

# **ESCUELA POLITÉCNICA NACIONAL**

**FACULTAD DE INGENIERÍA QUÍMICA Y  
AGROINDUSTRIA**

**ESTUDIO DE ESTRATEGIAS DE REMOCIÓN DE PERÓXIDO DE  
HIDRÓGENO DE AGUA TÍPICAMENTE USADAS EN  
INVESTIGACIONES REFERIDAS A PROCESOS DE OXIDACIÓN  
AVANZADA**

**PROYECTO PREVIO A LA OBTENCIÓN DEL TÍTULO DE INGENIERO  
QUÍMICO**

**WILMER MELCHOR CHANGOTASIG GUAÑO**

**DIRECTOR: ING. PAUL ERNESTO VARGAS JENTZSCH, PhD.**

**Quito, febrero de 2022**

© Escuela Politécnica Nacional (2022)  
Reservados todos los derechos de reproducción

## **DECLARACIÓN**

Yo, Wilmer Melchor Changotasig Guaño, declaro que el trabajo aquí descrito es de mi autoría; que no ha sido previamente presentado para ningún grado o calificación profesional; y, que he consultado las referencias bibliográficas que se incluyen en este documento.

Las Escuela Politécnica Nacional puede hacer uso de los derechos correspondientes a este trabajo, según los establecido por la Ley de Propiedad Intelectual, por su Reglamento y por la normativa institucional vigente.

Wilmer Melchor Changotasig Guaño

## **CERTIFICACIÓN**

Certifico que el presente trabajo fue desarrollado por el Sr. Wilmer Melchor Changotasig Guaño, bajo mi supervisión.

---

Ing. Paul Vargas Jentsch, PhD.  
**DIRECTOR DE PROYECTO**

## AGRADECIMIENTOS

Al padre Dios todo poderoso, por estar conmigo cada día en la formación de mi carrera profesional, por brindarme: fuerza para resistir y superar todos los obstáculos y percances del día a día, fortaleza para no doblegar mi espíritu y alma en las duras batallas y sabiduría para iluminar mi mente diariamente. Gracias al padre creador por acompañarme desde mis primeros pasos, por no dejarme solo y ser el único que estuvo conmigo en los buenos y malos momentos de toda mi vida.

A mi madre por brindarme el valor para enfrentar todos mis miedos e inseguridades, por darme la fuerza necesaria para avanzar desde los primeros hasta los últimos pasos de mi vida universitaria, por creer en mí y en mi grandeza. A mi hermano Edgar, por sus palabras de aliento y ayuda en los momentos de mayor necesidad.

A Isabela, Nelson y Maide por brindarme su apoyo y consejo en los últimos instantes de mi formación profesional.

Al Doctor Paul Vargas por ser mi director de tesis, por brindarme su asesoría para llevar correctamente este trabajo, por dedicarme su tiempo y paciencia en el desarrollo de este, por el conocimiento y sabiduría brindada. Gracias por haber sido uno de los profesores más relevantes en el transcurso de mi vida profesional.

A los Ingenieros Marcelo Salvador, Isabel Espinoza, Sebastián Taco y Luis Sinche, por brindarme de su sabiduría y motivación para llevar adelante esta carrera.

A mis amigos Alex, Bryan, Geovanny, Danny, David, German, Andrea por acompañarme en ese hermoso camino que representa la vida universitaria. Estarán en mi mente y corazón en todo momento. Gracias, por las aventuras compartidas. Gracias por esos momentos de estudio y ocio que vivimos juntos, aunque hoy no estén aquí los recordare siempre. Los quiero muchachos esto es por ustedes.

A cada una de las personas que he mencionado en estas breves líneas les agradezco por el apoyo y confianza depositada en mí.

# Estudio de Estrategias de Remoción de Peróxido de Hidrógeno de Agua Típicamente Usadas en Investigaciones Referidas a Procesos de Oxidación Avanzada

**Resumen:** El peróxido de hidrógeno ( $H_2O_2$ ) es un compuesto ampliamente utilizado a nivel industrial y el tratamiento de agua; tiene especial importancia en Los Procesos de Oxidación Avanzada (POAs), pues facilita la generación de radicales hidroxilo ( $\bullet OH$ ). Sin embargo, la concentración remanente de  $H_2O_2$  en agua pueden ser problemáticos en estudios cinéticos de POAs. El  $H_2O_2$  se puede remover del agua mediante tres estrategias: 1) adición de dióxido de manganeso ( $MnO_2$ ), 2) aumento de temperatura, e 3) incremento en el valor del pH. Se estudió la cinética de degradación de  $H_2O_2$  para estas estrategias; se determinó/confirmó el orden de la reacción y se obtuvieron las constantes de velocidad observadas para cada caso. El aumento de temperatura a  $65 \pm 5$  °C y el incremento del valor de pH hasta 12 permitieron alcanzar remociones de  $H_2O_2$  de 99,965 y 99,957 %, respectivamente, en 10 min de reacción. Estas son las estrategias más eficientes en la remoción de  $H_2O_2$ . La adición de 10 mg de  $MnO_2$  en polvo a 250 mL de solución de  $H_2O_2$  permitió alcanzar una remoción de  $H_2O_2$  de 87,057 % en 60 min. Además de ser la estrategia de remoción de  $H_2O_2$  menos eficiente, la adición de  $MnO_2$  tendría limitaciones que podrían incluso afectar la medición de parámetros como la Demanda Química de Oxígeno (DQO). Si bien el aumento de temperatura y el incremento del valor de pH permiten la rápida remoción de  $H_2O_2$ , las características de compuestos químicos que podrían ser afectados por los tratamientos (es decir, los contaminantes estudiados y sus productos de degradación) deben ser consideradas.

**Palabras clave:** Dióxido de manganeso, tratamiento alcalino, cinética de degradación, DQO, POAs

## Study of Hydrogen Peroxide Removal Strategies from Water Typically Used in Research on Advanced Oxidation Processes

**Abstract:** Hydrogen peroxide ( $H_2O_2$ ) has been widely used in industries and water treatment; it presents importance for Advanced Oxidation Processes (AOPs) since it facilitates the generation of hydroxyl radicals ( $\bullet OH$ ). The remaining concentration of  $H_2O_2$  residues in water could be problematic in kinetics studies on AOPs. The removal of  $H_2O_2$  from water can be achieved through three strategies: 1) the addition of manganese dioxide ( $MnO_2$ ), 2) the rise in temperature, and 3) an increase in the pH value. The kinetics of  $H_2O_2$  degradation for these strategies were studied; the order of reaction was determined/confirmed, and the observed constant rates were obtained for each case. A rise of temperature to  $65 \pm 5$  °C and the increase of the pH value up to 12 allowed removals of 99,965 and 99,957 %, respectively, after 10 min of reaction. Therefore, those strategies allowed higher removal of  $H_2O_2$ . The addition of 10 mg of  $MnO_2$  powder to 250 mL of  $H_2O_2$  solution ( $708,620$  mg  $L^{-1}$ ) allowed an  $H_2O_2$  removal of 87,057 % in 60 min. Besides being the less efficient  $H_2O_2$  removal strategy, the addition of  $MnO_2$  could have limitations that may affect the measurement of parameters such as the Chemical Oxygen Demand (COD). Although the rise of temperature and the increment of the pH value allowed a rapid  $H_2O_2$  removal, the characteristics of chemical compounds that could be affected due to the treatments (i.e., pollutants subject of study and their degradation products) should be taken into account.

**Keywords:** Manganese dioxide, alkaline treatment, kinetics of degradation, COD, AOPs

### 1. INTRODUCCIÓN

El peróxido de hidrógeno ( $H_2O_2$ ) fue descubierto en el año de 1818 por Louies J. Thénard; se observó su formación como resultado de la reacción entre el ácido nítrico y peróxido de bario (Linley, Denyer, McDonnell, Simons, y Maillard, 2012). El  $H_2O_2$  es un compuesto polar inorgánico que, debido a su inestabilidad, se encuentra disponible comercialmente en solución acuosa (Eul, Moeller, y Steiner, 2001). Las soluciones concentradas de  $H_2O_2$  se pueden almacenar por periodos prolongados de tiempo sin que exista una descomposición significativa del compuesto. Por otro lado, las soluciones acuosas con bajos porcentajes de  $H_2O_2$  (soluciones comerciales) son inestables, por tanto, se emplean estabilizadores (estannato de sodio y pirofosfato de sodio) para

mejorar su estabilidad y con esto disminuir su tasa de descomposición (Eul et al., 2001; Trabal, 1974). Las características físicas y químicas del  $H_2O_2$  lo hacen un compuesto versátil, debido a que da lugar a oxidaciones, reducciones y descomposición de moléculas con las que reacciona, como se evidencia en los trabajos de Valbuena, 2015; Nishimoto, Abe, y Yonezawa, 2018; Ling, Chen, Shao, y Reinhard, 2018.

El  $H_2O_2$  se emplea en diversos campos que incluyen aplicaciones domésticas e industriales; en el hogar se usa como blanqueador de telas y desinfectante, en peluquería para tinte de cabello y en medicina para la irrigación de heridas y esterilización de instrumentos quirúrgicos, entre otros (Watt, Proudfoot, y Vale, 2004). La síntesis química es otra área en la cual se emplea el  $H_2O_2$ , tal es el caso de los procesos de hidroxilación de

aromáticos, epoxidación de oleofinas, oxidación de alcoholes, oxidación alcanos, entre otros (Chanchal, 2008). Adicionalmente, el  $H_2O_2$  es muy utilizado en el tratamiento de aguas residuales, pues es un compuesto requerido en diversos procesos químicos para eliminar parcial o totalmente contaminantes antropogénicos recalcitrantes (fenol, ácido benzoico) (Bremner et al., 2006).

Los tratamientos convencionales de aguas residuales domésticas e industriales involucran procesos biológicos para lograr la reducción de la carga contaminante (Paździor, Bilińska, y Ledakowicz, 2019). Sin embargo, no siempre es posible aplicar procesos biológicos debido a la baja o nula biodegradabilidad de los contaminantes presentes en el agua y se recurre a estrategias de oxidación química (Ksibi, 2006; Wang, van Halem, Liu, Lekkerkerker-Teunissen, y van der Hoek, 2017). Entre estas estrategias destacan los llamados Procesos de Oxidación Avanzada (POAs). Los POAs son métodos que permiten la oxidación química de contaminantes hasta su mineralización a  $CO_2$  y  $H_2O$ , o por lo menos transformarlos en productos inofensivos para el ambiente (Castro y Durán, 2013). Los radicales hidroxilo ( $\bullet OH$ ) son los radicales más importantes considerados en los POAs y una de las formas más simples de obtenerlos es a partir de la irradiación con luz ultravioleta C (UVC) de una solución acuosa de  $H_2O_2$  (Andreozzi, Caprio, Insola, y Marotta, 1999; Xu, Li Y., Li Z., y Li H., 2009). Adicionalmente, el proceso Fenton y una gran diversidad de POAs requieren  $H_2O_2$  para coadyuvar y mejorar la producción de  $\bullet OH$  (Ikai et al., 2010; Asghar, Raman, y Daud, 2015; Guan et al., 2018; Kepa, Stanczyk-Mazanek, y Stepniak, 2008; Lee, Yoon, y von Gunten, 2007). Adicionalmente, el  $H_2O_2$  es utilizado en los tratamientos de aguas de forma preventiva y curativa para los sistemas acuícolas, de los cuales se destaca los resultados obtenidos para el tratamiento de infecciones por protozoos y hongos en peces (Arvin y Pedersen, 2015).

A pesar de la importancia del  $H_2O_2$  como precursor de radicales para los tratamientos basados en POAs, el exceso de  $H_2O_2$  también crea un efecto inhibitor en la remoción de contaminantes. El  $H_2O_2$  en concentraciones elevadas reduce la concentración de radicales hidroxilo (Alnaizy y Akgerman, 2000; Ince, 1999). Este es el conocido efecto “scavenger”. Otro problema importante es el referido a residuos de  $H_2O_2$  que afecta a mediciones necesarias para los estudios cinéticos de POAs. Las mediciones típicas en estudios cinéticos son la concentración de la sustancia reaccionante y/o alguna propiedad/parámetro que lo represente. En ese sentido, residuos de  $H_2O_2$  en la mezcla reaccionante pueden alterar la concentración del analito, porque este oxidante puede aún reaccionar mientras se completa la medición de concentración. Es posible también que los residuos de  $H_2O_2$ , por su naturaleza reactiva, causen daños en el instrumental (por ejemplo, el  $H_2O_2$  podría reaccionar con la fase estacionaria de la columna cromatográfica del equipo HPLC). Otras mediciones también son afectadas; la presencia de  $H_2O_2$  afecta seriamente las mediciones de demanda química de oxígeno, DQO (Groele y

Foster, 2019; Lee E., Lee H., Kim Y., Sohn K., y Lee K., 2011).

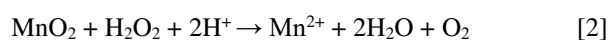
Por lo mencionado, la remoción de  $H_2O_2$  del agua es un aspecto que requiere atención. La manera más efectiva de remover  $H_2O_2$  del agua es a través de la aceleración de la reacción de descomposición. Se sabe que el  $H_2O_2$  es inestable al ser expuesto al ambiente, y se descompone en  $H_2O$  y  $O_2$  en fase gaseosa de acuerdo a la Ecuación 1 (Eul et al., 2001; Petigara, Blough, y Mignerey, 2002).

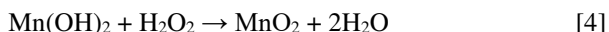
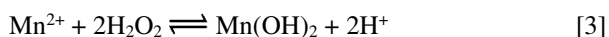


Por lo general la descomposición del  $H_2O_2$  sigue una cinética de primer orden; los factores que afectan su descomposición son: temperatura, pH, catalizadores, iones metálicos, entre otros (Keilin y Hartree, 1938; Lin y Gurol, 1998; Do, Batchelor, Lee, y Kong, 2009; Romero, Santos, Vicente, Rodriguez, y Lafuente, 2009). Es conocido que el  $H_2O_2$  comercial tiene una tasa de descomposición anual del 0,5% (p/p) (Trabal, 1974). La velocidad de descomposición del  $H_2O_2$ , sin la adición de alguna sustancia o la incorporación de algún factor que permita acelerar la reacción, es muy lenta. Por tanto, su eliminación antes que se manifiesten las desventajas asociadas a los residuos de este compuesto en el agua es necesaria. Esta es la razón por la cual se requieren estrategias para acelerar las reacciones de descomposición del  $H_2O_2$ .

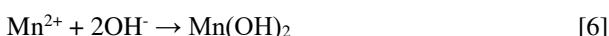
Para la remoción de  $H_2O_2$  del agua, se tiene métodos químicos, físicos, enzimáticos y biológicos (Wagner, Witmer, van't Erve, y Buettner, 2013; Mclane, 1949; Watts, Foget, Kong, y Teel, 1999). Entre los diferentes métodos, se han estudiado y reportado métodos relacionados con procesos que tienen lugar en organismos vivos y estos suelen estar basados en el uso de enzimas (Zámocký, Gasselhuber, Furtmüller, y Obinger, 2012). Sin embargo, la aplicabilidad de tales estrategias para estudios de POAs debe ser cuidadosamente evaluada. Las estrategias de remoción de  $H_2O_2$  del agua que más destacan en estudios de POAs son el uso de dióxido de manganeso ( $MnO_2$ ), el aumento de temperatura y la adición de una base fuerte para subir drásticamente el pH de la solución (Gu et al., 2012; Masomboon, Ratanatamskul, y Lu, 2009; Tian, Tu, Chen D., Chen X., y Xiong, 2011).

El  $MnO_2$  es un óxido insoluble en agua que es capaz de acelerar la reacción de descomposición del  $H_2O_2$  (Rophael, Petro, y Khalil, 1988). Precisamente su insolubilidad en agua hace atractivo su uso para la remoción de  $H_2O_2$  del agua, pues puede ser separado por decantación del líquido sobrenadante y/o filtración después de completarse la eliminación del  $H_2O_2$ . Varios investigadores se dedicaron a estudiar el mecanismo responsable de la catálisis de la descomposición de  $H_2O_2$ . Entre estos trabajos destacan el estudio de Broughton y Wentworth, quienes propusieron el mecanismo de descomposición del  $H_2O_2$  catalizado por  $MnO_2$  coloidal de acuerdo con las reacciones de las Ecuaciones 2-4 (Broughton y Wentworth, 1947).





Como parte de estudios necesarios para entender el comportamiento del  $\text{H}_2\text{O}_2$  en medios ligeramente alcalinos que predominan en soluciones acuosas usadas en la industria del papel, se llegó a proponer que, en lugar de las reacciones de las Ecuación 2 y 3, tendría lugar las reacciones de las Ecuaciones 5 y 6, respectivamente (Colodette, Rothenberg, y Dence, 1988).

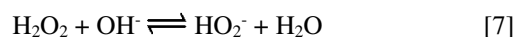


De los mecanismos propuestos, es evidente que una forma soluble del manganeso ( $\text{Mn}^{2+}$ ) debe formarse y, luego, a través de la producción del  $\text{Mn}(\text{OH})_2$  se regenera el  $\text{MnO}_2$ , probablemente en la forma de material coloidal. Adicionalmente, se sabe que la presencia del ion  $\text{Mn}^{3+}$  también tiene efecto en la catálisis de la descomposición del  $\text{H}_2\text{O}_2$  (Kanungo, Parida, y Sant, 1981; Wekesa y Ni, 2003).

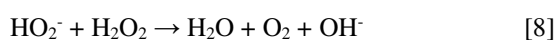
En lo referente al efecto de la temperatura en la descomposición del  $\text{H}_2\text{O}_2$ , es sabido que existe una relación directamente proporcional entre la temperatura y la velocidad de descomposición del  $\text{H}_2\text{O}_2$ . Un aumento de 10 K incrementa la velocidad de descomposición del  $\text{H}_2\text{O}_2$  en 1,6 veces cuando se tiene soluciones impuras y en soluciones ultrapuras se incrementa en 2,2-2,3 veces (Eul et al., 2001). Es por esto que el aumento de temperatura de una solución que contienen  $\text{H}_2\text{O}_2$  ha sido usado para remover este compuesto en estudios cinéticos de POAs (Zhao, Wang, Gao, Liu, y Qi, 2018).

Valores de pH próximos a 4 dan un efecto estabilizador a las soluciones de  $\text{H}_2\text{O}_2$  (Schumb, 1949). Por otra parte, para valores de pH en un rango de 11-12 se tiene la máxima velocidad de descomposición del  $\text{H}_2\text{O}_2$  debido a la presencia de  $\text{H}_2\text{O}_2$  y  $\text{HO}_2^-$ , las cuales actúan como especies oxidantes y reductoras (Galbács y Csányi, 1983; Špalek, Balej, y Paseka, 1982). Esta es la razón por la que se puede remover  $\text{H}_2\text{O}_2$  de soluciones acuosas mediante la adición de una base fuerte (De la Macorra García, Brizard, Rincón Arévalo, y Nieves Sánchez, 2004). Existen muchos trabajos publicados sobre la descomposición de  $\text{H}_2\text{O}_2$  en medio alcalino, en muchos de ellos se destacan las dificultades que tienen los estudios cinéticos debido al efecto de metales (que suelen ser impurezas) en la velocidad de reacción (Abbot y Brown, 1990; Březina, Koryta, y Pham-Thi Lan Phuong, 1972; Venkatachalapathy, Davila, y Prakash, 1999; Csányi y Galbács, 1985; Guo, Zhao, Ma, y Liu, 2013) Se ha reportado que la descomposición del  $\text{H}_2\text{O}_2$  en medio alcalino es de primer orden respecto del  $\text{H}_2\text{O}_2$  no ionizado (Špalek et al., 1982). Sin embargo, la complicación en medio alcalino radica en que el  $\text{H}_2\text{O}_2$  sufre una ionización de acuerdo a la

Ecuación 7.



Esta reacción, depende claramente del pH al que está la solución de  $\text{H}_2\text{O}_2$ . Para soluciones débilmente alcalinas, los iones perhidroxilo ( $\text{HO}_2^-$ ) constituyen una proporción pequeña del contenido de peróxido de hidrógeno total (suma de las concentraciones de  $\text{H}_2\text{O}_2$  sin disociar y  $\text{HO}_2^-$ ). Por otra parte, en una solución fuertemente alcalina, la proporción de  $\text{HO}_2^-$  aumenta considerablemente. Es así que, a un valor de pH de 12, la mitad del peróxido de hidrógeno está en la forma disociada, lo que provoca que el orden de la reacción sea cercano a 2 respecto del peróxido de hidrógeno total (Špalek et al., 1982). En tal caso, la descomposición del  $\text{H}_2\text{O}_2$  procedería de acuerdo con la Ecuación 8.



Por lo tanto, para tener previsibilidad sobre la velocidad de la reacción de descomposición del  $\text{H}_2\text{O}_2$ , es necesario considerar pH de la solución.

Cuando se requiere hacer un estudio cinético de POAs que incluye el uso de  $\text{H}_2\text{O}_2$ , se debe decidir cuál es la mejor estrategia de remoción de  $\text{H}_2\text{O}_2$  que se puede aplicar, no solo porque se debe parar la reacción en etapas intermedias del proceso para medir la concentración de reactantes y/o productos, sino también porque la estrategia seleccionada puede afectar la correcta medición de las concentraciones. Si se considera llevar a cabo la remoción de  $\text{H}_2\text{O}_2$  mediante la adición de  $\text{MnO}_2$ , hay que tener en cuenta qué procesos de adsorción pueden afectar las concentraciones de reactantes y/o productos. La aplicación de un tratamiento térmico (aumento de temperatura) está condicionada a una suficiente estabilidad térmica de los compuestos involucrados en la reacción. La estrategia que implica un aumento del pH por adición de una base fuerte también puede tener efectos no deseados, pues existen compuestos orgánicos que pueden sufrir hidrólisis alcalina. Estos son algunos de los aspectos que deben ser considerados además de la velocidad de la reacción de descomposición del  $\text{H}_2\text{O}_2$  que se logra. Precisamente, para fines de comparar la velocidad de descomposición de  $\text{H}_2\text{O}_2$  que se tendría en condiciones experimentales típicas en estudios cinéticos de POAs, se hace necesario un estudio cinético específico de la descomposición de  $\text{H}_2\text{O}_2$  al aplicar las tres estrategias de remoción de este compuesto que son las más comunes.

En el presente trabajo se buscó estudiar la cinética de degradación del  $\text{H}_2\text{O}_2$  en solución acuosa debido a la adición de  $\text{MnO}_2$  en polvo, calentamiento e incremento del pH hasta 12. Para cada una de las tres estrategias de remoción de  $\text{H}_2\text{O}_2$  estudiadas, se obtuvieron las concentraciones de  $\text{H}_2\text{O}_2$  a diferentes tiempos de reacción y, de esta manera, se pudo determinar/confirmar el orden de la reacción. Se calcularon las constantes de velocidad observadas. Se determinó qué estrategia permitiría la remoción más rápida de  $\text{H}_2\text{O}_2$  y se discutieron



algunos aspectos que deben ser tomados en cuenta al aplicar las estrategias de remoción de  $H_2O_2$  en estudios de POAs.

## 2. METODOLOGÍA

### 2.1 Reactivos y soluciones

Todos los reactivos utilizados en este trabajo fueron de grado analítico. Se utilizó peróxido de hidrógeno,  $H_2O_2$  (30% p/p, Fisher Scientific) para la preparación de todas las soluciones de este compuesto. Para la determinación espectrofotométrica de la concentración de  $H_2O_2$ , se utilizó yoduro de potasio, KI (99,5%, Fisher Scientific), ácido sulfúrico,  $H_2SO_4$  (98%, BDH Prolabo). Adicionalmente, para los ensayos de remoción de  $H_2O_2$  del agua, se utilizó dióxido de manganeso,  $MnO_2$  (99%, BDH Prolabo) en polvo e hidróxido de sodio, NaOH (97%, Merck).

Se tomó en cuenta las concentraciones de  $H_2O_2$  usadas en los ensayos del trabajo publicado por Espinoza, Sandoval-Pauker, Ramos Guerrero, Vargas Jentzsch y Muñoz Bisesti (2019). Estos valores fueron considerados como referencia para establecer las concentraciones de  $H_2O_2$  de las soluciones usadas para estudiar la remoción de este compuesto. Para los ensayos de descomposición de  $H_2O_2$  con  $MnO_2$ , se usó una solución acuosa de  $H_2O_2$  con concentración  $708,620 \text{ mg L}^{-1}$ . Esta solución se preparó por dilución de  $532 \mu\text{L}$  de solución de  $H_2O_2$  (30 % p/p) en suficiente agua para obtener 250 mL de solución. Para los ensayos de descomposición de  $H_2O_2$  por calentamiento y tratamiento alcalino, se usó una solución acuosa de  $H_2O_2$  (3 % p/p). Esta solución se preparó por dilución de 5 mL de solución de  $H_2O_2$  (30 % p/p) en suficiente agua para obtener 50 mL de solución.

Se prepararon soluciones de NaOH y  $H_2SO_4$  (1 M), para facilitar el uso de estas sustancias en los ensayos en los que modificaciones del pH fueron necesarios.

### 2.2 Determinación espectrofotométrica de la concentración de peróxido de hidrógeno en soluciones acuosas

Para determinar la concentración de peróxido de hidrógeno se empleó el método de Patrick y Wagner (1949) con ciertas modificaciones (volumen de  $H_2SO_4$  agregado y tiempo de reacción). En un vial de vidrio (20 mL) se colocaron 5 mL de la muestra y, a continuación, se agregó 1 mL de solución de KI (10 % p/p) y una gota de  $H_2SO_4$  concentrado (98 % p/p). Se tapó el vial y se dejó reaccionar por 30 min. Pasado este tiempo, se realizó la medición de la absorbancia a la longitud de onda de 351 nm en una celda de cuarzo (1 cm de paso óptico) con un espectrofotómetro marca Hitachi modelo 1900. Para determinar la concentración de  $H_2O_2$  en las muestras de agua, se prepararon soluciones con concentración conocida de  $H_2O_2$  (soluciones estándar): 0,010; 0,0250; 0,050; 0,100; 0,200; 0,300; 0,400 y  $0,500 \text{ mg L}^{-1}$ .

Se estimaron el límite de cuantificación (LOQ) y el límite de detección (LOD) del método mediante el método de la regresión lineal (Shrivastava y Gupta, 2011). Los valores obtenidos fueron:  $LOQ = 0,076 \text{ mg L}^{-1}$ , y  $LOD = 0,022 \text{ mg L}^{-1}$ .

### 2.3 Remoción de peróxido de hidrógeno en solución acuosa mediante dióxido de manganeso.

Para estudiar la descomposición de  $H_2O_2$  por la acción catalítica del  $MnO_2$ , se utilizó una solución con concentración  $708,620 \text{ mg L}^{-1}$ . En un matraz Erlenmeyer se colocaron 250 mL de la solución de  $H_2O_2$  y se agregaron 10 mg de  $MnO_2$ . Se extrajeron alícuotas de 5 mL de la mezcla reaccionante a los 0, 5, 10, 15, 20, 30, 40, 50 y 60 min de iniciada la reacción de descomposición catalizada por  $MnO_2$ , es decir, desde el instante en el que se agregó el  $MnO_2$ . Para evitar que la extracción de alícuotas afecte considerablemente el volumen total de la mezcla reaccionante, se estableció que el volumen total de las alícuotas extraídas no podía superar el 10 % del volumen total de la mezcla reaccionante. Por esta razón, la reacción de descomposición de  $H_2O_2$  ( $708,620 \text{ mg L}^{-1}$ ) por adición de 10 mg de  $MnO_2$  se repitió varias veces en un matraz Erlenmeyer, no solo con el fin de obtener las alícuotas para todos los tiempos de reacción antes listados, sino también para lograr las réplicas de las mediciones. La mezcla se mantuvo bajo agitación magnética durante todo el ensayo. Los ensayos se realizaron por triplicado.

Cada alícuota obtenida de la mezcla reaccionante fue centrifugada en una centrífuga marca Labec modelo M-SCDN-206 a 4 000 rpm por 5 min y, luego, el líquido sobrenadante que se separó fue inmediatamente filtrado a través de un filtro de jeringa de PTFE (diámetro 25 mm, tamaño de poro  $0,22 \mu\text{m}$ ). El tiempo requerido para llevar a cabo la centrifugación fue considerado como parte del tiempo de reacción.

La determinación de la concentración de  $H_2O_2$  fue realizada mediante el método espectrofotométrico detallado en la Subsección 2.2. Se realizaron diluciones apropiadas para asegurar que la absorbancia medida esté dentro del rango lineal de la curva de calibración.

### 2.4 Remoción de peróxido de hidrógeno en solución acuosa por calentamiento

Para estudiar la descomposición de  $H_2O_2$  por calentamiento fue necesario establecer un procedimiento especial, pues el calentamiento de la solución de  $H_2O_2$  desde la temperatura ambiente hasta  $65 \pm 5^\circ\text{C}$  implicaría que ese tiempo requerido para el aumento de temperatura ya involucraría la descomposición de un importante porcentaje del  $H_2O_2$  disuelto. Se colocaron 5,0 mL de agua destilada en un vial de vidrio (20 mL) y se calentó en baño María hasta que este alcance una temperatura de  $65 \pm 5^\circ\text{C}$ . En ese momento, se agregaron al vial  $300 \mu\text{L}$  de solución de  $H_2O_2$  (3 % p/p), se facilitó la mezcla con una agitación manual suave del vial y se mantuvo el vial en el baño María hasta que se complete el tiempo de reacción deseado. Con la dilución realizada, la concentración inicial de  $H_2O_2$  en la

mezcla reaccionante fue 849,056 mg L<sup>-1</sup>. Al cumplirse el tiempo de reacción previsto, con la finalidad de parar la reacción, la mezcla reaccionante caliente fue vertida en otro vial que contenía 5,3 mL de agua destilada fría y se aseguró la mezcla con un ligero movimiento circular del vial. Como consecuencia de esta mezcla, se logró un enfriamiento súbito hasta aproximadamente 30 °C y la concentración de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> en la mezcla reaccionante se diluyó a la mitad (este aspecto fue considerado en los cálculos para determinar la concentración). Este procedimiento se aplicó para diferentes tiempos de reacción: 0,5; 1; 1,5; 2; 3; 4; 6; 8 y 10 min. Los ensayos se realizaron por triplicado.

La determinación de la concentración de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> fue realizada mediante el método espectrofotométrico detallado en la Subsección 2.2. Se realizaron diluciones apropiadas para asegurar que la absorbancia medida esté dentro del rango lineal de la curva de calibración.

### 2.5 Remoción de peróxido de hidrógeno en solución acuosa mediante tratamiento alcalino

Para estudiar la descomposición de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> por tratamiento alcalino, se utilizó una solución con concentración 3 % p/p. Se colocaron 10,3 mL de agua destilada en un vial de vidrio (20 mL), se agregaron 300 µL de solución de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (3 % p/p), y se facilitó la mezcla con un ligero movimiento circular del vial. La concentración de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> resultante en esta solución fue 849,056 mg L<sup>-1</sup>. Para iniciar la reacción, se agregaron 15 µL de solución de NaOH (1 M), pues con este volumen se lograba llevar la solución a pH 12. Se dejó reaccionar por un tiempo preestablecido y cumplido este tiempo se agregaron 7 µL de solución de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (1 M) (este volumen fue el necesario para llevar el pH desde 12 hasta 7). Este procedimiento se aplicó para diferentes tiempos de reacción: 0,5; 1; 1,5; 2; 3; 4; 6; 8 y 10 min. Los ensayos se realizaron por triplicado.

La determinación de la concentración de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> fue realizada mediante el método espectrofotométrico detallado en la Subsección 2.2. Se realizaron diluciones apropiadas para asegurar que la absorbancia medida esté dentro del rango lineal de la curva de calibración.

### 2.6 Determinación/confirmación del orden de reacción

Se sabe que la reacción de descomposición del H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> sigue una cinética de reacción de primer orden (Abbot y Brown, 1990; Do et al., 2009). Se planteó como posibilidad que las estrategias consideradas en este estudio para acelerar la descomposición de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> en soluciones acuosas y, por consiguiente, remover el H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, no modifican el orden de reacción. Para confirmar esa suposición, se verificó el ajuste a un modelo cinético de primer orden de los resultados de degradación de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. A partir de la ley de velocidad para una reacción de primer orden se obtiene la Ecuación 9.

$$\frac{d[\text{H}_2\text{O}_2]}{dt} = -k_{obs}[\text{H}_2\text{O}_2] \quad [9]$$

Donde [H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>] es la concentración de peróxido de hidrógeno en mol L<sup>-1</sup>,  $t$  es el tiempo de reacción en min, y  $k_{obs}$  es la constante de velocidad (observada) de la ley de velocidad de primer orden, en min<sup>-1</sup>.

Con base en la Ecuación 9, para verificar que la reacción sigue un modelo cinético de primer orden se realizó una linealización de ln [H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>] vs.  $t$  con los resultados obtenidos de concentración de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> para los distintos tiempos de reacción. Si la reacción sigue un modelo cinético de primer orden, se observa que el gráfico mencionado se ajusta a una recta, con un coeficiente de correlación, R<sup>2</sup> cercano a 1.

Al confirmarse que la reacción sigue un modelo cinético de primer orden, es posible además calcular el periodo de vida media de la reacción,  $t_{1/2}$ . El periodo de vida media o, simplemente, vida media se define como el tiempo requerido para que la concentración del reactante caiga a la mitad del valor inicial (Atkins y de Paula, 2006). Este indicador de la velocidad de la reacción química se calcula con la Ecuación 10.

$$t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k_{obs}} \quad [10]$$

Tanto el valor de  $k_{obs}$  como el de  $t_{1/2}$  permitieron comparar las velocidades de reacción para las estrategias de remoción de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>.

En el caso de las reacciones de descomposición del H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> por incremento de temperatura y medio alcalino, es posible que las reacciones sigan una cinética de reacción de segundo orden. La ley de velocidad para una reacción de segundo orden se obtiene de la Ecuación 11.

$$\frac{d[\text{H}_2\text{O}_2]}{dt} = -k_{obs}[\text{H}_2\text{O}_2]^2 \quad [11]$$

Donde [H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>] es la concentración de peróxido de hidrógeno en mol L<sup>-1</sup>,  $t$  es el tiempo de reacción en min, y  $k_{obs}$  es la constante de velocidad (observada) de la ley de velocidad de segundo orden, en M<sup>-1</sup> min<sup>-1</sup>.

Con base a la Ecuación 11, para verificar que la reacción sigue un modelo cinético de segundo orden se realizó la linealización de 1/[H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>] vs.  $t$  con los resultados obtenidos de concentración de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> para los distintos tiempos de reacción. Si la reacción sigue un modelo cinético de segundo orden, se observa que el gráfico mencionado se ajusta a una recta, con un coeficiente de correlación, R<sup>2</sup> cercano a 1.

## 3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

### 3.1 Descomposición de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> en solución acuosa catalizada por MnO<sub>2</sub>.

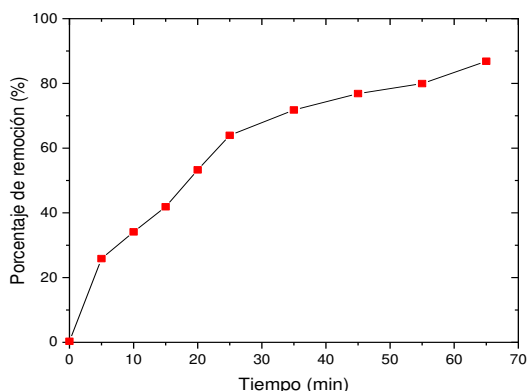
Como se mencionó anteriormente, el MnO<sub>2</sub> es un sólido insoluble en agua y este aspecto ha sido considerado como muy ventajoso para facilitar su separación del agua después de que se haya logrado la remoción del H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Esto se observó, durante los

ensayos, al momento de obtener las alícuotas de la mezcla reaccionante y preparar las soluciones para las mediciones espectrofotométricas. En la Figura 1 se presenta el gráfico de la degradación de  $\text{H}_2\text{O}_2$  (expresada en porcentaje de remoción) respecto del tiempo por acción del  $\text{MnO}_2$ .

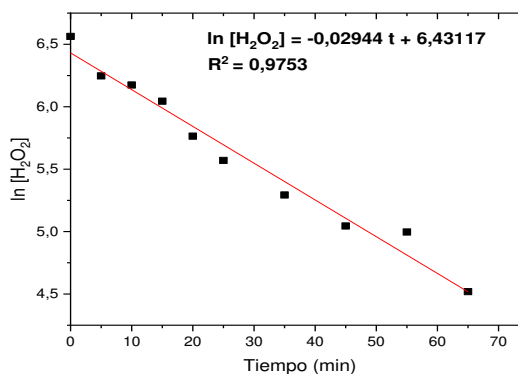
La concentración inicial de  $\text{H}_2\text{O}_2$  en este ensayo fue de  $708,620 \text{ mg L}^{-1}$  y luego de 65 min de reacción, la concentración disminuyó a un valor de  $91,714 \text{ mg L}^{-1}$  (esto es un porcentaje de remoción de 87,057 %). Se ha reportado que el  $\text{MnO}_2$  disminuye la energía de activación del  $\text{H}_2\text{O}_2$  desde  $75 \text{ kJ/mol}$  a  $58 \text{ kJ/mol}$ , y esta es la razón por la que se intensifica la descomposición del  $\text{H}_2\text{O}_2$  en presencia de  $\text{MnO}_2$  (Dolhun, 2014). Eso fue observado en las soluciones de  $\text{H}_2\text{O}_2$ ; se manifestó una fuerte efervescencia (desprendimiento de  $\text{O}_2$ ) al añadir el  $\text{MnO}_2$  a una solución acuosa de  $\text{H}_2\text{O}_2$ . Similar observación fue destacada por otros autores en el pasado (Akhtar, Khalid, y Ali, 2012). La mencionada efervescencia contrasta con el lento desprendimiento de  $\text{O}_2$  (lento burbujeo) que se observa en una solución de  $\text{H}_2\text{O}_2$  colocada en un frasco abierto.

Se verificó si la descomposición del  $\text{H}_2\text{O}_2$  catalizada por  $\text{MnO}_2$  sigue una cinética de primer orden. Mediante una linealización de  $\ln [\text{H}_2\text{O}_2]$  vs. tiempo, el cual se presenta en la Figura 2.

A pesar de cierta dispersión de los puntos alrededor de la línea de tendencia, se obtuvo un coeficiente correlación ( $R^2$ ) que sugiere que la reacción se ajusta a una cinética de primer orden. La constante de velocidad observada,  $k_{obs}$  para esta reacción tiene un valor de  $2,944 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$  (o  $4,906 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ ). Este valor se aproxima al obtenido en estudios previos realizados por otros autores (Akhtar et al., 2012; Páez et al., 2011; Do et al., 2009). Por ejemplo, el valor de  $k_{obs}$  reportado por Akhtar y colaboradores fue  $3,800 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$ , el  $k_{obs}$  en el trabajo de Páez y colaboradores fue  $6 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ , finalmente en el trabajo de Do y colaboradores se reportó un valor de  $7,2 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$ . El valor calculado de  $t_{1/2}$  para la reacción de descomposición de  $\text{H}_2\text{O}_2$  catalizada con  $\text{MnO}_2$  es 23,539 min.



**Figura 1.** Gráfico de porcentaje de remoción de  $\text{H}_2\text{O}_2$  en función del tiempo de reacción para la estrategia de remoción del  $\text{H}_2\text{O}_2$  del agua con el uso de  $\text{MnO}_2$ . Los ensayos fueron realizados a  $T=T_{amb}$ .



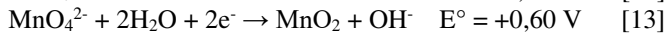
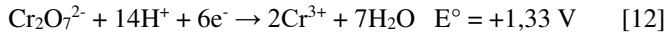
**Figura 2.** Ajuste de los resultados del estudio cinético para la descomposición de  $\text{H}_2\text{O}_2$  por acción del  $\text{MnO}_2$  de acuerdo con el modelo cinético de primer orden. Los ensayos fueron realizados a  $T=T_{amb}$ .

Si bien la reacción de descomposición de  $\text{H}_2\text{O}_2$  con  $\text{MnO}_2$  es considerablemente más lenta comparada con las reacciones de descomposición de  $\text{H}_2\text{O}_2$  por calentamiento hasta aproximadamente  $60 \text{ }^\circ\text{C}$  o el incremento del pH hasta 12 (ver Subsecciones 3.2 y 3.3), sería posible aumentar la velocidad de reacción con mayor cantidad de catalizador ( $\text{MnO}_2$ ) agregado. En este punto debe valorarse si es conveniente tal acción, pues el  $\text{MnO}_2$  puede actuar como adsorbente de las especies que se desean degradar con el POA e, incluso, podría interactuar con el  $\text{H}_2\text{O}_2$  para generar radicales reactivos que reaccionarían con las especies de interés en el POA (Howsawkung, Teel, Hess, Crawford, y Watts, 2010; Wang, Li, y Irini, 2013).

Podrían existir otras desventajas del uso del  $\text{MnO}_2$  como catalizador para la degradación de  $\text{H}_2\text{O}_2$  y, por consiguiente, la remoción de este compuesto del agua. A partir del mecanismo de catálisis propuesto en estudios previos realizados por otros autores (Broughton y Wentworth, 1947; Colodette et al., 1988), se sabe que el  $\text{MnO}_2$ , en un primer paso, se transforma en  $\text{Mn}^{2+}$  (Ecuaciones 2 y 5), el cual es un ion soluble en agua. En pasos posteriores, el  $\text{Mn}^{2+}$  es transformado en  $\text{Mn}(\text{OH})_2$  y, luego, se retorna a la forma de  $\text{MnO}_2$  (Ecuaciones 3, 4 y 6). Se atribuye la limitada aceleración de la reacción de descomposición del  $\text{H}_2\text{O}_2$  a la pequeña proporción del  $\text{MnO}_2$  que efectivamente llega a estar en una forma soluble (Wekesa y Ni, 2003) y, por esta razón, se podría presumir, que el  $\text{MnO}_2$  que se regenera a partir de la porción solubilizada como  $\text{Mn}^{2+}$ , tomaría la forma de partículas coloidales que no serían fáciles de separar del agua. De hecho, por su tamaño, las partículas coloidales pueden atravesar con facilidad los poros de membranas usadas para procesos de filtración. De esta manera,  $\text{MnO}_2$  coloidal permanecería en el agua y podría tener efecto en ensayos posteriores. Una de las motivaciones para remover el  $\text{H}_2\text{O}_2$  del agua después de aplicarse algún POA para remoción de contaminantes está asociado al carácter interferente del  $\text{H}_2\text{O}_2$  en mediciones de DQO.

Para los ensayos de determinación de DQO, la materia orgánica presente en el agua es típicamente oxidada químicamente con el anión dicromato ( $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ ) en medio ácido. Es lógico cuestionar

si el  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  sería capaz de reaccionar con el  $\text{MnO}_2$  coloidal que quedaría en el agua y, por consiguiente, distorsionar la medición de DQO. Para dilucidar aquello, se observan las semirreacciones de reducción que involucran al  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  y al  $\text{MnO}_2$ , en las Ecuaciones 12 y 13, respectivamente.



Los valores de potencial estándar de reducción para las dos semirreacciones, que están a lado de las reacciones químicas, fueron obtenidos de Atkins y de Paula (2006). Una hipotética reacción REDOX que involucre estas dos semirreacciones sería la planteada en la Ecuación 14.



La oxidación de  $\text{MnO}_2$  a anión manganato ( $\text{MnO}_4^{2-}$ ) debido al  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  podría ser posible, pues el potencial estándar ( $E^\circ$ ) para esta reacción es +0,73 V. El valor positivo sugiere que tal reacción es espontánea. Si la reacción REDOX presentada en la Ecuación 11 tiene lugar en el análisis de la DQO de una muestra de agua, el resultado de la medición sería superior a la cantidad de  $\text{O}_2$  que es requerida para oxidar estrictamente lo que es materia orgánica. Es claro que la presencia de  $\text{MnO}_2$  coloidal en la muestra de agua interferiría con la medición de DQO.

Por lo mencionado, es conveniente reevaluar la pertinencia del uso de  $\text{MnO}_2$  como catalizador para facilitar la remoción de  $\text{H}_2\text{O}_2$ . Debe evaluarse si la estrategia es apropiada según el caso al que se lo quiera aplicar.

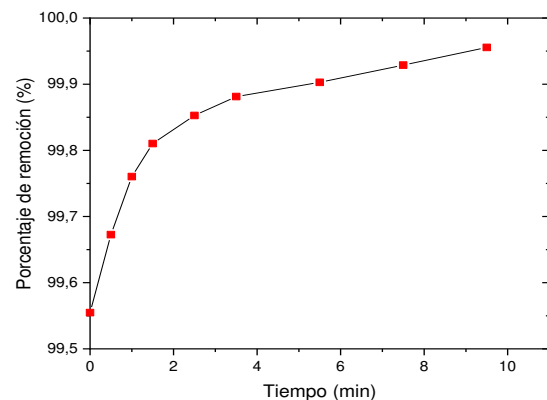
### 3.2 Descomposición de $\text{H}_2\text{O}_2$ en solución acuosa por tratamiento térmico.

La teoría de colisiones sugiere que, con un incremento en la temperatura de una reacción, producirá un mayor número de colisiones entre moléculas, lo cual se traduce en un incremento de la velocidad de reacción (Nordman, 1974). Esto puede explicar el considerable aumento en la velocidad de descomposición del  $\text{H}_2\text{O}_2$  al incrementarse la temperatura de la mezcla reaccionante. En la Figura 3 se presenta el gráfico de la remoción de  $\text{H}_2\text{O}_2$  lograda a diferentes tiempos de reacción.

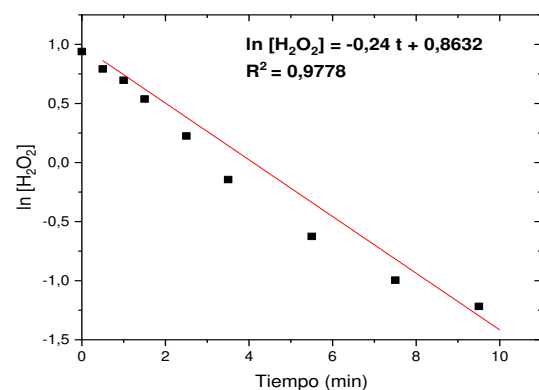
Se observa que, a una concentración inicial de  $\text{H}_2\text{O}_2$  de  $849,056 \text{ mg L}^{-1}$ , después de solo 10 min en los que se mantuvo la temperatura en  $65 \pm 5^\circ\text{C}$ , se obtuvo una concentración  $0,296 \text{ mg L}^{-1}$ . Esto representa una remoción de  $\text{H}_2\text{O}_2$  de 99,965 % en 10 min. Para esta estrategia de calentamiento se tomó como referencia el tiempo empleado en el trabajo publicado por Espinoza, Sandoval-Pauker, Ramos Guerrero, Vargas Jentzsch y Muñoz Bisesti (2019). Adicionalmente, las soluciones de  $\text{H}_2\text{O}_2$  al ser termodinámicamente inestables, son susceptibles al aumento en la temperatura, esto representa una mayor probabilidad de colisiones moleculares, lo que produce

un incremento en la tasa de descomposición del  $\text{H}_2\text{O}_2$  (Nordman, 1974). Estos resultados de remoción de  $\text{H}_2\text{O}_2$  obtenidos son consistentes con los reportados por Akhtar y colaboradores, quienes reportaron la remoción de  $\text{H}_2\text{O}_2$  a diferentes temperaturas, a una temperatura de  $70^\circ\text{C}$  y con una concentración inicial de  $\text{H}_2\text{O}_2$  de  $680 \text{ mg L}^{-1}$ , se obtiene un porcentaje de remoción de  $\text{H}_2\text{O}_2$  de aproximadamente 96 % al cabo de 40 min (Akhtar et al., 2012). También Kadla y colaboradores observaron remociones de  $\text{H}_2\text{O}_2$  por encima de 95 % cuando realizaron experimentos con  $\text{H}_2\text{O}_2$  ( $1332 \text{ mg L}^{-1}$ ) a  $90^\circ\text{C}$  y después de un tiempo de reacción de 60 min (Kadla, Chang, y Jameel, 1997). El elevado porcentaje de remoción de  $\text{H}_2\text{O}_2$  se debe principalmente al incremento de la velocidad de reacción (Zeineb, Hedi, Jeday, y Cheker, 2015).

Debido a las dificultades de la medición del tiempo entre el inicio de la reacción y el primer punto, se tomó como punto cero al primer punto correspondiente al valor de 0,5 min. Posteriormente, se verificó si la descomposición del  $\text{H}_2\text{O}_2$  a  $65 \pm 5^\circ\text{C}$  sigue una cinética de primer orden. Para esto, se realizó una linealización del  $\ln [\text{H}_2\text{O}_2]$  vs. tiempo, el cual se presenta en la Figura 4.



**Figura 3.** Gráfico suavizado de porcentaje de remoción de  $\text{H}_2\text{O}_2$  en función del tiempo de reacción para la estrategia de remoción del  $\text{H}_2\text{O}_2$  del agua por aumento de temperatura.  $T= 65 \pm 5^\circ\text{C}$ .



**Figura 4.** Ajuste de los resultados del estudio cinético para la descomposición de  $\text{H}_2\text{O}_2$  debido al aumento de temperatura ( $T= 65 \pm 5^\circ\text{C}$ ) de acuerdo con el modelo cinético de primer orden.

A pesar de cierta dispersión de los puntos alrededor de la línea de tendencia, se obtuvo un coeficiente de correlación ( $R^2$ ) que sugiere que la reacción sigue una cinética de primer orden. La constante de velocidad observada,  $k_{obs}$  para esta reacción a la temperatura de  $65 \pm 5$  °C tiene un valor de  $0,240 \text{ min}^{-1}$  (o  $4 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ ). Diversas observaciones previas, ya sea en estudios específicos sobre el  $\text{H}_2\text{O}_2$ , o cuando este forma parte de algún mecanismo de reacción, confirman que el aumento de temperatura implica una aceleración en la velocidad de reacción de descomposición del  $\text{H}_2\text{O}_2$  (Kadla et al., 1997; Wang H. et al., 2016).

Se sabe que el  $\text{H}_2\text{O}_2$  es termodinámicamente inestable, pues se descompone a temperatura ambiental, por contacto con impurezas y por efecto de la luz (Baxendale y Wilson, 1957; Urey, Dawsey, y Rice, 2002). Sin embargo, dicha descomposición es suficientemente lenta como para que soluciones de  $\text{H}_2\text{O}_2$  puedan ser almacenadas por prolongados periodos de tiempo en recipientes cerrados e incluso, se comercialicen soluciones de  $\text{H}_2\text{O}_2$  con concentraciones moderadas para fines medicinales. Los resultados de este estudio sugieren que el aumento de temperatura genera un notorio aumento en la velocidad de descomposición y esto se ve reflejado en el valor del periodo de vida media ( $t_{1/2}$ ) de 2,887 min (173,250 s), que fue calculado para la reacción a  $65 \pm 5$ °C.

En principio, esta estrategia de remoción de  $\text{H}_2\text{O}_2$  no requiere la adición de reactivos que podrían interferir con la eventual determinación de la concentración de alguna especie química de interés. Sin embargo, ciertos compuestos pueden degradarse o reaccionar de manera indeseable al aumentar la temperatura del medio acuoso en el que estén. Esto debe preverse para evitar complicaciones en los estudios cinéticos en los que se aplique esta estrategia.

### 3.3 Descomposición de $\text{H}_2\text{O}_2$ en solución acuosa por tratamiento alcalino.

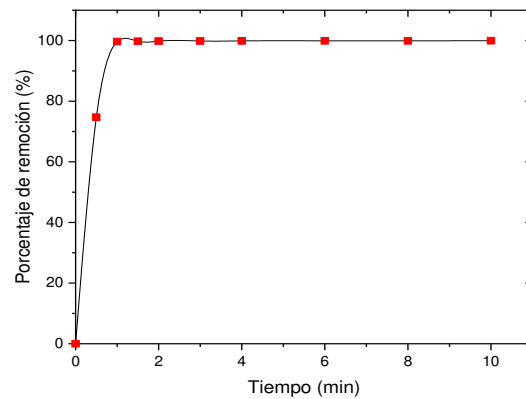
Un pH ácido puede crear un efecto estabilizador en la solución acuosa de  $\text{H}_2\text{O}_2$ , mientras que un pH básico incentiva su descomposición (Schumb, 1949; Galbács y Csányi, 1983). Esto puede explicar el notable aumento en la velocidad de descomposición del  $\text{H}_2\text{O}_2$  al incrementarse el pH del medio acuoso en el que se tenía disuelto  $\text{H}_2\text{O}_2$ . En la Figura 5 se presenta el gráfico de la remoción de  $\text{H}_2\text{O}_2$  lograda a diferentes tiempos de reacción cuando el pH de la solución de  $\text{H}_2\text{O}_2$  fue llevado a 12.

Se inició con una concentración de  $\text{H}_2\text{O}_2$  de  $849,056 \text{ mg L}^{-1}$  y, después de 10 min de reacción, la concentración se redujo a  $0,368 \text{ mg L}^{-1}$ . Esto representa una remoción del 99,957 %. Durante la descomposición de  $\text{H}_2\text{O}_2$  en solución se tiene la presencia de especies  $\text{H}_2\text{O}_2$  y  $\text{HO}_2^-$  que actúan como oxidante y reductor, es por esta razón que el  $\text{H}_2\text{O}_2$  se descompone

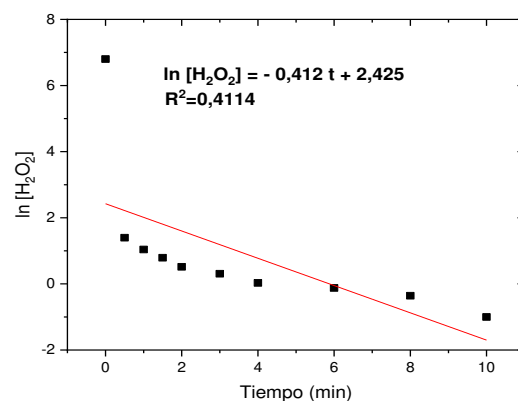
rápidamente en solución alcalina (Galbács y Csányi, 1983). De esta forma, el tiempo de reacción para el tratamiento alcalino se tomó en base en el tiempo empleado en el tratamiento térmico (Sección 3.2). Los resultados de remoción de  $\text{H}_2\text{O}_2$  que se obtuvo concuerdan con el trabajo de Akhtar y colaboradores, en el cual se empleó: pH 10 y una concentración inicial de  $\text{H}_2\text{O}_2$  de  $680 \text{ mg L}^{-1}$ ; donde reportaron un porcentaje de remoción de  $\text{H}_2\text{O}_2$  aproximado de 95% en 40 minutos (Akhtar et al., 2012).

El hecho que el  $\text{H}_2\text{O}_2$  sea capaz de ionizarse en medio alcalino hace que el mecanismo de descomposición de este compuesto sea más complejo. Por tanto, para la descomposición de  $\text{H}_2\text{O}_2$  en medio alcalino (pH de 12), se verificó si la reacción seguía una cinética de primer o de segundo orden.

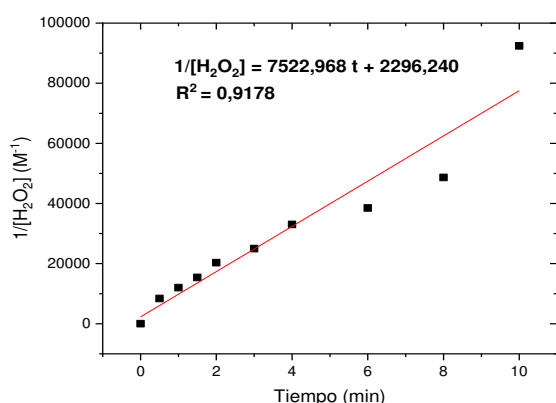
En las Figura 6 y 7 se presentan los gráficos con las linealizaciones de acuerdo con los modelos cinéticos de primer y segundo orden, respectivamente, para la descomposición del  $\text{H}_2\text{O}_2$  por tratamiento alcalino a temperatura ambiente.



**Figura 5.** Gráfico suavizado de porcentaje de remoción de  $\text{H}_2\text{O}_2$  en función del tiempo de reacción para la estrategia de remoción del  $\text{H}_2\text{O}_2$  del agua mediante tratamiento alcalino. Los ensayos se realizaron mediante el aumento del pH hasta 12 a  $T=T_{amb}$ .



**Figura 6.** Ajuste de los resultados del estudio cinético para la descomposición de  $\text{H}_2\text{O}_2$  debido al medio alcalino de acuerdo con el modelo cinético de primer orden. Los ensayos fueron realizados a  $T=T_{amb}$ .



**Figura 7.** Ajuste de los resultados del estudio cinético para la descomposición de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> debido al medio alcalino de acuerdo con el modelo cinético de segundo orden. Los ensayos fueron realizados a T=T<sub>amb</sub>.

A partir de la comparación de los coeficientes de correlación obtenidos para las dos linealizaciones, la descomposición del H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> en el tratamiento alcalino a pH 12 parece seguir una cinética de segundo orden. En ese sentido,  $k_{obs}$  para esta reacción tiene un valor de 7522,968 M<sup>-1</sup> min<sup>-1</sup> (125,382 M<sup>-1</sup> s<sup>-1</sup>), con un  $t_{1/2}$  igual a 5,320×10<sup>-3</sup> min (0,319 s)

#### 4. CONCLUSIONES

Se implementó un método espectrofotométrico para la determinación de la concentración de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> en agua. A partir de las mediciones de soluciones estándar de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> preparadas para obtener la curva de calibración, se obtuvo que el límite de cuantificación y el límite de detección fueron 0,076 mg L<sup>-1</sup> y 0,022 mg L<sup>-1</sup>, respectivamente.

Se estudió la cinética de descomposición de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> para tres estrategias de remoción de este compuesto de agua. Si bien en los tres casos se verificó que existe un considerable aumento de la velocidad de descomposición de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, es evidente que el uso de MnO<sub>2</sub> es la estrategia menos efectiva en términos de aceleración de la reacción de descomposición. En ese aspecto, la remoción de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> lograda por aumento de temperatura a 65 ± 5 °C y aumento del pH a 12 fueron de 99,965 y 99,957 %, respectivamente, en 10 min de reacción. Estas dos estrategias serían las más apropiadas para la remoción de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> en términos del tiempo requerido, y su aplicación estaría condicionada a las características de los compuestos químicos objeto de estudio en POAs. La estabilidad térmica o la resistencia en medio fuertemente alcalino por parte de los compuestos tendrían que ser características a verificarse antes de aplicar las estrategias de remoción de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> basadas en aumento de temperatura y alcalinización de la solución.

La estrategia de remoción de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> por adición de MnO<sub>2</sub>, no solo es la que requiere más tiempo, sino también requiere una evaluación más profunda desde el punto de vista de potenciales dificultades que puede ocasionar en estudios cinéticos. La velocidad de descomposición de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> puede estar condicionada

por la que se supone era la principal ventaja de esta estrategia, la insolubilidad del MnO<sub>2</sub>. Son necesarios estudios adicionales sobre el uso del MnO<sub>2</sub> para la remoción de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> que consideren, entre otros aspectos, el efecto en mediciones de DQO y en estudios de (eco)toxicidad.

#### REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Abbot, J., y Brown, D. G. (1990). Kinetics of Iron-catalyzed decomposition of hydrogen peroxide in alkaline solution. *International Journal of Chemical Kinetics*, 22(9), 963–974. <https://doi.org/10.1002/KIN.550220907>
- Akhtar, K., Khalid, N., y Ali, M. (2012). Effect of pH and temperature on the catalytic properties of manganese dioxide. *Journal of the Chemical Society Pakistan*, 34(2), 263–268.
- Alnaizy, R., y Akgerman, A. (2000). Advanced oxidation of phenolic compounds. *Advances in Environmental Research*, 4(3), 233–244. [https://doi.org/10.1016/S1093-0191\(00\)00024-1](https://doi.org/10.1016/S1093-0191(00)00024-1)
- Andreozzi, R., Caprio, V., Insola, A., y Marotta, R. (1999). Advanced oxidation processes (AOP) for water purification and recovery. *Catalysis Today*, 53(1), 51–59. [https://doi.org/10.1016/S0920-5861\(99\)00102-9](https://doi.org/10.1016/S0920-5861(99)00102-9)
- Arvin, E., y Pedersen, L. F. (2015). Hydrogen peroxide decomposition kinetics in aquaculture water. *Aquacultural Engineering*, 64, 1–7. <https://doi.org/10.1016/J.AQUAENG.2014.12.004>
- Asghar, A., Raman, A. A. A., y Daud, W. M. A. W. (2015). Advanced oxidation processes for in-situ production of hydrogen peroxide/hydroxyl radical for textile wastewater treatment: A review. *Journal of Cleaner Production*, 87(1), 826–838. <https://doi.org/10.1016/J.JCLEPRO.2014.09.010>
- Atkins, P., y de Paula, J. (2006). *The rates of chemical reactions. Atkins Physical Chemistry* (pp. 791–826). New York, United States: Freeman and Company.
- Baxendale, J. H., y Wilson, J. A. (1957). The photolysis of hydrogen peroxide at high light intensities. *Transactions of the Faraday Society*, 53, 344–356. <https://doi.org/10.1039/TF9575300344>
- Bremner, D. H., Burgess, A. E., Houlemare, D., y Namkung, K. C. (2006). Phenol degradation using hydroxyl radicals generated from zero-valent iron and hydrogen peroxide. *Applied Catalysis B: Environmental*, 63(1–2), 15–19. <https://doi.org/10.1016/J.APCATB.2005.09.005>
- Březina, M., Koryta, J., y Pham-Thi Lan Phuong. (1972).

- Decomposition of hydrogen peroxide at a rotating silver disc in alkaline medium. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 40(1), 107–111. [https://doi.org/10.1016/S0022-0728\(72\)80130-X](https://doi.org/10.1016/S0022-0728(72)80130-X)
- Broughton, D. B., y Wentworth, R. L. (1947). Mechanism of Decomposition of Hydrogen Peroxide Solutions with Manganese Dioxide. I. *Journal of the American Chemical Society*, 69(4), 741–744. <https://doi.org/10.1021/JA01196A003>
- Castro, L., y Durán, E. (2013). Degradación y decoloración de agua contaminada con colorante textiles mediante procesos de oxidación avanzada. *Revista Tecnología en Marcha*, 27(2), 40–50. <https://doi.org/10.18845/tm.v27i2.1807>
- Chanchal, S. (2008). Direct synthesis of hydrogen peroxide from hydrogen and oxygen: An overview of recent developments in the process. *Applied Catalysis A: General*, 350(2), 133–149. <https://doi.org/10.1016/J.APCATA.2008.07.043>
- Csányi, L. J., y Galbács, Z. M. (1985). Carbon dioxide-mediated decomposition of hydrogen peroxide in alkaline solutions. *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions 1: Physical Chemistry in Condensed Phases*, 81(1), 113–116. <https://doi.org/10.1039/F19858100113>
- Colodette, J. L., Rothenberg, S., y Dence, C. W. (1988) Factors affecting hydrogen peroxide stability in the brightening of mechanical and chemimechanical pulps. Part I: Hydrogen peroxide stability in the absence of stabilizing systems. *Journal of Pulp and Paper Science*, 14, J126–J132.
- De la Macorra García, C., Brizard, A., Rincón Arévalo, P., y Nieves Sánchez, R. (2004). Estudio Cinético de la Descomposición del Peróxido de Hidrógeno en Condiciones de Extrema Alcalinidad. *Tecnología y Desarrollo*, 2(0), 4–15.
- Do, S. H., Batchelor, B., Lee, H. K., y Kong, S. H. (2009). Hydrogen peroxide decomposition on manganese oxide (pyrolusite): Kinetics, intermediates, and mechanism. *Chemosphere*, 75(1), 8–12. <https://doi.org/10.1016/J.CHEMOSPHERE.2008.11.075>
- Dolhun, J. J. (2014). Observations on Manganese Dioxide As a Catalyst in the Decomposition of Hydrogen Peroxide: A Safer Demonstration. *Journal of Chemical Education*, 91(5), 760–762. <https://doi.org/10.1021/ED4006826>
- Eul, W., Moeller, A., y Steiner, N. (2001b). Hydrogen Peroxide. In *Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology*, 13(1), 2–10. <https://doi.org/10.1002/0471238961.0825041808051919.A01.PUB2>
- Espinoza, I., Sandoval-Pauker, C., Ramos Guerrero, L., Vargas Jentsch, P., y Muñoz Bisesti, F. (2020). Fenton process combined with precipitation for the removal of Direct Blue 1 dye: A new approach. *Journal of the Serbian Chemical Society*, 85(4), 547–558. <https://doi.org/10.2298/JSC190804119E>
- Galbács, Z. M., y Csányi, L. J. (1983). Alkali-induced decomposition of hydrogen peroxide. *Journal of the Chemical Society*, 11, 2353–2357. <https://doi.org/10.1039/DT9830002353>
- Groele, J., y Foster, J. (2019). Hydrogen Peroxide Interference in Chemical Oxygen Demand Assessments of Plasma Treated Waters. *Plasma*, 2(3), 294–302. <https://doi.org/10.3390/PLASMA2030021>
- Gu, L., Nie, J. Y., Zhu, N. wen, Wang, L., Yuan, H. P., y Shou, Z. (2012). Enhanced Fenton's degradation of real naphthalene dye intermediate wastewater containing 6-nitro-1-diazo-2-naphthol-4-sulfonic acid: A pilot scale study. *Chemical Engineering Journal*, 189–190, 108–116. <https://doi.org/10.1016/J.CEJ.2012.02.038>
- Guan, R., Yuan, X., Wu, Z., Jiang, L., Li, Y., y Zeng, G. (2018). Principle and application of hydrogen peroxide based advanced oxidation processes in activated sludge treatment: A review. *Chemical Engineering Journal*, 339, 519–530. <https://doi.org/10.1016/J.CEJ.2018.01.153>
- Guo, T. X., Zhao, Y., Ma, S. C., y Liu, S. T. (2013). Decomposition characteristics of hydrogen peroxide in sodium hydroxide solution. *Advanced Materials Research*, 610–613, 359–362. <https://doi.org/10.4028/WWW.SCIENTIFIC.NET/AMR.610-613.359>
- Howsawkung, J., Teel, A. L., Hess, T. F., Crawford, R. L., y Watts, R. J. (2010). Simultaneous abiotic reduction-biotic oxidation in a microbial-MnO<sub>2</sub>-catalyzed Fenton-like system. *Science of the Total Environment*, 409(2), 439–445. <https://doi.org/10.1016/J.SCITOTENV.2010.10.009>
- Ikai, H., Nakamura, K., Shirato, M., Kanno, T., Iwasawa, A., Sasaki, K., Niwano, Y., y Kohno, M. (2010). Photolysis of hydrogen peroxide, an effective disinfection system via hydroxyl radical formation. *Antimicrobial Agents and Chemotherapy*, 54(12), 5086–5091. <https://doi.org/10.1128/AAC.00751-10>
- Ince, N. H. (1999). “Critical” effect of hydrogen peroxide in photochemical dye degradation. *Water Research*, 33(4),

- 1080–1084. [https://doi.org/10.1016/S0043-1354\(98\)00295-4](https://doi.org/10.1016/S0043-1354(98)00295-4)
- Kadla, J. F., Chang, H. M., y Jameel, H. (1997). The reactions of lignins with hydrogen peroxide at high temperature: Part I. The oxidation of lignin model compounds. *Holzforschung*, 51(5), 428–434. <https://doi.org/10.1515/HFSG.1997.51.5.428>
- Kanungo, S. B., Parida, K. M., y Sant, B. R. (1981). Studies on MnO<sub>2</sub>-III. The kinetics and the mechanism for the catalytic decomposition of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> over different crystalline modifications of MnO<sub>2</sub>. *Electrochimica Acta*, 26(8), 1157–1167. [https://doi.org/10.1016/0013-4686\(81\)85093-1](https://doi.org/10.1016/0013-4686(81)85093-1)
- Keilin, D., y Hartree, E. F. (1938). On the mechanism of the decomposition of hydrogen peroxide by catalase. *Proceedings of the Royal Society of London. Series B - Biological Sciences*, 124(837), 397–405. <https://doi.org/10.1098/RSPB.1938.0001>
- Kepa, U., Stanczyk-Mazanek, E., y Stepniak, L. (2008). The use of the advanced oxidation process in the ozone + hydrogen peroxide system for the removal of cyanide from water. *Desalination*, 223(1–3), 187–193. <https://doi.org/10.1016/J.DESAL.2007.01.215>
- Ksibi, M. (2006). Chemical oxidation with hydrogen peroxide for domestic wastewater treatment. *Chemical Engineering Journal*, 119(2–3), 161–165. <https://doi.org/10.1016/J.CEJ.2006.03.022>
- Lee, C., Yoon, J., y von Gunten, U. (2007). Oxidative degradation of N-nitrosodimethylamine by conventional ozonation and the advanced oxidation process ozone/hydrogen peroxide. *Water Research*, 41(3), 581–590. <https://doi.org/10.1016/J.WATRES.2006.10.033>
- Lee, E., Lee, H., Kim, Y. K., Sohn, K., y Lee, K. (2011). Hydrogen peroxide interference in chemical oxygen demand during ozone based advanced oxidation of anaerobically digested livestock wastewater. *International Journal of Environmental Science and Technology*, 8(2), 381–388. <https://doi.org/10.1007/BF03326225>
- Lin, S. S., y Gurol, M. D. (1998). Catalytic Decomposition of Hydrogen Peroxide on Iron Oxide: Kinetics, Mechanism, and Implications. *Environmental Science and Technology*, 32(10), 1417–1423. <https://doi.org/10.1021/ES970648K>
- Ling, R., Chen, J. P., Shao, J., y Reinhard, M. (2018). Degradation of organic compounds during the corrosion of ZVI by hydrogen peroxide at neutral pH: Kinetics, mechanisms and effect of corrosion promoting and inhibiting ions. *Water Research*, 134, 44–53. <https://doi.org/10.1016/J.WATRES.2018.01.065>
- Linley, E., Denyer, S. P., McDonnell, G., Simons, C., y Maillard, J. Y. (2012). Use of hydrogen peroxide as a biocide: New consideration of its mechanisms of biocidal action. *Journal of Antimicrobial Chemotherapy*, 67(7), 1589–1596. <https://doi.org/10.1093/JAC/DKS129>
- Masomboon, N., Ratanatamskul, C., y Lu, M. C. (2009). Chemical oxidation of 2,6-dimethylaniline in the fenton process. *Environmental Science and Technology*, 43(22), 8629–8634. <https://doi.org/10.1021/ES802274H>
- Mclane, C. K. (1949). Hydrogen peroxide in the thermal hydrogen oxygen reaction I. Thermal decomposition of hydrogen peroxide. *The Journal of Chemical Physics*, 17(4), 379–385. <https://doi.org/10.1063/1.1747263>
- Nishimoto, M., Abe, S., y Yonezawa, T. (2018). Preparation of Ag nanoparticles using hydrogen peroxide as a reducing agent. *New Journal of Chemistry*, 42(17), 14492–14501. <https://doi.org/10.1039/C8NJ01747F>
- Nordman, C. E. (1974). Collision theory of chemical reactions. *Journal of Chemical Education*, 51(12), 790–791. <https://doi.org/10.1021/ED051P790>
- Páez, C. A., Liquet, D. Y., Calberg, C., Lambert, S. D., Willems, I., Germeau, A., Pirard, J. P., y Heinrichs, B. (2011). Study of photocatalytic decomposition of hydrogen peroxide over ramsdellite-MnO<sub>2</sub> by O<sub>2</sub>-pressure monitoring. *Catalysis Communications*, 15(1), 132–136. <https://doi.org/10.1016/J.CATCOM.2011.08.025>
- Patrick, W. A., y Wagner, H. B. (1949). Determination of Hydrogen Peroxide in Small Concentrations. *Analytical Chemistry*, 21(10), 1279–1280. <https://doi.org/10.1021/AC60034A038>
- Paździor, K., Bilińska, L., y Ledakowicz, S. (2019). A review of the existing and emerging technologies in the combination of AOPs and biological processes in industrial textile wastewater treatment. *Chemical Engineering Journal*, 376, 1–94. <https://doi.org/10.1016/J.CEJ.2018.12.057>
- Petigara, B. R., Blough, N. v., y Mignerey, A. C. (2002). Mechanisms of hydrogen peroxide decomposition in soils. *Environmental Science and Technology*, 36(4), 639–645. <https://doi.org/10.1021/ES001726Y>
- Romero, A., Santos, A., Vicente, F., Rodriguez, S., y Lafuente, A. L. (2009). In situ oxidation remediation technologies: Kinetic of hydrogen peroxide decomposition on soil organic matter. *Journal of Hazardous Materials*, 170(2–



- 3), 627–632. <https://doi.org/10.1016/J.JHAZMAT.2009.05.041>
- Rophael, M. W., Petro, N. S., y Khalil, L. B. (1988). II - kinetics of the catalytic decomposition of hydrogen peroxide solution by manganese dioxide samples. *Journal of Power Sources*, 22(2), 149–161. [https://doi.org/10.1016/0378-7753\(88\)87004-6](https://doi.org/10.1016/0378-7753(88)87004-6)
- Schumb, W. C. (1949). Stability of Concentrated Hydrogen Peroxide Solutions. *Industrial and Engineering Chemistry*, 41(5), 992–1003. <https://doi.org/10.1021/IE50473A026>
- Shrivastava, A., y Gupta, V. (2011). Methods for the determination of limit of detection and limit of quantitation of the analytical methods. *Chronicles of Young Scientists*, 2(1), 21–25. <https://doi.org/10.4103/2229-5186.79345>
- Špalek, O., Balej, J., y Paseka, I. (1982). Kinetics of the decomposition of hydrogen peroxide in alkaline solutions. *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions 1: Physical Chemistry in Condensed Phases*, 78(8), 2349–2359. <https://doi.org/10.1039/F19827802349>
- Tian, S. H., Tu, Y. T., Chen, D. S., Chen, X., y Xiong, Y. (2011). Degradation of Acid Orange II at neutral pH using  $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$  as a heterogeneous Fenton-like catalyst. *Chemical Engineering Journal*, 169(1–3), 31–37. <https://doi.org/10.1016/J.CEJ.2011.02.045>
- Trabal, E. (1974). Estabilidad y descomposición de las disoluciones de peróxido de hidrógeno. *Revistes Catalanes Amb Accés Obert*, 1(59), 7–17.
- Urey, H. C., Dawsey, L. H., y Rice, F. O. (2002). The absorption spectrum and decomposition of hydrogen peroxide by light. *Journal of the American Chemical Society*, 51(5), 1371–1383. <https://doi.org/10.1021/JA01380A011>
- Valbuena, A. C. (2015). Síntesis de bases de schiff derivadas del quitosano por reacción con p-dimetilaminobenzaldehído y 4-hidroxi-3-metoxibenzaldehído. *Revista Iberoamérica de Polímeros*, 16(1) 1-27.
- Venkatachalapathy, R., Davila, G. P., y Prakash, J. (1999). Catalytic decomposition of hydrogen peroxide in alkaline solutions. *Electrochemistry Communications*, 1(12), 614–617. [https://doi.org/10.1016/S1388-2481\(99\)00126-5](https://doi.org/10.1016/S1388-2481(99)00126-5)
- Wagner, B. A., Witmer, J. R., van't Erve, T. J., y Buettner, G. R. (2013). An assay for the rate of removal of extracellular hydrogen peroxide by cells. *Redox Biology*, 1(1), 210–217. <https://doi.org/10.1016/J.REDOX.2013.01.011>
- Wang, F., van Halem, D., Liu, G., Lekkerkerker-Teunissen, K., y van der Hoek, J. P. (2017). Effect of residual  $\text{H}_2\text{O}_2$  from advanced oxidation processes on subsequent biological water treatment: A laboratory batch study. *Chemosphere*, 185, 637–646. <https://doi.org/10.1016/J.CHEMOSPHERE.2017.07.073>
- Wang, H., Zhao, Y., Li, T., Chen, Z., Wang, Y., y Qin, C. (2016). Properties of calcium peroxide for release of hydrogen peroxide and oxygen: A kinetics study. *Chemical Engineering Journal*, 303, 450–457. <https://doi.org/10.1016/J.CEJ.2016.05.123>
- Wang, Y., Li, W., y Irini, A. (2013). A novel and quick method to avoid  $\text{H}_2\text{O}_2$  interference on COD measurement in Fenton system by  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  reduction and  $\text{O}_2$  oxidation. *Water Science and Technology*, 68(7), 1529–1535. <https://doi.org/10.2166/WST.2013.396>
- Watt, B. E., Proudfoot, A. T., y Vale, J. A. (2004). Hydrogen peroxide poisoning. *Toxicological Reviews*, 23(1), 51–57. <https://doi.org/10.2165/00139709-200423010-00006>
- Watts, R. J., Foget, M. K., Kong, S. H., y Teel, A. L. (1999). Hydrogen peroxide decomposition in model subsurface systems. *Journal of Hazardous Materials*, 69(2), 229–243. [https://doi.org/10.1016/S0304-3894\(99\)00114-4](https://doi.org/10.1016/S0304-3894(99)00114-4)
- Wekesa, M., y Ni, Y. (2003). Mechanism of hydrogen peroxide decomposition by manganese dioxide. *Tappi Journal*, 2(9), 23–26.
- Xu, X. R., Li, X. Y., Li, X. Z., y Li, H. bin. (2009). Degradation of melatonin by UV, UV/ $\text{H}_2\text{O}_2$ ,  $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$  and UV/ $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$  processes. *Separation and Purification Technology*, 68(2), 261–266. <https://doi.org/10.1016/J.SEPPUR.2009.05.013>
- Zámocký, M., Gasselhuber, B., Furtmüller, P. G., y Obinger, C. (2012). Molecular evolution of hydrogen peroxide degrading enzymes. *Archives of Biochemistry and Biophysics*, 525(2), 131–144. <https://doi.org/10.1016/J.ABB.2012.01.017>
- Zeineb, O., Hedi, B. A., Jeday, M. R., y Cheker, C. (2015). Kinetic study of the catalytic decomposition of  $\text{H}_2\text{O}_2$  in phosphoric acid medium. *International Journal of Hydrogen Energy*, 40(2), 1278–1282. <https://doi.org/10.1016/J.IJHYDENE.2014.09.144>
- Zhao, H. qian, Wang, Z. hua, Gao, X. cun, Liu, C. hao, y Qi, H. bing. (2018). Optimization of NO oxidation by  $\text{H}_2\text{O}_2$  thermal decomposition at moderate temperatures. *PLoS*

*ONE*, 13(4), 1-19.  
<https://doi.org/10.1371/journal.pone.0192324>