenceno,  $C_6H_5OH$  y el nombre genérico de cualquier compuesto que contiene uno o varios hidrófilos (OH) unidos a un anillo aromático<sup>(3)</sup>.

El fenol es un compuesto cristalino blanco, que se funde a  $41^\circ C$  en un líquido incoloro, que hierve a  $182^\circ C$ . Tiene olor característico, ataca la piel humana y es un veneno muy potente<sup>(1)</sup>. Es importante su uso como intermedio en la fabricación de medicamentos, colorantes, hormonas vegetales, etc.

El fenol fue aislado del alquitrán de hulla en 1834 por Runge Laurent lo obtuvo en forma cristalina en 1841. En la última década del siglo XIX, el derivado trinitro del fenol (ácido pícrico) adquirió importancia como explosivo<sup>(4)</sup>. Después de la Primera Guerra Mundial la producción natural del fenol fue reemplazada por la síntesis<sup>(2)</sup>.

### 1.2 Reacciones

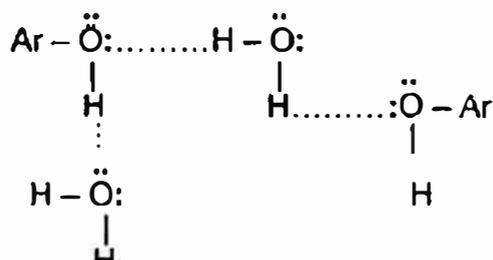
Químicamente, el fenol se caracteriza por la influencia mutua del grupo hidroxilo y el grupo fenilo. El grupo fenilo negativo comunica ligera acidez al hidrófilo (pK en un medio acuoso a  $25^\circ C$  es  $1.3 \times 10^{-10}$ ). Por consiguiente, el fenol reacciona con las bases para formar sales, especialmente las de sodio y potasio, son solubles en agua, y son todas fácilmente descompuestas por el dióxido de carbono.

El fenol es fácilmente oxidado y convertido en gran variedad de productos, entre ellos derivados dihidricos y polihídricos (pirocatecol, hidroquinona, pirogalol, etc.) y derivados de difenilo, óxidos de difenileno (dibenzofurano) y productos de descomposición, según el agente y las condiciones.

El grupo hidrófilo en el fenol comunica gran reactividad al grupo fenilo. Los átomos de hidrógeno orto y para con respecto al grupo hidrófilo son muy reactivos con numerosos compuestos.

### 1.3 Propiedades físicas

Las propiedades físicas de algunos fenoles se encuentran en la Tabla 1. El compuesto original, el fenol, es más soluble en agua que los otros fenoles. Esto se atribuye al puente de hidrógeno entre el agua, y el grupo -OH (fenol). El puente de hidrógeno entre los fenoles y el agua se muestra como sigue:



Observe que aumentar el número de grupos -OH en el anillo aromático incrementa en gran medida la solubilidad en agua, como lo muestra los datos de solubilidad acerca del catecol, el resorcinol y la hidroquina.

### 1.4 Propiedades físicas del fenol<sup>(5)</sup>.

Fórmula química	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> OH
Peso molecular	94.11
Punto de fusión	40.93°C
Punto de ebullición a 760 mmHg	181.75°C
Gravedad específica— Sólido 25/4°C	1.071
— Líquido 50/4°C	1.049
— Sólido a 4°C	0.306
— Sólido a 50°C	0.333
— Líquido a 70°C	0.548
Calor de fusión	27.5 cal/g

} BTU/lb.°F ó Cal/g.°C



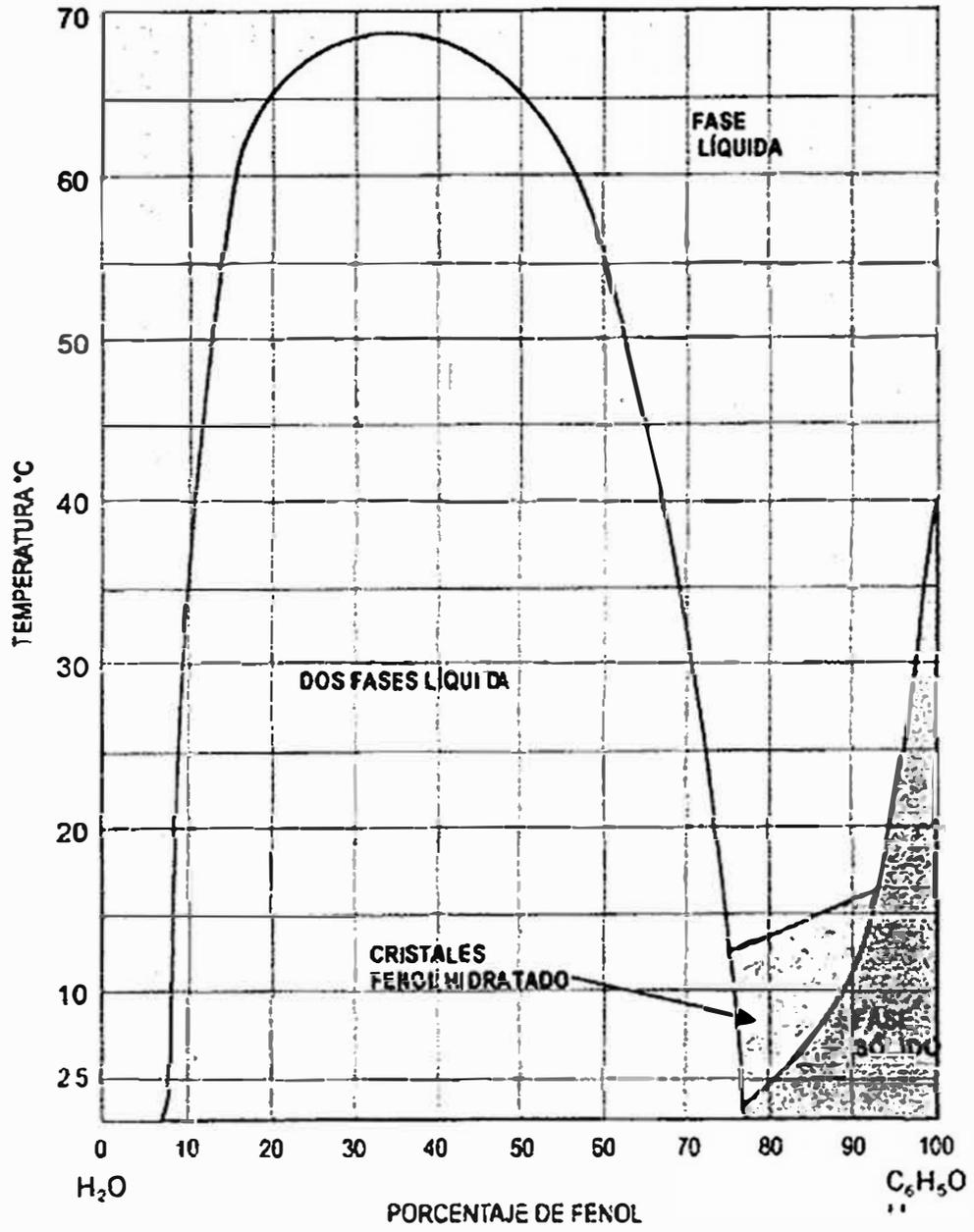


Figura N° 2.- Diagrama de Fase de Fenol , 1 atm.<sup>(6)</sup>.

Tabla N°01.- Propiedades físicas de los fenoles <sup>(6)</sup>.

Nombre y Fórmula	P.F. °C	P.eb. °C	Solubilidad en g/100 g H <sub>2</sub> O a 25°C	Constantemente disociación Ka
Fenol, C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> OH	43	181	9.3	1.28 x 10 <sup>-10</sup>
O - Cresol, O CH <sub>3</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> - OH	30	191	2.5	0.065 x 10 <sup>-10</sup>
m - Cresol, m CH <sub>3</sub> - C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> - OH	11	201	2.5	0.98 x 10 <sup>-10</sup>
p - Cresol, p CH <sub>3</sub> - C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> - OH	35.5	201	2.3	0.67 x 10 <sup>-10</sup>
O - Clorofenol, O Cl - C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> - OH	37.0	217	2.8	6.5 x 10 <sup>-10</sup>
P - Bromofenol, p Br - C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> - OH	64.0	236	1.4	6.3 x 10 <sup>-10</sup>
O - Nitrofenol, O NO <sub>2</sub> - C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> - OH	44.5	214	0.2	600 x 10 <sup>-10</sup>
2,4 - Dinitrofenol, 2,4 - (NO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> - C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> - OH	113	-	1.4	Muy alta (0.6)
Resorcinol, 1,3 (OH) <sub>2</sub> - C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	110	281	2.3	4 x 10 <sup>-10</sup>
Hidroquinona 1,4 (OH) <sub>2</sub> - C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	170	286	8	1 x 10 <sup>-10</sup>
Catecol 1,2 (OH) <sub>2</sub> - C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	105	245	45	4 x 10 <sup>-10</sup>

### 1.5 Fenoles cómo ácidos.

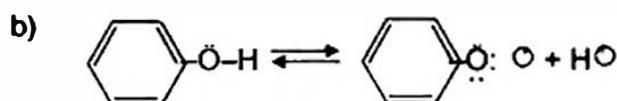
Los fenoles y los alcoholes experimentan reacciones semejantes que comprenden la ruptura del enlace oxígeno - hidrógeno del grupo - OH. Mientras que la mayoría de los alcoholes alifáticos son ácidos bastante débiles, los fenoles son más ácidos. De hecho, una solución acuosa del fenol es ácida al papel tomasol<sup>(7)</sup>.

#### Ionizaciones:



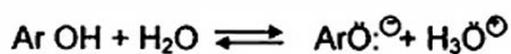
ión alcóxido.

$$K_a = 10^{-16} \text{ a } 10^{-18}$$

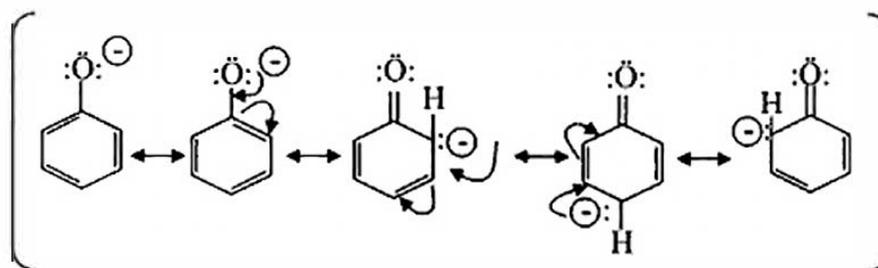


$$K_a = 1.28 \times 10^{-10}$$

Dos factores pueden ser los causantes de la creciente acidez de los fenoles respecto a los alcoholes. El primero es la relativa estabilidad de los aniones fenóxidos, las bases conjugadas que se forman en la ionización, pero quizá la energía más importante es el efecto de la solvatación:

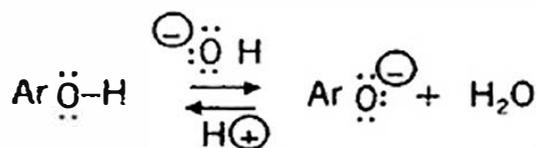


A continuación el efecto electrónico del anión fenóxido,  $\text{C}_6\text{H}_5\ddot{\text{O}}:^{\ominus}$ , que se forma al disociarse el fenol, las cuales muestran la forma como se distribuye la carga negativa en los átomos de carbono del anillo:



### 1.6 Reacción de fenoles con base.

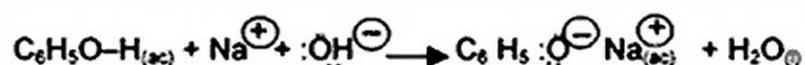
Una importante consecuencia de la acidez de los fenoles es una reacción con ciertas bases, la cual una baja solubilidad en el agua (Ver Tabla N°1), no obstante, el tratamiento de un fenol con una solución de hidróxido de sodio diluido lo convierte en su sal de sodio soluble en agua:



Fenol sustituido  
Relativamente soluble.

Sal de fenóxido  
Soluble en agua

La reacción es reversible; la adición de un exceso de ácido mineral a la sal soluble en agua la vuelve a convertir en fenol. Tan pronto como se forma, el fenol resultante se convierte rápidamente en su sal de sodio, debido a que la molécula ácida de fenol reacciona con la base:



A partir de la reacción principal, se obtiene el fenóxido de sodio. Para producir el fenol libre debe acidular la mezcla de reacción con ácido mineral HCl.

### 1.7 Reacciones de iones fenóxido

Aún cuando los fenoles son muy reactivos en las reacciones de sustitución electrofílica aromática, los iones fenóxido son todavía más reactivos, debido a la carga parcial negativa del anillo aromático.



Sin embargo, el número de reacciones que pueden llevarse a cabo en los iones fenóxido es severamente limitado por la necesidad propia de la mayoría de las reacciones de sustitución electrofílica de tener condiciones ácidas.

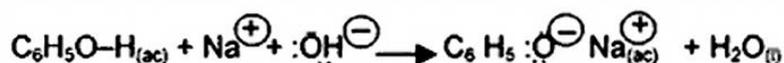
### 1.8 Análisis cualitativo de fenol

Diversas pruebas químicas rápidas descritas son útiles para determinar si un compuesto desconocido es un fenol.

#### a) Agua de bromo

Los fenoles y fenoles sustituidos reaccionan muy rápidamente con agua de bromo ( $\text{Br}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ). La formación de un precipitado inmediato acompañado por la desaparición del olor característico del bromo, señala fuertemente que se trata de un fenol.

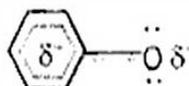
La reacción es reversible; la adición de un exceso de ácido mineral a la sal soluble en agua la vuelve a convertir en fenol. Tan pronto como se forma, el fenol resultante se convierte rápidamente en su sal de sodio, debido a que la molécula ácida de fenol reacciona con la base:



A partir de la reacción principal, se obtiene el fenóxido de sodio. Para producir el fenol libre debe acidular la mezcla de reacción con ácido mineral HCl.

### 1.7 Reacciones de iones fenóxido

Aún cuando los fenoles son muy reactivos en las reacciones de sustitución electrofílica aromática, los iones fenóxido son todavía más reactivos, debido a la carga parcial negativa del anillo aromático.



Sin embargo, el número de reacciones que pueden llevarse a cabo en los iones fenóxido es severamente limitado por la necesidad propia de la mayoría de las reacciones de sustitución electrofílica de tener condiciones ácidas.

### 1.8 Análisis cualitativo de fenol

Diversas pruebas químicas rápidas descritas son útiles para determinar si un compuesto desconocido es un fenol.

#### a) Agua de bromo

Los fenoles y fenoles sustituidos reaccionan muy rápidamente con agua de bromo ( $\text{Br}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ). La formación de un precipitado inmediato acompañado por la desaparición del olor característico del bromo, señala fuertemente que se trata de un fenol.

### **b) Prueba de cloruro férrico**

Dado lo sencillo de la oxidación de fenoles a quinonas, el cloruro férrico acuoso,  $\text{FeCl}_3$ , puede indicar su presencia. La mayoría de los fenoles y enoles reaccionan con cloruro férrico para dar lugar a productos de oxidación y complejos de color marrón.

## **1.9 Análisis espectral de los fenoles**

### **a) Espectroscopia infrarroja.**

Como podría esperarse, los fenoles se asemejan a los alcoholes en sus frecuencias de alargamiento en los espectros IR, que ocurren como pico fuerte y amplio de  $3200$  a  $3600 \text{ cm}^{-1}$  ( $3.125$  a  $2.77\mu$ ) en el caso de los fenoles. La frecuencia de estiramiento  $\text{C}-\text{O}$  en los fenoles ocurre en forma de un pico fuerte y amplio a  $1230 \text{ cm}^{-1}$  ( $8.13 \mu$ ), en tanto que en los alcoholes se presenta entre  $1050 \text{ cm}^{-1}$  ( $9.52\mu$ ) y  $1200 \text{ cm}^{-1}$  ( $8.33\mu$ )<sup>(8)</sup>.

### **b) Espectroscopia ultravioleta**

El grupo  $-\text{OH}$  es un auxocromo. No absorbe en la parte UV del espectro electromagnético, pero afecta el desplazamiento de cualquier cromóforo al cual esté unido. Esto se observa, por ejemplo, en las posiciones de la bandas de absorción primarias del benceno y del fenol, que son  $203$  y  $210.5 \text{ nm}$ , respectivamente<sup>(8)</sup>.

### **c) Espectroscopios de resonancia magnética nuclear**

El desplazamiento químico en RMN del protón  $\text{O}-\text{H}$  es variable ya que depende del grado  $-\text{:}\ddot{\text{O}}\text{H}$ , esto es del grado de carácter protónico que presente el hidrógeno. Típicamente, la resonancia protónica  $\text{O}-\text{H}$  de los fenoles ocurre de  $4$  a  $7\delta$  ( $4 - 7 \text{ ppm}$ .). Dado que la muestra es diluida por el disolvente, disminuye el puente de hidrógeno, y la absorción del protón del oxhidrilo puede desplazarse hacia arriba en  $3 \text{ ppm}$ . en comparación con el alcohol puro en el que se maximiza el enlace de hidrógeno<sup>(9)</sup>.



### 1.12 Termodinámica

La termodinámica es la rama de la ciencia que trata de los cambios de energía. Hasta ahora, nos hemos interesado en el cambio de energía libre  $\Delta G$  (esto es, energía libre normal) de un sistema, sin embargo es una combinación de dos parámetros termodinámicos, la entalpía ( $\Delta H$ ) a la entropía ( $\Delta S$ ) de la reacción, que se relaciona mediante la siguiente ecuación.

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (T = \text{temperatura absoluta, K})$$

La entalpía de una reacción ( $\Delta H$ ) se denomina calor de reacción. Es una medida de la cantidad de calor emitida (exotérmica) o consumida (endotérmica) en el caso de una reacción. La Entropía ( $\Delta S$ ) es una medida del orden o el azar del sistema. Al ir de un sistema más ordenado a otro menos ordenado. Cuanto más negativo sea el  $\Delta H$  y más positivo el  $\Delta S$ , tanto más negativo será  $\Delta G$  y más exergénica (favorable) será la reacción. En muchas reacciones orgánicas, el cambio entrópico es a menudo bastante pequeño en relación con el cambio en la entalpía, y se mantiene la siguiente relación.

$$\Delta G \approx \Delta H$$

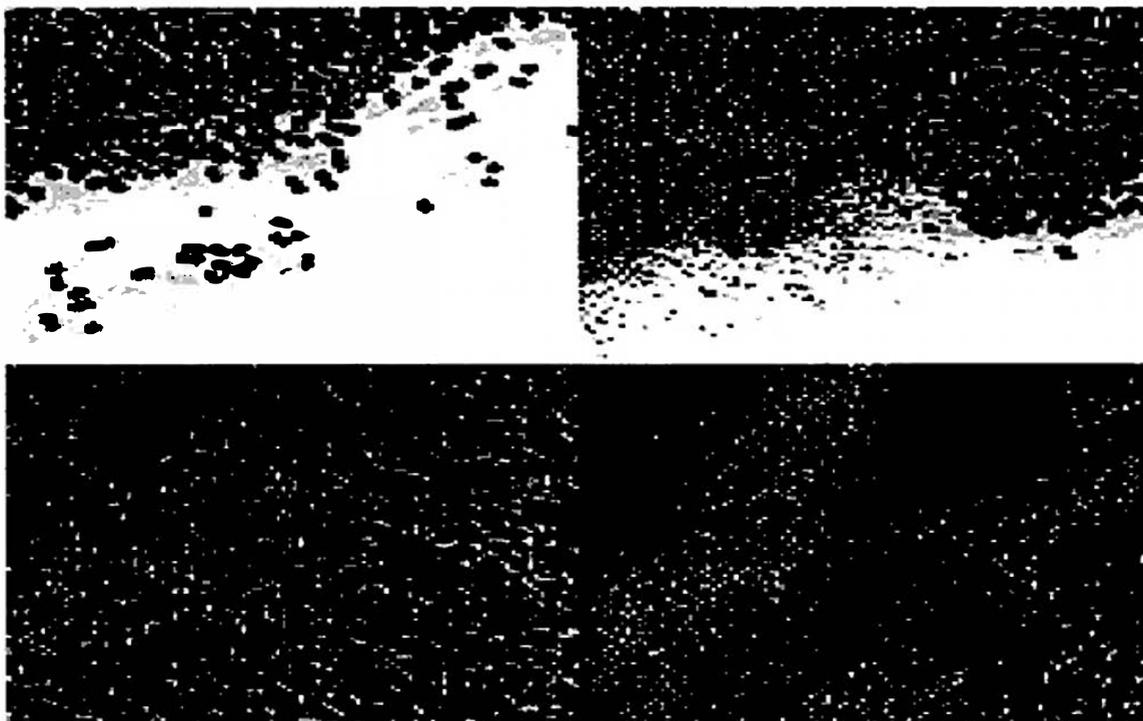
### 1.13 Carbón activado y sus aplicaciones<sup>(10)</sup>

La adsorción es un proceso donde un sólido se utiliza para quitar una sustancia soluble del agua. En este proceso el carbón activo es el sólido. El carbón activo se produce específicamente para alcanzar una superficie interna muy grande (entre 500 - 1500 m<sup>2</sup>/g). Esta superficie interna grande hace que el carbón tenga una adsorción ideal. El carbón activo viene en dos variaciones: Carbón activado en polvo (PAC) y carbón activado granular (GAC). La versión de GAC se utiliza sobre todo en el tratamiento de aguas, puede fijar las siguientes sustancias solubles por absorción:

- Adsorción de sustancias no polares como:
  - Aceite mineral
  - BTEX
  - Poli-hidrocarburos aromáticos (PACs)
  - (Cloruro) Fenol

- Adsorción de sustancias halogenadas: I, Br, Cl, H y F
- Olor
- Gusto
- Levaduras
- Varios productos de fermentación
- Sustancias no polares (sustancias las cuáles no son solubles en agua)

**Figura N° 04: Carbon activado de disitntas granulometrias**



Fuente: [www.lenntech.es/adsorcion-carbon-activado.htm](http://www.lenntech.es/adsorcion-carbon-activado.htm)

**El carbón activo se usa por ejemplo en los siguientes procesos:**

- Depuración de agua subterránea
- Decloración del agua
- Depuración de aguas para piscinas
- Refinamiento de las aguas residuales tratadas

**Descripción del proceso:**

El agua es bombeada dentro de una columna que contiene el carbón activo, este agua deja la columna a través de un sistema de drenaje. La actividad del carbón activo de la columna depende de la temperatura y de la naturaleza de las sustancias. El agua pasa a través de la columna constantemente, con lo que produce una acumulación de sustancias en el filtro. Por esa razón el filtro

necesita ser sustituido periódicamente. Un filtro usado se puede regenerar de diversas maneras, el carbón granular puede ser regenerado fácilmente oxidando la materia orgánica. La eficacia del carbón activo disminuye en un 5 a 10% (1). Una parte pequeña del carbón activo se destruye durante el proceso de la regeneración y debe ser sustituida. Si se trabaja con diversas columnas en serie, no se tendrá un agotamiento total de su sistema de purificación.

### Descripción de la adsorción:

Las moléculas a partir de la fase del gas o del líquido serán unidas de una manera física a una superficie, en este caso la superficie es de carbón activo. El proceso de la adsorción ocurre en tres pasos:

- Macro transporte : El movimiento del material orgánico a través del sistema del macro-poros del carbón activo (macro-poros > 50nm)
- Micro transporte : El movimiento del material orgánico a través del sistema del micro-poros del carbón activo (microporo < 2nm; meso-poro 2-50nm)
- Absorción: La adhesión física del material orgánico en la superficie del carbón activo en los meso-poros y micro-poros del carbón activo

El nivel de actividad de la adsorción se basa en la concentración de la sustancia en el agua, la temperatura y la polaridad de la sustancia. Una sustancia polar (= una sustancia que es soluble en agua) no puede ser eliminada o es malamente eliminada por el carbón activo, una sustancia no polar puede ser totalmente eliminada por el carbón activo. Cada clase de carbón tiene su propia isoterma de adsorción y en el campo del tratamiento de aguas esta isoterma viene definida por la función de Freundlich.

$$\frac{x}{m} = K_f C_e^{1/n}$$

La función de Freundlich:

$x/m$  = Sustancia adsorbida por gramo de carbón activo.

$C_e$  = Diferencia de concentración (entre antes y después).

$K_f, n$  = constantes específicas.

### ¿Cuál es la diferencia entre adsorción y absorción?

Cuando una sustancia se adhiere a una superficie se habla de adsorción, es este caso, la sustancia se adhiere a la superficie interna del carbón activo. Cuando la sustancia es absorbida en un medio diferente esto es llamado absorción. Cuando un gas es atraído dentro de una solución se habla de absorción.

### Factores que influyen en la adsorción de compuestos presentes en el agua:

- El tipo de compuesto que desee ser eliminado. Los compuestos con elevado peso molecular y baja solubilidad se absorben más fácilmente.
- La concentración del compuesto que desea ser eliminado. Cuanto más alta sea la concentración, más carbón se necesitará.
- Presencia de otros compuestos orgánicos que competirán con otros compuestos por los lugares de adsorción disponibles.
- El pH del agua. Por ejemplo, los compuestos ácidos se eliminan más fácilmente a pHs bajos.

Según esto podemos clasificar algunos compuestos según su probabilidad de ser eficazmente adsorbidos por el carbón activo en el agua:

1.- Compuestos con **muy alta probabilidad** de ser eliminados por el carbón activo:

2,4-D	Deisopropiltatracina	Linuron
Alacloro	Desetilatraccina	Malation
Aldrin	Demeton-O	MCPA
Antraceno	Di-n-butilftalato	Mecoprop
Atraccina	1,2-Diclorobenceno	Metazaclor
Azinfos-etil	1,3-Diclorobenceno	2-Metil bencenammina
Bentazona	1,4-Diclorobenceno	Metil naftaleno
Bifenil	2,4-Diclorocresol	2-Metilbutano
2,2-Bipiridina	2,5-Diclorofenol	Monuron
Bis(2-Etilhexil) Ftalato	3,6-Diclorofenol	Naftaleno
Bromacil	2,4-Diclorofenoxi	Nitrobenceno
Bromodiclorometano	Dieldrin	m-Nitrofenol

p-Bromofenol	Dietilftalato	o-Nitrofenol
Butilbenceno	2,4-Dinitrocresol	p-Nitrofenol
Hipoclorito de calcio	2,4-Dinitrotolueno	Ozono
Carbofurano	2,6-Dinitrotolueno	Paration
Cloro	Diuron	Pentaclorofenol
Dióxido de cloro	Endosulfan	Propacina
Clorobenceno	Endrin	Simacina
4-Cloro-2-nitrotolueno	Etilbenceno	Terbutrin
2-Clorofenol	Hezaclorobenceno	Tetracloroetileno
Clorotolueno	Hezaclorobutadieno	Triclopir
Criseno	Hexano	1,3,5-Trimetilbenceno
m-Cresol	Isodrin	m-Xileno
Cinacina	Isooctano	o-Xileno
Ciclohexano	Isoproturon	p-Xileno
DDT	Lindano	2,4-Xilenol

2.- Compuestos con **alta probabilidad de ser eliminados por el carbón activo:**

Anilina	Dibromo-3-cloropropano	1-Pentanol
Benceno	Dibromoclorometano	Fenol
Alcohol bencílico	1,1-Dicloroetileno	Fenilalanina
Ácido benzoico	cis-1,2- Dicloroetileno	Ácido o-ftálico
Bis(2-cloroetil) éter	trans-1,2- Dicloroetileno	Estireno
Bromodichloromethane	1,2-Dicloropropano	1,1,2,2-Tetracloroetano
Bromoforno	Etileno	Tolueno
Tetracloruro de carbono	Hidroquinona	1,1,1-Tricloroetano
1-Cloropropano	Metil Isobutil Ketona	Tricloroetileno
Clorotoluron	4-Metilbencenammina	Acetato de vinilo

Trabajos de investigación sobre tratamiento de fenol con carbon activado:

[www.bvsde.paho.org/bvsAIDS/Puerto\\_Rico29/arias.pdf](http://www.bvsde.paho.org/bvsAIDS/Puerto_Rico29/arias.pdf) (Extensión de la adsorción de compuestos fenólicos sobre carbón activado vegetal).

<http://redalyc.uaemex.mx/pdf/370/37016105.pdf> (Retención de fenol en solución acuosa sobre carbón activado y zeolita)

mail: [luisf.navarrete@unilibreboq.edu.co](mailto:luisf.navarrete@unilibreboq.edu.co) (Adsorción de soluciones acuosas de fenol y dos nitro derivados sobre carbones activados).

## **1.14 Métodos de recuperación del fenol desde aguas residuales industriales**

### **Tratamiento biológico**

El tratamiento biológico directo en muchas corrientes de aguas residuales que contienen contaminantes orgánicos tóxicos poco biodegradables como el fenol y los compuestos fenol-sustituídos no es factible. En estos casos se hace necesario el uso de técnicas menos convencionales para lograr su oxidación. Sin embargo, estas técnicas pueden ser demasiado costosas cuando se intenta obtener una oxidación completa hasta dióxido de carbono de todos los compuestos orgánicos presentes. Como una alternativa, la oxidación parcial de los compuestos orgánicos se puede utilizar como un paso preliminar a su eliminación definitiva a través de procesos biológicos naturales.

Entre los métodos más empleados actualmente para el tratamiento de fenoles y fenoles-sustituídos, se encuentran los siguientes:

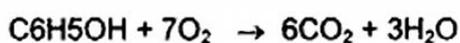
### **Extracción**

La extracción química de fenoles con soluto hidróxido de sodio es el método más económico y eficaz en la recuperación de los mismos, cuando la concentración es elevada. Sin embargo, las pérdidas de solvente pueden ser significativas, creando así un problema adicional de contaminación. Después de la extracción con solventes y la etapa de agotamiento, los fenoles están todavía presentes en niveles de cientos de mg/l. La oxidación biológica usualmente debe acompañar la operación de agotamiento. Es evidente que el tratamiento del efluente de aguas residuales por este método es complejo y costoso.

### **Incineración**

La incineración es una técnica usada para la destrucción de fenoles y de compuestos aromáticos clorados.

El fenol se destruye transformándose en dióxido de carbono y agua:



La EPA exige 1600°C como temperatura de operación para este proceso, pero esto es costoso y además se producen algunos subproductos por la combustión incompleta. El aspecto fundamental en la economía de la incineración de residuos fenólicos es el combustible auxiliar, necesario para mantener la combustión. La incineración catalítica puede llevarse a cabo a temperaturas más bajas, pero los átomos de cloro producto de la combustión envenenan la mayoría de los catalizadores, o al menos reducen su actividad.

### **Oxidación con agua supercrítica**

Por encima de su punto crítico el agua se transforma en un medio único de reacción donde los hidrocarburos y el oxígeno molecular tienen una solubilidad infinita. Con estas propiedades, el agua en condiciones supercríticas es atractiva para la oxidación de fenoles, clorofenoles y bifenilos policlorados.

Los principales productos de oxidación son: ácido acético, alcoholes, óxidos de carbón y residuos orgánicos. Para lograr una oxidación completa se han utilizado catalizadores en este sistema. Una ventaja del sistema de oxidación catalítica con agua supercrítica es la ausencia de formación de coque y de envenenamiento del catalizador. Las principales desventajas de este sistema son los requerimientos de altas temperaturas (450-500 °C), altas presiones (240-300 atm) y oxígeno molecular puro, así como también problemas de corrosión. Todos estos hechos hacen que esta tecnología sea costosa. Algunas plantas piloto con este sistema están operando en Estados Unidos y Alemania.

### **Oxidación con aire húmedo**

Los compuestos orgánicos también pueden ser oxidados por oxígeno del aire a temperaturas y presiones más bajas que la temperatura y presión crítica del agua. Este proceso se conoce como oxidación con aire húmedo. La ventaja comparada con la oxidación con agua supercrítica es el menor costo, pero la oxidación no es completa y debe estar asociada con un proceso de biodegradación.

### **Tratamiento electroquímico**

La electro-oxidación es uno de los procesos que ha sido estudiado a escala de banco para el fenol y algunos fenoles sustituidos. Algunos electrodos modificados con películas de  $\text{PbO}_2$  son promisorios en la degradación electroquímica de cloroaromáticos.

### **Degradación de contaminantes por $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$**

La radiación UV degrada los compuestos aromáticos clorados. Los fenoles son convertidos en presencia de  $\text{H}_2\text{O}_2$  en quinonas con eliminación de HCL.

### **Degradación de contaminantes por $\text{O}_3/\text{UV}$**

El pentaclorofenol (ampliamente usado como pesticida y preservativo de la madera) y el lindano son eficientemente degradados por  $\text{O}_3/\text{UV}$  en bajas concentraciones (50-60  $\mu\text{g/l}$ ) por irradiación con una lámpara de mercurio durante 1 hora. Un método industrial más promisorio es la combinación de  $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$  con irradiación ultravioleta.

### **Degradación de contaminantes por $\text{TiO}_2/\text{UV}$**

En las últimas dos décadas, la aplicación de la fotocatalisis de semiconductores a la degradación de contaminantes orgánicos ha sido ampliamente desarrollada. Los principales inconvenientes del proceso  $\text{TiO}_2/\text{UV}$  son: el relativo bajo rendimiento cuántico ( $<0.05$ ); además la recuperación de las micropartículas de  $\text{TiO}_2$  del agua tratada no es un proceso fácil, lo cual hace necesario la búsqueda de nuevos métodos para la inmovilización del catalizador.

### **Degradación de contaminantes por sonoquímica**

Por medio de ultrasonido el agua presente en soluciones acuosas se descompone mediante una ruptura homolítica, dando como resultado radicales

hidróxilos y átomos hidrógeno. Estas dos especies producen una mezcla reactiva de naturaleza química oxidativa y reductiva. Este método ha sido usado para oxidar solventes clorados como el pentaclorofenol. En la actualidad ya hay reactores a gran escala comercialmente disponibles.

### **Degradación biológica de contaminantes**

Los microorganismos que utilizan diferentes tipos de químicos como fuentes de alimentación, son los mejores candidatos para la limpieza por degradación de contaminantes. Para el tratamiento de fenoles halo-sustituidos existen distintos tipos de enzimas dehalogenizantes, las cuales se pueden clasificar de acuerdo a tres mecanismos diferentes: dehalogenación hidrolítica, reductiva (anaerobia) y oxidativa. Los clorofenoles son metabolizados por un hongo degradador de lignina *phanerochaete chrysosporium* por medio de pasos sucesivos de oxidación y reducción.

Se ha observado también la biodegradación de algunos compuestos fenólicos por cultivos de algas; tal es el caso de *ochromonas danica*, la cual creció heterotróficamente en el fenol, catecol y p-cresol entre otros, como únicas fuentes de carbón en concentraciones hasta de 376 mg/L, en condiciones aeróbicas. Durante las transformaciones enzimáticas de los clorofenoles, algunos productos intermedios pueden ser tóxicos a los microorganismos, especialmente en las dehalogenaciones oxidativas.

El pentaclorofenol y tetraclorofenol son biotransformados a triclorofenol por reducción, pero este último ya no es reducido ni oxidado por microorganismos en condiciones aerobias ni anaerobias.

### **Oxidación catalítica**

La oxidación de soluciones acuosas diluidas de contaminantes orgánicos usando agentes oxidantes como el oxígeno molecular y el peróxido de hidrógeno en presencia de un catalizador se presenta como una alternativa para purificar aguas residuales.

En este proceso los compuestos orgánicos son oxidados a dióxido de carbono y/o compuestos orgánicos más fácilmente biodegradables a temperaturas y presiones mucho más bajas que los procesos térmicos no catalizados. Kulkarni y Dixit (1) propusieron un mecanismo de oxidación del fenol con un catalizador de  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  siendo el agente oxidante sulfito-oxígeno disuelto ( $\text{SO}_3 \cdot \text{O}_2$ ), en el cual se obtienen productos de ruptura, acoplamiento y de oxidación total. Los productos de ruptura son los ácidos maléico, acético, fórmico, oxálico, glioxálico, succínico, mucónico, fumárico, y acrílico; en los de acoplamiento se tienen hidroquinonas, catecol, orto y para-benzoquinonas; y de oxidación total son el dióxido de carbono y el agua.

Loffe y Rubinskaya, han realizado la oxidación de compuestos orgánicos (entre ellos el fenol) donde el agua líquida oxida los contaminantes a altas temperaturas ( $150\text{-}280^\circ\text{C}$ ) por acción de un catalizador conformado por metales nobles (Ni, Pd, Pt, Re y Rh) soportados en  $\text{Al}_2\text{O}_3$  y en carbón activado.

El punto clave en la efectiva oxidación catalítica heterogénea de compuestos orgánicos en aguas residuales es encontrar un catalizador apropiado, de manera que la temperatura y la presión del proceso sean las más bajas posibles. Levec et al., han desarrollado catalizadores de CuO, ZnO y CoO soportados en un cemento poroso tratado por vapor, capaces de promover la oxidación de compuestos orgánicos en soluciones acuosas utilizando oxígeno molecular como agente oxidante y a temperaturas por debajo de  $150^\circ\text{C}$ . Con estos nuevos catalizadores el proceso de oxidación catalítica ofrece un gran potencial para la oxidación parcial o total de compuestos orgánicos tóxicos presentes en aguas residuales. Se han hecho estudios comparativos entre el método catalítico de oxidación y otras técnicas, en los cuales se mostró que la catálisis heterogénea es más efectiva en términos de requerimientos de tamaño de reactor, tiempos de residencia y costos.

Pintar y Levec han observado la formación de polímeros en procesos de oxidación catalítica heterogénea de aguas residuales; estas polimerizaciones homogéneas reducen apreciablemente la extensión de la oxidación total hasta el punto en que sólo un 50-60 % del contenido de carbono inicial es convertido en

dióxido de carbono. Algunos resultados similares se han obtenido para el caso de oxidaciones no catalizadas de soluciones acuosas de fenol en fase líquida y en la oxidación con agua supercrítica.

### 1.15 Cinética química

Es la parte de la química-física que estudia la velocidad de las reacciones y la trayectoria para llegar de los reactivos a los productos. La velocidad de reacción se da en unidades de moles/l.s (concentración/unidad de tiempo). La velocidad de una reacción se expresa más generalmente como:  $v = k [A] [B]$ , donde  $k$ : constante de velocidad es numéricamente igual a la velocidad de la reacción si la concentración de los reactivos es igual a 1. Físicamente indica la influencia numérica que tienen la temperatura y la naturaleza de los reactivos en la reacción que se está estudiando.

Los órdenes de reacción, son números de factores de concentración de los que depende la velocidad de la reacción. No se pueden predecir, son experimentales.

Suponiendo los órdenes = 1, se dice entonces que la reacción es de orden 1 con respecto al reactivo A y de orden 1 con respecto al reactivo B. El orden de la reacción será la suma de los órdenes de los reactivos (en este caso el orden de la reacción es 2). Los órdenes no tienen por qué ser enteros, también pueden ser funciones e incluso se dan los órdenes negativos. A diferencia de esto, la " $k$ " podrá ser todo lo pequeña que se quiera pero jamás será negativa.

Las unidades de " $k$ " vendrán dadas en función del orden global de la reacción que se está estudiando. Para determinar los órdenes de reacción se emplea el método de las velocidades iniciales donde se mantiene la [B] y [C] y se varía la de A para calcular. Si se varía [A] y se mide la velocidad al principio de la reacción nada más mezclar los reactivos, entonces se obtiene la influencia de la [A] en la velocidad de reacción. De esta manera y operando análogamente se puede obtener en los demás casos el orden de reacción.

## **Métodos experimentales empleados para determinar la velocidad de reacción:**

Los métodos experimentales se dividen básicamente en dos grandes grupos:

- a. Métodos Químicos
- b. Métodos Físicos

Los métodos químicos presentan varios inconvenientes: Son destructivos. Ejemplo: valoración ácido-base. Hay competencia de reacciones. Para evitar este fenómeno debemos congelar la reacción y para ello hay dos posibilidades: bajar la temperatura y añadir más líquido.

Los métodos físicos se basan en seguir la variación de alguna propiedad física que esté directamente relacionada con la concentración de la especie en el tiempo. Ejemplo: en gases; análisis de la presión, conductividad, polaridad, espectros.

## **Factores que influyen en la velocidad de una reacción**

1. Naturaleza de los reactivos (enlaces, grupos funcionales)
2. Concentración de las especies reactivas.
3. Temperatura.
4. Grado de disgregación de los reactivos.
5. Presencia de catalizadores (factor fundamental), tanto para acelerar como para retardar la reacción. Un catalizador no consigue que se realice una reacción que no se da.

## **Influencia de la concentración en la velocidad de reacción**

Vamos a ver las ecuaciones que rigen la velocidad de la reacción en relación con las concentraciones de los reactivos.

Si la concentración no influye para nada hablaremos de reacciones de orden cero. Estas reacciones son poco frecuentes pero hay un grupo de reacciones que son las descargas de gases sobre superficies metálicas (fenómeno en el

que se basan las bombillas). Independientemente de la concentración del gas será la velocidad de desaparición del metal siempre y cuando la superficie del metal esté completamente cubierta de gas.

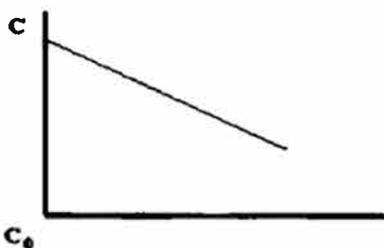
### Reacciones de orden cero

$$v = -dC/dt = kC \rightarrow -dC/dt = k$$

$C_0$ : concentración inicial de la especie

$C$ : concentración actual de la especie

$$C_0 - C = kt \rightarrow C = C_0 - kt$$



Gráfica de una reacción de orden 0.

Definimos el tiempo de semidescomposición ( $t_{1/2}$ ) como el tiempo necesario para reducir a la mitad la cantidad inicial de la especie.

$$C_0/2 = C_0 - kt_{1/2} \rightarrow t_{1/2} = C_0 / 2k$$

### Reacciones de orden 1

Generalmente es el caso más corriente.

Ej: Descomposición del  $N_2O_5$

$$v = -dC/dt = kC \rightarrow -dC/dt = kC$$

$\ln C = \ln C_0 - kt$  (pendiente de la recta es la  $k$  de la  $v$ ). Sacando antilogaritmo ambas ecuaciones se tiene la ecuación  $C = C_0 e^{-kt}$



El tiempo de semidescomposición:

$$\ln C_0/2 = \ln C_0 - k = \ln 2/k$$

En una reacción de primer orden el tiempo de descomposición es independiente de la concentración inicial.

Ej: todas las reacciones nucleares de descomposición.

### **Influencia de la temperatura en la velocidad**

Antiguamente se había visto que la velocidad de una reacción aumenta a medida que aumentaba la temperatura. Fue Arrhenius el primero que encontró una ecuación que relacionaba las constantes de velocidad y la temperatura. Encontró que la velocidad cumplía que:  $\log K = f(1/T)$  expresado en grados Kelvin. De estos datos empíricos llegó a:  $K = A \cdot e^{-E_a/RT}$ . A: factor de frecuencia, mide el número de choques que existen entre los reactivos cuando se tiene 1 mol de dichos reactivos por  $\text{cm}^2$  (tiene las mismas unidades que K). Esta idea sobre A está basada en la teoría de colisiones que nos decía cómo se comportaban las moléculas chocando en distintas direcciones lo que provoca una variación en la velocidad de reacción.

$E_a$ : Para explicar el significado de esta magnitud recurrimos a la teoría del complejo activado en el que cobra gran importancia la energía de las moléculas. Sólo aquellas moléculas con una determinada energía (energía de activación) serán capaces de sufrir la reacción. Cuanto más alta sea la energía de activación menos moléculas conseguirán alcanzarla, y por ello menos moléculas sufrirán la reacción.

A medida que aumenta la temperatura la  $E_a$  del proceso será alcanzada por más moléculas por ello la velocidad de su reacción será mayor.

### **Catalizadores**

Son sustancias que varían la velocidad de la reacción. Normalmente los catalizadores son aceleradores de la velocidad, pero también en algunos casos los catalizadores retardan la reacción. La función de los catalizadores es

modificar la forma de pasar de los reactivos a los productos, pero los catalizadores nunca consiguen que se de una reacción que anteriormente no se daba.

#### **Características de los catalizadores:**

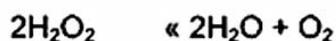
- Una pequeña cantidad de catalizador, puede catalizar mucho reactivo.
- En principio no se consumen.

Según en el estado de agregación en que se encuentren con relación al reactivo los dividiremos en:

**Catálisis homogénea:** Cuando el catalizador y el reactivo se encuentran en el mismo estado de agregación. Es la catálisis menos frecuente, un ejemplo puede ser la descomposición del agua oxigenada.



Para acelerar esta reacción añadiremos  $\text{I}^-$ :



El catalizador cumple su función y luego se regenera, lo que ocurre es que aumenta la velocidad en las reacciones consecutivas 2 y 3, y por tanto acelera la reacción global 1.

**Catálisis heterogénea:** El catalizador se encuentra en distinto estado de agregación que los reactivos. Este tipo de catálisis se utiliza mucho en ingeniería química ya que los reactivos suelen ser gases o reactivos en disolución y el catalizador suele ser un sólido.

Ejemplo: hidrogenación de dobles enlaces. La catálisis se favorece adicionando catalizadores sólidos como platino o paladio. La presencia de paladio fija las posiciones del doble enlace (alqueno) y por otra parte favorece la ruptura del

**enlace** de la molécula de  $H_2$  con lo cual se obtienen átomos de hidrógeno que hacen que la velocidad de la hidrogenación aumente.

**Autocatálisis:** uno de los productos de la reacción sirve como catalizador de la reacción.



La formación de más  $Mn^{2+}$  aumenta la velocidad de la reacción.

**Catálisis bioquímica:** constituyen los catalizadores conocidos como enzimas, sin su presencia no se darían las reacciones biológicas de la vida.

### Mecanismos de reacción

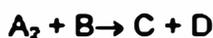
Cuando hablamos de procesos químicos en una reacción, esta reacción se suele dar en varios procesos elementales para pasar de reactivos a productos.



$$V = K [A]^2 [B]$$

Tendremos que hablar de molecularidad de la reacción, que nos indica el número de moléculas que intervienen en la reacción es equivalente a la lentitud. Para esta reacción diríamos que es trimolecular ya que tienen que reaccionar tres moléculas.

Nosotros podemos proponer:



Estas son etapas consecutivas. Nosotros tenemos que intentar aislar la especie que proponemos. en este caso la especie  $A_2$ . Si no podemos aislarlo tendremos que detectarlo mediante métodos físicos o químicos y si tampoco podemos detectarlo hemos de llegar a que la especie  $A_2$  es una especie inestable. Tenemos que detectar cual de las dos etapas es la determinante de la reacción que será aquella que sea más lenta de todas. Suponemos que sea la etapa 1, de manera que la velocidad sería:

$V = K [A]^2$  no equivale a la obtenida experimentalmente

Ahora suponemos que la más lenta es la segunda lo que indica que la velocidad sería:  $V = k[A_2][B]$  vemos que  $[A_2]$  no aparecía en la experiencia obtenida experimentalmente por ello la pondremos en función de los reactivos.



Tenemos velocidad directa y velocidad inversa y en equilibrio dinámico  $V_d = V_i$

$$V_d = K_d[A]^2$$

$$K_d[A]^2 = K_i[A_2]$$

$$V_i = K_i[A_2]$$

$$K_d/K_i [A]^2 = [A_2]$$

Si sustituimos en la expresión de la velocidad experimental

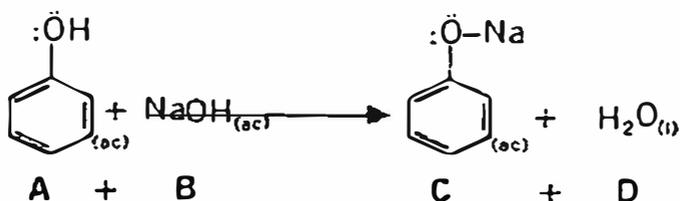
$$V = K K_d/K_i [A]^2 [B]$$

Esto significa que el mecanismo que proponemos se ajusta a lo que teníamos por ello es factible pero no estamos seguros de que sea el mecanismo real ya que puede haber otros mecanismos que nos den el resultado obtenido experimentalmente.

Tenemos que intentar aislar, identificar la especie sobre la que hemos trabajado.

### Reacciones de primer orden

Una reacción de primer orden es aquella en la cual se encuentra experimentalmente que la velocidad de reacción es directamente proporcional a la concentración de la sustancia reaccionante. La situación se describe matemáticamente de la siguiente manera:



$$-\frac{dA}{dt} = kA \quad ; \quad -\frac{dB}{dt} = kB \quad ; \quad -\frac{dC}{dt} = kC \quad ; \quad -\frac{dD}{dt} = kD$$

Donde: A, B, C y D es la concentración del material, k es un factor de proporcionalidad t, el tiempo y  $-\frac{dA}{dT}$  es el régimen a que disminuye,  $\frac{dC}{dt}$  es el régimen de aparición de la concentración de fenolato.

Integrando esta ecuación diferencial simple.

$$\ln c = k_3 + cte \quad \dots\dots\dots(1)$$

$$\log c = \frac{k_3}{2.303} + cte \quad \dots\dots\dots(2)$$

Es equivalente que una reacción de primer orden se produce una línea recta cuando el logaritmo de la concentración se traza en función del tiempo.

$$\int_{c_1}^{c_2} \frac{dc}{c} = k \int_{T_1}^{T_2} dt \Rightarrow K = \frac{2.303}{T_2 - T_1} \log \frac{C_1}{C_2} \quad \dots\dots\dots(3)$$

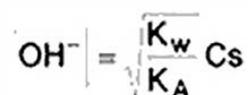
Modificando la ecuación:

$$k = \frac{2.303}{t} \log \frac{C_0}{C} \Rightarrow C = C_0 e^{-kt} \quad \dots\dots\dots(4)$$

## 1.16 Cálculo del ph de sales hidrolizadas

### a. Hidrólisis de las sales de ácidos débiles.

Para una sal formada por una base fuerte y un ácido débil vale la reacción:



Lo que indica que la alcalinidad debida a la hidrólisis de una sal derivada de un ácido débil con una base fuerte es proporcional a la raíz cuadrada del

producto iónico del agua y la concentración molar de la sal Cs e inversamente proporcional a la raíz cuadrada de  $K_A$ .

$$C_s = 0.1 \text{ N} = 0.1 \text{ s/L}$$

$$K_w = 10^{-14}; K_A = 1.28 \times 10^{-10}$$

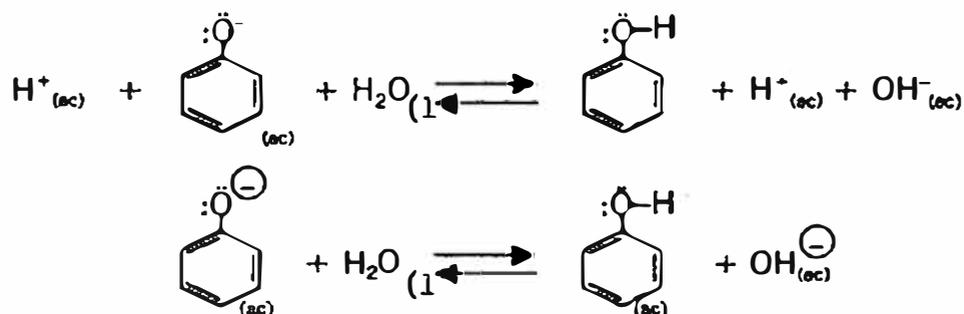
$$[\text{OH}^-] = \sqrt{\frac{10^{-14} \times 0.1}{1.28 \times 10^{-10}}} = 0.27951 \times 10^{-2}$$

$$\Rightarrow \text{pOH} = 2.55 \text{ y pH} = 11.45$$

### b. Constante de hidrólisis y grado de hidrólisis

**Caso 1:** Sal de un ácido débil y una base fuerte.

El equilibrio en la solución de una sal MA, se puede representar por:



**Figura N° 4.- Hidrólisis de ácido fenólico con base Na(OH).**

Aplicando la ley de acción de masa, se obtiene:

$$\frac{a_{\text{OH}^-} x a_{\text{MA}}}{a_{\text{A}^-}} = \frac{[\text{OH}^-][\phi - \text{O} - \text{H}]}{[\phi - \text{O}^-]} \times \frac{f_{\text{OH}^-} f_{\text{MA}}}{f_{\text{A}^-}} = K_h$$

Donde:  $a$ ,  $f$  [ ], corresponden a las actividades, los factores de actividad y las concentraciones, y  $K_h$  es la constante de hidrólisis. La solución se supone diluida; la actividad del agua no disociada se puede tomar como constante. En

soluciones diluidas, la fuerza iónica es pequeña, es decir,  $f_{\text{OH}^-} / f_{\text{A}^-} = 1$ , entonces la ecuación se reduce:

$$K_h = \frac{[\text{OH}^-][\text{C}_6\text{H}_5\text{O}^-]}{[\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}]}$$

**c. Cálculo de pH:**

$$\text{pH} = \frac{1}{2} \text{PKw} - \frac{1}{2} \text{Pka} + \frac{1}{2} \log [s]$$

**d. Cálculo de constante de hidrólisis.**

$$K_h = \frac{k_w}{k_a} = \frac{10^{-14}}{1.28 \times 10^{-10}} \Rightarrow K_h = 7.8 \times 10^{-5}$$

**e. Grado de hidrólisis.**

$$k_h = \frac{x^2}{(1-x)V}$$

**f. Concentración de hidrógeno.**

Si la concentración estuviera completamente hidrolizada, la concentración del fenol producido sería 0.1 M. Pero el grado de hidrólisis es 1.8%, por eso, la concentración del fenol es  $1.8 \times 10^{-3} \text{M}$  [ $1.8 \times 10^{-2} \times 0.1 \text{M}$ ], que es igual a la concentración producida de ión hidróxido:

$$\text{pOH} = -\log 1.8 \times 10^{-3} = 2.745.$$

$$\text{pH} = 14.0 - 2.745 = 11.25$$

**Cálculo de pH (otra manera):**

$$\text{pH} = \frac{1}{2} \text{PKw} + \frac{1}{2} \text{Pka} + \frac{1}{2} \log [s] \quad \dots\dots\dots(5)$$

$$\text{pH} = -\frac{1}{2} \log 10^{-14} - \frac{1}{2} \log (1.28 \times 10^{-10}) + \frac{1}{2} \log 10^{-1}$$

$$\text{pH} = 7 + 5(1) - \log 1.28 - 0.5$$

$$\text{pH} = 12 - 0.26 - 0.5 \Rightarrow \text{pH} = 11.25$$

### 1.17 Destilación

La destilación es el método de purificar líquidos por calentamiento isobáricos y condensación subsiguiente de los vapores; la nueva fase, el vapor de condensación o destilado, es más puro, de acuerdo con la regla general de los cambios de fase.

Usando el material en el laboratorio, agua residual fenólica, se coloca en el balón de destilación que posee una tubuladura lateral que conecta con el condensador de Liebig, éste viene a ser un intercambiador de calor en contracorriente: el agua de enfriamiento avanza en sentido contrario al del vapor y se lleva la entalpía de éste y lo condensa; en el vaso de la derecha se recibe el destilado. El proceso de calentamiento se controla con el termómetro, cuyo bulbo debe quedar a la altura de la salida de los vapores hacia el condensador.

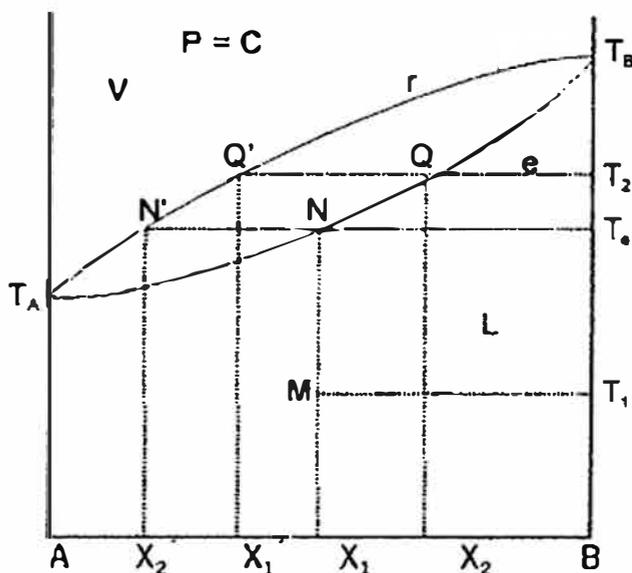


Figura N°5.- Gráfico isobárico en la destilación

Tenemos el gráfico isobárico para nuestro sistema hipotético A/B. Sea M el punto representativo de la mezcla líquido de composición inicial  $X_1$  a la temperatura ambiente  $T_1$ . Al empezar a calentar, la temperatura de líquido se eleva y el proceso sigue el curso MN que corresponde a una isopleta – isobárica. En N se alcanza la temperatura de ebullición  $T_e$  y los vapores, que condensados pasan al vaso de destilado, tienen la composición que indica la curva de rocío ( $r$ ) a esa temperatura, es decir  $x_1' < x_1$ . El condensador es pues, más pobre en el soluto y, recíprocamente, más rico en el solvente; por lo tanto al continuar la destilación, el residuo del balón se hace cada vez más rico en el soluto y su temperatura de ebullición va aumentando, es decir, se corre sobre la curva de burbuja o ebullición ( $e$ ) hacia la derecha ( $N \rightarrow Q$ ). Así, cuando la temperatura es

$T_2$ , la composición del residuo es ya  $x_2 > x_1$  y la de los vapores  $x_2' > x_1'$ , o sea que la composición del destilado también se corre a la derecha ( $N' \rightarrow Q'$ ).

El condensado se recibe en un vaso precipitado. El condensado inicial tiene poca composición de fenol, a lo largo de la destilación se viene incrementando la concentración del fenol por propiedad azeotrópica e hidrólisis que sufre la reacción. Las primeras fracciones son ricas en el solvente (producto de cabeza); las últimas (producto de cola) son ricas en el soluto.

En la técnica la destilación fraccionada se realiza en forma continuada en una torre o columna de destilación. Dicha torre es un cilindro vertical dividido en varias secciones paralelas y equidistantes, por los llamados perforados.

## 1.18 Capacidad calorífica

### Calor específico

El calor específico es una magnitud física que se define como la cantidad de calor que hay que suministrar a la unidad de masa de una sustancia o sistema termodinámico para elevar su temperatura en una unidad (kelvin o grado Celsius). En general, el valor del calor específico depende de dicha temperatura inicial. Se la representa con la letra  $c$  (minúscula).

En forma análoga, se define la capacidad calorífica como la cantidad de calor que hay que suministrar a toda la masa de una sustancia para elevar su temperatura en una unidad (kelvin o grado Celsius). Se la representa con la letra  $C$  (mayúscula).

Por lo tanto, el calor específico es la capacidad calorífica específica, esto es  $c = C/m$ , donde  $m$  es la masa de la sustancia.

El calor específico es una propiedad intensiva de la materia, por lo que es representativo de cada sustancia; por el contrario, la capacidad calorífica una propiedad extensiva representativa de cada cuerpo o sistema particular.<sup>4</sup>

### Ecuaciones básicas

El **calor específico medio** ( $\hat{c}$ ) correspondiente a un cierto intervalo de temperaturas  $\Delta T$  se define en la forma:

$$\hat{c} = \frac{Q}{m \Delta T}$$

donde  $Q$  es la transferencia de energía en forma calorífica en el entre el sistema y su entorno u otro sistema,  $m$  es la masa del sistema (se usa una  $n$  cuando se trata del calor específico molar) y  $\Delta T$  es el incremento de temperatura que experimenta el sistema. El **calor específico** ( $c$ ) correspondiente a una temperatura dada  $T$  se define como:

$$c = \lim_{\Delta T \rightarrow 0} \frac{Q}{m \Delta T} = \frac{1}{m} \frac{dQ}{dT}$$

El calor específico ( $c$ ) es una función de la temperatura del sistema; esto es,  $c(T)$ . Esta función es creciente para la mayoría de las sustancias (excepto para los gases monoatómicos y diatómicos). Esto se debe a efectos cuánticos que hacen que los modos de vibración estén cuantizados y sólo estén accesibles a medida que aumenta la temperatura. Conocida la función  $c(T)$ , la cantidad de calor asociada con un cambio de temperatura del sistema desde la temperatura inicial  $T_i$  a la final  $T_f$  se calcula mediante la integral siguiente:

$$Q = m \int_{T_i}^{T_f} c dT$$

En un intervalo donde la capacidad calorífica sea aproximadamente constante la fórmula anterior puede escribirse simplemente como:

$$Q \approx mc\Delta T$$

### Unidades de calor específico

En el Sistema Internacional de Unidades, el calor específico se expresa en julios por kilogramo y por kelvin ( $\text{J}\cdot\text{kg}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ ); otra unidad, no perteneciente al SI, es la caloría por gramo y por kelvin ( $\text{cal}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ ). Así, el calor específico del agua es aproximadamente  $1 \text{ cal}/(\text{g}\cdot\text{K})$  en un amplio intervalo de temperaturas, a

la presión atmosférica; exactamente  $1 \text{ cal}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$  en el intervalo de  $14,5 \text{ }^\circ\text{C}$  a  $15,5 \text{ }^\circ\text{C}$  (por la definición de la unidad caloría).

En los Estados Unidos, y en otros pocos países donde se sigue utilizando el Sistema Anglosajón de Unidades, el calor específico se suele medir en BTU (unidad de calor) por libra (unidad de masa) y grado Fahrenheit (unidad de temperatura).

La BTU se define como la cantidad de calor que se requiere para elevar un grado Fahrenheit la temperatura de una libra de agua en condiciones atmosféricas normales (Resnik, Halliday & Krane (2002). *Física Volumen 1*. Cecsa. ISBN 970-24-0257-3).

**El calor específico del agua =  $C_e = 1.0 \text{ cal/g } ^\circ\text{C} = 4.186 \text{ J/g } ^\circ\text{C}$ .**

**Capacidad Calorífica, 1 g de agua es igual a  $1 \text{ cal/K}$ . ( $\text{Cal}/^\circ\text{C}$ )**

### 1.19 Cálculo de calor de neutralización teórico

#### Calor de reacción

El calor es la energía que un sistema intercambia con otro o con sus alrededores como consecuencia de un gradiente de temperatura. Este calor se puede medir directamente mediante el uso de un calorímetro; por lo tanto. Podemos medir la entalpía de una reacción haciendo que ésta se produzca en el interior de un calorímetro y determinando el calor de esa reacción.

#### Calor de neutralización

Cuando un ácido reacciona con una base, se libera una considerable cantidad de calor. Ya que la neutralización entre protones e iones hidroxilo disueltos en agua, la medida del calor de neutralización corresponde a la entalpía de formación del  $\text{H}_2\text{O}$  a partir de los iones  $\text{H}_3\text{O}^+$  y  $\text{OH}^-$



Por lo tanto el calor de neutralización se entiende como el calor generado cuando un ácido reacciona con una base para producir agua; el proceso de neutralización comprende únicamente la combinación del ión hidrogeno e hidroxilo para formar agua no ionizada



Cuando una solución diluida de un ácido fuerte se neutraliza con una solución diluida de una base fuerte, el calor producido en la reacción por mol de agua formada es constante e independiente del ácido y la base empleada en la neutralización, como también de su concentración.

Cada vez que ocurre un cambio químico, existe un intercambio definido de calor. German Hess demostró que el valor encontrado para este calor de reacción es independiente del camino seguido para realizarla, segunda ley de la termodinámica.

Las reacciones que ocurren durante un proceso pueden ser endotérmicas, si absorben calor, o exotérmicas, si desprenden calor. Los cambios endotérmicos se expresan con signo positivo, y los cambios exotérmicos con signo negativo, de acuerdo con la primera ley de la termodinámica. El cambio de entalpía ocurrido en la reacción directa es exactamente opuesto en la reacción inversa. Este efecto térmico es el mismo sin importar si la reacción ocurre en una o varias etapas. La magnitud del cambio depende de la constitución, el estado físico de reactivos y productos y de la expresión estequiométrica.

$(\Delta_{\text{neut}} H^\circ T)$ .

La ecuación de neutralización para la reacción entre un ácido fuerte o una base fuerte<sup>(1)</sup>, es decir aquellos compuestos que esencialmente se ionizan o disocian en un 100% es:

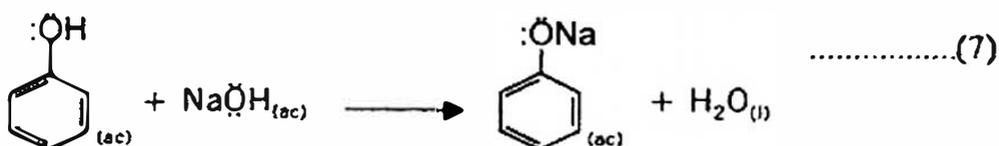


Dadas  $\Delta_f H^\circ_{298} / (\text{KJ mol}^{-1}) = -285.83, 0$  y  $-229.494$  para el agua, el  $\text{H}^+$  y el  $\text{OH}^-$ , respectivamente.

Realizando cálculo se obtiene:

$$\Delta_{\text{neut}} H^\circ_{298} = -55.836 \text{KJ}$$

Considerando la neutralización de un ácido débil, como el fenol con una base fuerte como el NaOH.

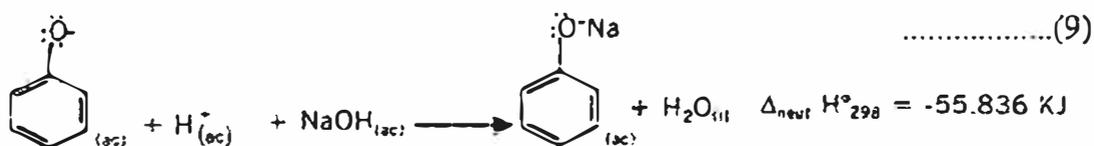
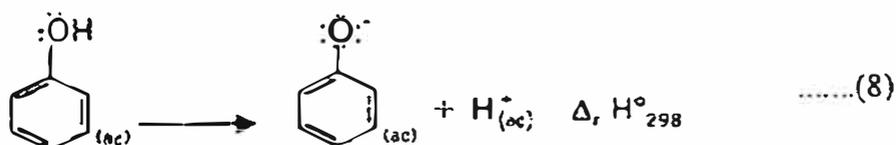


Dadas  $\Delta_f H^\circ_{298} / (\text{KJ mol}^{-1}) = -299.5944; -285.83; -470.144; -68.245$  para el  $\text{H}_2\text{O}$  fenolato, NaOH y fenol respectivamente.

Sustituyendo los datos se obtiene:

$$\Delta_{\text{neut}} H^\circ_{298} = [(1) (-299.5944) + (-285.83)] - [(1) (-470.114) + (-68.245)] \\ = -47.0645 \text{KJ}$$

Puesto que el fenol es un ácido débil, la reacción de titulación puede considerarse como la suma de los dos pasos:



En donde el proceso de ionización necesitó:

$$\Delta_r H^\circ_{298} = (-47.0654) - (-55.836) = 8.7706 \text{KJ}.$$

## 1.20 Tratamiento estadístico de datos

En la siguiente discusión, tenemos que ver con N intentos para medir una cierta cantidad, cuyo valor verdadero es T. Cada uno de los N intentos da origen a una estimación experimental de T, llamada X. Para que nuestras interpretaciones estadísticas sean confiables, el valor de N debe ser grande, quizás mayor que 30. Es más típico que operemos con determinaciones analíticas de sólo tres a cinco muestras, por lo que nuestras inferencias estadísticas son bastante débiles. A estos datos estadísticos se les saca:

- Promedio o valor promedio.
- Desviación individual del promedio.
- Desviación media.
- La mediana.
- El rango.

### Rechazo de un valor sospechoso: la prueba Q.

Al finalizar una serie de mediciones, un analista a menudo observará que uno de los valores obtenidos llama su atención, por estar aparentemente muy lejos de concordar con el resto. La única base verdaderamente sensata para descartar este valor, es saber que algo anduvo mal con esa determinación en particular. Especialmente importante revisar todos los cálculos cuidadosamente, para descartar un posible error numérico. Si no se puede culpar a ninguno de tales tipos de error, para el resultado discordante, entonces es razonable aplicar la prueba Q.

Primero, se calcula el valor Q que se define así:

$$Q = \frac{(\text{Valor sospechoso}) - (\text{Valor vecino más cercano})}{\text{Rango}}$$

Si el valor absoluto (ignorando el signo) de Q es mayor que el indicado en la siguiente tabla, para el número apropiado de valores de datos, entonces el

Un valor sospechoso puede ser descartado con un 90% de confianza de que la decisión es correcta. Si la prueba Q indica que el valor sospechoso debiera ser mantenido como miembro válido del conjunto, se recomienda que el resultado final se informe como la mediana y no como el promedio de los valores.

Una vez que la prueba Q ha sido empleada para descartar un valor, no es válido volver a usar, para investigar acaso se pudiera descartar también un segundo dato.

**Tabla 2: Valores Q mínimos para una confianza del 90% en el rechazo.**

N	Q
3	1.94
4	0.76
5	0.64
6	0.56
7	0.51
8	0.47
9	0.44
10	0.41

N= Numero de intentos  
Q= Valor de rechazo al 90%

## 1.21 Toxicidad de fenol y aspecto humano

### Ecotoxicidad

Los compuestos fenólicos son tóxicos, carcinógenos, mutagénicos y teratogénicos, causan irritación en la piel y afectan la vida acuática cuando el contenido de fenol en los efluentes es mayor o igual a 5 mg/L (AMORNPRASERTSOOK & POLPRASERT & SOOKNICH, 1995; VEE RESH et al, 2005). Un ejemplo es el tratamiento de aguas contaminadas por 2-clorofenol. El 2-clorofenol es una molécula con una alta ecotoxicidad, lo que determina que sea muy difícil de tratar en sistemas biológicos convencionales. Solamente

microorganismos especialmente adaptados y mantenidos en equipos con unas características determinadas tienen capacidad para eliminarlo. Mediante la hidrodecloración el 2-clorofenol puede ser convertido en fenol, que tiene una toxicidad diez veces menor. El fenol también es difícil de degradar, pero la degradación se puede conseguir con mucha mayor facilidad que en el caso del 2-clorofenol. Pero además ocurre que en las condiciones en las que se lleva a cabo la hidrodecloración las moléculas orgánicas pueden incorporar también hidrógeno en insaturaciones y en grupos funcionales, por lo que el fenol puede derivar hasta ciclohexanona y ciclohexanol, una molécula menos tóxica y que además es más biodegradable al haber perdido el carácter aromático.

En las últimas tres décadas, la legislación ambiental mundial se ha centrado en exigir la protección de los cuerpos de agua dulce, pues la escasez de la misma y el incremento dramático de enfermedades como el cáncer y disfunciones del sistema nervioso en los animales y en el hombre han dado la voz de alerta para que se tomen medidas sobre la necesidad de la preservación de este recurso natural.

Entre los compuestos con más alta toxicidad presentes en las corrientes de agua se encuentra el fenol, el cual al reaccionar con el cloro que se utiliza en la mayoría de países para el tratamiento de agua potable, forma compuestos fenil-policlorados que son más tóxicos y más resistentes a la biodegradación que el mismo fenol. Como datos ecotóxicos de fenol en el medio acuoso se tiene:

Vida Acuática	Toxicidad (tiempo) EC50	Clasificación
Bacterias (Photobacterium phosphoreum)	EC50 = 25,6 mg/l (15 minutos)	Extremadamente tóxico.
Crustáceos (Daphnia Magna)	EC50 = 12 mg/l (24 horas)	Extremadamente tóxico.
Peces (Carassius auratus)	LD50 = 46 mg/l (24 horas)	Extremadamente tóxico.

Fuente: Región de Murcia Consejería de Sanidad Dirección General de Salud Pública Servicio de Sanidad Ambiental Ronda de Levante, 11 30008 Murcia Teléfono 36 25 77 Fax 36 60 40 E-mail: sanambi@listas.carm.es.

De la tabla se puede determinar que el riesgo para el medio acuático y terrestre es alto, que la presencia de fenol en el medio acuático crea un medio elevada toxicidad.

Por lo tanto es estrictamente necesaria la eliminación completa del fenol de las aguas residuales antes que éstas sean vertidas a los causes naturales (ríos, lagos y mares). La legislación ambiental peruana (ECA para agua) ha sido también estricta en este aspecto.

La eliminación efectiva de contaminantes orgánicos de las aguas residuales industriales es un problema de gran importancia y cuya solución es urgente. Entre los contaminantes más comunes se encuentran el fenol y los fenoles sustituidos, los cuales son pobremente biodegradables. Tienen un tiempo de vida media de descomposición entre 2 y 72 días, son extremadamente tóxicos a la vida acuática, además presentan un fuerte y desagradable olor; son irritantes para los ojos, las membranas mucosas y la piel; por simple absorción causan convulsiones, afectan el hígado y los riñones. La absorción por la piel de estos compuestos puede en algunos casos conducir a la muerte<sup>1</sup>.

En el Cuadro 1. Se puede observar el posicionamiento de los fenoles de acuerdo a su toxicidad en una lista publicada por la U.S. E.P.A. en 1991.

**Cuadro 1.** Compuestos fenólicos clasificados por la EPA dentro de las 275 sustancias más peligrosas en lo que se refiere a su toxicidad.

<b>Puesto</b>	<b>Nombre del Compuesto</b>	<b>Puntaje Total</b>
31	Pentaclorofenol	1028
85	Fenol	804
94	2,4,6-triclorofenol	780
115	2,4,5-triclorofenol	754
121	2,4-dinitrofenol	735

130	Tetraclorofenol	708
143	2,4-diclorofenol	662
243	2-clorofenol	507
245	2,4,6-triclorofenol <sup>2*</sup>	493

Es interesante comparar con los valores guía para otros tóxicos conocidos, porque se admiten hasta 100 microgramos por litro de cianuro, 50 de arsénico, pero solamente 2 de fenol. Es decir, que las normas vigentes consideran al fenol como más peligroso que el cianuro o el arsénico, porque lo admiten en una proporción mucho menor<sup>10</sup> (VILLALON & MONCLUS, 1974).

Debido a la naturaleza tóxica de algunos de estos compuestos, las normas peruanas (Estándares Nacionales de Calidad Ambiental para Agua, D.S. N° 002-2008-MINAM de fecha 31 de julio de 2008), limitan el contenido de fenoles a 0,003 mg / L en aguas que pueden ser potabilizadas con desinfección (Categoría 1: Población y Recreacional); 0,001 mg/L en ecosistemas marino costero-estuario (Categoría 4: Conservación del Ambiente Acuático) y en el Reglamento de la Ley General de Aguas, Decreto Supremo N° 007-83-SA de fecha 11 de marzo de 1983, también se asigna límite de contenido de fenol a 0.001 mg/L en aguas de abastecimiento domésticos con tratamiento equivalente a procesos combinados de mezcla y coagulación, sedimentación, filtración y cloración, aprobados por el Ministerio de Salud (Clase de Uso II); 0.001 mg/L en aguas de zonas de mariscos bivalvos (Clase de Uso V)<sup>2</sup>.

Las concentraciones de los efluentes fenólicos industriales varían entre 10 y 2000 ppm – partes por millón, dependiendo del tipo de industria-(NANOTI *et al.*, 1997), y cuando en contacto directo con ser humano, esta sustancia puede ser absorbida a través de las membranas de las mucosas de la piel. Las características de toxicidad del fenol en función de su concentración se presentan en el Cuadro 1.

<sup>2</sup> D.S. N° 002-2008-MINAM de fecha 31 de julio de 2008); Ley General de Aguas, Decreto Supremo N° 007-83-SA de fecha 11 de marzo de 1983.

**CUADRO 2- Toxicidad del fenol en función de su concentración.**

Concentración	Toxicidad
1.5 g	Dosis oral letal para un adulto
> 200 ppm	Inhibe la actividad biológica del suelo (AMORNPRASERTSOOK & POLPRASERT, 1996) y se toma bactericida (KOLACZKOWSKI <i>et al.</i> , 1997)
5 – 25 ppm	Dosis letal para la vida acuática (AMORNPRASERTSOOK & POLPRASERT, 1996; POLPRASERT & SOOKHANICH, 1995).
2 – 2.5 ppm	Le da al agua de beber sabor y olor característico cuando combinado con cloro (POLPRASERT & SOOKHANICH, 1995; ABDO <i>et al.</i> , 1997)

Producto contaminante del agua. Efecto bactericida. No permitir su incorporación al suelo ni a acuíferos. A continuación se señala que el fenol que tiene efecto bactericida. No se puede permitir su incorporación al suelo ni a acuíferos, que puede impactar a medios con presencia de crustáceos, peces y otros, con la cual se demuestra que el fenol es un compuesto ecotóxico en cualquier medio.

#### Ecotoxicidad

- Bacterias (*Photobacterium phosphoreum*) EC50 = 25,6 mg/l (15 minutos); Clasificación: Extremadamente tóxico.
- Crustáceos (*Daphnia Magna*) EC50 = 12 mg/l (24 horas); Clasificación: Extremadamente tóxico.
- Peces (*Carassius auratus*) LD50 = 46 mg/l (24 horas); Clasificación: Extremadamente tóxico.
- Medio receptor: Riesgo para el medio acuático = Alto  
Riesgo para el medio terrestre = Alto
- Observaciones: Elevada toxicidad.

Con relación a lo expuesto, durante los últimos años el papel del medio ambiente y la influencia de este en diferentes enfermedades, ha sido objeto de estudio de biólogos, ecologistas, epidemiólogos y médicos, creándose un mayor interés sobre la estrecha relación entre el medio ambiente y la salud.

## **Salud**

Se han descrito numerosos efectos en personas expuestas al fenol en el aire. Los efectos de exposición breve incluyen irritación de las vías respiratorias, dolor de cabeza y ardor de los ojos. Los efectos de largo plazo de la exposición a cantidades altas incluyen debilidad, dolor muscular, anorexia, pérdida de peso y fatiga. Los efectos de exposición prolongada a niveles bajos incluyen aumento de la tasa de cáncer de las vías respiratorias y de enfermedades cardiovasculares y efectos sobre el sistema inmunitario. En casi todos los casos de exposiciones en el trabajo asociadas con estos efectos también hubo exposición a otras sustancias químicas; por lo tanto, es difícil determinar si los efectos se deben al fenol, a otra sustancia o a la exposición a la combinación de sustancias químicas.

Es importante analizar dentro de punto vista laboral y salud y, las recomendaciones de la institución internacional que protege al trabajador. Para un centro de trabajo con presencia de fenol, la OSHA ha establecido un límite de 5 ppm para fenol en el aire para proteger a los trabajadores durante jornadas de 8 horas diarias, 40 horas a la semana. El NIOSH recomienda que la concentración de fenol en el aire del trabajo no exceda 5 ppm durante una jornada de 10 horas diarias y 16 ppm durante un período de 15 minutos. Debe notarse que estos límites asumen que no hay contacto de fenol con la piel. El NIOSH también considera que una concentración de 250 ppm de fenol en el aire representa peligro inmediato para la salud o la vida<sup>3</sup>.

---

<sup>3</sup> Agency for Toxic Substances and Disease Registry (ATSDR). ToxFAQs™ [en línea]. [Atlanta, USA]: septiembre 2006; [citado febrero de 2007]. fenol. Disponible en World Wide Web: <http://www.atsdr.cdc.gov/>.

La EPA recomienda un límite de 2 miligramos por litro (mg/L) para fenol en el agua potable. La EPA ha determinado que el nivel de fenol en cuerpos de agua (lagos, arroyos) se limite a 21 mg/L con el propósito de proteger la salud de los posibles efectos adversos de la exposición al fenol a través del consumo de agua y organismos acuáticos contaminados. La EPA requiere que derrames de 1,000 libras o más de fenol al ambiente se notifiquen a la Agencia<sup>4</sup>.

La preocupación por la presencia de compuestos clorofenoles en el medio acuático se deriva de los efectos nocivos de estas sustancias sobre el medio ambiente y sobre los organismos. Ante esta situación la Unión Europea ha ido desarrollando directivas fijando los contaminantes de las aguas que deben recibir especial atención por su toxicidad, persistencia y bioacumulación; en dichas directivas los compuestos organohalogenados ocupan un lugar destacado. En las sucesivas evoluciones de las directivas se han ido restringiendo los límites de emisión y para determinadas sustancias, denominadas prioritarias se establece una progresiva reducción de los vertidos hasta alcanzar su eliminación total. Entre estas sustancias prioritarias figuran numerosos compuestos organoclorados como el cloro y policloroalcanos, clorobencenos, clorofenoles, etc.

No se pueden estimar la fuente y la contribución relativa de cada ruta de exposición. Aun así, para personas no expuestas al fenol en el trabajo, las rutas de exposición posibles incluyen: respirar aire industrial contaminado; fumar o inhalar humo de tabaco de segunda mano; tomar agua de superficie o agua subterránea contaminada; tragar productos que contienen fenol; o a través de contacto de la piel con agua contaminada al bañarse o con productos que contienen fenol. Las personas que residen cerca de donde se derramó fenol o de sitios de desechos o vertederos pueden correr un riesgo de exposición más alto que otras personas. Si se encuentra fenol en un sitio de desechos cerca de viviendas que usan agua de manantiales para beber, puede que el agua esté contaminada. Si se derrama fenol en un sitio de desechos, es posible que una

---

<sup>4</sup> U.S. Environmental Protection Agency (EPA). Acute Exposure Guideline Levels (AEGs) [en línea]. [Washington, DC, USA]: abril 2004; [citado febrero de 2007]. Phenol. Disponible en World Wide Web: <http://www.epa.gov/oppt/intr/aegl/pubs/chemlist.htm> [www.atsdr.cdc.gov](http://www.atsdr.cdc.gov)  
Bibliografía: Acerca de la Agencia para Sustancias Tóxicas y el Registro de Enfermedades (ATSDR).

persona, por ejemplo un niño que juega en suelo que contiene fenol, tenga contacto de la piel o trague tierra o agua contaminada con fenol. El contacto de la piel con fenol o tragar productos que contienen fenol puede aumentar la exposición a esta sustancia. Este tipo de exposición ocurre raramente y generalmente dura poco tiempo. Sin embargo, el contacto de la piel con fenol durante su manufactura y uso es la ruta de exposición principal en el trabajo. En Estados Unidos, se estima que cerca de 584,000 personas están expuestas al fenol en el trabajo. La exposición total en el trabajo puede ser más alta que en otros lugares. El fenol es un producto de la combustión de carbón de madera y de desperdicios municipales sólidos. Por lo tanto, las personas que viven cerca de plantas de energía que usan carbón o petróleo, o que viven cerca de incineradores municipales pueden estar expuestas a niveles más altos de fenol. El fenol también se encuentra en el escape de automóviles; por lo tanto, las áreas de mucho tráfico vehicular probablemente tienen niveles altos de fenol.

Las enfermedades respiratorias son producidas por mielomeningoceles - quistes que impiden el normal cerramiento del tubo neural, que atacan el sistema nervioso y producen malformaciones. El mielomeningocele es producido por la reacción que producen las enzimas del cuerpo humano ante los hidrocarburos policíclicos aromáticos -tóxicos químicos- que se utilizan para el control de plagas en las plantaciones. Hasta un coadyuvante usado para mejorar la absorción del glifosato en soja, el Nonil Fenol Etoxilato es también un disruptor endocrino<sup>5</sup>. También, en cuanto al mecanismo fisiológico por el que dañan la salud y pueden causar la muerte, la bibliografía corriente indica que pueden producir cianosis, ya que transforman la hemoglobina de la sangre en metahemoglobina. De este modo, este componente esencial de la sangre pierde su capacidad de transportar oxígeno a los tejidos<sup>6</sup>.

Los clorofenoles pueden ser detectados cuando tan solo hay tres moléculas presentes en cien billones de moléculas de aire. Los clorofenoles pueden ser detectados cuando tan solo hay tres moléculas presentes en cien

---

<sup>5</sup> "Toxicología del Glifosato: Riesgos para la Salud Humana". en [www.ecoportai.org](http://www.ecoportai.org).

<sup>6</sup> (Sociedad Española de Medicina de Emergencias (SEMES): "Curso de Formación Continuada en Medicina de Urgencias", textos disponibles en Internet).

billones de moléculas de aire. Las propiedades del olor generalmente están asociadas con grupos funcionales de altas densidades de electrón. Es por lo tanto este control del olor el que está convirtiéndose en un factor importante para cada gestor y trabajadores ambientales de la producción<sup>7</sup>. Ahora es importante analizar desde punto de vista de olor que es muy característico del compuesto fenol, que se puede sentirse y olfatearse en el agua y en el aire, en centros de trabajo o en lugares que está muy cerca de fuente de generación de fenol en concentraciones considerables. Los efectos pueden ser causados, por ejemplo, por una disminución de la productividad de los empleados (tal como disminución de la capacidad de concentración), una pérdida de clientes en centros comerciales y un decrecimiento del valor de propiedades inmuebles en áreas que sufren molestias de olor. Las molestias por olor pueden causar efectos tanto físicos como mentales (efectos sobre la salud y experiencias negativas). Por los cuestionarios y los acontecimientos podemos determinar que los periodos de molestias por olor a menudo se relacionan con dolores de cabeza, náuseas, perturbaciones del sueño, pérdida de apetito y stress. Es por lo tanto este control del olor de fenol es muy importante y una tarea para cada gestor y trabajadores ambientales. El presente trabajo de investigación apunta también a reducir o minimizar olor característico de fenol en cuerpos de agua y en el aire<sup>8</sup>.

## **1.22 Marco legal nacional e internacional relacionado al fenol**

A continuación señalamos principalmente normas nacionales que están relacionados al control del compuesto fenol en aguas residuales industriales y agua potable por su capacidad de toxicidad, la misma que se puede encontrar en mayor detalle en el Anexo del presente trabajo de investigación:

- 1. Constitución Política del estado (Art.2° inc. 22)**
- 2. Código Civil (D.L. 295 - 1984)**

Relacionadas directamente con el derecho de vivir en un ambiente sano, en este sentido el artículo 961, establece que el desarrollo industrial

---

<sup>7</sup> <http://www.lennotech.com/espanol/tabla-de-sustancias-olorosas.htm>  
<sup>8</sup> [http://www.lennotech.com/espanol/feedback\\_esp.htm](http://www.lennotech.com/espanol/feedback_esp.htm)  
<sup>17</sup> [http://www.lennotech.com/espanol/feedback\\_esp.htm](http://www.lennotech.com/espanol/feedback_esp.htm)

debe abstenerse de perjudicar las propiedades contiguas, su seguridad, tranquilidad y la salud de sus habitantes.

3. **Reglamento de Seguridad y Salud Ocupacional Decreto Supremo N° 009-2005-TR (29.09.05).**
4. **Aprueban lineamientos para la elaboración de planes de contingencia en caso de derrame de hidrocarburos y sustancias nocivas al mar, ríos o lagos navegables R.D. 0497-98- DCG (12.12.98).**
5. **Aprueban Limite Máximo Permisible y valores referenciales para las actividades industriales, D.S. N° 003-2002-PRODUCE (4.10.2002).**
6. **Decreto Supremo N° 002-2008-MINAM (31.07.08)**

Aprueban los estándares nacionales de calidad ambiental para agua. De acuerdo con lo dispuesto por la Ley General de Medio ambiente, Ley 28611 y el Decreto legislativo 1013, se aprueban los estándares nacionales de calidad ambiental para agua.
7. **Establecen los Niveles Máximos Permisibles de Efluentes Líquidos para el Sub-Sector Hidrocarburos, Decreto Supremo N° 037-2008-PCM (30.05.08).**
8. **Salud, seguridad e higiene**

La Ley N° 26822 – “Ley General de Salud” establece que la protección de la salud es de interés público, es un derecho irrenunciable; y el ejercicio de la libertad de trabajo, empresa, comercio e industria se encuentran sujetos a las limitaciones que establece la ley en resguardo de la salud pública.

El TUO de la Ley Orgánica de Hidrocarburos, en su artículo 35° señala: “El Contratista está obligado a facilitar la labor de las entidades fiscalizadoras, a salvaguardar el interés nacional y atender la seguridad y la salud de sus trabajadores.”

El Decreto Supremo N° 043-2007-EM – “Reglamento de Seguridad para las Actividades de Hidrocarburos” tiene como objeto preservar la salud e integridad del personal; proteger a terceras personas de eventuales riesgos; así como mantener las instalaciones, equipos y otros bienes relacionados con las Actividades de Hidrocarburos, que garanticen la normalidad y continuidad de las operaciones.

El Decreto Supremo N° 009-2005-TR – “Reglamento de Seguridad y Salud en el Trabajo”, promueve una cultura de prevención de riesgos laborales y establece las normas mínimas para la prevención de estos riesgos.

El Decreto Supremo N° 032-2006-EM “Reglamento de las actividades de exploración y explotación de hidrocarburos”, en el Título II describe las disposiciones sobre seguridad, salud y ambiente durante las operaciones de exploración de hidrocarburos.

#### **9. Marina de Guerra del Perú – Dirección General de Capitanías y Guardacostas (DICAPI)**

La Ley de Control y Vigilancia de las Actividades Marítimas, Fluviales y Lacustres (Ley N° 26620), en su Art. 4 le otorga a la Dirección General de Capitanías y Guardacostas (DICAPI) la condición de Autoridad Marítima Nacional, así como la función de ejercer control y vigilancia para prevenir y combatir los efectos de la contaminación del mar, ríos y lagos navegables, y en general todo aquello que ocasione daño ecológico en el ámbito de su competencia con sujeción a la normas nacionales y convenios internacionales sobre la materia.

#### **10. Compartimentos Ambientales (Aguas)**

De conformidad a la legislación de aguas, le corresponde a la autoridad de salud velar por preservar la calidad de las aguas, debiendo vigilar el estricto cumplimiento de las disposiciones generales referentes al vertimiento de residuos de cualquier naturaleza que pudieran contaminar las aguas. Así, estas funciones son ejercidas por la Dirección General de Salud Ambiental

(DIGESA) a nivel nacional, y por las Direcciones Regionales de Salud (DIRESA) a nivel regional.

Asimismo, le corresponde a la autoridad de salud llevar un registro oficial de vertimientos de residuos a las aguas marítimas o continentales del país. En este sentido, todo vertimiento a cuerpos de agua en el territorio nacional debe contar, previamente, con una autorización sanitaria de vertimiento de aguas residuales, la misma que requerirá de un sistema de tratamiento adecuado. Para tal efecto, deberá estudiar las solicitudes de vertimiento de residuos, practicar las diligencias de inspección ocular correspondientes, verificar la calidad de los residuos materia del vertimiento e inspeccionar periódicamente para comprobar el cumplimiento de las disposiciones vigentes.

DIGESA deberá aprobar los proyectos de las instalaciones de tratamiento de desagües industriales en las aguas continentales y marítimas del país.

#### **11. Ley de Recursos Hídricos, LEY N° 29338 (31.03.09)**

La presente Ley regula el uso y gestión de los recursos hídricos. Comprende el agua superficial, subterránea, continental y los bienes asociados a esta. Se extiende al agua marítima y atmosférica en lo que resulte aplicable. Art. 79° de la Ley de Recursos Hídricos, establece que la Autoridad nacional del Agua autoriza el vertimiento del agua residual tratada a un cuerpo de agua natural continental o marina, previa opinión técnica favorable de las Autoridades Ambientales y de Salud sobre el cumplimiento de los Estándares de Calidad del Agua (ECA-Agua) y los Límites máximos Permisibles (LMP).

#### **12. Dictan disposiciones referidas al Otorgamiento de Autorizaciones de Vertimientos y de Reusos de Aguas Residuales Tratadas, Resolución Jefatural N° 0291-2009-ANA**

Art. 5°.- Disposiciones sobre valores límites, para efectos de la aplicación de lo dispuesto en los artículos 1°, 2° y 3° de la presente resolución, y hasta el 31

de marzo del 2010, LMP para fenol es  $0.5 \text{ mg/m}^3$ , para aguas de abastecimiento domestico con simple desinfección y  $100 \text{ mg/m}^3$ , para aguas de zonas de preservación de fauna acuática y pesca recreativa o comercial.

**13. Informe N° 3727-2004/DEEPA-DIPRHI/DIGESA (10.11.2004) y el Memorando N° 354-2005/DEEPA de la Dirección Ejecutiva de Ecología y Protección del Ambiente de la Dirección General de Salud Ambiental-DIGESA (04.07.2005), aprueba la clasificación de los recursos hídricos ubicados en el territorio de la Republica del Perú. Ejemplo, Rio Rimac y Chillón está clasificado como Clase II y III.**

#### **14. Acuerdos Internacionales**

Existe una serie de regulaciones y acuerdos internacionales que norman los asuntos ambientales en las actividades petroleras. A continuación, se presentan los principales acuerdos y convenios internacionales para esta actividad:

- **Objetivos del Milenio. ONU 2000.**

Es considerado el principal compromiso asumido por los países integrantes de la Organización de las Naciones Unidas y por las instituciones privadas a nivel mundial. Los ocho objetivos de desarrollo del Milenio incluyen el desarrollo sostenible de la sociedad y de los recursos naturales. Así el Objetivo 7 garantiza la sostenibilidad del medio ambiente y propone metas relacionadas con la reforestación, la conservación de la biodiversidad y la disminución de gases generadores del efecto invernadero y otras problemáticas ambientales. A través de este objetivo, las naciones del mundo y sus instancias públicas y privadas, se comprometen a aplicar acciones concretas a mediano y largo plazo para el cumplimiento de lo asumido como un compromiso por la humanidad.

- **Convenio Internacional** sobre cooperación, preparación y lucha contra la contaminación por hidrocarburos, adoptado en Londres el 30 de noviembre de 1990.
- **Convenio de Basilea** (Control de los Movimientos Transfronterizos de los Desechos Peligrosos).  
Contiene disposiciones sobre el control de los movimientos transfronterizos de los desechos peligrosos y su eliminación. Aprueban Convenio sobre el Control de los Movimientos Transfronterizos de los Desechos Peligrosos y su Eliminación Resolución Legislativa N° 26234 (21.10.93).

## II. OBJETIVOS

- **PRINCIPAL**

- Encontrar el método fisicoquímico apropiado para el tratamiento, recuperación y reuso del fenol en aguas residuales industriales y que tenga aplicación a nivel de planta.

- **ESPECIFICOS**

- Encontrar un método fácil en el manejo, eficiente en la recuperación y que el tratamiento demande menor costo.
- Contribuir al sector industrial con un método integral, fácil en el manejo, eficiente en la recuperación, y económico en el tratamiento de fenol en aguas residuales industriales y reducir/eliminar presencia de contaminantes (fenol) en el ambiente (en suelos, cuerpos de agua, en el aire) abiótico y biótico.
- Recuperar el fenol como fenolato de sodio, que es más fácil de separar del medio acuoso mediante una destilación a presión atmosférica.
- Adsorber el fenol con concentraciones mínimas presentes en el agua, mediante la adsorción con carbón activado granular.
- Reducir el impacto negativo al ambiente por presencia del fenol en cuerpos de aguas superficiales que podrían afectar al ecosistema acuático (fauna y flora), a través del nuevo método de recuperación de fenol en aguas residuales.
- Proteger al ecosistema acuático y medio ambiente.

## V. CONCLUSIONES

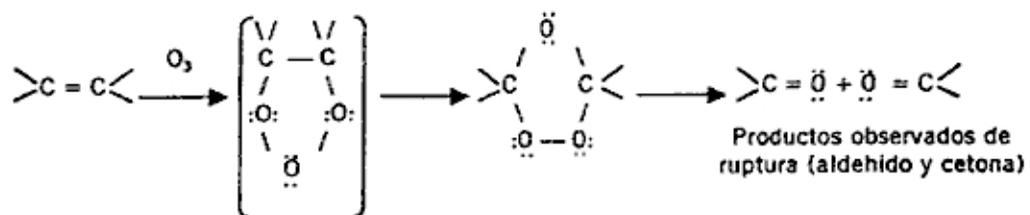
- 1 Se logró la separación del fenol de las aguas residuales industriales por tratamiento con hidróxido de sodio (NaOH), logrando una recuperación del 96.16% del fenol, como fenolato de sodio y el subproducto destilado con trazas de fenol, demostrándose experimentalmente que la solución problema inicial con 53800 ppm de concentración se puede extraer 51883 ppm de fenol.
- 2 La extracción química de fenoles con hidróxido de sodio es el método apropiado y eficaz en la recuperación de los mismos, cuando la concentración es elevada.
- 3 En las aguas residuales industriales con altas concentraciones de fenol, éste es extraído como fenolato de sodio. Esto se ha comprobado a través de los grupos OH del fenol por análisis de espectroscopia infrarrojo (IR) en la región de 1440 a 1500  $\text{cm}^{-1}$  (ver espectro N° 01 y 02) característico de compuestos de fenoles.
- 4 El método de extracción y separación de fenol desarrollado, contribuye a la investigación científica, a la ingeniería ambiental y al sector industrial, pues el método es demostrable, puede funcionar a nivel industrial; sobre todo es fácil de aplicar y el manipuleo de los reactivos utilizados debe efectuarse guardando estricto acuerdo con las normas ambientales para reactivos químicos peligrosos.
- 5 El subproducto destilado con presencia de fenol a bajas concentraciones es adsorbido totalmente usando lecho de carbón activado granulado, a temperatura ambiente. El destilado que pasa el lecho de carbón activado no contiene traza de fenol, la misma que es comprobado por el análisis espectrofotómetro-método colorimétrico (análisis cuantitativo), a una longitud de onda experimental de 470 nm.

- 6 El fenolato de sodio extraído de las aguas residuales industriales se recicla en el proceso químico de resinas fenólicas de tipo "las novolacas" en medio básico, con un excedente de formaldehído e hidróxido de sodio, demostrándose que el método desarrollado contribuye a la minimización de impacto negativo al ecosistema acuático principalmente.
- 7 Las industrias que generan aguas residuales industriales con presencia de fenol, tienen una alternativa con esta nueva técnica de recuperación de fenol para su reuso en el proceso químico, que significa ahorro de capital de producción y preservar al medio ambiente. El método funciona para procesos químicos de tipo batch y discontinuo a nivel industrial.
- 8 El concentrado (residual) obtenido después de tratamiento con soda se diferencia en el color. El fenolato de sodio se puede reconocer por el color naranja pardo y viscoso, mientras que el agua residual con presencia de fenol con hidróxido de sodio es de color naranja claro, que ambos son sustancias peligrosas.
- 9 Cuando el carbón activado está saturado de fenol se puede apreciar cualitativamente en el olor característico del fenol que sale del carbón activado. Se descarta su saturación de fenol con prueba cuantitativa (método calorimétrico).
- 10 El tratamiento de fenol con carbón activado también se puede llevar a cabo a una temperatura de 60 - 70°C, la diferencia de la eficiencia de adsorción es mínimo, hay una pequeña mejora en la adsorción de fenol a temperatura mayor de 50°C.

## **VI. RECOMENDACIONES**

- 1. El operario o el investigador que necesita aplicar este método, debe usar sus implementos de seguridad (mascara antigases, guantes, lentes y otros), toda vez que las sustancias utilizadas son reactivos y muy peligrosos para la salud humana.**
- 2. El presente estudio puede seguir desarrollando la aplicación en la industria a nivel de planta, ya que la recuperación de fenol fue exitoso y comprobado a nivel piloto.**
- 3. Continuar con las investigaciones con el objetivo de reducir el contenido de fenol, principalmente en el destilado.**
- 4. Reusar el residuo concentrado que fue separado como fenolato de sodio a través de una neutralización con ácido fuerte y obtener fenol puro para el reuso en el proceso químico para la obtención de resinas fenólicas.**
- 5. Evaluar el costo de tratamiento del destilado fenólico.**
- 6. A nivel piloto es necesario diseñar dos columnas de lechos de carbón activado para asegurar la adsorción total de trazas de fenol, es decir, el destilado debe pasar por dos columnas: primaria y secundaria.**
- 7. El balón de ensayo se debe destilar con agitador magnético en movimiento, para evitar adherencia del concentrado en las paredes del balón y para una destilación homogénea y rápida.**
- 8. La descarga del concentrado del balón se debe realizar a una temperatura de 40 - 60°C, para evitar la cristalización dentro del balón o en las paredes. Así como con el uso correcto de la máscara antigases y equipo de seguridad para evitar la respiración de vapor con presencia de fenol.**

9. Es necesario estudiar como eliminar al fenol del carbón activado, para reusar en el proceso de adsorción. Una de las alternativas, sería aplicar el tratamiento térmico para oxidar residuos combustibles a  $\text{CO}_2$  y  $\text{H}_2\text{O}$ .
10. Existe un tratamiento químico para romper el anillo bencénico y doble enlace carbono - carbono, utilizando ozono ( $\text{O}_3$ ), que recibe el nombre de ozonolisis:



## VII. FUENTES DE INFORMACIÓN

- 1) **Manual de Seguridad, RENFE. Dirección de Protección Civil. Fenol Materia Toxica: Información de Industrias Vencedor S.A.. Lima 2006.**
- 2) **F. Ullman. Enciclopedia de Tecnología Química Industrial. Edit. Gustavo Gili S.A. Barcelona (1950). Pag. 618-619.**
- 3) **Alan S. Wingrove, Robert L. Caret. Química Orgánica. Edit. Harla. México (1989). Pág.791.**
- 4) **James E. Bally, David F. Ollis. Biochemical Engineering Fundamental. 4<sup>th</sup> Edition. Edit. Mc Graw Hill, Chemical Engineering Series. New York (1984). Pag. 205-206.**
- 5) **Informacion Tecnica. Copyright-Hooker Chemical Corporation, Hooker Phenol, Hooker Chemical Plastics. Niagara Falls. New York (1983). Pag. 10-12.**
- 6) **Solomons, T.W. Graham. Química organica. Edit. Limusa. Mexico (2004). Pag. 142-144, 684-687, 1121-1131.**
- 7) **Fieser, Luis Fieser. Química Organica Superior. Tratados y Manual. 3ra Edicion. Edit. Limusa. Mexico (1966). Pag. 480-483.**
- 8) **Clifford J. Cregwell, Ulf Runquist, Malcolm M. Campbell. Analisis Espectral de Compuestos Organicos. Edit. Diana. Mexico (1986). Pag. 169-229.**
- 9) **W. Simon T. Clerc. Elucidacion Estructural de Compuestos Organicos por Metodos Espectroscopicos. Edt. Alhambra. España (1989). Pag. 14-17.**

- 10) **Clyde R. Metz.** Fisicoquímica. 2da. Edición. Editorial Mc. Graw Hill Interamericana S.A. Bogota (1991). Pag. 93.
- 11) **Castellan G.** "Fisicoquímica" 2da. Edición. Ed. Fondo Educativo Interamericano, EEUU, 1987, pág: 455 - 457.
- 12) **Daniels Farrington** "Fisicoquímica" 3ra Edición Ed. Continental, México, 1971. pág: 300 – 301.
- 13) **Alemzadeh I., F. Vossoughi y M. Houshamdi.** 2002. Phenol biodegradation by rotating biological contactor. Biochemical Engineering Journal. 11: 19-23..
- 14) **Amornprasertsook & polprasert & sookhanich.** 1995; **Vee Resh et al.** 2005).
- 15) **APHA, AWWA, WCF.** 1998. Standard methods for examination of water and wastewater. 20th Edition. American Public Health Association 1015 Fifteenth Street, N.W. Washington. D.C. U.S.A. 1207 p.
- 16) **Autenrieth R., J. Bonner, A. Akgerman, M. Okaygun y E. McCreary.** 1991. Biodegradation of Phenolic wastes. J. Hazard. Matter. 28: 29-53.
- 17) **Banerjee G.** 1997. Treatment of Phenolic wastewater in RBC reactor. Wat. Res. 31: 705-714.
- 18) **Behling E., J. Marin, E. Gutierrez y N. Fernandez.** 2003. Tratamiento aeróbico de dos efluentes industriales utilizando reactores biológicos rotativos de contacto. Multiciencias 3(2): 107-116
- 19) **Centro de Investigación Biológicas de la Universidad del Zulia, Maracaibo, Venezuela,** Volumen 39. N° 3, 2005, PP. 277-292. Treatment Of Glucose And Phenol Synthetic effluent in a Rotating Biological Contactor Reactor.

- 20) **Clifford J. Cregwe11, Ulaf Runquist, Malcolm M. Campbell.** 1986 .  
Análisis Espectral de Compuestos Orgánicos. Edit. Diana México. Pág.  
169-229.
- 21) **Clifton E. Meloan. Robert kiser.** 1973. Problemas y Experimentos en  
Análisis Instrumental, Edit. Reverte Mexicana S.A., México, Pág. 12 -13.
- 22) **Clyde R. Metz.** 1991. Físicoquímica 2da. Edición, Editorial Mc. Graw Hill  
Interamericana S.A. Bogota. Pág. 93.
- 23) **D e J, Ramaiah N, Mesquita A, Verlekar XN.** Tolerante to various  
toxicants by marine bacteria highly to mercury. Mar Biotechnol (NY) 2003;  
5(2): 185-93. 61(11): 3323-28.
- 24) **Díaz A., N. Rincon, J. Marin, E. Behling, E. Chacin Y N. Fernandez.**  
2005. Degradación de fen les durante el tratamiento biológico de aguas  
de producción petroleras. Ciencia 13(4). En prensa.
- 25) **F. Ullman.** 1950. Enciclopedia de Tecnología Química Industrial, Edit.  
Gustavo Gili S.A. Barcelona. Pág. 618 - 619.
- 26) **F.P Tredwell. Tratado de Química Analítica.** 1984. Análisis  
Cuantitativo. Tomo II, 5ta.Edición, Edit. Manuela Marín, Barcelona. Pág.  
620.
- 27) **Fieser y Fieser.** 1965. Química Orgánica, 3ra. Edit. Tratados y Manual  
Grijaldo S.A. México. Pag. 267-274.
- 28) **Frederick H. Getman y Farrington Daniels.** 1993. Tratado Moderno de  
Físico Química. Edit. Hasa, Argentina. Pág.348 - 349.
- 29) **Gonzáles E., M. Pract y M. Alpendurada.** 2001. Solid-phase  
microextraction coupledto liquid chromatography for the anal sis of  
phenolic com pouns in water. J. Chromatogr. A. 923: 45-52.
- 30) **Groggin, Unit Processes Organic.** 1958. Síntesis Internacional. Student  
Edition. Mc Graw Hill, Tokyo. Pág. 346

- 31) **Información Técnica. Copyright - Hooker Chemical Corporation, Houker Phenol. 1983. Hooker Chemical Plastics. Niagara Falls, N, Y. Pág. 10 -11 - 12.**
- 32) **Información Técnica. Mercantil Interamericana S.A. 2000. Water Quality. Información de Industrias Vencedor S.A. Lima Pág.27.**
- 33) **James E. Baily, David F. Ollis. 1984. Biochemical Engineering Fundamentals, 2da. Edition, Edit. Mc Graw Hill, Chemical Engineering Series. New York. Pág.205 - 206.**
- 34) **José A. Rivera Tapia. 2006. Centro de Investigaciones Microbiológicas, Instituto de Ciencias, Benemerita Universidad Autónoma de Puebla. Puebla, México. Pag. 23(2). [jart70@yahoo.com](mailto:jart70@yahoo.com).**
- 35) **Juan Bravo S., Sonia A. Giraldo, Aristóbulo Centeno y Edgar Páez Mozo. Centro de Investigaciones en catálisis. Universidad Industrial de Santander A.A. 678, Bucaramanga. Catalizadores para Purificación de Aguas Industriales que contengan Compuestos Resistentes a la Biodegradacion. E-mail:mahepica@uis.edu.co.**
- 36) **Kahru A, Maloverjan A, Sillak H, Pollumaa L. 2002. The toxicity and fate of phenolic pollutants in the contaminated soils associated with the oil-shale industry. Environ Sci Pollut Res Int Spect ; 1: 27-33.**
- 37) **Manual de Merck, Alemania Pág. 93 - 99.**
- 38) **Manual de Seguridad, RENFE. 2000. Dirección de Protección Civil. Fenol materia tóxica: Información de Industrias Vencedor S.A. Lima-Peru.**
- 39) **Marcovecchio, J.E.; Moreno, V.J. & A. Pérez. 1991. Metal accumulation in tissues of sharks from the Bahía Blanca Estuary, Argentina. Marine Environmental Research vol. 31: 263-274.**
- 40) **Margalef R. Ecología. Barcelona: Ed. Omega; 1977.**

- 41) **Matin A, Little CD, Fraley CD, Keyhan M.** Use of starvation promoters to limit growth and selectively enrich expression of trichloroethylene and phenol transforming activity in recombinant *Escherichia coli*. *Appl Environ Microbiol* 1995.
- 42) **Nakajima H, Kobayashi K, Kobayashi M, Asako H, Aono R.** Over expression of the *robA* gene increases organic solvent tolerance and multiple antibiotic and heavy metal ion resistance in *Escherichia coli*. *Appl Environ Microbiol* 1995; 61(6): 2302-7.
- 43) **Nelson L. Nemerow & Avljit Dasgupta. 2008.** Tratamiento de Vertederos Industriales y Peligrosos. Pag. 123-128.
- 44) **República de Venezuela.** 1995. Gaceta Oficial N°5.021 Extraordinario del 18 de Diciembre de 1995, sobre los descargos a cuerpos de agua. Sección III, Artículo 10. 7pp.
- 45) **Richard W. Rimette.** 1983. Equilibrio y Análisis Químico. Edit. Interamericana. México. Pág.52 - 56.
- 46) **Riveros RG.** Consumo de petróleo y contaminación ambiental. *Rev Calidad Ambiental* 1994; 1(1):7-12.
- 47) **Roger Adams, J.B.** 1961. *Synthesis Organiques*, Masson Et. Cie. Editterus, Paris. Pág.68 - 69.
- 48) **Sahlnakaya E. y F. Dilek.** 2002. Effect of 2,4 dechlorophenol on activated sludge. *Appl. Microbiol. Biotechnol.* 59: 361-367.
- 49) **Veeresh G., P. Kumar y I. Mehrotra.** 2005. Treatment of phenol and cresol in up flow anaerobic sludge blanket (UASB) process: are view. *Wat. Res.* 39: 154-170.
- 50) **Villalón, Antonio y Monclús, Antonio.** 1974. Contaminación ambiental, causas y valoración, Ed, JIMS, Barcelona.