

**MÉTODO PARA LA DEGRADACIÓN DE FENOLES DE AGUAS RESIDUALES
INDUSTRIALES UTILIZANDO FIBRAS DE FIQUE NANOESTRUCTURADAS**

ANA MARÍA BARRERA DÍAZ

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE CIENCIAS
ESCUELA DE QUÍMICA
BUCARAMANGA**

2016

**MÉTODO PARA LA DEGRADACIÓN DE FENOLES DE AGUAS RESIDUALES
INDUSTRIALES UTILIZANDO FIBRAS DE FIQUE NANOESTRUCTURADAS**

ANA MARÍA BARRERA DÍAZ

**Trabajo de grado presentado como requisito para obtener el título de
química**

DIRECTORA

MARIANNY YAJAIRA COMBARIZA MONTAÑEZ

Ph. D Química

UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER

FACULTAD DE CIENCIAS

ESCUELA DE QUÍMICA

BUCARAMANGA

2016

DEDICATORIA

Quiero agradecer primero a Dios por concederme una familia amorosa que me ha apoyado incondicionalmente, por guiarme, bendecirme y haber puesto en mi camino grandes oportunidades para salir adelante.

Gracias infinitas a mi madre, su esfuerzo y tenacidad lograron crear la persona que soy ahora, A toda mi familia, en especial mi hermano Mario Barrera, mis tías Temílda Barrera y Edília Díaz y a mi tío Alfonso amado por el apoyo que me han brindado.

A la profesora Marianny Yajaira Combariza por todo el conocimiento que me ha aportado en el transcurso de este trabajo; al equipo CEIAM por su apoyo académico y su constante guía.

Agradezco también a Juan Ernesto Ramírez Moreno por brindarme su amor incondicional y llenar mi vida de alegría. A todos los compañeros y amigos que he conocido en el transcurso de esta carrea en especial a Isidro Burgos, Sofía Moscoso y Elizabeth Alarcón, por su valiosa amistad y apoyo en diversas etapas de mi vida. Finalmente agradezco a mis amigas de infancia Jessica Ardila, Connie Niño y Angélica Bohórquez por sus consejos y ser mis compañeras de vida.

CONTENIDO

| | Pág. |
|--|-------------|
| INTRODUCCIÓN | 17 |
| 1. OBJETIVOS..... | 19 |
| 1.1 OBJETIVO GENERAL | 19 |
| 2. MARCO TEÓRICO | 20 |
| 2.1 REFERENTE CONCEPTUAL..... | 20 |
| 2.1.1 Nanopartículas..... | 20 |
| 2.1.2 Fique..... | 20 |
| 2.1.3 Bionanocompositos..... | 21 |
| 2.1.4 Magnetita (Fe ₃ O ₄)..... | 21 |
| 2.1.5 Óxido de manganeso..... | 22 |
| 2.1.6 Síntesis de bionanocompositos soportados en fibras de fique. | 23 |
| 2.1.6.1. Síntesis de bionanocomposito fique–Fe ₃ O ₄ | 23 |
| 2.1.6.2 Síntesis de bionanocomposito fique–MnO ₂ | 24 |
| 2.1.7 Fenol..... | 24 |
| 2.1.8 Contaminación de agua con fenoles..... | 26 |
| 2.1.9 Técnicas de análisis..... | 28 |
| 2.1.9.1 Espectroscopia UV–Vis..... | 28 |
| 2.1.9.2 Espectrometría de masas (ESI)..... | 28 |
| 3 ANTECEDENTES Y ESTADO GENERAL DEL PROBLEMA..... | 30 |

| | |
|---|----|
| 4. PARTE EXPERIMENTAL | 36 |
| 4.1 ETAPA I | 37 |
| 4.1.1 Fibras de fique sintetizadas | 37 |
| 4.1.2 Estudio de los efectos de las condiciones de reacción | 41 |
| 4.1.3 Seguimiento de los ensayos por medio de espectroscopia UV–Vis | 44 |
| 4.2 ETAPA II | 46 |
| 4.2.1 identificación de los productos de degradación de la solución estándar de fenol por medio de espectrometría de masas de ionización por electrospray (ESI-MS). | 46 |
| 4.3 ETAPA III | 46 |
| 4.3.1 Ensayo de degradación de fenoles a una muestra de agua residual de refinería..... | 46 |
| 5. ANALISIS DE RESULTADOS..... | 47 |
| 5.1 ENSAYOS DE DEGRADACIÓN DE UN PATRÓN DE FENOL | 47 |
| 5.1.1 Cuantificación de fenol por espectroscopia UV–Vis..... | 47 |
| 5.1.2 Cuantificación de fenol por el método colorimétrico de la 4–aminoantipirina | 49 |
| 5.2 ESTUDIO DE LOS EFECTOS DE LAS CONDICIONES EXPERIMENTALES SOBRE LA DEGRADACIÓN DE FENOL. | 53 |
| 5.2.1 Análisis de varianza (ANOVA) para experimentos con nanocompositos de dióxido de manganeso..... | 54 |
| 5.2.2 Análisis de varianza (ANOVA) para experimentos con nanocompositos de óxido de hierro. | 59 |

| | |
|--|----|
| 5.3 IDENTIFICACIÓN DE LOS PRODUCTOS DE DEGRADACIÓN DE LA SOLUCIÓN ESTÁNDAR DE FENOL POR MEDIO DE ESPECTROMETRÍA DE MASAS CON IONIZACIÓN POR ELECTROSPRAY (ESI-MS). | 63 |
| 5.3.1 Identificación de los productos de degradación de la solución estándar de fenol utilizando bionanocompositos de óxido de hierro..... | 64 |
| 5.3.2 Identificación de los productos de degradación de la solución estándar de fenol utilizando bionanocompositos de dióxido de manganeso. | 66 |
| 5.4 ENSAYO DE DEGRADACIÓN DE FENOLES A UNA MUESTRA DE AGUA RESIDUAL DE REFINERÍA..... | 67 |
| 6. CONCLUSIONES | 71 |
| 7. RECOMENDACIONES..... | 72 |
| REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS..... | 73 |
| BIBLIOGRAFIA..... | 80 |
| ANEXOS | 89 |

LISTA DE TABLAS

| | pg |
|---|----|
| Tabla 1. Propiedades físicas y químicas del fenol. ²² | 25 |
| Tabla 2. Compuestos fenólicos presentes en las aguas residuales, suelos y sedimentos considerados como agentes contaminantes prioritarios por la EPA. ... | 27 |
| Tabla 3. Esquema general de la estrategia metodológica. | 36 |
| Tabla 4. Fases cristalinas encontradas en el bionanocomposito sintetizado, analizado por difracción de Rayos X..... | 37 |
| Tabla 5. Análisis elemental del nanocomposito de fique y Fe ₃ O ₄ | 40 |
| Tabla 6. a) Combinación de los valores de los factores del diseño factorial 2 ³ con un punto al centro, b) Niveles en los que se evaluó cada factor. Con este diseño se estudiaron 2 ³ -1= 7 efectos: tres efectos principales A, B, C; tres interacciones dobles AB, AC, BC y una interacción triple ABC..... | 42 |
| Tabla 7. a) Combinación de los valores de los factores del diseño factorial 2 ⁴ con un punto al centro, b) Niveles en los que se evaluó cada factor. Con este diseño se estudiaron 2 ⁴ -1= 15 efectos: cuatro efectos principales A, B, C, D; seis interacciones dobles AB, AC, AD, BC, BD, CD; cuatro interacciones triples ABC, ABD, ACD, BCD y una interacción cuádruple ABCD..... | 43 |
| Tabla 8. Curva de calibración para la determinación de fenoles. | 50 |
| Tabla 9. Condiciones experimentales preliminares de los ensayos de degradación de fenol. | 51 |
| Tabla 10. Condiciones experimentales preliminares de los ensayos de degradación de fenol. | 52 |
| Tabla 11. Tabla ANOVA para la degradación de una solución estándar de fenol. | 54 |
| Tabla 12. Tabla ANOVA para la degradación de una solución estándar de fenol. | 59 |
| Tabla 13. Concentración inicial de compuestos fenólicos de la muestra de agua residual. | 67 |

| | |
|---|----|
| Tabla 14. Concentración final de compuestos fenólicos de la muestra de agua residual, después de 2 horas de degradación. | 68 |
| Tabla 15. Concentración final de fenol, después de los ensayos de degradación con fibras de fique crudas. | 69 |

LISTA DE FIGURAS

| | Pág. |
|---|-------------|
| Figura 1. Planta de fique y su clasificación taxonómica. ¹⁰ | 20 |
| Figura 2. Estructura de la espinela. Se observan los sitios octaédricos posibles, indicados con 8 (izquierda) y los sitios tetraédricos indicados con x (derecha). | 22 |
| Figura 3. Modelo de barras y esferas de la estructura cristalina de rutilo (TiO ₂), las esferas rojas representan los átomos de oxígeno y las grises los átomos de manganeso. ¹⁷ | 22 |
| Figura 4. Síntesis de bionanocomposito fique–magnetita. ¹⁰ | 23 |
| Figura 5. Síntesis del bionanocomposito fique–óxido de manganeso. ¹⁸ | 24 |
| Figura 6. Imágenes FESEM de las fibras de fique (A) y los bionanocompositos de MnO ₂ (B). | 38 |
| Figura 7. Micrografías SEM y análisis elemental EDS, SEM fibras crudas (A), EDS fibras crudas (B), SEM fibras cationizadas (C), EDS fibras cationizadas (D), SEM binanocomposito (E), EDS bionanocomposito. ¹⁰ | 39 |
| Figura 8. Izquierda, nanocomposito de fique-Fe ₃ O ₄ ; derecha, nanocomposito de fique-MnO ₂ | 41 |
| Figura 9. Montaje experimental para los ensayos de degradación de una solución estándar de fenol. | 44 |
| Figura 10. a) Reacción de oxidación de fenol con MnO ₂ , b) Formación de radicales OH durante la oxidación de hierro (II) a hierro (III) por el peróxido de hidrogeno, responsables de la oxidación de compuestos orgánicos por reacción tipo fenton. | 47 |
| Figura 11. Espectro UV–Vis del estudio de la degradación de fenol utilizando nanocompositos de magnetita. Temperatura= 60°C, 32.06 mg de magnetita depositada en las fibras, pH= 4 y 1.76x10 ⁻³ mol de H ₂ O ₂ | 48 |

| | |
|---|----|
| Figura 12. Espectro UV–Vis del estudio de la degradación de fenol utilizando nanocompositos de dióxido de manganeso. Temperatura= 50°C, 9.81 mg de dióxido de manganeso depositado en las fibras y pH= 2..... | 48 |
| Figura 13. Reacción de derivatización para la determinación espectrofotométrica de los compuestos fenólicos..... | 49 |
| Figura 14. Patrones de fenol, De izquierda a derecha concentraciones de 0,1–10 ppm..... | 50 |
| Figura 15. Comparación de la degradación de fenol de 3 ensayos preliminares de diferentes condiciones experimentales (tabla 9). Los valores sobre cada línea corresponden a la concentración de fenol calculada en ese intervalo de tiempo. . | 51 |
| Figura 16. Comparación de la degradación de fenol de 2 ensayos preliminares de diferentes condiciones experimentales (tabla 10). Los valores sobre cada línea corresponden a la concentración de fenol calculada en ese intervalo de tiempo. | 52 |
| Figura 17. a) Turbiedad presente en la solución causada por interferencias; b) Disminución de la interferencia de la solución (debido al tratamiento con exceso de hidróxido de amonio); c) precipitado de hidróxido de manganeso. | 53 |
| Figura 18. Diagrama de Pareto estandarizado para la degradación de una solución estándar de fenol. | 55 |
| Figura 19. a) Valores de los efectos principales para la degradación de una solución estándar de fenol. b) grafico sobrepuesto de los efectos de la temperatura y pH, siendo constante la cantidad de MnO ₂ depositado en las fibras. | 56 |
| Figura 20. Posible ruta de oxidación de fenol con MnO ₂ | 57 |
| Figura 21. Posibles semireacciones de oxidación-reducción y reacción global de oxidación del fenol. | 58 |
| Figura 22. Diagrama de Pareto estandarizado para la degradación de una solución estándar de fenol. | 60 |
| Figura 23. a) Valores de los efectos principales para la degradación de una solución estándar de fenol, b) grafico sobrepuesto de los efectos de la | |

| | |
|--|----|
| temperatura y pH, siendo constantes la cantidad de magnetita depositada en las fibras y la cantidad de peróxido..... | 60 |
| Figura 24. Espectro ESI–MS de la solución inicial de patrón de fenol..... | 63 |
| Figura 25. Izquierda: espectro ESI–MS de la solución de degradación de fenol a los 30 min de reacción; derecha: espectro ESI–MS de la solución de degradación de fenol a los 120 min de reacción. | 64 |
| Figura 26. Posible ruta de degradación de la solución estándar de fenol con bionanocompositos de Fe_3O_4 | 65 |
| Figura 27. Izquierda: espectro ESI–MS de la solución de degradación de fenol a los 30 min de reacción; derecha: espectro ESI–MS de la solución de degradación de fenol a los 120 min de reacción. | 66 |
| Figura 28. Concentración inicial de fenol por colorimetría, De izquierda a derecha: blanco, muestra real y duplicado. | 67 |
| Figura 29. Blanco y solución degradada de la muestra real, Se observa la interferencia presentada en la muestra ya degradada..... | 68 |
| Figura 30. Izquierda, fibras de fique sin sintetizar; derecha, soluciones: blanco, muestras degradadas a pH 2,9, 3,5 y el patrón de fenol a 20 ppm..... | 69 |

LISTA DE ANEXOS

| | Pg |
|--|-----------|
| ANEXO A. MATERIALES, EQUIPOS Y REACTIVOS..... | 89 |
| ANEXO B. PROCEDIMIENTO PARA ANÁLISIS DE FENOLES | 91 |
| ANEXO C. RESULTADOS DE LOS DISEÑOS EXPERIMENTALES..... | 92 |
| ANEXO D. CÁLCULOS | 94 |

RESUMEN

TÍTULO: “MÉTODO PARA LA DEGRADACIÓN DE FENOLES DE AGUAS RESIDUALES INDUSTRIALES UTILIZANDO FIBRAS DE FIQUE NANOESTRUCTURADAS”

AUTORES: ANA MARÍA BARRERA DÍAZ, MARIANNY YAJAIRA COMBARIZA MONTAÑEZ.**

PALABRAS CLAVES: BIONANOCOMPOSITOS, DIÓXIDO DE MANGANESO, ÓXIDO DE HIERRO, DEGRADACIÓN OXIDATIVA, REACCIÓN DE FENTON, FENOLES.

Debido a la alta toxicidad que presentan algunos fenoles, por ejemplo clorofenoles y nitrofenoles, son considerados por la protección Ambiental de los EE.UU (EPA) como contaminantes del medio ambiente, en especial de las aguas.

En este trabajo se estudió la degradación de una muestra estándar de fenol utilizando nanocompositos de celulosa-MnO₂ y celulosa-Fe₃O₄. La influencia de los factores experimentales: temperatura, pH, cantidad de óxido depositado en las fibras de fique y cantidad de peróxido de hidrogeno que afectaron la reacción, se analizaron mediante el uso de dos diseños factoriales. Finalmente el proceso se aplicó, utilizando los parámetros óptimos derivados del diseño experimental, al tratamiento de una muestra real de agua residual de la industria petrolera. Los nanocompositos de fibras celulósicas modificadas con magnetita permitieron degradar más del 95 % de una solución estándar de fenol en dos horas. La concentración de fenol en solución se cuantificó mediante el método colorimétrico de la 4-aminoantipirina, descrito en el “Standard Methods” (5530 B-D)

Por medio de espectrometría de masas de ionización por electrospray en modo negativo (ESI-MS) se realizó el análisis de los productos de degradación de la solución estándar de fenol, los cuales han sido previamente reportados en la literatura especializada. Considerando los porcentajes de degradación de fenol en lo experimentos realizados, se comprobó que los bionanocompositos de magnetita son materiales eficientes y amigables con el medio ambiente para la descomposición de este contaminante.

* Proyecto de grado

** Universidad Industrial de Santander, Facultad de Ciencias, Escuela de Química, Director Dra. Marianny Yajaira Combariza Montañez.

ABSTRACT

TITLE: "METHOD FOR PHENOL DEGRADATION OF INDUSTRIAL WASTEWATER USING FIBER FIQUE NANOSTRUCTURED"

AUTHORS: ANA MARÍA BARRERA DÍAZ, MARIANNY YAJAIRA COMBARIZA MONTAÑEZ.**

KEYWORDS: BIO-NANOCOMPOSITES, MANGANESE DIOXIDE, IRON OXIDE, OXIDATIVE DEGRADATION, FENTON'S REACTION, PHENOLS.

Due to the high toxicity exhibited by some phenols, for example chlorophenols and nitrophenols, they are considered by the Environmental Protection EE. UU (EPA) as environmental pollutants, especially water.

In this work, a standard sample degradation of phenol using nanocomposites cellulose and cellulose-MnO₂-Fe₃O₄ was studied. The influence of the experimental factors: temperature, pH, amount of oxide deposited on the fibers and sisal amount of hydrogen peroxide that affected the reaction were analyzed by using two factorial designs. Finally the process was applied, using the derived optimum parameters of the experimental design, the treatment of a real sample of wastewater from the oil industry. The cellulosic fibers nanocomposites modified magnetite allowed to degrade more than 95% of a standard solution of phenol in two hours. The phenol concentration in solution was quantified by the colorimetric method of the 4-aminoantipyrine, described in "Standard Methods" (B-D 5530)

Through mass spectrometry electrospray ionization in negative mode (ESI-MS) analysis of degradation products of the standard phenol solution we were made, which have been previously reported in the literature. Considering the degradation percentages phenol in experiments, it was found those bionanocompounds magnetites are efficient materials and friendly to the environment for the decomposition of this pollutant.

* Bachelor Thesis

** Universidad Industrial de Santander, Facultad de Ciencias, Escuela de Química, Director Dra, Marianny Yajaira Combariza Montañez

INTRODUCCIÓN

Los fenoles son un grupo de compuestos orgánicos que contienen un grupo hidroxilo ($-OH$) unido a un anillo aromático. Estas sustancias, que se producen en grandes cantidades por la industria petroquímica se utilizan ampliamente en la industria farmacéutica, de colorantes y pesticidas. Entre un amplio abanico de estructuras de fenoles sustituidos existentes, los clorofenoles se destacan como uno de los principales contaminantes del medio ambiente según la Agencia de Protección Ambiental de los Estados Unidos (EPA) debido a su alta toxicidad.¹ Por esta razón en la actualidad el desarrollo de metodologías de eliminación o degradación de este tipo de sustancias es de gran importancia a nivel industrial y ambiental.

Existen numerosos métodos para la degradación de los fenoles, entre ellos cabe resaltar el uso de microorganismos en condiciones aeróbicas o anaeróbicas en procesos biotecnológicos.² La desventaja de este método radica en que los tiempos de degradación son demasiados largos y las condiciones de operación de los reactores son muy específicas. Entre otros ejemplos, se encuentra la degradación fotocatalítica³, sonoquímica⁴, ozonización⁵, la reacción de Fenton^{3,6,7}, etc.

El Centro de Estudios e Investigaciones Ambientales (CEIAM) ha desarrollado una serie de materiales basados en bionanocompuestos, hechos con fibras de fique y óxidos de metales de transición con aplicaciones ambientales. El empleo de materiales nanoestructurados presenta ventajas respecto al material macro, porque el número de átomos en la superficie del material aumenta con la disminución del tamaño de partícula. Son precisamente estos átomos superficiales quienes gobiernan la reactividad catalítica. Adicionalmente, el desarrollo de

nanomateriales soportados en estructuras sólidas contribuye a la estabilización de las nanopartículas así como permite fácilmente su recuperación y reutilización. En la presente investigación se pretende evaluar la capacidad de materiales nanoestructurados con base en fibras de fique y magnetita y dióxido de manganeso en la degradación de fenoles.

1. OBJETIVOS

1.1 OBJETIVO GENERAL

Evaluar la capacidad de bionanocompositos de Fe_3O_4 y MnO_2 con base en fibras de fique, como agentes activos en la degradación de fenoles.

1.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Establecer el efecto de las condiciones experimentales: temperatura, pH y concentración de los bionanocompositos, sobre la eficiencia de degradación de fenoles.
- Identificar los productos de degradación de muestras estándar de fenoles usando ESI-MS.
- Realizar pruebas de degradación a muestras de agua residual de la industria petrolera.


2. MARCO TEÓRICO

2.1 REFERENTE CONCEPTUAL

2.1.1 Nanopartículas. Son partículas con un tamaño entre 1–100 nm que poseen propiedades físicas y químicas muy distintas a las de las partículas macro, por ejemplo, poseen alta área superficial en relación con su volumen y alta energía superficial. En la actualidad las nanopartículas son utilizadas para la remediación ambiental, particularmente la recuperación de aguas contaminadas, porque ofrecen ventajas como significativa reducción de costos y tiempo de limpieza, al igual que un aumento en la eficiencia de eliminación de residuos contaminantes.⁸

2.1.2 Fique. Es una planta de aproximadamente 2 metros de altura, con hojas rígidas, carnosas (la más carnosas se encuentra en la base con un espesor de 2 a 5 cm) y de nervación paralela., A la mitad puede tener un ancho de aproximadamente 18 cm, las flores y frutos se encuentran agrupados al final del tallo central y son de color verde. Sus fibras consisten en filamentos rígidos, de hasta 150 cm de longitud, compuestos de celulosa, lignina y hemicelulosa, de color blanco, alta resistencia, de aspecto rígido y áspero.⁹

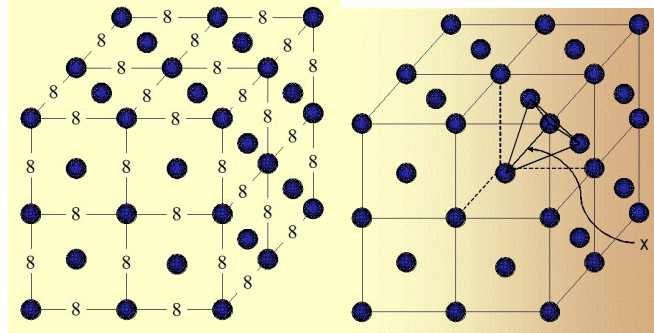
Figura 1. Planta de fique y su clasificación taxonómica.¹⁰

| | |
|---|---|
|  | <p>Clase: <i>Angiospermae</i> Orden: <i>Liliiflorae</i> Familia: <i>Agavaceae</i> Género : <i>Furcraea</i> Especie: <i>furcraea andina</i></p> |
|---|---|

2.1.3 Bionanocompositos. Los bionanocompositos son materiales híbridos nanoestructurados, formados por la combinación de polímeros naturales y sólidos inorgánicos, los cuales adquieren características propias, funcionales y estructurales, de los dos materiales.¹¹

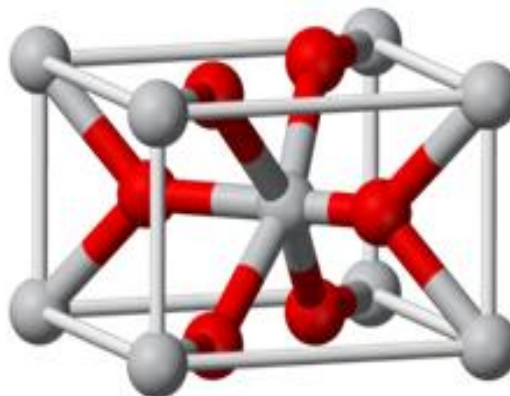
2.1.4 Magnetita (Fe₃O₄). Pertenece a la familia de las espinelas inversas ([Y]_t [XY]_o O₄) cuya fórmula molecular puede escribirse Fe³⁺ [Fe²⁺ Fe³⁺] O₄. La magnetita presenta una densidad de 5,18 g/cm³, su estructura se basa en un empaquetamiento cubico compacto de oxígeno con los cationes en los intersticios tetraédricos y octaédricos con parámetro de red $a = 0,8395$ nm. Los cationes X ocupan 1/8 de las 64 posiciones tetraédricas (por celda unitaria de espinela) y los cationes Y ocupan 1/2 de las 32 posiciones octaédricas (por celda unidad). En la estructura los dos diferentes sitios cristalinos (que resultan de tener geometrías de tetraedros y octaedros en relación con los átomos de oxígeno) forman la base para dos subredes cúbicas interpenetradas con contribuciones de momento magnético desiguales y antiparalelas, dando lugar a un comportamiento ferromagnético del compuesto a baja temperatura ($T < 859$ K). A temperaturas por encima de $T_v \sim 120$ K (temperatura de Verwey) los electrones en los sitios Y se encuentran térmicamente deslocalizados entre los iones Fe²⁺ y Fe³⁺, dando lugar a la alta conductividad eléctrica y térmica de la magnetita en comparación con otras ferritas.^{12,13}

Figura 2. Estructura de la espinela. Se observan los sitios octaédricos posibles, indicados con 8 (izquierda) y los sitios tetraédricos indicados con x (derecha).¹⁴



2.1.5 Óxido de manganeso. El dióxido de manganeso (MnO_2) es un mineral pirolusita con estado de oxidación IV y paramagnético; su estructura es tipo rutilo (TiO_2), es decir hexagonal compacta. El MnO_2 es utilizado actualmente en baterías alcalinas, pilas secas primarias como despolarizador y en baterías recargables de litio como cátodo activo¹⁵, debido a su estado de oxidación intermedio es utilizado como agente oxidante o reductor (por ejemplo, oxida al ácido clorhídrico a cloro, cambiando el estado de oxidación Cl^{1-} a Cl^0 y reduciéndose el Mn^{4+} a Mn^{2+}).¹⁶

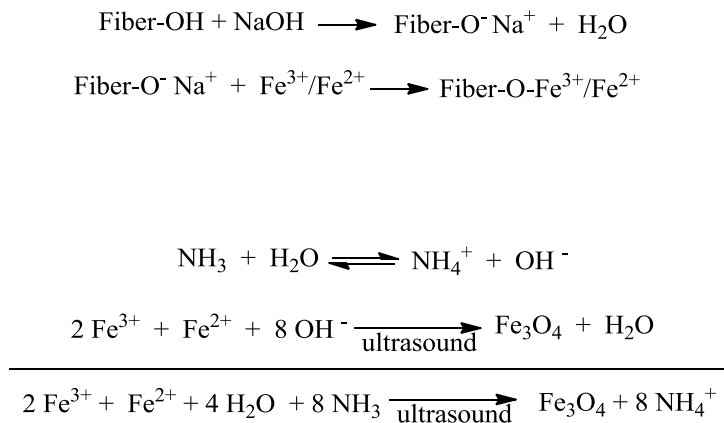
Figura 3. Modelo de barras y esferas de la estructura cristalina de rutilo (TiO_2), las esferas rojas representan los átomos de oxígeno y las grises los átomos de manganeso.¹⁷



2.1.6 Síntesis de bionanocompositos soportados en fibras de fique. La metodología de síntesis del nanocomposito fue desarrollada previamente por los grupos CEIAM y GIFTEX de la Universidad Industrial de Santander. En resumen las fibras de fique se sometieron a un pretratamiento en el cual se limpiaron y trataron en un baño de ultrasonido para reducir residuos de materiales vegetales. Después las fibras se cationizaron sumergiéndolas sucesivamente en soluciones de HCl 6 % p/p, durante 3 horas, y NaOH 6 % p/p por 3 horas más para finalmente ser lavadas y secadas a 60°C.¹⁰

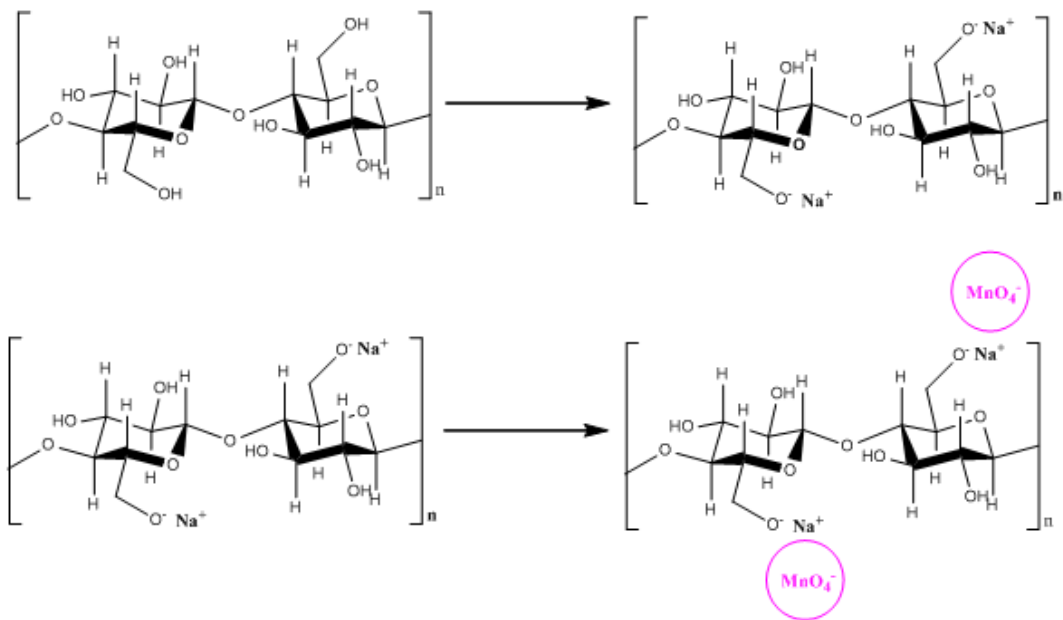
2.1.6.1. Síntesis de bionanocomposito fique-Fe₃O₄. Las nanopartículas de magnetita se sintetizaron por el método de co-precipitación asistida por ultrasonido, usando como precursores soluciones de Fe³⁺/Fe²⁺ en medio amoniacal y fibras de fique como matriz de soporte para la síntesis. Para la obtención de las partículas con uniformidad de tamaño y buena dispersión sobre el soporte se establecieron una serie de factores los cuales fueron: concentración de los precursores, tiempo de irradiación con ultrasonido y amplitud de la onda de ultrasonido irradiada; el seguimiento de las variaciones de estos factores se realizó por espectroscopia UV-VIS-RD, tomando como variable de respuesta el porcentaje de reflectancia.¹⁰

Figura 4. Síntesis de bionanocomposito fique-magnetita.¹⁰



2.1.6.2 Síntesis de bionanocomposito fique-MnO₂. En la síntesis de nanopartículas de MnO₂ se utiliza KMnO₄ como sal precursora. Debido a que el ion MnO₄⁻ no es afín con los grupos OH⁻ en la superficie de la fibra, es necesario modificar el ambiente electrostático de la celulosa. La modificación del ambiente electrostático implica la formación de grupos -CH₂O-Na⁺, por medio de los cuales los iones MnO₄⁻ se anclan a los nanoporos de las fibras de fique. Estos aniones precursoros pasan a ser MnO₂ por medio de la aplicación de ondas de ultrasonido,¹⁸

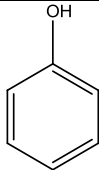


Figura 5. Síntesis del bionanocomposito fique-óxido de manganeso.¹⁸



2.1.7 Fenol. Los fenoles son compuestos orgánicos que contienen un grupo -OH unido a un anillo aromático, Aunque la presencia de otros sustituyentes en el anillo puede producir una matriz de diversos compuestos de propiedades enteramente diferentes, por ejemplo, los clorofenoles.¹⁹ Los fenoles son sustancias sólidas, generalmente no muy solubles en agua, pero muy solubles en alcohol y éter. El fenol poseen un olor penetrante, es incoloro y sus cristales son en forma de aguja,

que al exponerse al aire toman un color rojizo, se funde a 41°C y tiene un olor característico;²⁰ es usado principalmente en la producción de resinas fenólicas y en la manufactura de nylon y otras fibras sintéticas. También se usa en productos químicos antibacteriales y antifúngicos, así como en formulaciones desinfectantes y antisépticas.²¹

Tabla 1. Propiedades físicas y químicas del fenol.²²

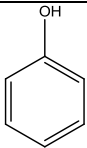
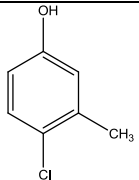
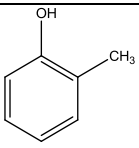
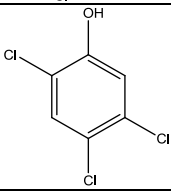
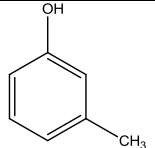
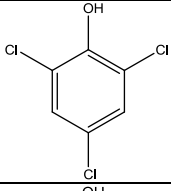
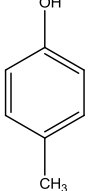
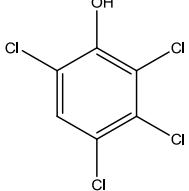
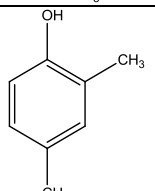
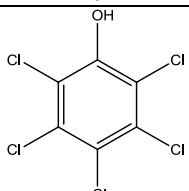
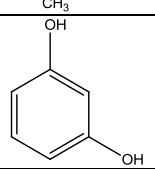
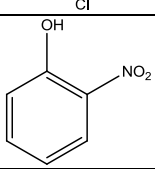
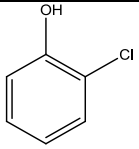
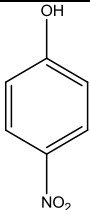
| | |
|---------------------|---|
| Sinónimos | Hidroxibenceno, ácido carbólico, |
| Fórmula química | C ₆ H ₅ OH |
| Masa molar | 94,11 g/mol |
| Fórmula estructural |  |
| Punto de ebullición | 181,8 °C |
| Densidad | 1,06 g/cm ³ (20 °C) |
| Límite de explosión | 1,3–9,5 % (v) |
| Punto de fusión | 40,8 °C |
| Presión de vapor | 0,2 hPa (20°C) |
| Ph | 5 (50 g/L, H ₂ O, 20 °C) |
| Solubilidad | 84 g/l (20 °C) |
| Símbolos de peligro |  Tóxico  Corrosivo |

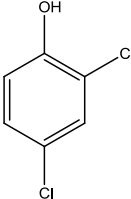
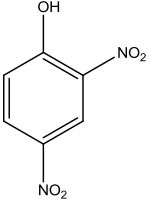
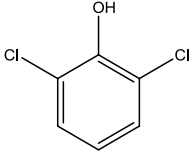
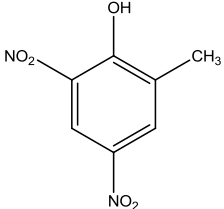
Al igual que los alcoholes, los fenoles tiene grupos hidroxilo que pueden participar en enlaces de hidrógeno intermolecular (estos enlaces son más fuertes en fenoles que en alcoholes). La capacidad de los fenoles para formar enlaces de hidrógeno

fuertes mejora su solubilidad en agua, por ejemplo, el fenol se disuelve para dar una solución 9,3 % en agua en comparación con una solución de 3,6 % para ciclohexanol en agua. Otra propiedad que diferencia el fenol del alcohol es su acidez; pues, aunque los fenoles no son tan ácidos como los ácidos carboxílicos son mucho más ácidos que los alcoholes alifáticos y el agua.²³

2.1.8 Contaminación de agua con fenoles. La ATSDR es la principal agencia federal de salud pública a cargo de vertederos de desperdicios peligrosos, responsable de prevenir o reducir los efectos nocivos de la exposición a sustancias peligrosas para la salud y calidad de vida humanas, se encuentra localizada en Atlanta, Georgia y hace parte del Departamento de Salud y Servicios Humanos de EE,UU,²⁴; según esta agencia el fenol se puede encontrar en el aire y en el agua como consecuencia de la manufactura, uso y disposición de productos que lo contienen, Se ha detectado fenol en aguas de superficie, aguas de lluvia, agua potable, agua de escorrentía proveniente de industrias y en sitios de desechos peligrosos. La ingestión de productos líquidos que contienen fenol concentrado puede producir daño intestinal grave e incluso la muerte.²¹ Los clorofenoles (CPs) son el principal grupo de fenoles contaminantes del medio ambiente debido a su toxicidad, según la agencia de protección ambiental (ATSDR, 2007) los clorofenoles se han clasificado como contaminantes prioritarios debido a su presencia generalizada en todo el entorno tales como aguas residuales, los productos de lodos, aguas superficiales y las aguas subterráneas. Entre los 19 posibles congéneres de los CPs ,el 2-clorofenol (2-CP), 2,4-diclorofenol (2,4-DCP), 2,4,6 - triclorofenol (2,4,6-TCP) y el pentaclorofenol (PCP) se encuentran en la lista de prioridades de contaminantes de la Protección Ambiental de los EE,UU (EPA).²⁵

Tabla 2. Compuestos fenólicos presentes en las aguas residuales, suelos y sedimentos considerados como agentes contaminantes prioritarios por la EPA.¹⁹

| Compuesto | Estructura | Compuesto | Estructura |
|------------------|---|-------------------------|---|
| Fenol |  | 4-cloro-3metilfenol |  |
| 2-metilfenol |  | 2,4,5-triclorofenol |  |
| 3-metilfenol |  | 2,4,6-triclorofenol |  |
| 4-metilfenol |  | 2,3,4,6-tetraclorofenol |  |
| 2,4-dimetilfenol |  | Pentaclorofenol |  |
| Resorcinol |  | 2-nitrofenol |  |
| 2-clorofenol |  | 4-nitrofenol |  |

| Compuesto | Estructura | Compuesto | Estructura |
|------------------|---|--------------------------|---|
| 2,4-diclorofenol |  | 2,4-dinitrofenol |  |
| 2,6-diclorofenol |  | 2-metil-4,6-dinitrofenol |  |

2.1.9 Técnicas de análisis. El seguimiento de la degradación de una solución patrón de fenol se realizará mediante espectroscopia UV-Visible.

2.1.9.1 Espectroscopia UV-Vis: Esta técnica instrumental se basa en la absorción de radiación electromagnética, por parte de los grupos cromóforos presentes en los analitos, en la zona ultravioleta (195–380nm) y visible (390–780nm) del espectro. Las aplicaciones de esta técnica son en análisis cualitativo y cuantitativo. Para encontrar concentraciones desconocidas de un compuesto se emplea la ley de Beer,²⁶ que establece que la absorbancia de una muestra es proporcional a la concentración de la sustancia que absorbe la luz incidente ($A = -\log T = \epsilon bc$, donde ϵ = absorptividad molar, b = camino óptico, C = concentración) (Skoog et al, 2001).

2.1.9.2 Espectrometría de masas (ESI). La Espectrometría de masas (MS) se basa en la producción de iones, que son separados posteriormente de acuerdo con su relación masa-carga para ser detectados. El espectro de masas resultante es un gráfico en el cual se observa la abundancia relativa de los iones generados en función de su relación m/z . Los componentes de un espectrómetro de masas incluyen: entrada de la muestra, fuente de ionización, analizador, detector y un procesador.²⁷

La técnica de ionización por electrospray (ESI) es utilizada para el análisis de un gran número de compuestos termolábiles, altamente polares y no volátiles. El analito es introducido en la fuente en disolución mediante una bomba inyectora, las velocidades de flujo suelen ser de 1 μ L/min. El analito pasa a través de un tubo capilar, al cual se le aplica una elevada diferencia de potencial habitualmente en el rango de 2,5 a 6 kV, esto fuerza la nebulización de las gotas cargadas en el capilar, con una carga superficial de la misma polaridad que el propio capilar. Las gotas son repelidas hacia el cono de la fuente de muestreo del electrodo contador, con la ayuda de una elevada temperatura en la fuente ESI, a medida que las gotas atraviesan el espacio entre el capilar y el cono, van reduciendo continuamente su tamaño, por evaporación del solvente, lo que supone un incremento de la densidad de carga superficial conforme disminuye el radio de las gotas.

Finalmente, la fuerza del campo eléctrico en las gotas cargadas alcanza un punto crítico en el cual es cinética y energéticamente posible el paso a fase gaseosa para los iones de la superficie. En ese momento, la tensión superficial no es capaz de mantener la carga, por lo que se produce una “explosión Coulómbica” y la gota se rompe en gotas más pequeñas. El proceso se repite hasta que solo existan moléculas de analito cargadas “desnudas” , que no son estrictamente iones, y pueden tener una o varias cargas, Este es un método de ionización suave dado que el analito retiene muy poca energía residual.²⁸

3 ANTECEDENTES Y ESTADO GENERAL DEL PROBLEMA.

Los fenoles en su mayoría son reconocidos como tóxicos, principalmente los clorofenoles y se encuentran en la lista de productos altamente peligrosos de la EPA, ya que el fenol es utilizado como materia prima para la elaboración de muchos materiales y productos industriales, por ejemplo, en la refinación del petróleo, productos farmacéuticos y pesticidas principalmente, está generando gran cantidad de residuos fenólicos, causando contaminación en el agua y la tierra.²⁹ De acuerdo al Ministerio de Ambiente y Desarrollo Sostenible (MINAMBIENTE) resolución N° 0631 del 17 de marzo del 2015, el valor límite máximo permisible de fenoles, en los vertimientos puntuales a cuerpos de aguas superficiales es de 0,2 mg/L.³⁰

La industria que genera efluentes que contienen compuestos fenólicos, deben someterlos a procesos de degradación para cumplir con sus respectivas normas de calidad, por lo tanto la eliminación de fenol de las aguas residuales por medio de un método eficaz y económico, es objeto de estudio de muchos grupos de investigación.

En 2016 se realizó el estudio de la degradación de fenol empleando ultrasonido de dispersión de nano partículas metálicas, en presencia de peróxido de hidrógeno. Evaluaron diferentes concentraciones de fenol y peróxido y su influencia en la degradación de fenol, los resultados demostraron que la degradación se vio favorecida por el aumento de la concentración de nano partículas metálicas, debido que al aumentar el número de los sitios de reacción, se facilitó la descomposición de peróxido de hidrógeno en la superficie del catalizador; en cambio el aumento en la concentración de la solución de fenol, disminuyó la

degradación, efecto atribuido a la rápida ocupación de los sitios activos de la superficie del catalizador .³¹

En el mismo año Abdullah M y sus colaboradores sintetizaron mediante la técnica sol-gel nanopartículas de SnO₂:Sb, para utilizarlas como catalizador en la degradación fotocatalítica del fenol en solución acuosa bajo irradiación de una lámpara UV y luz solar, teniendo como resultado el 95 % de degradación de fenol en dos horas bajo irradiación de la luz solar. Ellos observaron que bajo la irradiación de la lámpara UV durante la degradación fotocatalítica, las moléculas de fenol inicialmente se transformaron en subproductos como benzoquinona, catecol e hidroquinona, que siguieron oxidándose hasta convertirse en CO₂ y H₂O. También observaron que el pH inicial de la solución de fenol que se encontraba en un rango de 5-7 (debido a su pKa aproximado a 9), disminuyó hasta un valor cercano a 3 a medida que la degradación transcurrió y reportaron que esto podría atribuirse a la formación de compuestos intermedios de ácido carboxílico.³²

La degradación bacteriana también ha sido utilizada como un método para la remediación y remoción del fenol, donde el estudio de microorganismos implicados en la degradación ha sido estudiado desde 1908, Este método es uno de los más utilizados, pero tiene como desventaja que las variaciones en el nivel de expresión de las enzimas clave durante el catabolismo, aun no son entendidas cuantitativamente, por lo que las reacciones de degradación no son muy claras.³³

S, Dayana Priyadharshini y sus colaboradores, utilizaron la microalga chlorella pyrenoidosa para optimizar la degradación de fenol utilizando el diseño Plackett-Burman; lograron una degradación de 97% en cuatro días estudiando tres factores principales: concentración de algas, concentración de fenol y tiempo de reacción. Encontraron que la interacción entre las algas y la concentración de fenol afectaron significativamente la degradación, debido a que el fenol es la única fuente de carbono y energía para la microalga chlorella pyrenoidosa (la producción

de cualquier masa de células fue función del agotamiento de los compuestos fenólicos).³⁴

Otro método reportado en la bibliografía para la degradación de fenoles es la degradación sonoquímica de moléculas orgánicas, este método puede denominarse tecnología verde, debido a que la degradación se somete ya sea sin la adición de productos químicos adicionales o involucra cantidades mínimas de compuesto químico no tóxico tal como reactivo de fenton o catalizadores de TiO_2 . En el método sonoquímico, las reacciones químicas se someten a irradiación ultrasónica por la cavitación acústica que consiste en la formación de radicales libres reactivos, también puede reaccionar con moléculas neutras de O_2 y O_3 para producir especies de peróxido o superóxido, Para la degradación de fenol, cuanto más sea la producción de los radicales OH^* , más será la oportunidad de atacar las moléculas de fenol que conducen a la degradación.³⁵

El ozono se ha usado para oxidar contaminantes orgánicos y es más fuerte que el peróxido, puede actuar directamente sobre contaminantes orgánicos como entidad electrofílica o indirectamente a través de radicales OH^* producidos por su descomposición. Estudios realizados sobre la ozonización de fenoles, indican que los productos de su reacción son: pirocatecol, hidroquinona, diácidos saturados e insaturados y ácido fórmico.³⁶

Zequan Zeng y sus colaboradores realizaron ozonizaciones de agua residual de fenol ácido con $\text{O}_3/\text{Fe (II)}$ como catalizador; la reacción se llevó a cabo porque el ion ferroso reaccionó con el ozono en ambiente ácido para formar los radicales hidroxilos, que a su vez mejoraron la eficacia de la ozonización del fenol. Una de las limitaciones del método fue la eficiencia de transferencia de masa gas-liquido bajo contactores convencionales, por lo que se recomendó usar un contactor gas-liquido con buen rendimiento de transferencia de carga.³⁷

La actividad catalítica de los metales de transición ha mostrado un gran potencial en la degradación oxidativa de contaminantes orgánicos^{38,39}, adicionalmente se ha logrado soportar metales de transición en estructuras moleculares de sólidos naturales o artificiales^{10,18,40-43}, que son utilizados como catalizadores en reacciones de degradación.

En 2014 Jing Hu y sus colaboradores, trabajaron en la degradación de contaminantes orgánicos utilizando un catalizador de nanopartículas magnéticas de oro; los compuestos nanoestructurados se sintetizaron por medio de auto ensamblaje electrostático y crecimiento *in situ* de nanopartículas de oro; el catalizador obtenido presento estabilidad y alto rendimiento para la reducción catalítica y desvanecimiento de contaminantes orgánicos comunes, por ejemplo, 4- nitrofenol, azul de metileno, rojo congo, rodamina B, naranja de metilo, entre otros. Durante el proceso catalítico, las nanopartículas de oro inician la reducción catalítica, por ejemplo, en los colorantes por transmisión de electrones desde el donante BH_4^- a las moléculas del colorante.⁴⁴

En 2015 María Cantarella y sus colaboradores, realizaron estudios de inmovilización de nanomateriales en polimetacrilato de metilo (PMMA), tales como el TiO_2 para la eliminación fotocatalítica de colorantes, fenoles y bacterias del agua; el trabajo principal de este material se basó en la absorción de luz visible que excitó un electrón del orbital molecular ocupado más alto (HOMO) al orbital desocupado más bajo (LUMO), la molécula excitada transfirió electrones en la banda de conducción del TiO_2 , mientras que el colorante se convirtió a su radical catiónico, los electrones inyectados llegaron a la superficie del catalizador, donde redujeron las moléculas de O_2 absorbidas sobre la superficie y formaron los radicales reactivos encargados de la degradación, Las ventajas de estos materiales fueron su estabilidad, economía inocuidad.⁴⁵

Wenbing Li y sus colaboradores, emplearon la reacción de Fenton heterogénea para la degradación de Naranja (II) por inmovilización de nanopartículas de (Fe_3O_4 / Al-Fe-P-B), preparado por el método de oxidación y precipitación *in situ*. Los efectos que estudiaron fueron pH, temperatura, concentración inicial de peróxido de hidrogeno y carga del catalizador; en los resultados observaron que al aumentar la dosis de peróxido, aumenta la concentración de hierro disuelto, que bajo condiciones acidas indujo la oxidación catalítica, también observaron que a temperaturas altas de reacción se favorece la degradación, debido a que el cambio en la entalpia que sigue el proceso de degradación oxidativa del naranja (II), es positivo mientras el proceso es endotérmico.⁴⁶

El MnO_2 es considerado como catalizador para la degradación catalítica de contaminantes orgánicos, debido a sus diferentes estados de oxidación⁴⁷. En 2016 Wen-chao Peng y sus colaboradores realizaron la síntesis de nanocristales de $\alpha\text{-MnO}_2$ para la detección orgánica y la degradación de contaminantes, donde sugirieron que un proceso redox indujo la activación de peroxi-monosulfato (PMS) generando radicales de sulfato para la descomposición orgánica, la transición de Mn^{4+} a Mn^{2+} que implicó dos electrones de transferencia, fue probablemente responsable de la reacción catalítica.⁴⁸

Ljerka Ukrainczyk y Murray B, McBride, estudiaron la oxidación de fenol en una solución acuosa acida, empleando óxidos de manganeso. Ellos comprobaron que los óxidos de manganeso actuaron como agentes de transferencia de electrones en las reacciones que implican compuestos fenólicos y oxígeno molecular. Según los resultados, llegaron a la conclusión que a pH menores de cuatro el fenol se oxida irreversiblemente y los productos de degradación podrían ser benzoquinonas o dímeros del fenol.⁴⁹

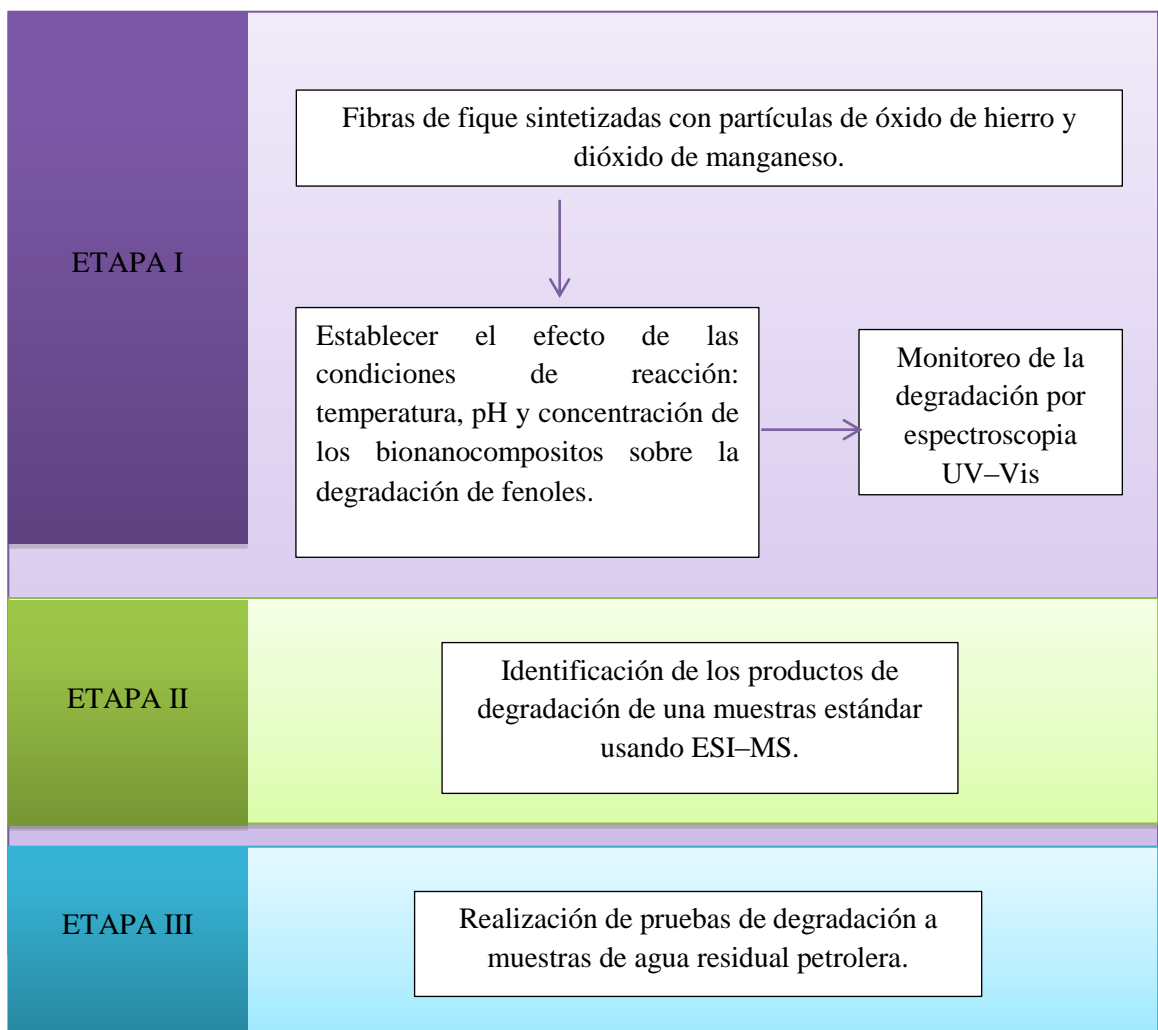
Los grupos CEIAM y GIFTEX de la Universidad Industrial de Santander, han desarrollado diferentes bionanocompositos con base en fibras duras de Fique y

NPs de oro⁵⁰, zinc⁵¹, óxidos de manganeso¹⁸, plata y óxido de cobre⁵² y óxido de hierro¹⁰; con aplicaciones en la adsorción de compuestos azufrados, degradación de soluciones de colorantes modelo y agua residual textil, así como propiedades antibacteriales. En este trabajo se propone el uso de nanocompositos de MnO₂ y Fe₃O₄ y fibras de celulosa para la degradación de una solución estándar de fenol y una muestra real de agua proveniente de la industria del petróleo.

4. PARTE EXPERIMENTAL

El procedimiento experimental está dividido en 3 etapas metodológicas principales, las cuales se observan en la Tabla 3.

Tabla 3. Esquema general de la estrategia metodológica.



Las fibras de fique fueron suministradas por los grupos de investigación CEIAM y GIFTEX. Las soluciones para los ensayos de degradación y su monitoreo por UV-

Vis y espectrometría de masas por ionización de electrospray (ESI-MS) se prepararon con agua desionizada. Los reactivos utilizados se listan en el anexo A.

4.1 ETAPA I

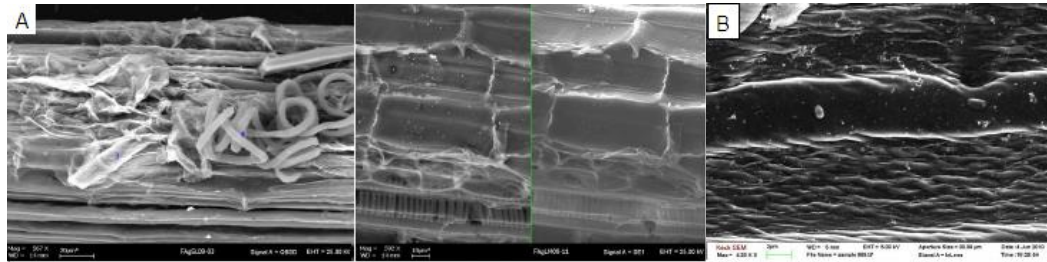
4.1.1 Fibras de fique sintetizadas Las fibras de fique modificadas con dióxido de manganeso (MnO_2), fueron sintetizadas y caracterizadas por la química Martha Liliana Chacón perteneciente al grupo de investigación GIFTEX, La síntesis de este material consistió en la modificación del ambiente electrostático de la celulosa de las fibras de fique, sumergiéndolas en soluciones acuosas de HCl y NaOH, después sumergió las fibras en una solución de $KMnO_4$ para depositar el MnO_2 en la superficie de las fibras¹⁸, este procedimiento al igual que la caracterización del material que fue realizado por difracción de Rayos X (tabla 4), espectroscopia infrarroja, espectroscopia fotoacústica, microscopia de barrido de electrones (figura 6), entre otros se encuentran reportados en la bibliografía.

Tabla 4. Fases cristalinas encontradas en el bionanocomposito sintetizado, analizado por difracción de Rayos X.

| Fase cristalina | Nombre |
|-----------------|---------------------------|
| NaO_2 | Óxido de sodio |
| MnO_2 | Dióxido de manganeso |
| MnO | Óxido de manganeso |
| $Na_2Mn_3O_7$ | Óxido de manganeso sodio |
| $CaSiCO_3$ | Óxido de silicio calcio |
| $CaCO_3$ | Calcita |
| $Ca_3(Mn_2O_7)$ | Óxido de manganeso calcio |

En la tabla 4 se puede observar la deposición de MnO_2 en la superficie de la fibra y otras fases cristalinas que pudieron originarse en el proceso de preparación de la muestra.^{18,53}

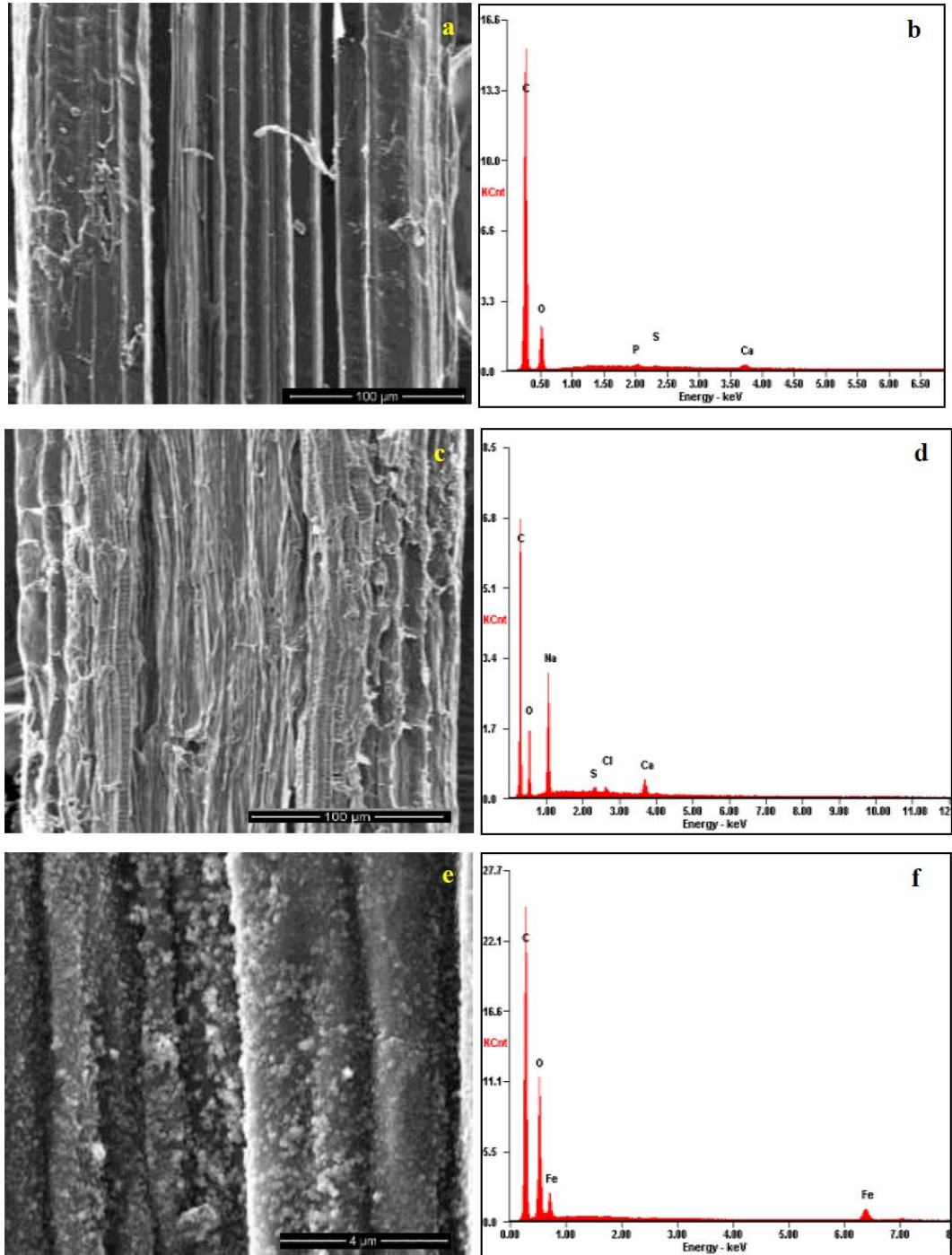
Figura 6. Imágenes FESEM de las fibras de fique (A) y los bionanocompositos de MnO_2 (B).



En la figura 6(A) se observa la morfología superficial de la fibra de fique, compuestas por microfibras helicoidales, microporos y cavidades donde ocurren las reacciones de síntesis de las nanoestructuras de MnO_2 , en la figura 6 (B) se observa el bionanocomposito de MnO_2 ya sintetizado, donde las partículas de forma esférica con diámetros entre 115-235 nm fueron obtenidas al utilizar una concentración de precursor (KMnO_4) de 5 mM.¹⁸

Las fibras de fique modificadas con magnetita (Fe_3O_4), fueron sintetizadas y caracterizadas por el químico Eduardo Ravelo, quien perteneció al grupo de investigación CEIAM, Inicialmente las fibras de fique se sometieron a un pretratamiento (cantonización) para eliminar lignina y otros contaminantes que pudiera tener, la síntesis de este material se realizó por el método de coprecipitación asistido por ultrasonido, donde se mezclaron soluciones de Fe^{3+} y Fe^{2+} en proporción 1:1. Todo el pretratamiento, procedimiento de síntesis al igual que la caracterización del material que fue realizado por espectroscopia de ultravioleta visible de reflectancia difusa, espectroscopia infrarroja, difracción de rayos X, caracterización microscópica (figura 7) y fluorescencia de rayos X (tabla 5)¹⁰ se encuentra reportado en la bibliografía.

Figura 7. Micrografías SEM y análisis elemental EDS, SEM fibras crudas (A), EDS fibras crudas (B), SEM fibras cationizadas (C), EDS fibras cationizadas (D), SEM binanocomposito (E), EDS bionanocomposito.¹⁰



En la figura 7 (A) se observa la micrografía SEM de la fibra de fique, su superficie altamente heterogénea con diferentes canales y cavidades. En la figura 7 (B) se observa el análisis elemental del material por EDS, donde los principales elementos presentes en las fibras son C, O, Ca, junto con otros elementos típicos de las fibras naturales como S y P. En la figura 7 (C) se observa la acentuación de la heterogeneidad de las fibras crudas por la limpieza y pretratamiento al que fueron sometidas. En la figura 7 (D) se observa la aparición de la señal representativa del Na utilizado en el proceso de cantonización. En la figura 7 (E) se observa la deposición del recubrimiento de magnetita en la superficie de las fibras y en la figura 7 (F) los elementos C, O y Fe del bionanocomposito sintetizado.¹⁰

Tabla 5. Análisis elemental del nanocomposito de fique y Fe₃O₄.

| Elemento | Número atómico(Z) | Concentración |
|-----------|-------------------|---------------|
| Fe | 26 | 2,32 % |
| Ca | 20 | 0,09 % |
| Si | 14 | 0,04 % |
| Na | 11 | 0,03 % |
| Cl | 17 | 0,01% |
| Mg | 12 | 0,01% |
| K | 19 | 70 ppm |
| Al | 13 | 63 ppm |
| S | 16 | 63 ppm |
| Mo | 42 | 20 ppm |
| Ti | 22 | 16 ppm |
| V | 23 | 12 ppm |
| Mn | 25 | 10 ppm |
| Cu | 29 | 8 ppm |
| Zn | 30 | 5 ppm |

En la tabla 5 se observan los resultados de la cuantificación de hierro por fluorescencia de rayos X, presentando un contenido de hierro de 2,32 %, también se observó la presencia de otros elementos como calcio, azufre, aluminio

tipicamente presentes en las fibras de fique, al igual que pequeñas trazas de otros elementos correspondientes a los reactivos utilizados en la síntesis.¹⁰

Como se puede observar los nanocompositos de fique- Fe_3O_4 y fique- MnO_2 fueron sintetizados y caracterizados en proyectos anteriores por los grupos de investigación CEIAM y GIFTEX, quienes suministraron estos materiales para el estudio de sus aplicaciones como agentes activos para la degradación de fenoles.

Figura 8. Izquierda, nanocomposito de fique- Fe_3O_4 ; derecha, nanocomposito de fique- MnO_2



4.1.2 Estudio de los efectos de las condiciones de reacción. Inicialmente se realizaron ensayos preliminares en el laboratorio, variando los factores experimentales como concentración de contaminante, pH de la solución, temperatura, entre otros, que afectan el desempeño del material^{10,18,52}. Como condiciones constantes se establecieron las siguientes: cada ensayo se realiza en un vaso de precipitado de 150 mL, utilizando 50 mL de una solución estándar de fenol (20 ppm), para el caso de la degradación con nanocompositos de magnetita, la reacción presentada es tipo fenton, es decir, la magnetita actúa como catalizador de la reacción de oxidación de fenol, en presencia de un agente activo, en este caso el peróxido de hidrógeno, para evitar la pérdida del agente activo, el vaso precipitado se tapó con un vidrio de reloj. En el caso de la degradación con nanocompositos de dióxido de manganeso, se presenta una reacción de oxidación del fenol, utilizando como catalizador el MnO_2 y agente activo el aire, por tal

motivo, el vaso se dejó sin tapa para que el oxígeno interactuara con el MnO₂. Para todos los ensayos se estableció un tiempo de reacción de dos horas.

Con el fin de lograr el mayor porcentaje de degradación de una solución estándar de fenol, se estudiaron una serie de factores implementando dos diseños factoriales. En el caso de la degradación de fenol mediante la utilización del nanocomposito de dióxido de manganeso, los factores considerados en el diseño fueron: A = pH, B = cantidad de óxido depositado en las fibras (los cálculos encuentra en el anexo D) y C= temperatura. En el caso en el cual la degradación de la solución de fenol se realizó utilizando el nanocomposito de magnetita a los factores anteriores se les agregó el factor D = cantidad de peróxido de hidrógeno en moles. En las tablas 6 y 7 se observan las combinaciones posibles para el diseño factorial 2³ (nanocompositos de dióxido de manganeso) donde se realizaron experimentos en 8 condiciones distintas y 2⁴ (nanocomposito de magnetita) donde se realizaron experimentos en 16 condiciones distintas. El signo (+) indica que el factor está en el nivel alto, el (-) que está en el nivel bajo y cero (0) el punto al centro.^{54,55}

Tabla 6. a) Combinación de los valores de los factores del diseño factorial 2³ con un punto al centro, b) Niveles en los que se evaluó cada factor. Con este diseño se estudiaron 2³-1= 7 efectos: tres efectos principales A, B, C; tres interacciones dobles AB, AC, BC y una interacción triple ABC.

| Combinación | A | B | C | Replica 1 | Replica 2 |
|-------------|---|---|---|----------------|-----------------|
| (1) | - | - | - | Y ₁ | Y ₁₀ |
| A | + | - | - | Y ₂ | Y ₁₁ |
| B | - | + | - | Y ₃ | Y ₁₂ |
| AB | + | + | - | Y ₄ | Y ₁₃ |
| C | - | - | + | Y ₅ | Y ₁₄ |
| AC | + | - | + | Y ₆ | Y ₁₅ |
| BC | - | + | + | Y ₇ | Y ₁₆ |
| ABC | + | + | + | Y ₈ | Y ₁₇ |
| Pc | 0 | 0 | 0 | Y ₉ | Y ₁₈ |

b)

| Factor | Nivel bajo | Nivel alto |
|--------|------------|------------|
| A | 2,5 | 3 |
| B | 9,81 mg | 19,62 mg |
| C | 40 °C | 60 °C |

Tabla 7. a) Combinación de los valores de los factores del diseño factorial 2^4 con un punto al centro, b) Niveles en los que se evaluó cada factor. Con este diseño se estudiaron $2^4-1=15$ efectos: cuatro efectos principales A, B, C, D; seis interacciones dobles AB, AC, AD, BC, BD, CD; cuatro interacciones triples ABC, ABD, ACD, BCD y una interacción cuádruple ABCD.

a)

| Combinación | A | B | C | D | Réplica 1 | Réplica 2 |
|-------------|---|---|---|---|-----------------|-----------------|
| (1) | - | - | - | - | Y ₁ | Y ₁₈ |
| A | + | - | - | - | Y ₂ | Y ₁₉ |
| B | - | + | - | - | Y ₃ | Y ₂₀ |
| C | + | + | - | - | Y ₄ | Y ₂₁ |
| D | - | - | + | - | Y ₅ | Y ₂₂ |
| AB | + | - | + | - | Y ₆ | Y ₂₃ |
| AC | - | + | + | - | Y ₇ | Y ₂₄ |
| AD | + | + | + | - | Y ₈ | Y ₂₅ |
| BC | - | - | - | + | Y ₉ | Y ₂₆ |
| BD | + | - | - | + | Y ₁₀ | Y ₂₇ |
| CD | - | + | - | + | Y ₁₁ | Y ₂₈ |
| ABC | + | + | - | + | Y ₁₂ | Y ₂₉ |
| ABD | - | - | + | + | Y ₁₃ | Y ₃₀ |
| ACD | + | - | + | + | Y ₁₄ | Y ₃₁ |
| BCD | - | + | + | + | Y ₁₅ | Y ₃₂ |
| ABCD | + | + | + | + | Y ₁₆ | Y ₃₃ |
| Pc | 0 | 0 | 0 | 0 | Y ₁₇ | Y ₃₄ |

b)

| Factor | Nivel bajo | Nivel alto |
|--------|---------------------------|---------------------------|
| A | 2,99 | 3,5 |
| B | 16,03 mg | 32,06 mg |
| C | 40 °C | 60 °C |
| D | $4,41 \times 10^{-3}$ mol | $8,82 \times 10^{-3}$ mol |

En la figura 9 se observa el montaje experimental para cada ensayo.

Figura 9. Montaje experimental para los ensayos de degradación de una solución estándar de fenol.



4.1.3 Seguimiento de los ensayos por medio de espectroscopia UV–Vis. El seguimiento de los efectos de la variación de las condiciones de reacción se llevó a cabo cuantitativamente, por medio de la medición de la concentración de fenol en solución, empleando un espectrofotómetro de absorción molecular UV–visible Spectronic modelo 601 marca Milton Roy. El método seleccionado para la determinación de fenoles fue el 5530 B–D del “*Standard Methods*” edición 22 de 2012.

Primero se realizó una curva de calibración, con patrones de fenol en un intervalo de concentración de 0,1–10 ppm para obtener la ecuación de la recta. Se tomó 100 mL del patrón, se vertió en un vaso de precipitado de 250 mL y se agregó 2,5

mL de amoníaco 0,5 N, inmediatamente se agitó y se ajustó el pH a $7,9 \pm 0,1$ con una solución tampón de fosfato, después se añadió 1 mL de una solución de 4-aminoantipirina, se agitó y se añadió 1 mL de una solución de ferricianuro de potasio ($K_3[Fe(CN)_6]^{3-}$), se agitó nuevamente y se formó un complejo coloreado (figura 13). Al cabo de 15 minutos en un espectrofotómetro UV-Vis se realizó la lectura de la absorbancia a 500 nm. Para la utilización del espectrofotómetro se esperó durante 30 minutos antes de realizar las lecturas. El mismo procedimiento se realizó al blanco, que en este caso, fue agua desionizada.

A continuación se realizaron los ensayos establecidos anteriormente en las tablas 6 y 7 correspondientes a los diseños experimentales, una vez terminado el ensayo de degradación, se procedió a medir la concentración de fenol en las soluciones resultantes de la degradación: transcurridas las 2 horas del ensayo de degradación, se dejó enfriar la solución a temperatura ambiente, después se pasó por un papel filtro de 0,45 μm , se tomó una alícuota y se aforó a 100 mL, después se siguió con el mismo procedimiento realizado para la curva de calibración, Con la ecuación de la recta se hallaron los valores de la concentración de fenol.

Es importante mencionar que según el método 5530 B-D del “*Standard Methods*” edición 22 de 2012, para la determinación de fenoles en una solución, la muestra inicialmente debe purificarse por medio de una destilación hasta que el destilado sea transparente con lo cual se eliminan las posibles interferencias que se presenten; pero como en este caso los ensayos de degradación se realizaron a un patrón de fenol, no fue necesario la destilación. En el caso de desprendimiento de nanopartículas del nanocomposito la muestra se filtra.

4.2 ETAPA II

4.2.1 identificación de los productos de degradación de la solución estándar de fenol por medio de espectrometría de masas de ionización por electrospray (ESI-MS). Las soluciones resultantes de los ensayos de degradación de la solución estándar de fenol se filtraron usando papel filtro de 0,45 μm . Las muestras se inyectaron en el espectrómetro de masas marca Bruker, modelo Amazon X, equipada con una cámara de ionización por electrospray y un analizador de trampa iónica; para el análisis en ESI modo negativo, la muestra se diluyó a 6 ppm con una solución de hidróxido de amonio 32%, con una tasa de flujo de 10 $\mu\text{L}/\text{min}$. Se utilizó un voltaje capilar de 4,0 kV y una temperatura de 250°C, El escaneo se realizó desde m/z 70 a 600.

4.3 ETAPA III

4.3.1 Ensayo de degradación de fenoles a una muestra de agua residual de refinería. Para la realización de este ensayo, se tomaron 500 mL de una muestra de agua residual del campo petrolero de Caño Limón y se siguió el procedimiento sistemático operativo (*PSO-L-09*) *Determinación de Fenoles* del laboratorio de aguas y suelos del centro de estudio e investigaciones ambientales CEIAM (anexo B). Este método incluyó la purificación inicial de la muestra por medio de una destilación, Las condiciones experimentales para el ensayo de degradación se seleccionaron de los resultados obtenidos de la Etapa I de la metodología descrita anteriormente.

5. ANALISIS DE RESULTADOS

5.1 ENSAYOS DE DEGRADACIÓN DE UN PATRÓN DE FENOL

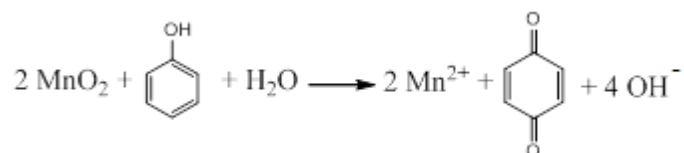
Inicialmente se estudió la degradación del fenol usando nanocompositos de magnetita y dióxido de manganeso en medio ácido (en un rango de pH de 2-6) utilizando como agentes oxidantes el peróxido de hidrógeno y el oxígeno, respectivamente.

5.1.1 Cuantificación de fenol por espectroscopia UV-Vis. Para llevar a cabo esta investigación se utilizó la reacción de oxidación con MnO_2 , previamente reportada en la bibliografía^{49,56} y la reacción de Fenton en fase heterogénea, donde el peróxido de hidrógeno por descomposición catalítica en presencia de hierro, es capaz de oxidar algunos compuestos orgánicos en condiciones acidas.

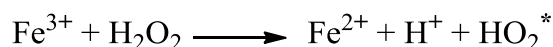
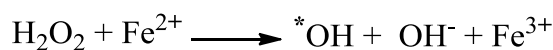
57

Figura 10. a) Reacción de oxidación de fenol con MnO_2 , b) Formación de radicales OH durante la oxidación de hierro (II) a hierro (III) por el peróxido de hidrogeno, responsables de la oxidación de compuestos orgánicos por reacción tipo fenton.

a)



b)



Las reacciones de degradación fueron monitoreadas por espectroscopia UV–Vis (Figuras 11 y 12). El patrón tiene una concentración inicial de 20 ppm, la toma de la muestra de degradación se realizó a intervalos de tiempo. Para realizar las lecturas en el espectrofotómetro las muestras se diluyeron en agua con una relación en μL de 20:1, (2000 μl de agua y 100 μl de muestra).

Figura 11. Espectro UV–Vis del estudio de la degradación de fenol utilizando nanocompositos de magnetita. Temperatura= 60°C, 32.06 mg de magnetita depositada en las fibras, pH= 4 y 1.76×10^{-3} mol de H_2O_2 .

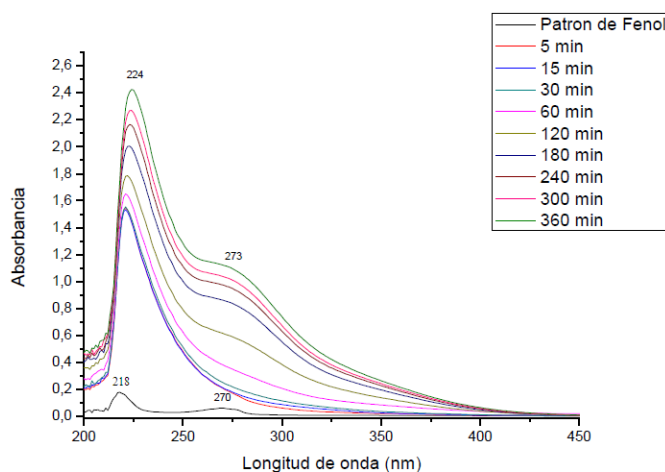
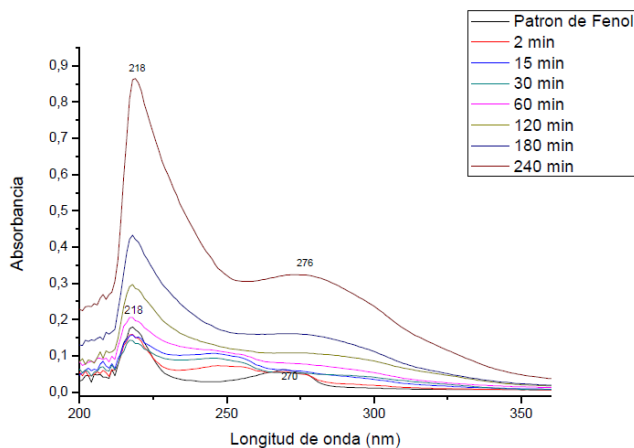


Figura 12. Espectro UV–Vis del estudio de la degradación de fenol utilizando nanocompositos de dióxido de manganeso. Temperatura= 50°C, 9.81 mg de dióxido de manganeso depositado en las fibras y pH= 2.

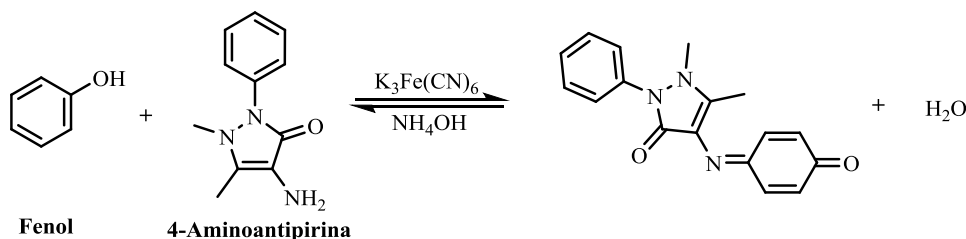


Inicialmente se esperó que a medida que el tiempo trascurría las bandas de máxima absorción del fenol disminuyeran, pero se observó el aumento significativo de bandas, así como su absorción a diferentes longitudes de onda muy cercanas a las del fenol. La banda del fenol probablemente desaparece, pero queda solapada por bandas adicionales de compuestos resultantes de la oxidación del fenol que probablemente contienen grupos cromóforos más activos que el fenol.

Debido a estos resultados que eran los mismos para todos los ensayos, no fue posible cuantificar la degradación de fenol, ya que solo se observó la formación de uno o varios compuestos desconocidos, posiblemente compuestos oxidados o complejos metálicos.

5.1.2 Cuantificación de fenol por el método colorimétrico de la 4-aminoantipirina. Para confirmar la degradación del patrón de fenol, se optó por cuantificarlo según el método colorimétrico de la 4-aminoantipirina (5530 B-D del Standard Methods edición 22 de 2012). Según este método, el fenol inicialmente se oxida en medio alcalino con ferricianuro de potasio para posteriormente condensarse con el grupo amino primario de la 4-aminoantipirina y formar una imina coloreada (figura 13) que puede ser detectada por el espectrofotómetro UV-Vis a una longitud de onda de 500 nm.

Figura 13. Reacción de derivatización para la determinación espectrofotométrica de los compuestos fenólicos.

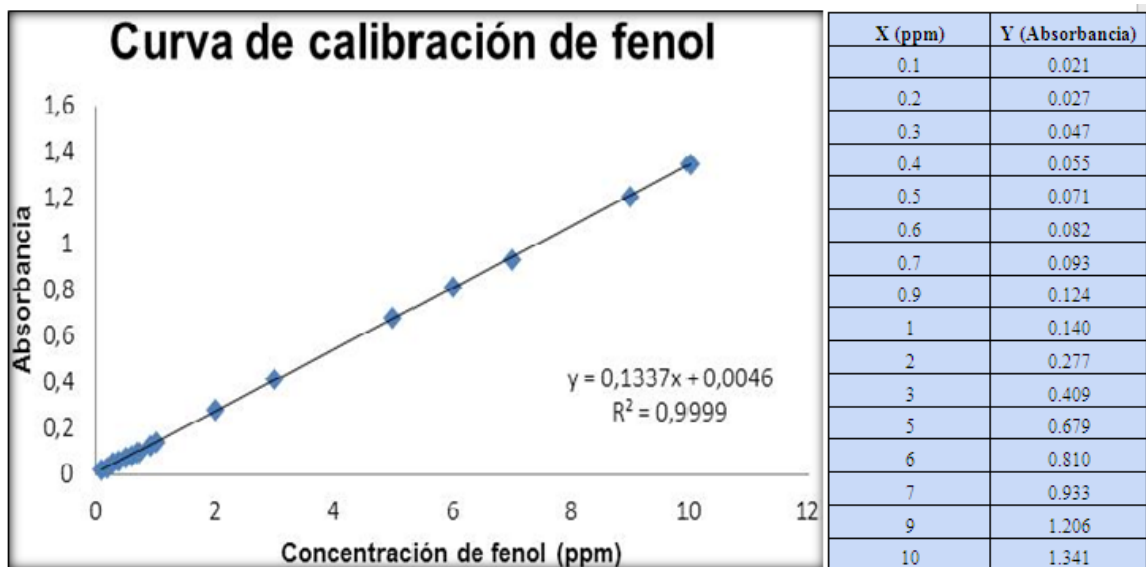


La curva de calibración se realizó con patrones de fenol a una concentración de 0,1–10 ppm (tabla 8).

Figura 14. Patrones de fenol, De izquierda a derecha concentraciones de 0,1–10 ppm.



Tabla 8. Curva de calibración para la determinación de fenoles.

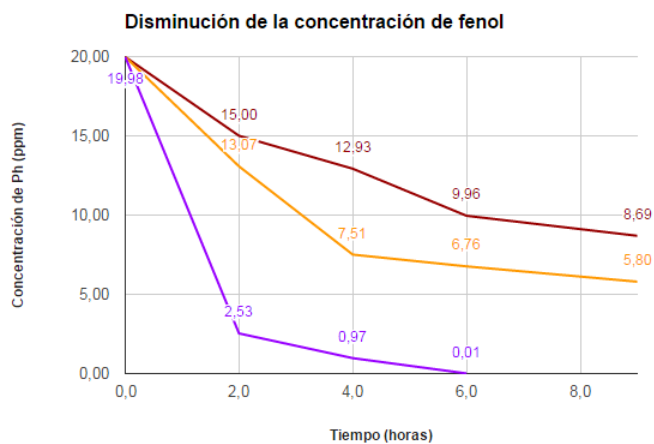


De la curva se obtuvo la ecuación de la recta con un coeficiente de correlación de 0,9999, lo que indica que se está trabajando dentro de los límites de la Ley de Beer pues existe una relación lineal entre la absorbancia y la concentración del analito en la solución. Utilizando esta curva de calibración se procedió a cuantificar la concentración de fenol de las soluciones resultantes en los ensayos de degradación. En la figura 15 se muestran los resultados de 3 ensayos preliminares de degradación, utilizando bionanocompositos de magnetita. Para cada ensayo se tomaron 50 mL de la solución estándar de fenol.

Tabla 9. Condiciones experimentales preliminares de los ensayos de degradación de fenol.

| | Temperatura (°C) | pH | Cantidad de magnetita (mg) | H ₂ O ₂ (mol) |
|---------------------------|------------------|-----|----------------------------|-------------------------------------|
| Ensayo 1 (línea roja) | 30 | 4,0 | 16,03 | 8,82x10 ⁻³ |
| Ensayo 2 (línea amarilla) | 40 | 2,9 | 6,41 | 8,82x10 ⁻³ |
| Ensayo 3 (línea morada) | 50 | 2,9 | 32,06 | 4,41x10 ⁻³ |

Figura 15. Comparación de la degradación de fenol de 3 ensayos preliminares de diferentes condiciones experimentales (tabla 9). Los valores sobre cada línea corresponden a la concentración de fenol calculada en ese intervalo de tiempo.

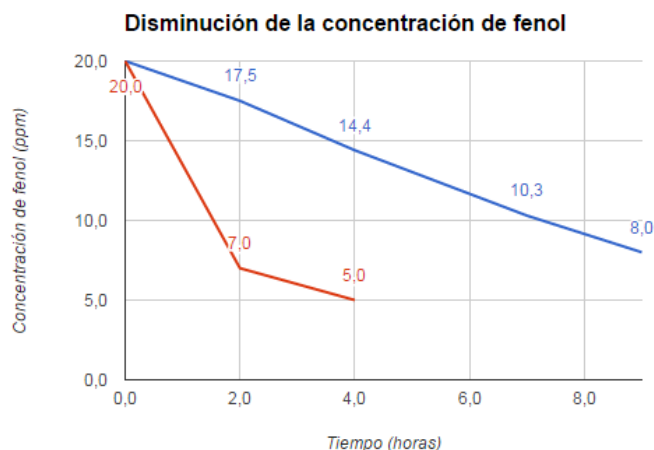


Los resultados de la Figura 15 indican que es posible degradar una solución estándar de fenol utilizando nanocompuestos de fibras de fique y Fe₃O₄. En el caso de la degradación de fenol por medio del óxido de manganeso también se observó la disminución de la concentración de fenol (figura 16).

Tabla 10. Condiciones experimentales preliminares de los ensayos de degradación de fenol.

| | pH | Temperatura (°C) | Cantidad de dióxido de manganeso (mg) |
|-----------------------|-----------|-------------------------|--|
| Ensayo 1 (línea azul) | 6 | 35 | 19,62 |
| Ensayo 2 (línea roja) | 2 | 40 | 9,81 |

Figura 16. Comparación de la degradación de fenol de 2 ensayos preliminares de diferentes condiciones experimentales (tabla 10). Los valores sobre cada línea corresponden a la concentración de fenol calculada en ese intervalo de tiempo.



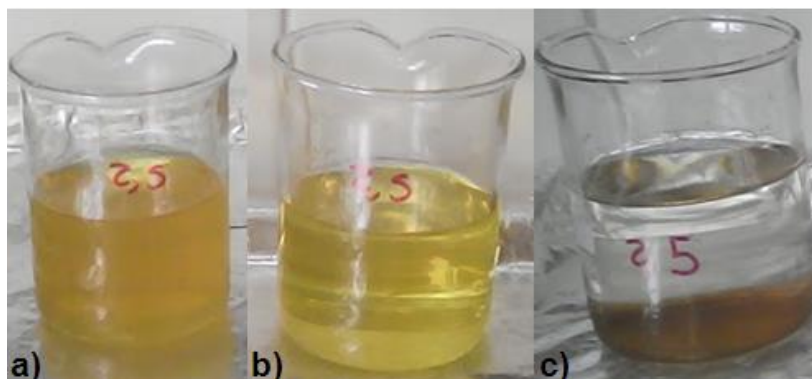
En el caso de la degradación de fenol utilizando nanocompositos de fibras de fique modificadas con MnO_2 , se observó que al momento de cuantificar la concentración de fenol por el método colorimétrico de la 4-aminoantipirina, las soluciones presentaron turbiedad (figura 17a), por lo que al leer la absorbancia por el espectrofotómetro, siempre arrojaban un valor erróneo. Este valor corresponde a una interferencia, posiblemente porque algunas partículas de óxido de manganeso coloidal pudieron pasar a través del papel de filtro, generando grandes fluctuaciones en las mediciones⁴⁹. Para evitar la interferencia, durante el procedimiento para la determinación de fenoles colorimétricamente (anexo B) se

agregó un pequeño exceso de hidróxido de amonio antes de llevar a pH 7,9, así, se formó un precipitado oscuro de hidróxido manganeso (figura 17c, ecuación 1) al agregar la buffer fosfato, se dejó en reposo por 1 hora y se filtró nuevamente, de manera que se logró disminuir la turbiedad (figura 17b). Este procedimiento se llevara a cabo para todas las mediciones de fenol en las muestras resultantes de la degradación empleando MnO₂.

A pH alcalino:



Figura 17. a) Turbiedad presente en la solución causada por interferencias; b) Disminución de la interferencia de la solución (debido al tratamiento con exceso de hidróxido de amonio); c) precipitado de hidróxido de manganeso.



5.2 ESTUDIO DE LOS EFECTOS DE LAS CONDICIONES EXPERIMENTALES SOBRE LA DEGRADACIÓN DE FENOL.

En el anexo C, se pueden ver los resultados de los diseños experimentales de los ensayos de degradación de una solución estándar de fenol. El porcentaje de degradación de fenol, se define como el porcentaje de desaparición o transformación de fenol, tomando como referencia una concentración de fenol

equivalente al 100% de la concentración inicial de fenol. El máximo valor de degradación de fenol, que se obtuvo con el bionanocompositos de óxido de hierro fue de 99,1% mientras que con el bionanocompositos de dióxido de manganeso fue del 85,15%.

Para realización de los cálculos de degradación, se determinó que la concentración inicial de la solución estándar de fenol equivalente al 100% de concentración fuera de 20 ppm, después de transcurridas las dos horas de reacción se halló cuantitativamente la concentración de fenol de la solución degradada ([C]) con la curva de calibración, con estos valores se halló el porcentaje X de contenido de fenol ($X = [C] * 100 / 20$) y finalmente restando $100\% - X$ se halló el porcentaje de degradación.

5.2.1 Análisis de varianza (ANOVA) para experimentos con nanocompositos de dióxido de manganeso. En la tabla 11 se muestran los resultados del análisis de varianza para el diseño experimental 2^3 utilizado en el estudio del proceso de degradación del fenol con el nanocomposito de fibras de fique y MnO_2 .

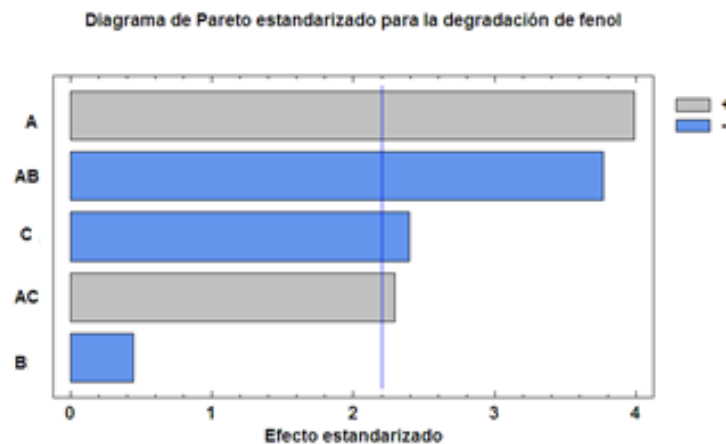
Tabla 11. Tabla ANOVA para la degradación de una solución estándar de fenol.

| Fuente | Suma de cuadrados | GL | Cuadrado medio | Razón-F | Valor-p |
|---|-------------------|----|----------------|---------|---------|
| A: pH | 683,823 | 1 | 683,823 | 15,89 | 0,0021 |
| B: Cantidad de óxido depositado en las fibras | 8,55562 | 1 | 8,55562 | 0,20 | 0,6643 |
| C: Temperatura | 247,433 | 1 | 247,433 | 5,75 | 0,0354 |
| AB | 610,337 | 1 | 610,337 | 14,18 | 0,0031 |
| AC | 225,901 | 1 | 225,901 | 5,25 | 0,0427 |
| Bloques | 0,41405 | 1 | 0,41405 | 0,01 | 0,9236 |
| Error total | 473,399 | 11 | 43,0363 | | |
| Total (corr,) | 2249,86 | 17 | | | |

Según los resultados del análisis de varianza cuatro efectos tuvieron un valor P menor que 0,05 lo que indica que son significativamente diferentes de cero con un nivel de confianza del 95%. Estos efectos corresponden a pH (A) y temperatura (C) así como las interacciones pH: cantidad de MnO₂ depositado en las fibras (AB) y pH: temperatura (AC). Durante el análisis de datos, la interacción BC fue eliminada ya que no tenía efecto significativo, sin embargo el efecto principal cantidad de fibras (B) permaneció debido a su interacción con el pH (A).

En la figura 18 se muestra el diagrama de Pareto, donde los efectos significativos se muestran más allá de la línea de referencia.

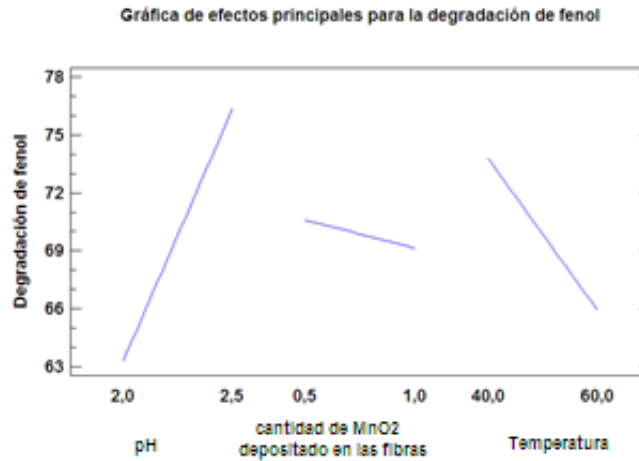
Figura 18. Diagrama de Pareto estandarizado para la degradación de una solución estándar de fenol.



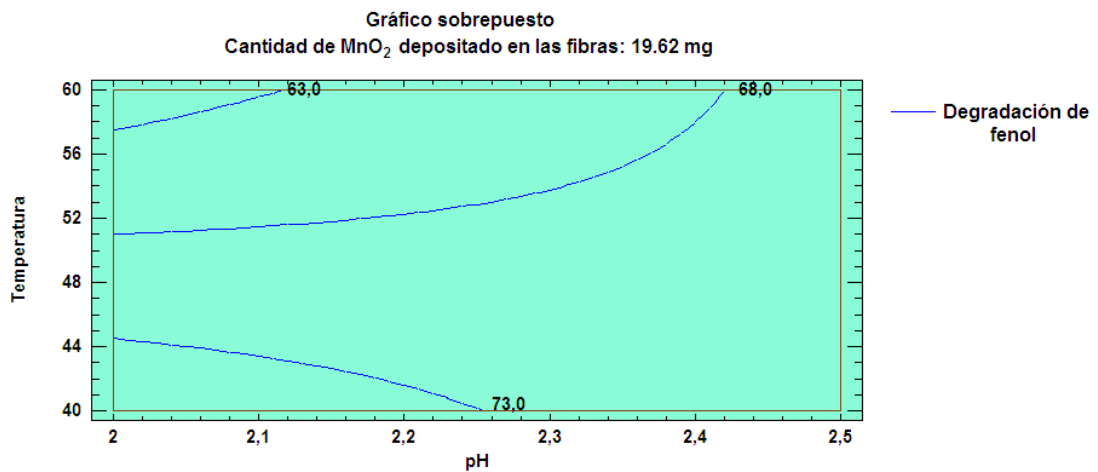
De acuerdo con el análisis estadístico los valores óptimos establecidos para cada factor por el programa Statgraphics fueron: temperatura = 40°C, pH = 2,5 y cantidad de óxido depositado en las fibras = 9,81 mg (figura 19).

Figura 19. a) Valores de los efectos principales para la degradación de una solución estándar de fenol. b) grafico sobrepuesto de los efectos de la temperatura y pH, siendo constante la cantidad de MnO₂ depositado en las fibras.

a)



b)

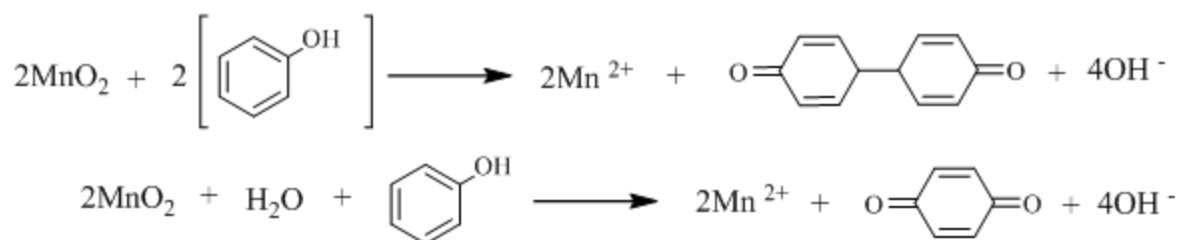


La incidencia del pH en la degradación de la solución estándar de fenol podría deberse a que el MnO₂ en solución acida genera iones Mn²⁺ (ecuación 2).



Los óxidos de manganeso pueden actuar como agentes de transferencia de electrones en las reacciones que implican compuestos fenólicos y oxígeno molecular a pH bajos, oxidando los fenoles (Figura 20).⁴⁹

Figura 20. Posible ruta de oxidación de fenol con MnO₂.



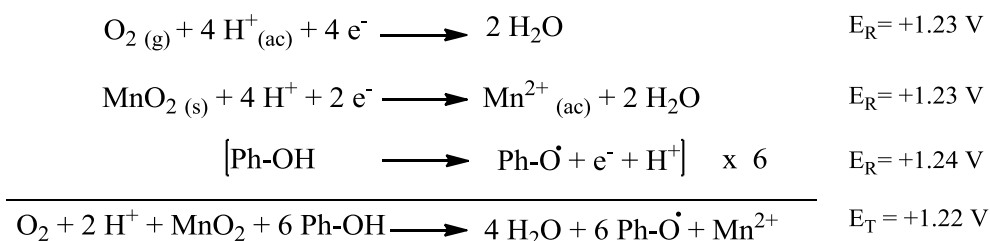
En otras investigaciones donde se ha estudiado la influencia de los solventes utilizando el MnO₂ para la oxidación selectiva de alcoholes y fenoles, se menciona que en presencia de agua o ácido acético la temperatura de reacción debe ser un poco más alta a la temperatura ambiente para así disminuir el tiempo de la reacción de oxidación. También se menciona que temperaturas muy elevadas, pueden provocar efectos secundarios (por ejemplo, migraciones de dobles enlaces o rupturas de un enlace carbono-carbono) que pueden inhibir la velocidad de oxidación.⁴⁷

En la figura 18 se observa que los valores de los factores AB que están interaccionando a favor de la degradación de fenol, se encuentran en su nivel más bajo, estas interacciones corresponden al pH y cantidad de fibras; L jerka y sus colaboradores trabajaron en la oxidación de fenol en solución acuosa y medio ácido utilizando óxidos de manganeso y determinaron que a pH bajos y alta concentración de dióxido de manganeso se generan grandes cantidades de Mn²⁺

que pueden inhibir la oxidación de fenol, esto puede ser resultado de la reducción del potencial de oxidación del sistema, también puede generarse un envenenamiento de la superficie por sorción (por ejemplo, por intercambio H^+ — Mn^{2+}).⁴⁹

En la figura 21 se propone la reacción global de oxidación de fenol, teniendo en cuenta los potenciales de las semireacciones de oxidación-reducción, siendo E_R el potencial de reducción y E_T el potencial total de la reacción global.

Figura 21. Posibles semireacciones de oxidación-reducción y reacción global de oxidación del fenol.



Para hallar el potencial reducción del fenol, se empleó la siguiente formula reportada en la bibliografía:⁵⁸

$$E_{red}^\circ (pH) = E_{red}^\circ (pH12) + 0.0582 (pKa-pH)$$

Donde E_{red} es el potencial de reducción en función del pH, $E_{red}(pH)$ es igual a 0,86 (valor reportado en la bibliografía), Pka del fenol es 10 y el pH en que se trabajó 2,5, como el fenol se está oxidando el valor de E_R será negativo (-1,24), De acuerdo al valor $E_T = 1,22$, se puede observar que la reacción de oxidación de fenol es espontanea, ($E > 0$).

5.2.2 Análisis de varianza (ANOVA) para experimentos con nanocompositos de óxido de hierro. En la tabla 12 se muestran los resultados del análisis de varianza para el diseño experimental 2^4 utilizado en el estudio del proceso de degradación del fenol con el nanocomposito de fibras de fique y Fe_3O_4 .

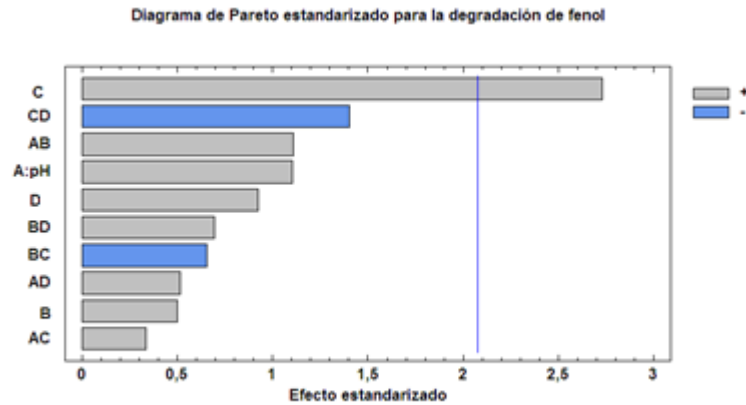
Tabla 12. Tabla ANOVA para la degradación de una solución estándar de fenol.

| Fuente | Suma de cuadrados | GL | Cuadrado medio | Razón-F | Valor-p |
|---|-------------------|----|----------------|---------|---------|
| A: pH | 667,951 | 1 | 667,951 | 1,22 | 0,2821 |
| B: Cantidad de magnetita depositada en las fibras | 136,951 | 1 | 136,951 | 0,25 | 0,6225 |
| C: Temperatura | 4095,13 | 1 | 4095,13 | 7,46 | 0,0122 |
| D: Cantidad de peróxido | 466,651 | 1 | 466,651 | 0,85 | 0,3667 |
| AB | 678,04 | 1 | 678,04 | 1,23 | 0,2786 |
| AC | 61,3278 | 1 | 61,3278 | 0,11 | 0,7414 |
| AD | 145,778 | 1 | 145,778 | 0,27 | 0,6116 |
| BC | 233,82 | 1 | 233,82 | 0,43 | 0,5209 |
| BD | 263,925 | 1 | 263,925 | 0,48 | 0,4955 |
| CD | 1077,64 | 1 | 1077,64 | 1,96 | 0,1753 |
| Bloques | 2,62654 | 1 | 2,62654 | 0,00 | 0,9455 |
| Error total | 12084,7 | 22 | 549,305 | | |
| Total (corr,) | 19914,5 | 33 | | | |

Según los resultados obtenidos por el ANOVA solo un efecto tuvo un valor P menor que 0,05, indicando que es significativamente diferente de cero con un nivel de confianza del 95%, este corresponde al efecto principal temperatura (C).

En la figura 22 se muestra el diagrama de Pareto, donde el efecto significativo C se muestra más allá de la línea de referencia.

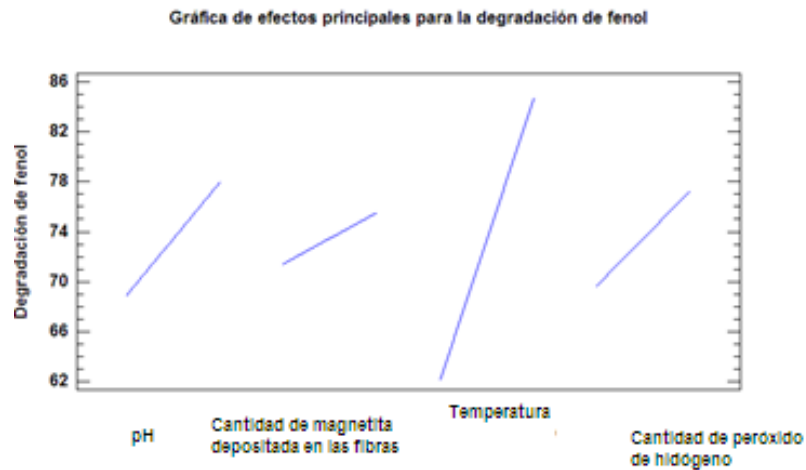
Figura 22. Diagrama de Pareto estandarizado para la degradación de una solución estándar de fenol.



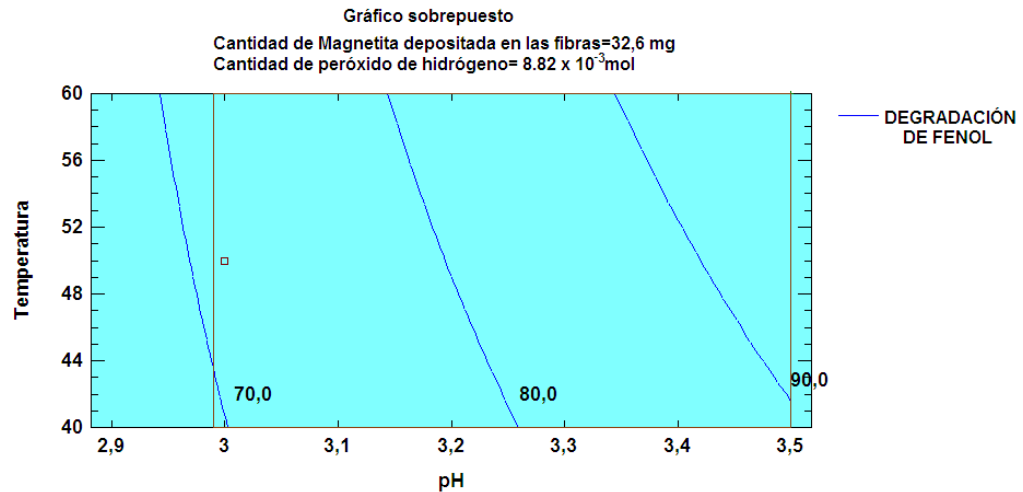
Los valores óptimos establecidos para cada factor por el programa Statgraphics fueron: temperatura = 60°C, pH = 3.5, cantidad de magnetita depositada en la fibra= 32.06 mg y cantidad de peróxido de hidrógeno = 8.82×10^{-3} mol.

Figura 23. a) Valores de los efectos principales para la degradación de una solución estándar de fenol, b) grafico sobrepuesto de los efectos de la temperatura y pH, siendo constantes la cantidad de magnetita depositada en las fibras y la cantidad de peróxido.

a)



b)

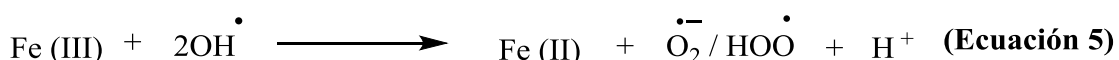
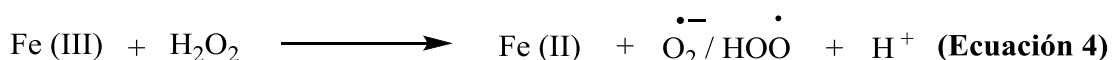
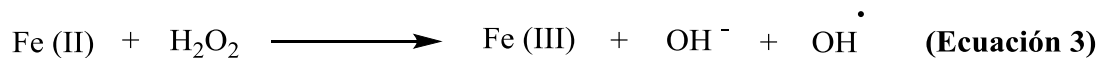


Según investigaciones realizadas sobre la reacción de Fenton para degradar u oxidar fenoles, entre los factores que tienen mayor incidencia se encuentran la concentración de fenol, la concentración de óxido de hierro, la cantidad de peróxido de hidrógeno, el pH, entre otros. De acuerdo al ANOVA en este experimento el pH no tuvo mucha influencia ya que siempre se trabajó con valores cercanos a 3 (según la bibliografía consultada este es el valor de pH óptimo para reacciones de tipo Fenton)⁵⁹. Al trabajar con $\text{pH} > 4$ se puede llevar a la formación de oxidantes débiles y la desactivación del catalizador debido a la formación de hidróxido férrico, que precipita disminuyendo el nivel de iones libres de hierro; a valores de $\text{pH} < 3$ la reacción se hace más lenta debido a la formación de complejos con el agua ($[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$) que reacciona lentamente con el peróxido de hidrógeno.^{7,60}

El factor que más influyó en la degradación de la solución estándar de fenol en este experimento fue la temperatura, esto podría deberse a que las temperaturas más altas pueden mejorar la velocidad de las reacciones redox, aumentando el número de $^*\text{OH}$ generados. Sin embargo, a temperaturas muy altas, el peróxido de

hidrógeno puede descomponerse en agua y oxígeno, disminuyendo la velocidad de la reacción.⁶⁰

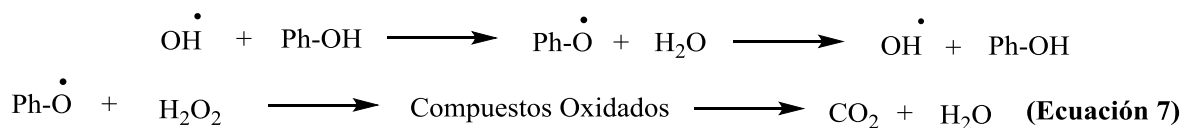
El papel que desempeñan las fibras modificadas con óxido de hierro, es actuar como un catalizador para acelerar la descomposición de peróxido de hidrógeno y generar los radicales reactivos (ecuaciones 3–5).⁵⁹



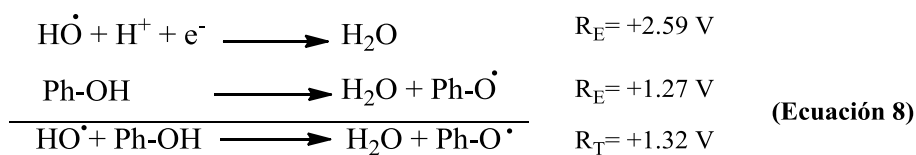
Cuando se utiliza un exceso de peróxido de hidrógeno, la degradación de fenol disminuye, porque los radicales hidroxilo generados pueden reaccionar con el peróxido, formando radicales hidroperoxilo que son menos reactivos que los radicales hidroxilo.⁷



El fenol reacciona con los radicales hidroxilo (potencial redox estándar de 2,8 V) eliminando un radical de hidrógeno, de esta forma se genera un radical fenóxido que reacciona con el peróxido de hidrógeno para formar distintos compuestos oxidados. Finalmente estos compuestos se oxidan en agua y dióxido de carbono.⁶¹



En la ecuación 8. se muestran las semireacciones de oxidación reducción del fenol y el HO* y la reacción global de oxidación de fenol. Los potenciales de reducción del HO* y el fenol se encuentran reportados en la bibliografía.^{58,62}

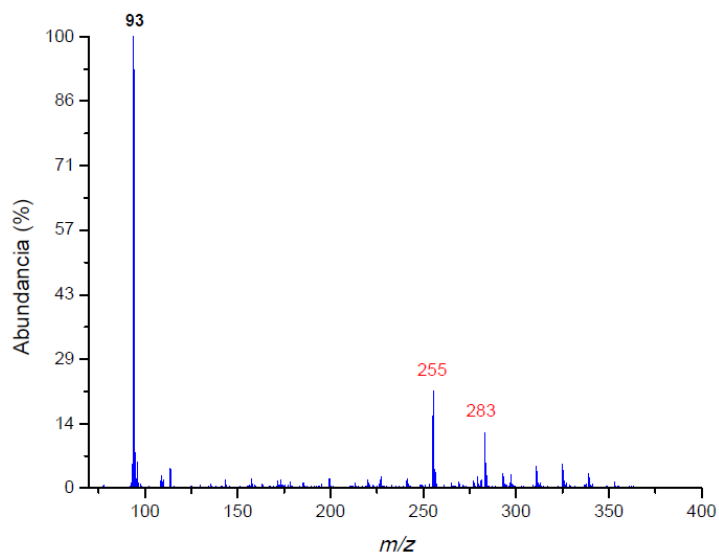


Se observa que la reacción de oxidación del fenol por medio de radicales HO^\bullet es espontánea ($R > 0$).

5.3 IDENTIFICACIÓN DE LOS PRODUCTOS DE DEGRADACIÓN DE LA SOLUCIÓN ESTÁNDAR DE FENOL POR MEDIO DE ESPECTROMETRÍA DE MASAS CON IONIZACIÓN POR ELECTROSPRAY (ESI-MS).

Los productos de oxidación de la solución estándar de fenol fueron identificados por medio de ESI-MS. En la figura 24 se muestra el espectro inicial de la solución estándar de fenol, donde se detectó el ion molecular con un m/z igual a 93.

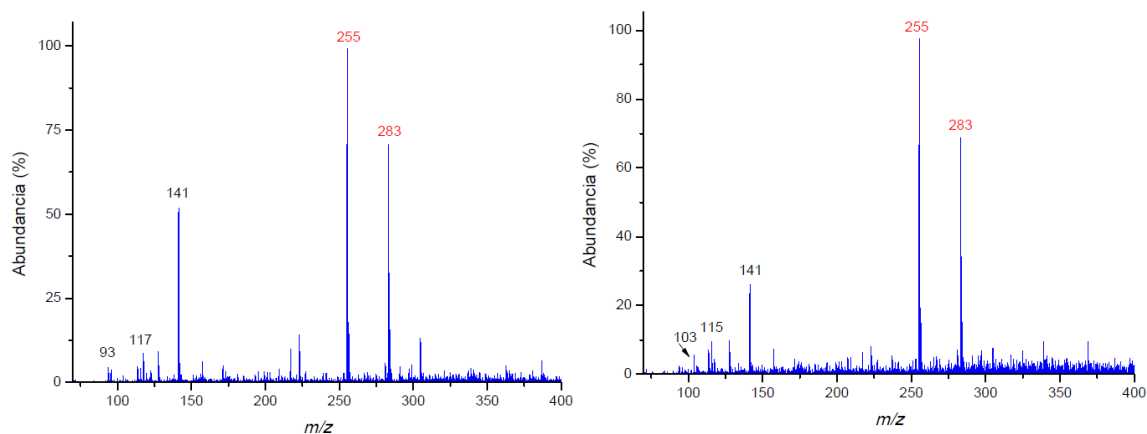
Figura 24. Espectro ESI-MS de la solución inicial de patrón de fenol.



Los iones m/z 255 y m/z 283 (ácidos grasos C_{16} y C_{18}) corresponden a contaminantes del equipo y se muestran en rojo.

5.3.1 Identificación de los productos de degradación de la solución estándar de fenol utilizando bionanocompositos de óxido de hierro. Con base en reportes bibliográficos sobre los productos de oxidación del fenol empleando óxidos de hierro,^{3,63-65} y el análisis de la relación masa/carga de los productos encontrados en los espectros (figura 25), se estableció la posible ruta de oxidación y la estructura molecular de los posibles productos que se generan en la oxidación del fenol (figura 26).

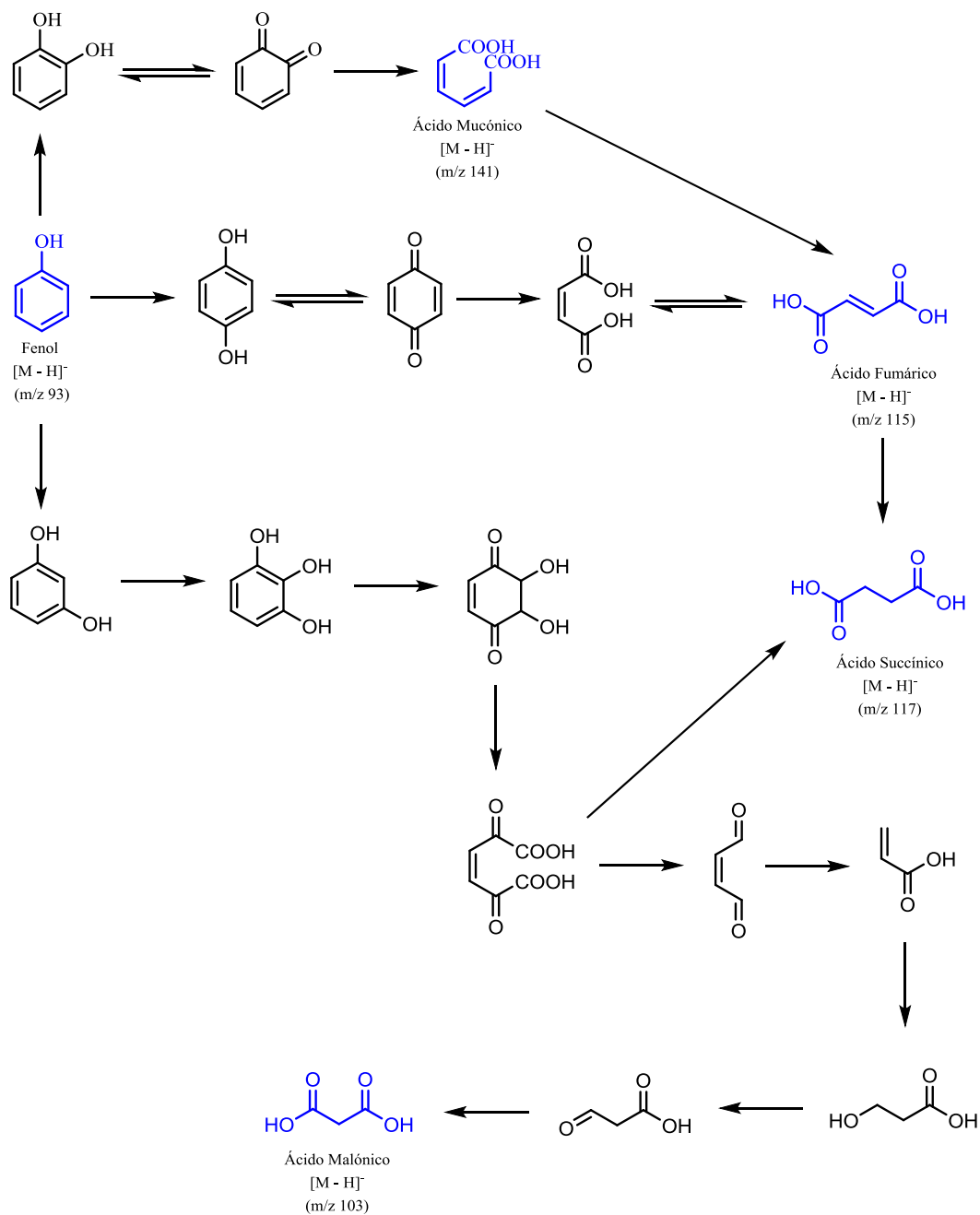
Figura 25. Izquierda: espectro ESI-MS de la solución de degradación de fenol a los 30 min de reacción; derecha: espectro ESI-MS de la solución de degradación de fenol a los 120 min de reacción.



En el espectro de degradación de fenol de los 30 minutos de reacción se observa que la especie más abundante (excluyendo los contaminantes) corresponde a m/z de 141 que según la ruta de oxidación podría deberse a la transformación del fenol en el ácido mucónico. En el espectro correspondiente a los 120 minutos de

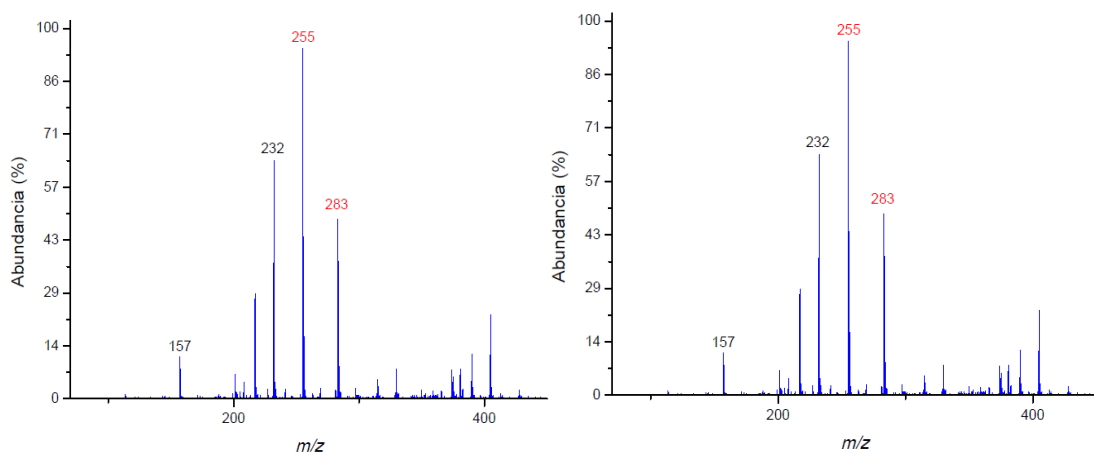
reacción se observa que el fenol prácticamente ha desaparecido y se ha formado el ácido malónico ($m/z= 103$) y el ácido fumárico ($m/z= 115$).

Figura 26. Posible ruta de degradación de la solución estándar de fenol con bionanocompositos de Fe_3O_4 .



5.3.2 Identificación de los productos de degradación de la solución estándar de fenol utilizando bionanocompositos de dióxido de manganeso.

Figura 27. Izquierda: espectro ESI-MS de la solución de degradación de fenol a los 30 min de reacción; derecha: espectro ESI-MS de la solución de degradación de fenol a los 120 min de reacción.



En la figura 27 se puede observar que los espectros de masas son prácticamente iguales a los 30 y 120 minutos de reacción, lo que indica que las reacciones de degradación fueron más rápidas, en comparación con las que utilizaron nanocompositos de óxido de hierro. En la región m/z de 70 a 150 no se observan picos que correspondan al fenol o los productos de degradación presentados en los espectros de masas donde se utilizó magnetita, posiblemente porque ya se ha degradado a H_2O y CO_2 . También se observan picos en la región m/z de 157 a 405, estos podrían corresponder a complejos metálicos con carga negativa o polímeros de fenol.

Debido a que aún no se encuentra mucha información respecto a las rutas y productos de oxidación del fenol mediante el uso de óxidos de manganeso, la identificación de los picos es muy difícil ya que pueden presentarse grandes

cantidades de complejos con diversos ligandos y estructuras. Una posible compuesto podría estar presente: un complejo del Mn (II) con tres iones acetato en $m/z=232$ $[(CH_3COO)_3 Mn]^{-1}$.

5.4 ENSAYO DE DEGRADACIÓN DE FENOLES A UNA MUESTRA DE AGUA RESIDUAL DE REFINERÍA.

Primero se evaluó la concentración inicial de fenol en la muestra residual según indica el anexo B.

Tabla 13. Concentración inicial de compuestos fenólicos de la muestra de agua residual.

| | Concentración de fenol (ppm) | Promedio |
|--------------|------------------------------|----------|
| Muestra real | 1,55 | 1,59 |
| Duplicado | 1,62 | |

Figura 28. Concentración inicial de fenol por colorimetría, De izquierda a derecha: blanco, muestra real y duplicado.



Para la realización de los ensayos de degradación de la muestra de agua residual, se tomaron los valores óptimos establecidos para cada factor que indicó el diseño factorial.

Tabla 14. Concentración final de compuestos fenólicos de la muestra de agua residual, después de 2 horas de degradación.

| Nanocomposito | Concentración de fenol (ppm) | Promedio |
|--------------------------------|-------------------------------------|-----------------|
| MnO ₂ | 4,29 | 3,64 |
| | 3,00 | |
| Fe ₃ O ₄ | 0,04 | 0,05 |
| | 0,05 | |

Como se observa en la tabla 14 la degradación de la muestra de agua residual con nanocompositos de fique y magnetita, tiene excelentes resultados con una degradación de compuestos fenólicos del 96,86%, en el caso de la degradación de compuestos fenólicos empleando fibras de dióxido de manganeso los resultados se vieron afectados por la posible interferencia producida por partículas de óxido de manganeso coloidal, que afectaron los valores de la absorbancia a 500 nm.

Aunque no se pudo determinar cuantitativamente la concentración final de los compuestos fenólicos empleando nanocompositos de MnO₂, cualitativamente se observa la degradación (figura 29), donde el color de la solución ya degradada es amarillo y el color de la muestra inicial es rojizo (entre más rojo sea el color mayor es la concentración de compuestos fenólicos).

Figura 29. Blanco y solución degradada de la muestra real, Se observa la interferencia presentada en la muestra ya degradada.



Para comprobar que la degradación de fenol se dio por la acción de los óxidos sintetizados en las fibras de fique, se realizó un blanco empleando fibras de fique crudas y se llevó a cabo la reacción de degradación de una solución estándar de fenol, empleando las condiciones óptimas para cada factor.

Figura 30. Izquierda, fibras de fique sin sintetizar; derecha, soluciones: blanco, muestras degradadas a pH 2,9, 3,5 y el patrón de fenol a 20 ppm.



Como se observa en la figura 30, se aprecia cualitativamente las soluciones generadas por los ensayos de degradación, los cuales parecen tener la misma concentración inicial del patrón de 20 ppm. En la tabla 14 se observan los valores de concentración de fenol.

Tabla 15. Concentración final de fenol, después de los ensayos de degradación con fibras de fique crudas.

| Condiciones del ensayo de degradación | Concentración de fenol (ppm) | % Degradación |
|---|------------------------------|---------------|
| Patrón | 20 | — |
| pH: 2,5 Temperatura: 40 °C Cantidad de fibras blanco: 0,5 g | 19,23 | 3,85 |
| pH: 3,5 Temperatura: 60 °C Cantidad de fibras blanco: 1g Cantidad de peróxido: $8,82 \times 10^{-3}$ mol | 19,48 | 2,60 |

En la tabla 14 se observa que los porcentajes de degradación de fenol a esas condiciones, fueron casi nulos en comparación a los porcentajes observados cuando se usan los nanocompositos de óxido de hierro y dióxido de manganeso. Esto indica que los materiales activos en la degradación del fenol son los óxidos de metales de transición depositados en las fibras.

Finalmente se puede observar que los porcentajes de degradación de fenol en un tiempo de reacción de dos horas utilizando nanocompositos de fogue y magnetita reportados en este trabajo son muy buenos, en comparación con resultados obtenidos en algunas fuentes bibliográficas, por ejemplo: el autor Asim K, De y sus colaboradores estudiaron la cinética de la reacción de degradación de fenol y fenoles clorados usando reactivo de fenton, hallaron porcentajes de degradación del 99,7 % (concentración de peróxido de hidrogeno: 44,12 mol/m³, concentración inicial de sulfato ferroso: 0,079 mol/m³ y concentración inicial de fenol: 1,0638 mol/m³) en una hora⁵⁷. La degradación de fenol en agua por medio de nanopartículas metálicas dispersadas por ultrasonido fue realizada por Jiwan Singh y sus colaboradores, estos encontraron eficiencias de degradación de fenol del 99,9% utilizando H₂O₂ en dos horas (concentración de catalizador: 0,25 g/L, concentración de H₂O₂: 100 mM, concentración de fenol: 10 mg/L y pH 6,9) .³¹

Arjunan Babuponnusami y Karuppan Muthukumar mediante el método electrofenton, utilizando nano hierro de valencia cero para el tratamiento de aguas residuales que contienen fenol, lograron una máxima degradación del 93,39% en 60 minutos (pH=3, concentración del catalizador: 0,5g/L, concentración de H₂O₂: 400 mg/L y concentración inicial de fenol: 1000 mg/L)⁷. Getsemani Morales-Mendoza y sus colaboradores emplearon la combinación de manganeso con materiales LDH Zn Al para la degradación fotocatalítica de fenoles en ausencia de oxígeno en el sistema de reacción, la mineralización del fenol alcanzo un 95% en condiciones anaeróbicas y del 55% en condiciones aeróbicas en 4 horas (concentración inicial de fenol: 30 mg/L).⁶⁶

6. CONCLUSIONES

- El análisis estadístico permitió establecer los efectos de condiciones experimentales sobre la degradación del fenol y de esta forma hallar valores óptimos de condiciones de reacción que permiten aumentar la eficiencia del experimento.
- Se evaluó la capacidad de los bionanocompositos de fique y Fe_3O_4 y MnO_2 como agentes activos en la degradación de una solución estándar de fenol, encontrando que los bionanocompositos de fique y Fe_3O_4 lograron más del 95 % de degradación de una solución estándar de fenol.
- El uso de la técnica instrumental de espectrometría de masas permitió la identificación de los productos de degradación de una muestra estándar de fenol, al utilizar los nanocompositos de fique y magnetita como agente activo para la degradación de fenol.
- La degradación de fenol utilizando bionanocompositos de fique y MnO_2 , no generó los resultados esperados, debido a la presencia de interferencias durante el desarrollo del método.
- Las pruebas de degradación de compuestos fenólicos a una muestra de agua residual del complejo petrolero de caño limón, permitieron comprobar que los nanocompositos de fique y magnetita son materiales promisorios para la degradación de compuestos fenólicos en aguas residuales de industriales.

7. RECOMENDACIONES

- Se recomienda estudiar más a fondo las interacciones del fenol en solución con el dióxido de manganeso, ya que no hay mucha información acerca de las reacciones y los productos de degradación de fenol.
- Se recomienda cuantificar la concentración de fenol de la solución ya degradada con bionanocompositos de dióxido de manganeso, por otro método que permita la eliminación de interferencias.

REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS

- (1) Tóxicas, S.; Enfermedades, R. De. *Resumen de Salud Pública Fenol* *Resumen de Salud Pública Fenol*; EE. UU., 2008.
- (2) Czaplicka, M. Sources and Transformations of Chlorophenols in the Natural Environment. *Sci. Total Environ.* **2004**, *322*, 21–39.
- (3) Rubio-clemente, A.; Chica, E. L.; Peñuela, G. A. Aplicación Del Proceso Fenton En El Tratamiento de Aguas Residuales de Origen Petroquímico Application of Fenton Process for Treating Petrochemical Wastewater. *Ingeniería y Competitividad*. Medellín 2014, pp. 211–223.
- (4) Taherian, S.; Entezari, M. H.; Ghows, N. Sono-Catalytic Degradation and Fast Mineralization of P-Chlorophenol: La_{0.7}Sr_{0.3}MnO₃ as a Nano-Magnetic Green Catalyst. *Ultrason. Sonochem.* **2013**, *20*, 1419–1427.
- (5) Chen, X.; Bian, W.; Song, X.; Liu, D.; Zhang, J. Degradation of 4-Chlorophenol in a Dielectric Barrier Discharge System. *Sep. Purif. Technol.* **2013**, *120*, 102–109.
- (6) Ortiz De La Plata, G. B.; Alfano, O. M.; Cassano, A. E. 2-Chlorophenol Degradation via Photo Fenton Reaction Employing Zero Valent Iron Nanoparticles. *J. Photochem. Photobiol. A Chem.* **2012**, *233*, 53–59.
- (7) Babuponnusami, A.; Muthukumar, K. Treatment of Phenol-Containing Wastewater by Photoelectro-Fenton Method Using Supported Nanoscale Zero-Valent Iron. *Environ. Sci. Pollut. Res.* **2013**, *20*, 1596–1605.
- (8) Scott, T. B. Inorganic Nanoparticles for Environmental Remediation. In *Metal Nanoparticles, Synthesis, Characterization, and Applications*; Taylor; Francis Group, Eds.; CRC Press: United States of America, 2000; pp. 393–439.
- (9) Expediciones botánicas siglo XXI, M. J. C. HERBARIO VIRTUAL http://aplicaciones2.colombiaaprende.edu.co/concursos/expediciones_botanicas/ver_herbarios_p.php?id=604&id_p=4737.

- (10) Nieto, E. R. Síntesis Y Caracterización de Bionanocompositos Con Base En Fibras de Figue Y Óxido de Hierro (Fe_3O_4), Y Evaluación de Su Actividad En La Degradación de Colorantes., Universidad Industrial de Santander, 2013.
- (11) J, L. I.; A, V.; V, S.; M, A. Obtención Y Caracterización de Nanopartículas de Plata Soportadas En Fibra de Algodón. **2013**, 26, 73–78.
- (12) Cornelis, K.; Cornelius, H. Propiedades Físicas de Los Minerales. In *MANUAL DE MINERALOGÍA*; REVERTÉ, S.A: Barcelona, España, 2006; p. 302.
- (13) Eia, R. UNA MIRADA AL ESTUDIO Y LAS APLICACIONES TECNOLÓGICAS Y BIOMÉDICAS DE LA MAGNETITA A LOOK AT THE STUDY AND THE TECHNOLOGICAL AND BIOMEDICAL. **2011**, 207–223.
- (14) Universidad Politécnica de Valencia. Estructura de las ferritas cerámicas http://www.upv.es/materiales/Fcm/Fcm10/pfcm10_5_7.html (accessed Feb 1, 2016).
- (15) Sosa, W. O.; Puerto, M. A.; Fonseca, G. A. ESTUDIO DE LAS PROPIEDADES ESTRUCTURALES Y ELECTRÓNICAS DE LA FASE (P 4 (2) / Mnm) DEL MnO_2 . **2012**, 3, 125–130.
- (16) Gillespie; Humphreys; Baird; Robinson. Los Metales de Transición. In *QUÍMICA*; REVERTÉ, S.A: España, 1990; p. 927.
- (17) Wyckoff, R. Crystal Structure Descriptions, 2nd Edition <http://som.web.cmu.edu/StructuresAppendix2.pdf> (accessed Nov 21, 2014).
- (18) Chacon, M. SÍNTESIS IN SITU Y CARACTERIZACIÓN DE NANOPARTÍCULAS DE ÓXIDOS DE MANGANESO EN FIBRAS DE FIQUE Y SU APLICACIÓN EN EL TRATAMIENTO DE AGUA CONTAMINADA CON COLORANTES, Universidad Industrial de Santander, 2011.
- (19) Phenols. In *Handbook of Environmental Analysis Chemical Pollutants in Air, Water, Soild and Solid Wastes*; CRC Press, 1997.
- (20) Angiolani, A. Fenol. In *Introducción a la química industrial, fundamentos químicos y tecnológicos*; Editorial Andrés Bello: Santiago de Chile, 1960; p.

261,262.

- (21) ATSDR. Resumen de salud pública fenol
http://www.atsdr.cdc.gov/es/phs/es_phs115.pdf.
- (22) Millipore, M. Ficha de seguridad del fenol
http://www.merckmillipore.com/DISTR/en/product/Phenol,MDA_CHEM-822296.
- (23) Wade, L. ENCYCLOPEDIA BRITANNICA. *Phenols*, 2014.
- (24) ATSDR. Agencia para Sustancias Tóxicas y el Registro de Enfermedades
http://www.atsdr.cdc.gov/es/com/es_about.html (accessed Mar 15, 2016).
- (25) Olaniran, A. O.; Igbinosa, E. O. Chlorophenols and Other Related Derivatives of Environmental Concern: Properties, Distribution and Microbial Degradation Processes. *Chemosphere* **2011**, *83*, 1297–1306.
- (26) María, S.; Garcia, J. *Técnico Especialista En Laboratorio de Atención Primaria*; 1º Edición.; Editorial MAD: España, 2006.
- (27) Fountain, S. T. A Mass Spectrometry Primer. In *Mass Spectrometry in Drug Discovery*; 2001; p. 25,26.
- (28) Juan, J. Á. C. de. ESPECTROMETRÍA DE MASAS EN TÁNDEM. In *DESARROLLO DE UN MÉTODO POR ESPECTROMETRÍA DE MASAS EN TÁNDEM PARA LA DETERMINACIÓN DE ACILCARNITINAS Y LA DETECCIÓN NEONATAL DE ALTERACIONES DEL METABOLISMO DE ÁCIDOS ORGÁNICOS Y ÁCIDOS GRASOS*; Universidad de Santiago de Compostela, Ed.; España, 2007; pp. 29–30.
- (29) Senthilvelan, T.; Kanagaraj, J.; Panda, R. C.; Mandal, A. B. Biodegradation of Phenol by Mixed Microbial Culture: An Eco-Friendly Approach for the Pollution Reduction. *Clean Technol. Environ. Policy* **2014**, *16*, 113–126.
- (30) Ministerio de Ambiente y Desarrollo Sostenible. Resolución 0631. *17 De Marzo*, 2015, 62.
- (31) Singh, J.; Yang, J.-K.; Chang, Y.-Y. Rapid Degradation of Phenol by Ultrasound-Dispersed Nano-Metallic Particles (NMPs) in the Presence of Hydrogen Peroxide: A Possible Mechanism for Phenol Degradation in Water.

- J. Environ. Manage.* **2016**, *175*, 60–66.
- (32) Al-Hamdi, A. M.; Sillanpää, M.; Bora, T.; Dutta, J. Efficient Photocatalytic Degradation of Phenol in Aqueous Solution by SnO₂:Sb Nanoparticles. *Appl. Surf. Sci.* **2016**, *370*, 229–236.
- (33) Li, F.; Song, W.; Wei, J.; Liu, C.; Yu, C. Comparative Proteomic Analysis of Phenol Degradation Process by *Arthrobacter*. *Int. Biodeterior. Biodegradation* **2016**, *110*, 189–198.
- (34) Dayana Priyadarshini, S.; Bakthavatsalam, A. K. Optimization of Phenol Degradation by the Microalga *Chlorella Pyrenoidosa* Using Plackett–Burman Design and Response Surface Methodology. *Bioresour. Technol.* **2016**, *207*, 150–156.
- (35) Pankaj; Ashokkumar, M. Sonochemical Degradation of Phenol in the Presence of Inorganic Catalytic Materials. In *Theoretical and Experimental Sonochemistry Involving Inorganic Systems*; 2011; pp. 287–290.
- (36) S Leyva, I. C. OXIDACIÓN QUÍMICA DE CLOROFENOLES PRESENTES EN AGUA MEDIANTE AGENTES OXIDANTES FUERTES. *Centro de Información Tecnológica*. México 1998, p. 320.
- (37) Zeng, Z.; Zou, H.; Li, X.; Sun, B.; Chen, J.; Shao, L. Ozonation of Acidic Phenol Wastewater with O₃/Fe(II) in a Rotating Packed Bed Reactor: Optimization by Response Surface Methodology. *Chem. Eng. Process. Process Intensif.* **2012**, *60*, 1–8.
- (38) Yuan, Y.; Yang, S.; Zhou, D.; Wu, F. A Simple Cr(VI)–S(IV)–O₂ System for Rapid and Simultaneous Reduction of Cr(VI) and Oxidative Degradation of Organic Pollutants. *J. Hazard. Mater.* **2016**, *307*, 294–301.
- (39) Wen, G.; Wang, S. J.; Ma, J.; Huang, T. L.; Liu, Z. Q.; Zhao, L.; Xu, J. L. Oxidative Degradation of Organic Pollutants in Aqueous Solution Using Zero Valent Copper under Aerobic Atmosphere Condition. *J. Hazard. Mater.* **2014**, *275*, 193–199.
- (40) Mirzajani, R.; Ahmadi, S. Melamine Supported Magnetic Iron Oxide Nanoparticles (Fe₃O₄@Mel) for Spectrophotometric Determination of

- Malachite Green in Water Samples and Fish Tissues. *J. Ind. Eng. Chem.* **2014**, *23*, 171–178.
- (41) Smolentseva, E.; Lopez-Bastidas, C.; Petranovskii, V.; Machorro, R. Plasmon Resonance of Gold Nanoparticles Supported on Y-Zeolite in the Presence of Various Co-Cations. *Appl. Surf. Sci.* **2014**, *321*, 136–143.
- (42) Kong, X.; Han, Z.; Zhang, W.; Song, L.; Li, H. Synthesis of Zeolite-Supported Microscale Zero-Valent Iron for the Removal of Cr 6 P and Cd 2 P from Aqueous Solution. *J. Environ. Manage.* **2016**, *169*, 84–90.
- (43) Navalon, S.; Dhakshinamoorthy, A.; Alvaro, M.; Garcia, H. Metal Nanoparticles Supported on Two-Dimensional Graphenes as Heterogeneous Catalysts. *Coord. Chem. Rev.* **2015**, *312*, 99–148.
- (44) Hu, J.; Dong, Y. lei; Rahman, Z. ur; Ma, Y. hua; Ren, C. ling; Chen, X. guo. In Situ Preparation of Core-Satellites Nanostructural Magnetic-Au NPs Composite for Catalytic Degradation of Organic Contaminants. *Chem. Eng. J.* **2014**, *254*, 514–523.
- (45) Cantarella, M.; Sanz, R.; Buccheri, M. A.; Ruffino, F.; Rappazzo, G.; Scalese, S.; Impellizzeri, G.; Romano, L.; Privitera, V. Immobilization of Nanomaterials in PMMA Composites for Photocatalytic Removal of Dyes, Phenols and Bacteria from Water. *J. Photochem. Photobiol. A Chem.* **2016**, *321*, 1–11.
- (46) Li, W.; Wan, D.; Wang, G.; Chen, K.; Hu, Q.; Lu, L. Heterogeneous Fenton Degradation of Orange II by Immobilization of Fe₃O₄ Nanoparticles onto Al-Fe Pillared Bentonite. *Korean J. Chem. Eng.* **2016**, *33*, 1557–1564.
- (47) Fallis, A. . ORGANIC SYNTHESSES BY OXIDATION WITH METAL COMPOUNDS. In *Journal of Chemical Information and Modeling*; Mijs, W. J.; Jonge, C. R. H. I. de, Eds.; Plenum Press: New York, 1986; p. 121.
- (48) Peng, W.; Wang, S.; Li, X. Shape-Controlled Synthesis of One-Dimensional α -MnO₂ Nanocrystals for Organic Detection and Pollutant Degradation. *Sep. Purif. Technol.* **2016**, *163*, 15–22.
- (49) Ukrainczyk, L.; McBride, M. B. Oxidation of Phenol in Acidic Aqueous

- Suspensions of Manganese Oxides. *Clays Clay Miner.* **1992**, *40*, 157–166.
- (50) Castellanos, L. Síntesis in-Situ de Nanopartículas de Oro En Fibras de Fique Y Efecto de La Cationización Superficial En La Deposición de Las Nanopartículas., Universidad Industrial de Santander, 2011.
- (51) López, Edinson D. Combariza, M. Y. Síntesis in Situ Y Caracterización de Nanopartículas de Zinc (ZnO) Sobre Fibras de Fique Y Su Aplicación En La Degradación de Contaminantes En Agua, Universidad Industrial de Santander, 2013.
- (52) Ovallo Serrano, S. A. Síntesis Verde de Nanopartículas de Plata Y Óxido de Cobre Sobre Fibras de Fique, Universidad Industrial de Santander, 2012.
- (53) Chacón-Patiño, M. L.; Blanco-Tirado, C.; Hinestroza, J. P.; Combariza, M. Y. Biocomposite of Nanostructured MnO₂ and Fique Fibers for Efficient Dye Degradation. *Green Chem.* **2013**, *15*, 2920.
- (54) Behar, R.; Cintas, P. *55 Respuestas a Dudas Típicas de Estadística*; 2° Edición.; Ediciones Díaz de Santos S.A: Madrid, 2011.
- (55) Carles, R. *Diseño Concurrente*; 1° Edición.; Ediciones UPC: Barcelona, 202AD.
- (56) Watts, R. J.; Sarasa, J.; Loge, F. J.; Teel, A. L. Oxidative and Reductive Pathways in Manganese-Catalyzed Fenton's Reactions. *J. Environ. Eng.* **2005**, *131*, 158–164.
- (57) De, A. K.; Dutta, B. K.; Bhattacharjee, S. Reaction Kinetics for the Degradation of Phenol and Chlorinated Phenols Using Fenton's Reagent. *Environ. Prog.* **2006**, *25*, 64–71.
- (58) Li, C.; Hoffman, M. Z. One-Electron Redox Potentials of Phenols in Aqueous Solution. *J. Phys. Chem.* **1999**, 6653–6656.
- (59) Wang, W.; Liu, Y.; Li, T.; Zhou, M. Heterogeneous Fenton Catalytic Degradation of Phenol Based on Controlled Release of Magnetic Nanoparticles. *Chem. Eng. J.* **2014**, *242*, 1–9.
- (60) Rubio-Clemente, A.; Chica, E.; Peñuela, G. A. Petrochemical Wastewater Treatment by Photo-Fenton Process. *Water. Air. Soil Pollut.* **2015**, 226.

- (61) Luis, A.; Lombraña, J. I.; Varona, F.; Menéndez, A. Kinetic Study and Hydrogen Peroxide Consumption of Phenolic Compounds Oxidation by Fenton's Reagent. *Korean J. Chem. Eng.* **2009**, *26*, 48–56.
- (62) T Fuller, K Shinojara, V. R. Thermochemistry of PEM Materials. In *Proton Exchange Membrane Fuel Cells 8*; The Electrochemical Society: New Jersey, 2008; p. 240.
- (63) Villota, N.; Camarero, L. M.; Lomas, J. M.; Perez, J. Changes of Turbidity during the Phenol Oxidation by Photo-Fenton Treatment. *Environ. Sci. Pollut. Res.* **2014**, *21*, 12208–12216.
- (64) Flávia C. C. Moura¹, Maria H. Araujo¹, Ilza Dalma'zio¹, T. M. A. A.; Leonardo S. Santos³, Marcos N. Eberlin^{3*}, R. A. and R. M. L. Investigation of Reaction Mechanisms by Electrospray Ionization Mass Spectrometry: Characterization of Intermediates in the Degradation of Phenol by a Novel Iron/magnetite/hydrogen Peroxide Heterogeneous Oxidation System. *Rapid Commun. Mass Spectrom.* **2006**, 1859–1863.
- (65) Mousset, E.; Frunzo, L.; Esposito, G.; Hullebusch, E. D. van; Oturan, N.; Oturan, M. A. A Complete Phenol Oxidation Pathway Obtained during Electro-Fenton Treatment and Validated by a Kinetic Model Study. *Appl. Catal. B Environ.* **2016**, *180*, 189–198.
- (66) Morales-Mendoza, G.; Alvarez-Lemus, M.; López, R.; Tzompantzi, F.; Adhikari, R.; Lee, S. W.; Torres-Martínez, L. M.; Gómez, R. Combination of Mn Oxidation States Improves the Photocatalytic Degradation of Phenol with ZnAl LDH Materials without a Source of O₂ in the Reaction System. *Catal. Today* **2016**, *266*, 62–71.

BIBLIOGRAFIA

A. K.; DUTTA, B. K.; BHATTACHARJEE, S. Reaction Kinetics for the Degradation of Phenol and Chlorinated Phenols Using Fenton's Reagent. *Environ. Prog.* 2006, 25, 64–71.

AL-HAMDI, A. M.; SILLANPÄÄ, M.; BORA, T.; DUTTA, J. Efficient Photocatalytic Degradation of Phenol in Aqueous Solution by SnO₂:Sb Nanoparticles. *Appl. Surf. Sci.* 2016, 370, 229–236.

ANGIOLANI, A. FENOL. In *Introducción a la química industrial, fundamentos químicos y tecnológicos*; Editorial Andrés Bello: Santiago de Chile, 1960; p. 261,262.

ATSDR. Agencia para Sustancias Tóxicas y el Registro de Enfermedades http://www.atsdr.cdc.gov/es/com/es_about.html (accessed Mar 15, 2016).

ATSDR. Resumen de salud pública fenol http://www.atsdr.cdc.gov/es/phs/es_phs115.pdf.

BABUPONNUSAMI, A.; MUTHUKUMAR, K. Treatment of Phenol-Containing Wastewater by Photoelectro-Fenton Method Using Supported Nanoscale Zero-Valent Iron. *Environ. Sci. Pollut. Res.* 2013, 20, 1596–1605.

BEHAR, R.; Cintas, P. 55 Respuestas a Dudas Típicas de Estadística; 2° Edición.; Ediciones Díaz de Santos S.A: Madrid, 2011.

CANTARELLA, M.; SANZ, R.; BUCCHERI, M. A.; RUFFINO, F.; RAPPAZZO, G.;

SCALESE, S.; IMPELLIZZERI, G.; ROMANO, L.; PRIVITERA, V. Immobilization of Nanomaterials in PMMA Composites for Photocatalytic Removal of Dyes, Phenols and Bacteria from Water. *J. Photochem. Photobiol. A Chem.* 2016, 321, 1–11.

CARLES, R. *Diseño Concurrente*; 1º Edición.; Ediciones UPC: Barcelona, 202AD.

CASTELLANOS, L. *Síntesis in-Situ de Nanopartículas de Oro En Fibras de Fique Y Efecto de La Cationización Superficial En La Deposición de Las Nanopartículas.*, Universidad Industrial de Santander, 2011.

CHACON, M. *Síntesis In Situ Y Caracterización De Nanopartículas De Óxidos De Manganeso En Fibras De Fique Y Su Aplicación En El Tratamiento De Agua Contaminada Con Colorantes*, Universidad Industrial de Santander, 2011.

CHACÓN-PATIÑO, M. L.; BLANCO-TIRADO, C.; HINESTROZA, J. P.; COMBARIZA, M. Y. Biocomposite of Nanostructured MnO₂ and Fique Fibers for Efficient Dye Degradation. *Green Chem.* 2013, 15, 2920.

CHEN, X.; BIAN, W.; SONG, X.; LIU, D.; ZHANG, J. Degradation of 4-Chlorophenol in a Dielectric Barrier Discharge System. *Sep. Purif. Technol.* 2013, 120, 102–109.

CORNELIS, K.; CORNELIUS, H. *Propiedades Físicas de Los Minerales*. In *MANUAL DE MINERALOGÍA*; REVERTÉ, S.A: Barcelona, España, 2006; p. 302.

Czaplicka, M. Sources and Transformations of Chlorophenols in the Natural Environment. *Sci. Total Environ.* 2004, 322, 21–39.

PRIYADHARSHINI Dayana, S.; BAKTHAVATSALAM, A. K. Optimization of Phenol Degradation by the Microalga *Chlorella Pyrenoidosa* Using Plackett–Burman

Design and Response Surface Methodology. *Bioresour. Technol.* 2016, 207, 150–156.

EIA, R. Una Mirada Al Estudio Y Las Aplicaciones Tecnológicas Y Biomédicas De La Magnetita A Look At The Study And The Technological And Biomedical. 2011, 207–223.

EXPEDICIONES BOTÁNICAS SIGLO XXI, M. J. C. HERBARIO VIRTUAL
http://aplicaciones2.colombiaaprende.edu.co/concursos/expediciones_botanicas/ver_herbarios_p.php?id=604&id_p=4737.

FALLIS, A. ORGANIC SYNTHESSES BY OXIDATION WITH METAL COMPOUNDS. In *Journal of Chemical Information and Modeling*; Mijs, W. J.; Jonge, C. R. H. I. de, Eds.; Plenum Press: New York, 1986; p. 121.

FLA´VIA C. C. MOURA¹, MARIA H. ARAUJO¹, ILZA DALMA´ZIO¹, T. M. A. A.; Leonardo S. Santos³, Marcos N. Eberlin^{3*}, R. A. and R. M. L. Investigation of Reaction Mechanisms by Electrospray Ionization Mass Spectrometry: Characterization of Intermediates in the Degradation of Phenol by a Novel Iron/magnetite/hydrogen Peroxide Heterogeneous Oxidation System. *Rapid Commun. Mass Spectrom.* 2006, 1859–1863.

FOUNTAIN, S. T. A Mass Spectrometry Primer. In *Mass Spectrometry in Drug Discovery*; 2001; p. 25,26.

GILLESPIE; HUMPHREYS; BAIRD; ROBINSON. Los Metales de Transición. In *QUÍMICA*; REVERTÉ, S.A: España, 1990; p. 927.

HU, J.; DONG, Y. LEI; RAHMAN, Z. UR; MA, Y. HUA; REN, C. LING; CHEN, X. GUO. In Situ Preparation of Core-Satellites Nanostructural Magnetic-Au NPs

Composite for Catalytic Degradation of Organic Contaminants. Chem. Eng. J. 2014, 254, 514–523.

J, L. I.; A, V.; V, S.; M, A. Obtención Y Caracterización de Nanopartículas de Plata Soportadas En Fibra de Algodón. 2013, 26, 73–78.

JUAN, J. Á. C. de. Espectrometría De Masas En Tándem. In Desarrollo De Un Método Por Espectrometría De Masas En Tándem Para La Determinación De Acilcarnitinas Y La Detección Neonatal De Alteraciones Del Metabolismo De Ácidos Orgánicos Y Ácidos Grasos; Universidad de Santiago de Compostela, Ed.; España, 2007; pp. 29–30.

KONG, X.; HAN, Z.; ZHANG, W.; SONG, L.; LI, H. Synthesis of Zeolite-Supported Microscale Zero-Valent Iron for the Removal of Cr 6 P and Cd 2 P from Aqueous Solution. J. Environ. Manage. 2016, 169, 84–90.

LI, C.; HOFFMAN, M. Z. One-Electron Redox Potentials of Phenols in Aqueous Solution. J. Phys. Chem. 1999, 6653–6656.

LI, F.; SONG, W.; WEI, J.; LIU, C.; YU, C. Comparative Proteomic Analysis of Phenol Degradation Process by Arthrobacter. Int. Biodeterior. Biodegradation 2016, 110, 189–198.

LI, W.; WAN, D.; WANG, G.; CHEN, K.; HU, Q.; LU, L. Heterogeneous Fenton Degradation of Orange II by Immobilization of Fe₃O₄ Nanoparticles onto Al-Fe Pillared Bentonite. Korean J. Chem. Eng. 2016, 33, 1557–1564.

LÓPEZ, Edinson D. COMBARIZA, M. Y. Síntesis in Situ Y Caracterización de Nanopartículas de Zinc (ZnO) Sobre Fibras de Fique Y Su Aplicación En La Degradación de Contaminantes En Agua, Universidad Industrial de Santander,

2013.

LUIS, A.; LOMBRAÑA, J. I.; VARONA, F.; MENÉNDEZ, A. Kinetic Study and Hydrogen Peroxide Consumption of Phenolic Compounds Oxidation by Fenton's Reagent. *Korean J. Chem. Eng.* 2009, 26, 48–56.

MARÍA, S.; GARCIA, J. Técnico Especialista En Laboratorio de Atención Primaria; 1° Edición.; Editorial MAD: España, 2006.

MILLIPORE, M. Ficha de seguridad del fenol
http://www.merckmillipore.com/DISTR/en/product/Phenol,MDA_CHEM-822296.

MINISTERIO DE AMBIENTE Y DESARROLLO SOSTENIBLE. Resolución 0631. 17 De Marzo, 2015, 62.

MIRZAJANI, R.; AHMADI, S. Melamine Supported Magnetic Iron Oxide Nanoparticles (Fe₃O₄@Mel) for Spectrophotometric Determination of Malachite Green in Water Samples and Fish Tissues. *J. Ind. Eng. Chem.* 2014, 23, 171–178.

MORALES-MENDOZA, G.; ALVAREZ-LEMUS, M.; LÓPEZ, R.; TZOMPANTZI, F.; ADHIKARI, R.; LEE, S. W.; TORRES-MARTÍNEZ, L. M.; GÓMEZ, R. Combination of Mn Oxidation States Improves the Photocatalytic Degradation of Phenol with ZnAl LDH Materials without a Source of O₂ in the Reaction System. *Catal. Today* 2016, 266, 62–71.

MOUSSET, E.; FRUNZO, L.; ESPOSITO, G.; HULLEBUSCH, E. D. VAN; OTURAN, N.; OTURAN, M. A. A Complete Phenol Oxidation Pathway Obtained during Electro-Fenton Treatment and Validated by a Kinetic Model Study. *Appl. Catal. B Environ.* 2016, 180, 189–198.

NAVALON, S.; DHAKSHINAMOORTHY, A.; ALVARO, M.; GARCIA, H. Metal Nanoparticles Supported on Two-Dimensional Graphenes as Heterogeneous Catalysts. *Coord. Chem. Rev.* 2015, 312, 99–148.

NIETO, E. R. Síntesis Y Caracterización de Bionanocompositos Con Base En Fibras de Fique Y Óxido de Hierro (Fe₃O₄), Y Evaluación de Su Actividad En La Degradación de Colorantes., Universidad Industrial de Santander, 2013.

OLANIRAN, A. O.; IGBINOSA, E. O. Chlorophenols and Other Related Derivatives of Environmental Concern: Properties, Distribution and Microbial Degradation Processes. *Chemosphere* 2011, 83, 1297–1306.

ORTIZ DE LA PLATA, G. B.; Alfano, O. M.; CASSANO, A. E. 2-Chlorophenol Degradation via Photo Fenton Reaction Employing Zero Valent Iron Nanoparticles. *J. Photochem. Photobiol. A Chem.* 2012, 233, 53–59.

OVALLO SERRANO, S. A. Síntesis Verde de Nanopartículas de Plata Y Óxido de Cobre Sobre Fibras de Fique, Universidad Industrial de Santander, 2012.

PANKAJ; ASHOKKUMAR, M. SONOCHEMICAL Degradation of Phenol in the Presence of Inorganic Catalytic Materials. In *Theoretical and Experimental Sonochemistry Involving Inorganic Systems*; 2011; pp. 287–290.

PENG, W.; WANG, S.; LI, X. Shape-Controlled Synthesis of One-Dimensional α -MnO₂ Nanocrystals for Organic Detection and Pollutant Degradation. *Sep. Purif. Technol.* 2016, 163, 15–22.

PHENOLS. In *Handbook of Environmental Analysis Chemical Pollutants in Air, Water, Soil and Solid Wastes*; CRC Press, 1997.

RUBIO-Clemente, A.; CHICA, E. L.; PEÑUELA, G. A. Aplicación Del Proceso Fenton En El Tratamiento de Aguas Residuales de Origen Petroquímico Application of Fenton Process for Treating Petrochemical Wastewater. Ingeniería y Competitividad. Medellín 2014, pp. 211–223.

RUBIO-Clemente, A.; CHICA, E.; PEÑUELA, G. A. Petrochemical Wastewater Treatment by Photo-Fenton Process. Water. Air. Soil Pollut. 2015, 226.

S LEYVA, I. C. OXIDACIÓN QUÍMICA DE CLOROFENOLES PRESENTES EN AGUA MEDIANTE AGENTES OXIDANTES FUERTES. Centro de Información Tecnológica. México 1998, p. 320.

SCOTT, T. B. Inorganic Nanoparticles for Environmental Remediation. In Metal Nanoparticles, Synthesis, Characterization, and Applications; Taylor; Francis Group, Eds.; CRC Press: United States of America, 2000; pp. 393–439.

SENTHILVELAN, T.; KANAGARAJ, J.; PANDA, R. C.; MANDAL, A. B. Biodegradation of Phenol by Mixed Microbial Culture: An Eco-Friendly Approach for the Pollution Reduction. Clean Technol. Environ. Policy 2014, 16, 113–126.

SINGH, J.; YANG, J.-K.; CHANG, Y.-Y. Rapid Degradation of Phenol by Ultrasound-Dispersed Nano-Metallic Particles (NMPs) in the Presence of Hydrogen Peroxide: A Possible Mechanism for Phenol Degradation in Water. J. Environ. Manage. 2016, 175, 60–66.

SMOLENTSEVA, E.; López-Bastidas, C.; Petranovskii, V.; Machorro, R. Plasmon Resonance of Gold Nanoparticles Supported on Y-Zeolite in the Presence of Various Co-Cations. Appl. Surf. Sci. 2014, 321, 136–143.

SOSA, W. O.; PUERTO, M. A.; FONSECA, G. A. Estudio De Las Propiedades

Estructurales Y Electrónicas De La Fase ($P 4 (2) / Mnm$) Del MnO_2 . 2012, 3, 125–130.

T FULLER, K SHINOJARA, V. R. Thermochemistry of PEM Materials. In Proton Exchange Membrane Fuel Cells 8; The Electrochemical Society: New Jersey, 2008; p. 240.

TAHERIAN, S.; ENTEZARI, M. H.; GHOWS, N. SONO-CATALYTIC Degradation and Fast Mineralization of P-Chlorophenol: $La_{0.7}Sr_{0.3}MnO_3$ as a Nano-Magnetic Green Catalyst. Ultrason. Sonochem. 2013, 20, 1419–1427.

TÓXICAS, S.; ENFERMEDADES, R. De. Resumen de Salud Pública Fenol Resumen de Salud Pública Fenol; EE. UU., 2008.

UKRAINCZYK, L.; MCBRIDE, M. B. Oxidation of Phenol in Acidic Aqueous Suspensions of Manganese Oxides. Clays Clay Miner. 1992, 40, 157–166.

UNIVERSIDAD POLITÉCNICA DE VALENCIA. Estructura de las ferritas cerámicas [en línea] [citado febrero 1, 2016] Disponible en: [.http://www.upv.es/materiales/Fcm/Fcm10/pfcm10_5_7.html](http://www.upv.es/materiales/Fcm/Fcm10/pfcm10_5_7.html)

VILLOTA, N.; CAMARERO, L. M.; LOMAS, J. M.; PEREZ, J. Changes of Turbidity during the Phenol Oxidation by Photo-Fenton Treatment. Environ. Sci. Pollut. Res. 2014, 21, 12208–12216.

WADE, L. Encyclopædia Britannica. Phenols, 2014.

WANG, W.; LIU, Y.; LI, T.; ZHOU, M. Heterogeneous Fenton Catalytic Degradation of Phenol Based on Controlled Release of Magnetic Nanoparticles. Chem. Eng. J. 2014, 242, 1–9.

WATTS, R. J.; SARASA, J.; LOGE, F. J.; TEEL, A. L. Oxidative and Reductive Pathways in Manganese-Catalyzed Fenton's Reactions. *J. Environ. Eng.* 2005, 131, 158–164.

WEN, G.; WANG, S. J.; MA, J.; HUANG, T. L.; LIU, Z. Q.; ZHAO, L.; XU, J. L. Oxidative Degradation of Organic Pollutants in Aqueous Solution Using Zero Valent Copper under Aerobic Atmosphere Condition. *J. Hazard. Mater.* 2014, 275, 193–199.

Wyckoff, R. *Crystal Structure Descriptions*, 2nd Edition
<http://som.web.cmu.edu/StructuresAppendix2.pdf> (accessed Nov 21, 2014).

YUAN, Y.; YANG, S.; ZHOU, D.; WU, F. A Simple Cr(VI)–S(IV)–O₂ System for Rapid and Simultaneous Reduction of Cr(VI) and Oxidative Degradation of Organic Pollutants. *J. Hazard. Mater.* 2016, 307, 294–301.

ZENG, Z.; ZOU, H.; LI, X.; SUN, B.; CHEN, J.; SHAO, L. Ozonation of Acidic Phenol Wastewater with O₃/Fe(II) in a Rotating Packed Bed Reactor: Optimization by Response Surface Methodology. *Chem. Eng. Process. Process Intensif.* 2012, 60, 1–8.

ANEXOS

ANEXO A. MATERIALES, EQUIPOS Y REACTIVOS.

Lista de reactivos utilizados en el desarrollo del proyecto.

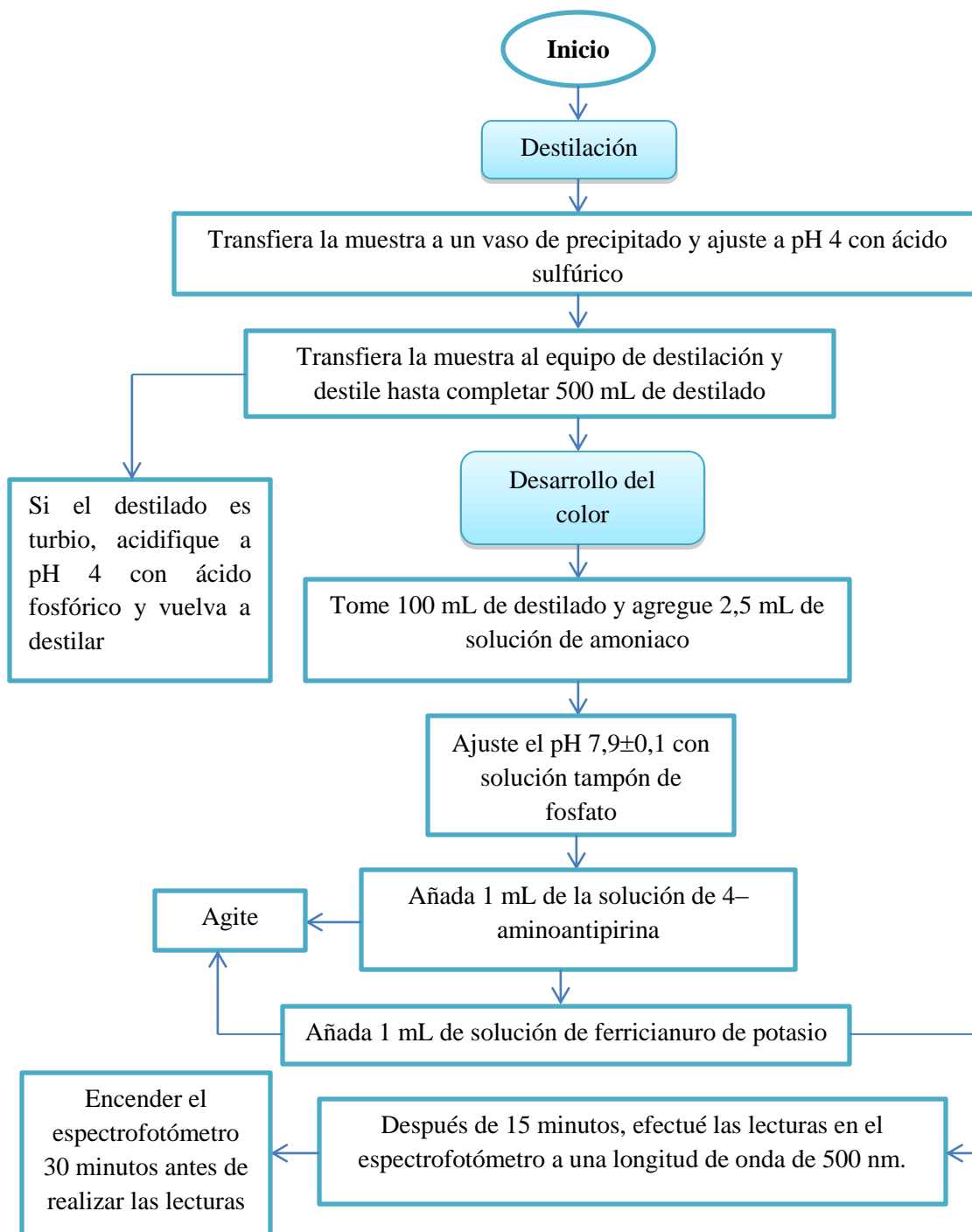
| Reactivo | Pureza (%) | Fuente |
|--|------------|------------|
| H ₂ O ₂ | 30 | Carlo Erba |
| HClO ₄ | 70 | Merck |
| NaOH | 99 | Merck |
| H ₂ SO ₄ | 95–97 | Merck |
| NH ₃ | 32 | Merck |
| K ₂ HPO ₄ *3H ₂ O | 98 | Merck |
| KH ₂ PO ₄ | 99 | Merck |
| 4–aminoantipirina | 97 | Merck |
| K ₃ Fe(CN) ₆ | 99 | Merck |
| CH ₃ COOH | 100 | Merck |
| C ₆ H ₆ O | >99 | Merck |
| C ₂ H ₃ N | >99 | Merck |

Equipos utilizados en el desarrollo del proyecto.

| Equipo | Marca | Fuente |
|--|-------------------------|---------------|
| Espectrofotómetro de absorción molecular UV-vis | Milton roy, modelo 601 | CEIAM |
| pH metro con electrodo HI 1230 B | Hanna | CEIAM |
| Cabina de extracción | INSOLTEC LTDA | CEIAM |
| Equipo de destilación 3300 | Vilab | CEIAM |
| Plancha con agitación | VELP SCIENTIFICA | CEIAM |
| Balanza analítica | KERN 770 | CEIAM |
| Espectrómetro de masas con cámara de ionización por electrospray | Bruker, modelo Amazon X | UIS |

ANEXO B. PROCEDIMIENTO PARA ANÁLISIS DE FENOLES

. Procedimiento para el análisis de fenoles



ANEXO C. RESULTADOS DE LOS DISEÑOS EXPERIMENTALES.

Resultados de los ensayos de degradación de fenol empleando nanocompositos de fique y dióxido de manganeso. Diseño factorial 2^3 con un punto al centro. Para la evaluación de los duplicados se utilizó como media estadística la diferencia porcentual relativa, $RPD=(X_2-X_1/X_{pro})\cdot 100\%$.

| BLOQUE | pH | CANTIDAD de MnO ₂ DEPOSITADO EN LAS FIBRAS (mg) | TEMPERATURA (°C) | DEGRADACIÓN DE FENOL (%) | BLOQUE | pH | CANTIDAD de MnO ₂ DEPOSITADO EN LAS FIBRAS (mg) | TEMPERATURA (°C) | DEGRADACIÓN DE FENOL (%) | promedio | % RPD |
|--------|------|--|------------------|--------------------------|--------|------|--|------------------|--------------------------|----------|-------|
| 1 | 2 | 19,62 | 40 | 71,88 | 2 | 2 | 19,62 | 40 | 73,37 | 72,63 | 2,05 |
| 1 | 2 | 9,81 | 60 | 43,83 | 2 | 2 | 9,81 | 60 | 48,88 | 46,36 | 10,89 |
| 1 | 2,5 | 9,81 | 40 | 85,15 | 2 | 2,5 | 9,81 | 40 | 84,03 | 84,59 | -1,32 |
| 1 | 2 | 19,62 | 60 | 63,09 | 2 | 2 | 19,62 | 60 | 60,47 | 61,78 | -4,24 |
| 1 | 2,25 | 14,72 | 50 | 82,72 | 2 | 2,25 | 14,72 | 50 | 81,97 | 82,35 | -0,91 |
| 1 | 2,5 | 19,62 | 60 | 71,13 | 2 | 2,5 | 19,62 | 60 | 69,72 | 70,43 | -2,00 |
| 1 | 2,5 | 19,62 | 40 | 66,27 | 2 | 2,5 | 19,62 | 40 | 64,58 | 65,43 | -2,58 |
| 1 | 2 | 9,81 | 40 | 67,58 | 2 | 2 | 9,81 | 40 | 64,96 | 66,27 | -3,95 |
| 1 | 2,5 | 9,81 | 60 | 78,42 | 2 | 2,5 | 9,81 | 60 | 79,36 | 78,89 | 1,19 |

Resultados de los ensayos de degradación de fenol empleando nanocompositos de óxido de hierro. Diseño factorial 2^4 con un punto al centro. Para la evaluación de los duplicados se utilizó como media estadística la diferencia porcentual relativa, $RPD=(X_2-X_1/X_{pro}) * 100\%$.

| BLOQUE | pH | CANTIDAD DE Fe ₃ O ₄ DEPOSITADO EN LAS FIBRAS DE FIQUE (mg) | TEMPERATURA (°C) | CANTIDAD DE PERÓXIDO DE HIDRÓGENO (mol) | DEGRADACIÓN DE FENOL (%) | BLOQUE | pH | CANTIDAD DE Fe ₃ O ₄ DEPOSITADO EN LAS FIBRAS DE FIQUE (mg) | TEMPERATURA (°C) | CANTIDAD DE PERÓXIDO DE HIDRÓGENO (mol) | DEGRADACIÓN DE FENOL (%) | PROMEDIO | %RPD |
|--------|------|---|------------------|---|--------------------------|--------|------|---|------------------|---|--------------------------|----------|-------|
| 1 | 2,99 | 32,06 | 40 | $8,82 \times 10^{-3}$ | 85,35 | 2 | 2,99 | 32,06 | 40 | $8,82 \times 10^{-3}$ | 86,4 | 85,88 | 1,22 |
| 1 | 2,99 | 32,06 | 60 | $8,82 \times 10^{-3}$ | 79,9 | 2 | 2,99 | 32,06 | 60 | $8,82 \times 10^{-3}$ | 79,05 | 79,48 | -1,07 |
| 1 | 2,99 | 16,03 | 40 | $8,82 \times 10^{-3}$ | 53,7 | 2 | 2,99 | 16,03 | 40 | $8,82 \times 10^{-3}$ | 53,2 | 53,45 | -0,94 |
| 1 | 2,99 | 32,06 | 60 | $4,41 \times 10^{-3}$ | 89,45 | 2 | 2,99 | 32,06 | 60 | $4,41 \times 10^{-3}$ | 88,5 | 88,98 | -1,07 |
| 1 | 3,5 | 32,06 | 60 | $8,82 \times 10^{-3}$ | 92,8 | 2 | 3,5 | 32,06 | 60 | $8,82 \times 10^{-3}$ | 92,05 | 92,43 | -0,81 |
| 1 | 3,5 | 32,06 | 40 | $4,41 \times 10^{-3}$ | 95,75 | 2 | 3,5 | 32,06 | 40 | $4,41 \times 10^{-3}$ | 96,1 | 95,93 | 0,36 |
| 1 | 3,5 | 16,03 | 60 | $8,82 \times 10^{-3}$ | 95,75 | 2 | 3,5 | 16,03 | 60 | $8,82 \times 10^{-3}$ | 95,75 | 95,75 | 0,00 |
| 1 | 2,99 | 16,03 | 60 | $4,41 \times 10^{-3}$ | 83 | 2 | 2,99 | 16,03 | 60 | $4,41 \times 10^{-3}$ | 83,65 | 83,33 | 0,78 |
| 1 | 2,99 | 16,03 | 40 | $4,41 \times 10^{-3}$ | 84,85 | 2 | 2,99 | 16,03 | 40 | $4,41 \times 10^{-3}$ | 86 | 85,43 | 1,35 |
| 1 | 2,99 | 32,06 | 40 | $4,41 \times 10^{-3}$ | 17,95 | 2 | 2,99 | 32,06 | 40 | $04,41 \times 10^{-3}$ | 17,6 | 17,78 | -1,97 |
| 1 | 2,99 | 16,03 | 60 | $8,82 \times 10^{-3}$ | 67,05 | 2 | 2,99 | 16,03 | 60 | $8,82 \times 10^{-3}$ | 67,3 | 67,18 | 0,37 |
| 1 | 3,25 | 24,05 | 50 | $6,61 \times 10^{-3}$ | 60,1 | 2 | 3,25 | 24,05 | 50 | $6,61 \times 10^{-3}$ | 57,85 | 58,98 | -3,82 |
| 1 | 3,5 | 32,06 | 60 | $4,41 \times 10^{-3}$ | 80,3 | 2 | 3,5 | 32,06 | 60 | $4,41 \times 10^{-3}$ | 78,4 | 79,35 | -2,39 |
| 1 | 3,5 | 16,03 | 60 | $4,41 \times 10^{-3}$ | 99,1 | 2 | 3,5 | 16,03 | 60 | $4,41 \times 10^{-3}$ | 99 | 99,05 | -0,10 |
| 1 | 3,5 | 16,03 | 40 | $4,41 \times 10^{-3}$ | 16,9 | 2 | 3,5 | 16,03 | 40 | $4,41 \times 10^{-3}$ | 18,4 | 17,65 | 8,50 |
| 1 | 3,5 | 16,03 | 40 | $8,82 \times 10^{-3}$ | 76,35 | 2 | 3,5 | 16,03 | 40 | $8,82 \times 10^{-3}$ | 76,95 | 76,65 | 0,78 |
| 1 | 3,5 | 32,06 | 40 | $8,82 \times 10^{-3}$ | 75,45 | 2 | 3,5 | 32,06 | 40 | $8,82 \times 10^{-3}$ | 74,1 | 74,78 | -1,81 |

ANEXO D. CÁLCULOS

El porcentaje de manganeso que se encontró experimentalmente por cada 10 gramos de fique fue del 1.24%⁵³, mientras que el porcentaje de hierro para la misma cantidad de fique fue del 2.32%.¹⁰ Estos nanocompositos de fique-óxido se entregaron por los grupos de investigación CEIAM y GIFTEX ya sintetizados. Para la medición de la degradación del fenol se utilizó 0.5 y 1.0 gramos de fique, por tanto la cantidad de magnetita (Fe_3O_4) y MnO_2 se calculó de la siguiente forma:

$$0.5 \text{ g Fique} * \frac{0.232 \text{ g Fe}}{10 \text{ g fique}} * \frac{1}{3} * \frac{231.55 \text{ g (Peso fórmula } \text{Fe}_3\text{O}_4\text{)}}{55.85 \text{ g (Peso fórmula Fe)}} = 16.03 \text{ mg Fe}_3\text{O}_4$$

$$1.0 \text{ g Fique} * \frac{0.232 \text{ g Fe}}{10 \text{ g fique}} * \frac{1}{3} * \frac{231.55 \text{ g (Peso fórmula } \text{Fe}_3\text{O}_4\text{)}}{55.85 \text{ g (Peso fórmula Fe)}} = 32.06 \text{ mg Fe}_3\text{O}_4$$

$$0.5 \text{ g Fique} * \frac{0.124 \text{ g Mn}}{10 \text{ g fique}} * \frac{1}{1} * \frac{86.94 \text{ g (Peso fórmula } \text{MnO}_2\text{)}}{54.94 \text{ g (Peso fórmula Mn)}} = 9.81 \text{ mg MnO}_2$$

$$1.0 \text{ g Fique} * \frac{0.124 \text{ g Mn}}{10 \text{ g fique}} * \frac{1}{1} * \frac{86.94 \text{ g (Peso fórmula } \text{MnO}_2\text{)}}{54.94 \text{ g (Peso fórmula Mn)}} = 19.62 \text{ mg MnO}_2$$

Para calcular la cantidad de peróxido en moles, se partió de una solución de peróxido de hidrógeno al 30 % m/v. Los volúmenes tomados fueron de 0.5 y 1.0 mL de H_2O_2 .

$$m_{sto} = \frac{30 \left(\frac{\text{g H}_2\text{O}_2}{\text{mL}} \right) * 0.5 \text{ mL}}{100} = 0.15 \text{ g H}_2\text{O}_2 * \frac{1 \text{ mol H}_2\text{O}_2}{34.015 \text{ g H}_2\text{O}_2}$$
$$= 4.41 * 10^{-3} \text{ mol H}_2\text{O}_2$$

$$m_{sto} = \frac{30 \left(\frac{\text{g H}_2\text{O}_2}{\text{mL}} \right) * 1.0 \text{ mL}}{100} = 0.3 \text{ g H}_2\text{O}_2 * \frac{1 \text{ mol H}_2\text{O}_2}{34.015 \text{ g H}_2\text{O}_2}$$
$$= 8.82 * 10^{-3} \text{ mol H}_2\text{O}_2$$