

Degradación de compuestos orgánicos con reactivos de Fenton y catalizador en soporte inerte

Analia V. Russo y Silvia E. Jacobo

Laboratorio de Físicoquímica de Materiales Cerámicos Electrónicos. Dpto Química. Facultad de Ingeniería.

Universidad de Buenos Aires. INTECIN.

E-mail: analiavrusso@gmail.com

RESUMEN: El Método Fenton es utilizado en remediaciones ambientales in-situ y para tratamiento de efluentes industriales con bajas concentraciones de contaminantes. La base de esta metodología es la formación, en medio ácido, de radicales hidroxilo -segunda especie más reactiva que se conoce-, que reaccionan con una gran variedad de compuestos, entre ellos los contaminantes orgánicos a los que oxida degradándolos, en caso de mineralización total como dióxido de carbono y agua. El benceno es uno de los constituyentes de la fracción de los hidrocarburos volátiles totales responsable de la mayor toxicidad en reservorios contaminados con gasolina conocida como BTEX (benceno-tolueno-etil benceno xileno). En este trabajo se describen experiencias discontinuas (batch) y en lecho fijo (sistema continuo), a escala laboratorio, de soluciones acuosas benceno y de MTBE (metil ter butil éter), con diferentes concentraciones iniciales para estudiar su degradación. En ambas experiencias, los reactivos de Fenton fueron peróxido de hidrógeno y un catalizador-heterogéneo de Fe metálico soportado en una zeolita natural del tipo clinoptilolita. Es interesante destacar que la mayor parte del catalizador de hierro así soportado queda retenido en las zeolitas durante las experiencias. En los resultados ensayados en batch para benceno, se obtienen degradaciones comprendidas entre 65% y 85% de las concentraciones iniciales para en 400 minutos, y se observa una desaparición completa a las 24 hs. En las mismas condiciones, para MTBE, los resultados obtenidos son del orden del 50%. Para las experiencias realizadas en columnas, se obtuvieron degradaciones del orden del 80% para benceno y del orden del 50% de degradación de MTBE. Estos valores se modifican levemente en función de las concentraciones iniciales exploradas. En experiencias en columnas con mezcla de ambos contaminantes, se determinó que el sistema se comporta con la misma eficiencia obtenida para cada contaminante en forma independiente como si el otro no estuviera presente. Se presenta un estudio preliminar de los productos de degradación del MTBE obtenidos.

INTRODUCCIÓN

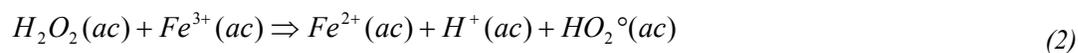
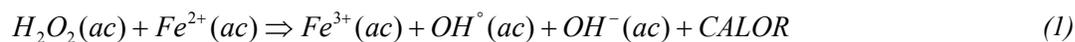
Las tecnologías convencionales para el tratamiento de aguas subterráneas contaminadas como el bombeo y su tratamiento posterior tienen grandes inconvenientes debido a su elevado costo, necesidad y mantenimiento de equipos en el lugar de instalación, especialmente cuando se trata de períodos prolongados para alcanzar las concentraciones de contaminantes permitidos (Harter, T., 2003), (Oller et al., 2011), (Romero et al., 2009).

El benceno es uno de los constituyentes del BTEX (benceno-tolueno-etil benceno xileno) que es la fracción de los hidrocarburos volátiles totales responsable de la mayor toxicidad en reservorios contaminados con gasolina (Carroquino, M.J., et al., 1992.).

Debido a esta problemática, se están desarrollando nuevas tecnologías in-situ como las barreras reactivas permeables que presentan ventajas sobre otros métodos y consisten en interponer un medio reactivo semipermeable en el camino del flujo de una pluma del contaminante.

Los procesos avanzados de oxidación (PAOs) involucran la generación y uso de especies transitorias poderosas, principalmente el radical hidroxilo OH^\bullet . Este radical puede ser generado por medios fotoquímicos (incluida la luz solar) o por otras formas de energía, y posee alta efectividad para la oxidación de materia orgánica (Wang y Zhang, 1997). Los PAOs son especialmente útiles como pretratamiento antes de un tratamiento biológico para contaminante resistentes a la biodegradación.

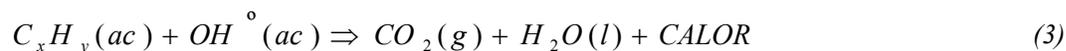
La reacción de Fenton (Fenton, H.J.H., 1894) se define como la generación catalítica de radicales hidroxilo (OH^\bullet) de la reacción en cadena de ion ferroso (Fe^{2+}) y peróxido de hidrógeno (H_2O_2) en un medio ácido según lo informado por Neyens y Baeyens (2009), Kang y Hoffman (1998) y Botas et al. (2010). La reacción se puede iniciar en la presencia de ión ferroso en medio ácido de acuerdo a la ec. (1):



La ec. (2) representa la regeneración del catalizador ion ferroso.

Aunque en ambas ecuaciones (1) y (2) se originan dos radicales (OH^\bullet y HO_2^\bullet), respectivamente, el primero es más reactivo. Estos radicales oxidan compuestos orgánicos y en muchos casos producen la oxidación completa a CO_2 y H_2O .

El radical hidroxilo es no selectivo y reacciona de acuerdo con el siguiente mecanismo general:



Donde C_xH_y es una molécula genérica de un compuesto orgánico.

Una desventaja de este método es la oxidación en fase homogénea de Fe^{2+} en solución y la contaminación del efluente tratado con sales de hierro.

El benceno es un hidrocarburo aromático de fórmula molecular C_6H_6 (originalmente a él y a sus derivados se los denominaba compuestos aromáticos debido al olor característico que poseen) es un líquido incoloro de olor dulce y sólo ligeramente soluble en agua. En la actualidad, el Benceno proviene del petróleo, pero varias industrias lo utilizan para fabricar productos químicos el estireno (en diversos plásticos), cumeno (en varias resinas) y ciclohexano (en nylon y fibras sintéticas). El benceno se usa en la manufactura de ciertos tipos de caucho, tinturas, detergentes y medicamentos. Las fuentes naturales de benceno, que contribuyen a la presencia de este en el medioambiente son emisiones volcánicas e incendios forestales. La inhalación de

benceno puede producir somnolencia, mareo y pérdida del conocimiento. La exposición prolongada produce efectos sobre la médula de los huesos y puede causar anemia y leucemia. El Organismo de Protección Ambiental (EPA) establece un límite de benceno en agua potable de 5 partes de benceno por billón de partes de agua (5 ppb). (ATSDR, 2002)

El MTBE es un compuesto orgánico oxigenado con fórmula $C_5H_{12}O$ usado como aditivo en las naftas para aumentar el número de octanos. Es un líquido inflamable, tóxico, se evapora rápidamente de recipientes abiertos y de aguas superficiales, muy soluble en agua y puede permanecer en el agua subterránea largo tiempo. Se obtiene combinando sustancias químicas como isobutileno y metanol y se ha usado desde 1980s como aditivo para lograr mejor combustión de la gasolina sin plomo. (Nyer, E.K., 2009). El Organismo de Protección Ambiental (EPA) sugiere que la concentración de MTBE en agua bebible debería limitarse en un rango de 20-40 $\mu\text{g/l}$ para prevenir problemas de olor y sabor y proteger la salud humana (EPA, 1999).

El MTBE empleado en la industria coexiste con cierta cantidad de Alcohol ter butílico (TBA) del orden del 6% y vestigios de metanol (Mitani M.M et.al., 2002) según:



En trabajos anteriores los autores reportaron la aplicación del método Fenton para mineralizar benceno en soluciones acuosas, llegando a resultados promisorios (Russo et al., 2011), (Russo et al., 2014) Con el objeto de ampliar el campo de aplicación relacionado con esta metodología se comenzaron a utilizar catalizadores en fase sólida, particularmente, nanopartículas de hierro metálico (Bergendal y Thies, 2004).

En este trabajo se presenta como alternativa un soporte natural cargado con hierro como catalizador para degradar el benceno y metil ter-butil éter (MTBE) usando los reactivos de Fenton y se analizan los posibles subproductos de la degradación.

MATERIALES Y MÉTODOS

Se realizaron experiencias en sistema discontinuo (batch) y continuo (columnas) de soluciones acuosas de benceno y/o MTBE para estudiar su degradación, ensayando diferentes concentraciones.

Todas las experiencias se realizaron en frascos con tapa esmerilada (batch) cubiertos con parafilm para minimizar las pérdidas por evaporación del benceno y del MTBE con agitación continua. Se prepararon testigos en las mismas condiciones que las muestras para controlar las pérdidas por evaporación. La temperatura de trabajo se controló en 20°C.

Reactivos

El benceno (pa) usado en las experiencias fue provisto por Merck Argentina SAIC y el MTBE (pa) fue provisto por Carbochlor S.A. Para los ensayos individuales, se prepararon soluciones acuosas con concentraciones 22,5 mM; 11,25 mM y 5,5 mM para benceno y de 11 mM y 2,3 mM para MTBE. Para los

ensayos con ambos contaminantes se seleccionaron concentraciones intermedias: 11 mM para benceno y 4 mM para MTBE. Estas soluciones acuosas fueron preparadas en el día de las experiencias y conservadas en heladera, en frascos color caramelo con tapa esmerilada y parafilm para evitar pérdidas por evaporación. Se seleccionó 22,5 mM para benceno ya que es la solubilidad máxima del benceno en solución acuosa a la temperatura de la experiencia. Los reactivos Fenton empleados fueron una solución de peróxido de hidrogeno 30% m/m pa y solución reguladora ácido acético/ acetato de sodio (pH= 3,5) (Sigma-Aldrich).

Catalizador

Para las experiencias se utilizó como catalizador hierro metálico soportado en zeolita natural (ZN). La zeolita utilizada tipo clinoptilolita posee hierro en su estructura, pero es un hierro muy poco disponible para la reacción de Fenton (Toriggia L.F. et al., 2012). La zeolita natural (provista por Diatec SRL) fue molida, tamizada, lavada y cargada con una solución de sulfato ferroso 0,14 M durante 24 hs. La reducción del Fe^{2+} en la zeolita se llevó a cabo dosificando, una solución basificada de borohidruro de sodio 0,5 M. El catalizador de zeolita con hierro (ZN-Fe) fue caracterizado por DRX, SEM, EDAX (no mostrados en este trabajo) y determinado su contenido de Fe final luego de su incorporación según detallamos en Russo et al. 2013 por técnicas de titulación con dicromato de potasio previa disgregación de la muestra con ácido fosfórico concentrado. El límite de detección de esta técnica es de $5 \cdot 10^{-2}$ mg/l (Skoog et al., 2001). Es interesante remarcar que la carga con ión ferroso y posterior reducción no modifica notoriamente la estructura cristalina de la zeolita, lo cual es un dato interesante para analizar la capacidad de remoción del material.

Análisis de las muestras

Para el análisis de las muestras de benceno (en batch) se utilizó un espectrofotómetro UV-Visible marca Shimadzu UV-visible 2401 PC. Para su determinación, el benceno remanente en la solución acuosa fue previamente extraído en n-hexano. Esta disolución muestra un perfil característico de cinco picos con diferentes intensidades. Se seleccionó el pico (máximo) ubicado en la longitud de onda de 254,8 nm para establecer una curva de calibración con un buen ajuste lineal en el rango de concentraciones propuesto (R^2 0,9981) (Domé Lobo D.N. et al., 2013).

El análisis de las muestras de soluciones de MTBE y de sus productos de degradación se realizó en un cromatógrafo gaseoso con las siguientes características: Columna de tipo polar, Supelco C10 de 60 m de largo, 250 micrones de diámetro, 0,25 micrones de espesor de film. Detector de ionización en llama (FID) a 250°C, con una inyección de 0,2 μ l, relación de Split aproximadamente de 30:1. Temperatura del inyector de 200°C. Temperatura del horno constante a 100°C.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Los resultados se analizaron considerando dos procesos: la adsorción del contaminante en la ZN-Fe y el proceso de oxidación con los reactivos. Dado que la zeolita se comporta como un tamiz molecular, se realizaron numerosos ensayos previos para evaluar la capacidad de absorción del benceno sobre zeolita, determinándose un promedio de 1,56 mg Bz/g zeolita para experiencias en batch y de 4,67 mg Bz/g zeolita para experiencias en columna. Estos valores fueron considerados en los resultados presentados. En el caso del MTBE no se observó una adsorción significativa sobre la zeolita en ninguna de las dos configuraciones (batch y/o columna). La estructura de la zeolita presenta dos canales paralelos conectados a su vez con un tercer canal. Los canales paralelos presentan una apertura de 3,1 Å x 7,5 Å y de 3,6 Å x 4,6 Å, respectivamente. El canal restante, interconectado con los anteriores, tiene una apertura de 2,8 Å x 4,7 Å. Todos los canales pueden considerarse unidimensionales. A su vez, el footprint de la molécula de benceno corresponde a una superficie elíptica plana de 3,76 Å diámetro menor y 6,76 Å de diámetro mayor. De acuerdo con esto, si la orientación es la adecuada, podrá ocurrir el ingreso de la molécula de benceno al interior de los canales de zeolita.

Batch

Se realizaron numerosas experiencias en esta configuración y se presentan los valores obtenidos. Se tomaron muestras a los 400 minutos y a las 24 horas de comenzadas las mismas (Tabla 1). En ambas experiencias se mantienen constantes las relaciones catalizador/contaminante y la relación peróxido/contaminante. Sin embargo, se observan distintos porcentajes de remoción, probablemente debido a la adsorción de benceno sobre la zeolita (verificado en experiencias anteriores) que facilita el contacto del catalizador soportado con el contaminante (benceno). La cuantificación del benceno remanente (espectrofotometría) no se acompañó de la cuantificación de otros posibles productos de degradación que los reportados para este contaminante (fenol, quinonas). Por ello se habla de remoción pero no de mineralización del mismo. En el caso del MTBE, la desaparición del contaminante se acompaña de un incremento de TBA y de acetona. La Figura 1 muestra las concentraciones (mg/l) de MTBE y sus productos de degradación a diferentes tiempos (inicial, una hora y 24 horas).

Tabla 1.- Descripción de los contenidos en batch de las experiencias de benceno y MTBE.

Contaminante	Benceno	MTBE
Concentración Inicial (mM)	11	11
ZN-Fe/contaminante (masa/n°mmoles)	25	25
N°moles (H ₂ O ₂)/contaminante	40	40
% remoción (400 minutos)	70	12
% remoción (24 horas)	100	45

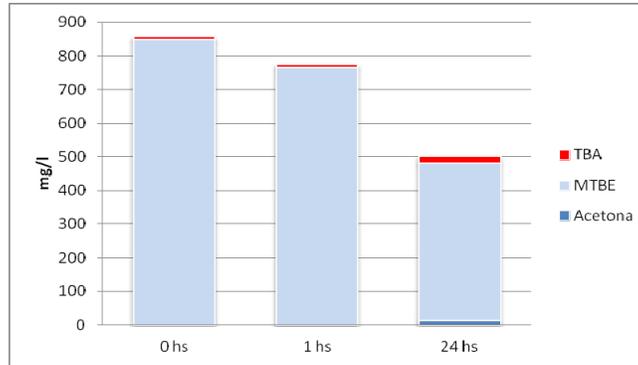


Figura 1.- Concentraciones (mg/l) de MTBE y sus productos de degradación en diferentes tiempos.

El de Alcohol ter butílico triplicó su concentración inicial a las 24 horas, indicando que una pequeña cantidad del MTBE removido fue degradado a este producto. La concentración de acetona, al igual que la del de Alcohol ter butílico fue en ascenso, llegando a triplicarse a las 24 horas.

Columnas

Se utilizaron columnas de vidrio de 200 mm de longitud y 20 mm de diámetro interno esquematizada en la Figura 2. El soporte natural cargado con el catalizador es colocó en la columna con agua destilada para evitar canalizaciones. A través de una bomba peristáltica Longer Pump se dosificó 0,5 cm³/min. de solución del contaminante en agua junto con solución de peróxido de hidrogeno (30% m/m) y solución reguladora ácido acético/ acetato de sodio para asegurar condiciones óptimas de acidez. A la salida de la columna se colocó un separador de gases con una solución saturada de hidróxido de calcio para retener (y confirmar) la producción de dióxido de carbono. Se tomaron muestras del eluido de la columna a intervalos de tiempo regulares con la metodología explicada en Materiales y Métodos.

Se inició la circulación del flujo con las diferentes soluciones de contaminante a tratar con la bomba peristáltica. Se estimó un tiempo de retención para esta columna de 37 minutos (Domé Lobo D.N. et al., 2013)

Experiencias con benceno: las concentraciones de las soluciones de benceno a la salida de la columna durante el pasaje a través de la columna de zeolita partiendo de diferentes concentraciones iniciales (22,5 mM, 11,25 mM y 5,5mM) en función del tiempo se muestran en la Figura 3. Los puntos experimentales fueron ajustados matemáticamente para facilitar la observación.

La capacidad de la columna está relacionada con el tiempo donde las curvas (Figura 3) cortan el eje de abscisas. Para un dado tiempo (t=400 minutos) los porcentajes de remoción se calculan en 66%, 84% y 69% para 22,5 mM, 11.25 mM y 5,5 mM respectivamente.

Se observa un perfil diferente para la menor concentración de benceno ensayada (5,5 mM). Esto puede explicarse si se calculan los mg de benceno removidos por gramos de ZN-Fe. Para concentraciones 5,5 mM a los 400 minutos se remueven 2,2 mg de benceno por gramo de ZN-Fe. Estos valores indican que la columna continua adsorbiendo el contaminante por lo cual este proceso es uno de los mecanismos controlantes.

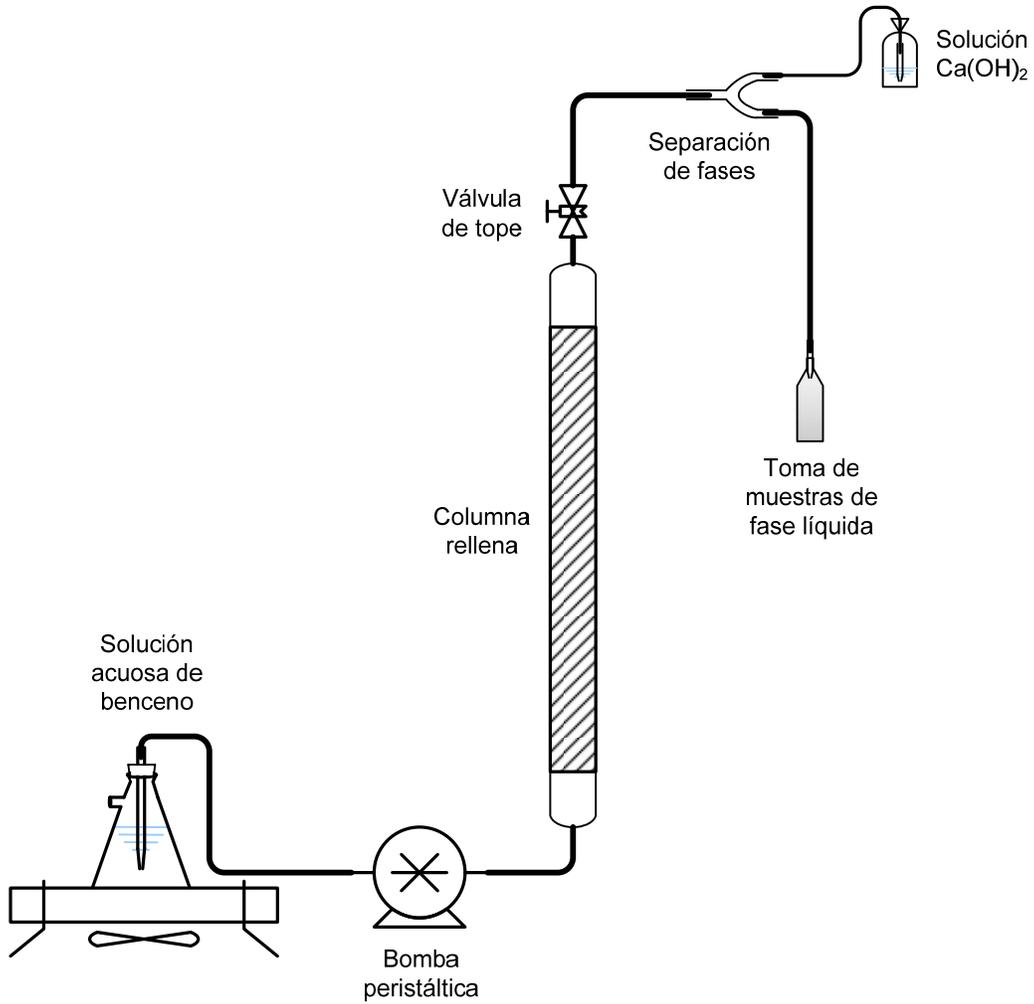


Figura 2.- Arreglo experimental de la columna, sistema de dosificación y toma de muestras.

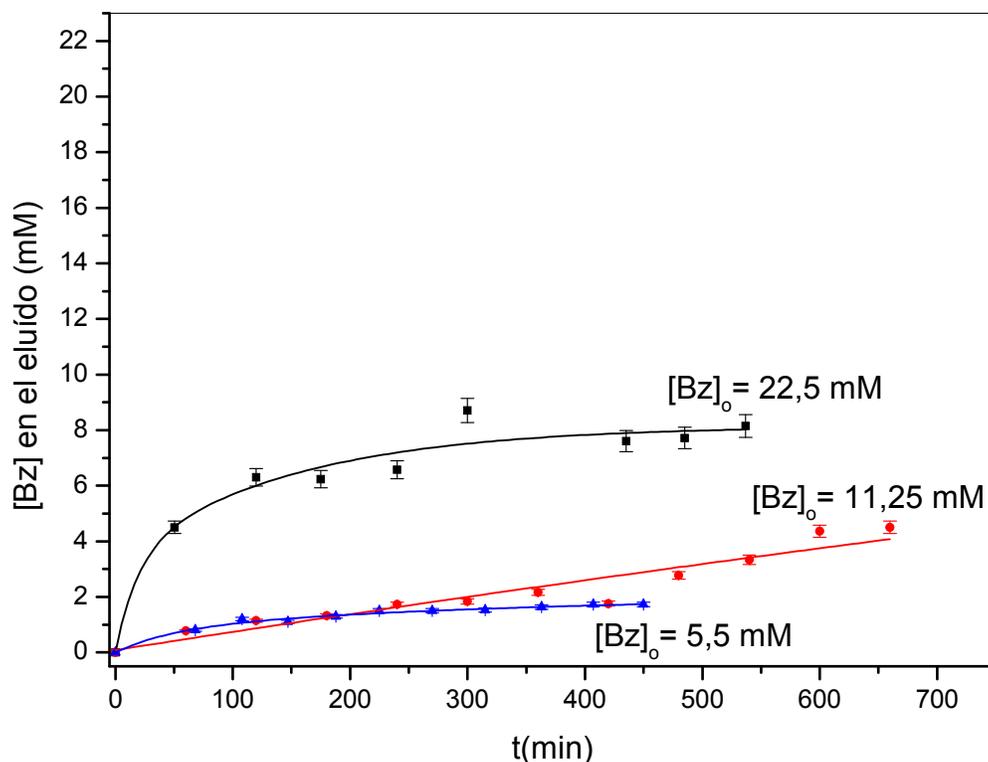


Figura 3: Variación de la concentración de benceno [Bz] a la salida de la columna para diferentes valores de concentraciones iniciales en función del tiempo.

Experiencias con MTBE: Para las experiencias realizadas con MTBE se trabajó con soluciones acuosas de dos concentraciones diferentes (11 mM y 2,3 mM) durante 420 min.

En la Figura 4 se muestran las concentraciones de las dos soluciones de MTBE eluidas de la columna rellena con catalizador de hierro.

La remoción global porcentual de la cantidad total de MTBE ingresante a la fue de 51% para la solución de 11,25 mM y 39% para la solución de 2,3 mM a los 400 minutos.

El porcentaje es superior al reportado (Kan y Huling, 2009), (Huling et al., 2007), (Burbano et al., 2005) por diferentes autores que obtuvieron degradaciones de 35,1% y 29% respectivamente empleando nanopartículas de hierro metálico soportadas en carbón activado granular partiendo de soluciones iniciales de MTBE de muy bajas concentraciones (del orden de 10^{-2} mM).

Para las experiencias realizadas con MTBE en batch y en columna, se encontraron productos secundarios debido a la degradación incompleta del MTBE. Sin embargo, es muy baja la proporción de estos. En la Figura 5, a modo de ejemplo, se muestra la variación de la concentración, en el tiempo, en el eluido de

MTBE, Alcohol ter butílico y acetona para una concentración inicial de 2,3 mM de MTBE. Se puede observar que sólo el 10-15% de la degradación de MTBE ocurre a través de estos dos productos secundarios. No se detectaron fracciones con menor tiempo de retención cromatográfico que el MTBE en las experiencias realizadas. Si consideramos esta ausencia como indicio de mineralización completa, se podría esquematizar una posible secuencia de degradación según ec (5)

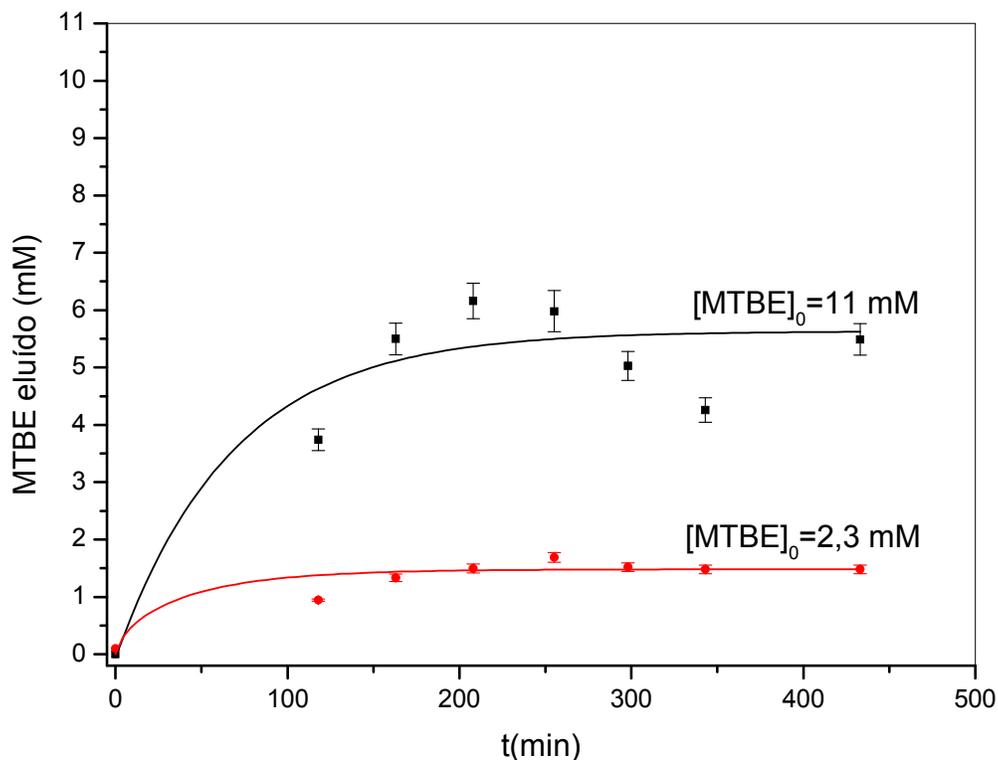
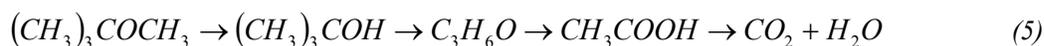


Figura 4.- Variación de la concentración de MTBE a la salida de la columna para diferentes valores de concentraciones iniciales en función del tiempo.



Una proporción de MTBE se degrada con mineralización completa ec (6), también ocurre la mineralización completa del TBA según ec (7).



Experiencias con benceno y MTBE: Se seleccionaron concentraciones iniciales intermedias (Materiales y Métodos). Los resultados de la experiencia en columna se muestran en la Figura 6. Las remociones globales

obtenidas mostraron que fue removido el 84% de benceno y el 47,5% de MTBE en estas condiciones de operación de la columna.

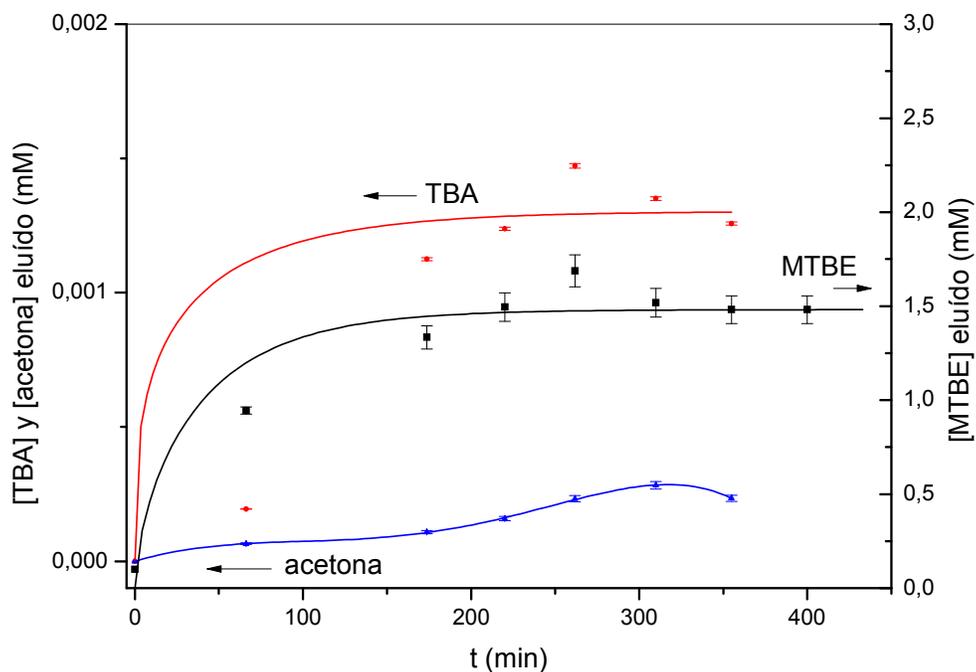


Figura 5. Variación de la concentración de MTBE (2,3 mM) (eje derecho), del TBA y acetona (eje izquierdo) a la salida de la columna en función del tiempo.

Debido a los resultados obtenidos podemos inferir que la degradación de cada contaminante es aparentemente independiente de la concentración del otro, ya que las degradaciones observadas son similares a las obtenidas en columnas rellenas para cada contaminante por separado.

Se continúa trabajando mediante experiencias en columna, a fin de optimizar el proceso y acordar un mecanismo cuantificado de degradación.

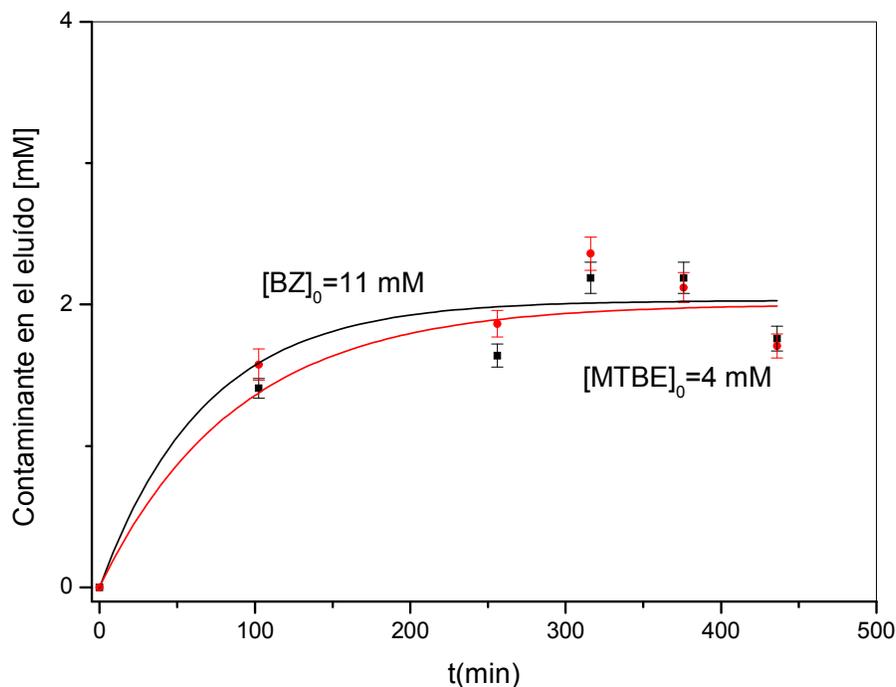


Figura 6. Variación de la concentración de benceno y de MTBE a la salida de la columna en función del tiempo.

CONCLUSIONES

En los resultados ensayados en batch para benceno, se obtienen degradaciones comprendidas entre 65% y 85% de las concentraciones iniciales para 400 minutos, y obteniéndose una desaparición completa del benceno a las 24 hs. En las mismas condiciones, para MTBE, los resultados obtenidos son del orden del 50%. Para las experiencias realizadas en columnas, se obtuvieron degradaciones del orden del 80% para benceno y del orden del 50% de degradación de MTBE. Los estudios realizados con el método continuo tiene por finalidad el diseño de una barrera reactiva para para descontaminar grandes volúmenes de agua, en forma eficiente y segura ya que no hay aporte de iones hierro al efluente. Nuestro sistema muestra mayor eficiencia en la degradación de contaminantes de estructura bencénica posiblemente por la capacidad de adsorción en la zeolita que facilita el contacto con el catalizador soportado. Por este motivo, se iniciaron experiencias con BTEX cuyos resultados se publicaran a la brevedad.

Agradecimientos. A los ingenieros Toriggia, L.F, y Dome Lobo, D.N . También a la tesista de grado Labourt, A., que colaboran con nuestras determinaciones en el Laboratorio de Físicoquímica de Materiales Cerámicos Electrónicos del Dpto Química, Facultad de Ingeniería.

REFERENCIAS

- ATSDR: Agency for Toxic Substances & Disease Registry: http://www.atsdr.cdc.gov/es/toxfaqs/es_tfacts91.htm
- Bergendal, J.A. y Thies, T.P., 2004. Fenton's oxidation of MTBE with zero-valent iron. *Water Research* Vol. 38 pp 327-334.
- Botas, J.A., Melero J.A., Martinez, F., y Pariente, M.I., 2010. Assessment of Fe₂O₃/SiO₂ catalyst for the continuous treatment of phenol aqueous solutions in a fixed bed reactor. *Catalysis Today* Vol.149 p p.334-340.
- Burbano, A.A., Dionysiou, D.D, Suidan, M.T., y Richardson, T.L., 2005. Oxidation kinetics and effect of pH on the degradation of MTBE with Fenton reagent *Water Research* Vol.39 pp.107-118.
- Carroquino, M.J., Gersberg RM., Dawsey, W.J., Bradley MD., 1992. Toxicity reduction associated with bioremediation of gasoline- contaminated groundwater. *Bull. Environ. Contam. Toxicol.* Vol.49 pp.224-231.
- Domé Lobo, D.N., Russo, A.V., Jacobo, S.E., 2013. Estudio de remoción de contaminantes orgánicos por métodos de oxidación avanzada. Tesis de grado. Laboratorio de Físicoquímica de Materiales Cerámicos Electrónicos. Depto Ingeniería Química. Facultad de Ingeniería. Universidad de Buenos Aires.
- Fenton, H.J.H., 1894. Oxidation of tartaric acid in presence of iron. *Journal. Chemistry. Soc.* Vol. 65 pp.899-910.
- Harter, T., 2003. Groundwater quality and groundwater pollution. California: University of California (Division of Agriculture and Natural Resources). Public. 8084.
- Huling, S., Jones, P.K. y Lee, T.R., 2007. Iron Optimization for Fenton-Driven Oxidation of MTBE-Spent Granular Activated Carbon. *Environmental Science Technology* Vol.41 pp. 4090-4096.
- Kan, E. y Huling, S., 2009. Effects of temperature and Acidic Pre-Treatment on Fenton-Driven Oxidation of MTBE-Spent Granular Activated Carbon. *Environmental Science Technology* Vol. 43, pp. 1493-1499.
- Kang, J. y Hoffman, M.R., 1998. Kinetic and mechanism of the sonolytic destruction of methyl tert-butyl ether by ultrasonic irradiation in presence of ozono. *Environmental Science and Technology* Vol.32 pp. 3194-3199.
- Mitani, M.M., Keller, A.A., Bunton, C.A., Rinker, R.G., y Sandall, O.C.; 2002. Kinetics and products of reactions of MTBE with ozone and ozone/hydrogen peroxide in water. *Journal of Hazardous Materials* B89 pp. 197-212.
- Neyens, E. y Baeyens, J., 2003. A review of classic Fenton's peroxidation as advanced oxidation technique. *Journal of Hazardous Materials*, Vol. 98(1-3) pp.33-50.
- Nyer E.K., *Groundwater Treatment Technology*, Third Edition, John Wiley & sons, Inc., 2009.
- Oller, I., Malato, S., Sánchez-Pérez, J.A., 2011. Combination of Advanced Oxidation Processes and biological treatments for wastewater decontamination. *Science of the Total Environment*. Vol. 409(20) pp.4141-4166.
- Romero, A., Santos A., Vicente F., Rodriguez S., Lopez Lafuente A., 2009. In situ oxidation remediation technologies: Kinetic of hydrogen peroxide decomposition on soil organic matter. *Journal of Hazardous Materials*, Vol. 170 pp.627-632.
- Russo, A.V., Torriggia, L. F., Bercoff, P. G., y Jacobo, S. E., 2011. Solid catalysts for benzene degradation: iron and magnetite nanoparticles. XII Congreso Internacional en Ciencia y Tecnología de Metalurgia y Materiales, SAM-CONAMET, Rosario, Santa Fe, Argentina.
- Russo, A. V., Domé Lobo, D.N, Jacobo, S.E., 2013. Removal of MTBE in columns filled with modified natural zeolites. XIII Congreso Internacional en Ciencia y Tecnología de Metalurgia y Materiales, SAM-CONAMET. Puerto Iguazú, Misiones, Argentina.
- Russo A.V., Torriggia, L.F. y Jacobo, S.E., 2014. Natural clinoptilolite zeolite loaded with iron for aromatic hydrocarbons removal from aqueous solutions. *Journal of Materials Science*; Vol. 49(2) pp.614-620.
- Toriggia, L.F., Russo, A.V., Jacobo, S.E., 2012. Degradación de benceno en soluciones acuosas mediante procesos Avanzados de Oxidación con reactivo de Fenton modificado. Tesis de grado. Laboratorio de Físicoquímica de Materiales Cerámicos Electrónicos. Depto Ingeniería Química. Facultad de Ingeniería. Universidad de Buenos Aires.
- U.S. EPA, 1999. Final Revisions to the Unregulated Contaminant Monitoring Regulation, Office of Water, EPA 815-F-99-005.
- Skoog, D.A., West, D.M., Holler, F.J., Crouch, S.R., 2001. *Química Analítica 7ª Edición*, McGraw-Hill Interamericana Editores S.A. México, D.F.
- Wang, C.B., y Zhang, W.X., 1997. Synthesizing nanoscale iron particles for rapid and complete dechlorination of TCE and PCB. *Environmental Science & Technology* . Vol. 31 pp. 2154-2156.