



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE
MÉXICO**

FACULTAD DE QUIMICA

***REACCIÓN HETEROGÉNEA DE FENTON
ASISTIDA CON LUZ UV Y CON ULTRASONIDO
PARA LA OXIDACIÓN AVANZADA DE ATRAZINA
EN AGUA***

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE

INGENIERO QUÍMICO

P R E S E N T A

VÍCTOR MANUEL NORIEGA ALVAREZ





Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

Dedicatoria

Dedico esta tesis a las personas que más amo y admiro en mi vida; mis padres Víctor Noriega y Teresa Álvarez por el gran apoyo que me han brindado durante todos mis estudios, por su paciencia, comprensión y todo el amor que me han dado, son un gran ejemplo y estoy agradecido con Dios por elegirme para ser uno de sus hijos. A mis hermanos Erandi, Ignacio y Ernesto que siempre están en mi corazón

Agradecimientos

A Dios porque en todo momento, lugar y situación siempre está conmigo.

A mis padres por su constante apoyo y ejemplo de vida.

A mis hermanos por su paciencia.

A la Universidad Nacional Autónoma de México por brindarme la oportunidad de ser un profesionista y que debemos agradecer con buenas acciones en cada momento.

A la facultad de Química por abrirme sus puertas y permitirme ser parte de una gran universidad.

Al instituto de ingeniería, por facilitar sus instalaciones para realizar este estudio.

A la Doctora Rosa María Ramírez Zamora por su apoyo, tiempo y paciencia para realizar este estudio.

A Leticia García Montes de Oca, por el apoyo brindado en las técnicas analíticas en el HPLC.

A Myriam Solís por el apoyo en el montaje de las técnicas experimentales, por su paciencia así como a Berta, Fabricio y Ariadna por su asesoría, por ayudarme a resolver mis interminables dudas y por brindarme su amistad.

A todos los compañeros que están o que estuvieron en el cubículo (Abigail, Alejandro, Ceci, Daniel, Esperanza, Jessica, Joel, Oscar, Vanesa, Olga, Oswaldo, Ricardo, Thalía, Xochitl) por las opiniones y momentos agradables que compartimos.

A toda mi familia (Noriega y Álvarez), que de un modo u otro me han ayudado y apoyado siempre.

A Norma por todo el amor y el cariño que me has dado, gracias por estar conmigo siempre y compartir tantos momentos juntos, gracias porque siempre estas cuando más te necesito, por ser el motor de mi vida, sin tu apoyo me hubiera sido muy difícil recorrer esta etapa de mi vida, gracias por creer en mí y sabes que te amo con todo mi corazón.

A la señora Maricela, el señor Javier, Gaby, José Luis, Valentina y Regina, así como a toda su familia por abrirme las puertas de su hogar y estar siempre pendiente de mí.

A todos los amigos del árbol, Claudio, Esaú, Eric, Charly perritos, Miguel, Celdus, Ángel, Ulises, Jonathan, Alfred, Alondra, Raquel, Javis, Fernando, Eder, Karla Tagle, Aranza, Manuel, Carlos Spin, Gaby Bengoa, Arturo y Mercedes (por ser mis asesores de carrera), Enrique, Daniela, Karla, Jezabel, Roxana por compartir tantos buenos momentos que siempre estarán presentes en mi corazón y que espero sigan siendo muchos.

A todos los amigos de la selección de Fútbol soccer, fútbol rápido y la canchita, en especial a Eder, Antonio, Capi, Alex, Josafat, Ulises, Magic, Paris, chino, a todos los topis, que me permitieron defender junto con ellos los colores de nuestra querida Facultad.

Y también les agradezco a todos los demás amigos y compañeros que no haya mencionado pero que compartieron buenos momentos durante mi estancia en la Facultad, pensando que al igual que yo fueron parte de mi vida.

Contenido

Capítulo 1 . INTRODUCCIÓN

1.1 HIPOTESIS

1.2 OBJETIVOS

1.2 .1OBJETIVO GENERAL

1.2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

Capítulo 2 . MARCO TEÓRICO

2.1 Procesos de oxidación avanzada

2.1.1 Definición y clasificación

2.1.2 Poder oxidante del radical OH• generados en los POA

2.1.3 Peróxido de hidrógeno

2.2 Ozono (O₃)

2.2.1 Ozonización en medio alcalino

2.2.2 Ozono/peróxido de hidrógeno (H₂O₂)

2.2.3 Ozono/luz UV(O₃/UV)

2.2.4 Luz UV/ozono/peróxido de hidrógeno (UV/O₃/H₂O₂)

2.3 Reactivo de Fenton

2.3.1 H₂O₂/ Fe²⁺ Reactivo de Fenton clásico

2.3.2 Historia y definición

2.3.3 Cinética de reacción del proceso Fenton

2.3.4 Mecanismos de la reacción de Fenton con compuestos orgánicos e .. Inorgánicos

2.3.5 Tipos de procesos de Fenton

2.3.6 Proceso de Fenton clásico o en fase homogénea

2.3.7 Proceso de Fenton en fase heterogénea

2.3.8 Electro Fenton (Oxidación electroquímica)

2.3.9 Foto Fenton

2.3.10 Proceso de Fenton/ ultrasonido

2.3.11 Aplicaciones del Proceso de Fenton

2.3.12 Parámetros de influencia

Influencia de la concentración de peróxido de hidrógeno

2.4 LUZ UV

2.4.1 La radiación solar y aplicaciones en la fotocatalisis

2.4.2 Fotólisis

2.4.3 Fotólisis del agua en el ultravioleta de vacío (UVV)

2.4.4 Foto oxidación

2.4.5 Fotocatálisis en fase heterogénea

2.5 Ultrasonido

2.5.1 Cavitación acústica

2.5.2 Sonólisis

2.6 Generalidades de la Atrazina: Definición y clasificación

2.6.1 Estructura y propiedades fisicoquímicas

2.6.2 Toxicología

2.6.3 Legislación para atrazina en agua potable

2.6.4 Métodos analíticos para la detección de atrazina en agua

2.6.5 Procesos aplicados para la remoción de atrazina en agua

Capítulo 3 ESTUDIO EXPERIMENTAL

3.1 Materiales y reactivos de las pruebas de remoción de atrazina

3.1.1 Solución de atrazina a tratar

3.1.2 Reactivos diversos

3.2 Sistemas y Técnicas experimentales de las pruebas de adsorción y oxidación de atrazina

3.2.1 Pruebas de cinéticas de adsorción para el catalizador y el soporte LQ1000

3.2.2 Pruebas de oxidación de atrazina con el reactivo de Fenton (fases heterogénea y homogénea) con y sin luz UV

3.2.3 Pruebas de oxidación de atrazina con el reactivo de Fenton (fases heterogénea y homogénea) con ultrasonido

3.3 Métodos analíticos empleados en las pruebas de remoción de atrazina

3.3.1 Cuantificación de Atrazina

3.3.2 Cuantificación de Hierro

3.3.3 Cuantificación de Peróxido de hidrógeno

Capítulo 4 RESULTADOS Y DISCUSIÓN

4.1 Cálculo de las constantes de velocidad de reacción

4.1.1 Cinéticas de adsorción

4.2 Cinéticas de adsorción

4.2.1 Constantes de velocidad para el proceso de adsorción

4.3 Pruebas de oxidación de atrazina

4.3.1 Pruebas de oxidación (sin luz y sin ultrasonido): etapa 1

4.3.2 Pruebas de oxidación con luz UV: etapa 2

4.3.3 Pruebas de oxidación con ultrasonido: etapa 3

4.4 Constantes de velocidad en los procesos de oxidación

4.4.1 Constantes de velocidad del proceso de oxidación (etapa 1)

4.4.2 Constantes de velocidad para el proceso de oxidación avanzada con luz UV

4.4.3 Constantes de velocidad para el proceso de oxidación avanzada con ultrasonido

4.4 Consumo de H_2O_2

4.4.1 Consumo de H_2O_2 etapa 1

4.4.2 Consumo de H_2O_2 etapa 2 luz UV

4.4.3 Consumo de H_2O_2 (ultrasonido)

4.5 Proceso de Fenton en fase heterogénea

Capítulo 5 . CONCLUSIONES

BIBLIOGRAFÍA

ANEXO I

ANEXO II

ANEXO III

ANEXO IV

RESUMEN

El objetivo del presente trabajo es determinar la factibilidad de la aplicación de la reacción heterogénea de Fenton asistida con luz UV y con ultrasonido para la oxidación avanzada de atrazina en agua.

En el Capítulo 1 (Introducción) se presenta un resumen de la información necesaria para determinar la problemática asociada al tratamiento de aguas, en especial, lo relacionado con la remoción de compuestos recalcitrantes. También se presenta la información más relevante sobre los procesos de oxidación avanzada (POA) que se plantean como una opción viable de tratamiento de compuestos recalcitrantes, en particular se describe el proceso de Fenton Heterogéneo (H_2O_2 y catalizador), el uso de luz UV y el de ultrasonido para degradar compuestos orgánicos. Estos procesos se aplicarán para la remoción del herbicida denominado atrazina, seleccionado en este trabajo como un compuesto modelo. Este herbicida es un compuesto que puede tener efectos nocivos sobre las comunidades de los ecosistemas acuáticos, ingresando a los mismos principalmente por escurrimiento de aguas pluviales provenientes de áreas cultivadas tratadas. En este capítulo también se plantea la hipótesis, el objetivo general y los objetivos específicos del trabajo realizado.

En el Capítulo 2 se analiza de manera detallada la información recopilada sobre los procesos de oxidación avanzada, definición y clasificación, parámetros de influencia y aplicaciones así como se presentan datos de los sistemas luz UV y ultrasonido analizando los procesos por separado y combinaciones de éstos. Por otra parte, se exponen las generalidades de la atrazina, como son: definición y clasificación, estructura y propiedades fisicoquímicas, toxicología, legislación, métodos analíticos para su detección y procesos aplicados para su remoción.

En el Capítulo 3 se describe la metodología experimental aplicada en este trabajo. Los incisos que constituyen este capítulo son: materiales y reactivos, sistemas y técnicas experimentales que se utilizaron en las tres etapas de

experimentos en reactor discontinuo (batch) realizados para la degradación de la atrazina. En la primera etapa experimental se realizaron pruebas cinéticas de remoción de atrazina aplicando por separado: a) peróxido de hidrógeno, b) el soporte (carbón LQ 1000) de un catalizador de óxidos de hierro, c) un catalizador de óxidos de hierro, sintetizado por Arias (2008), d) peróxido de hidrógeno, combinado por pareja, con cloruro férrico (reactivo de Fenton clásico o en fase homogénea), con el soporte. En la segunda etapa se aplicaron los mismos reactivos individuales y las combinaciones, pero agregando luz UV. En la tercera etapa se realizaron pruebas con los mismos reactivos pero aplicando ultrasonido.

El Capítulo 4 presenta la discusión de los resultados obtenidos de las diferentes pruebas experimentales de este estudio. En general el proceso de oxidación que presentó los mejores resultados de degradación de la atrazina fue el de Fenton Heterogéneo asistido con Luz UV obteniendo un 66.63 % de oxidación a temperatura ambiente, pH de 6 y un tiempo de reacción de 30 minutos.

Finalmente, en el Capítulo 5, con base en los resultados obtenidos en este trabajo, se concluyó que la reacción de Fenton en fase heterogénea asistido con luz UV fue el que presentó la mayor factibilidad técnica para la degradación de atrazina en agua seguido de la luz UV, soporte con ultrasonido y soporte con luz UV (66.63 % 49.63%, 48.86% y 47.41% de oxidación de atrazina respectivamente).

INTRODUCCIÓN

En la última década se ha impulsado el desarrollo de nuevas tecnologías de purificación de agua. En la práctica, la aplicación de los métodos de tratamiento debe tener en cuenta fundamentalmente la naturaleza y las propiedades fisicoquímicas de las aguas o efluentes a tratar. Las aguas contaminadas por la actividad humana pueden, en general, ser procesadas eficientemente por plantas de tratamiento biológico, por adsorción con carbón activado u otros adsorbentes, o por tratamientos químicos convencionales (oxidación, cloración, ozonización, permanganato de potasio, etc.) (Litter, 2005). Sin embargo, en algunos casos estos procedimientos resultan ineficientes para alcanzar la calidad requerida por ley para descarga en cuerpos de agua o para reutilización del efluente tratado (NOM-127-SSA1-1994) (DOF, 2000). En estos casos y cada vez más crecientemente, se está recurriendo en los países industrializados al uso de las llamadas Tecnologías o Procesos de Oxidación Avanzada (TOA, POA), muy poco aplicados y, peor aún, menos difundidos en los países de economías emergentes como los de América Latina. La mayoría de los POA puede aplicarse a la remediación y destoxificación de aguas residuales, generalmente en pequeña o mediana escala. Los métodos pueden usarse solos o combinados entre ellos o con métodos convencionales, pudiendo ser aplicados también a contaminantes de aire y suelos. Permiten incluso la desinfección por inactivación de bacterias y virus.

Los POA (Legrini *et al.*, 1993) se basan en procesos fisicoquímicos capaces de producir cambios profundos en la estructura química de los contaminantes. El concepto fue inicialmente establecido por Glaze y colaboradores (Glaze *et al.*, 1987), quienes definieron los POA como procesos que involucran la generación y uso de especies transitorias muy oxidantes, principalmente el radical hidroxilo (HO^\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. Algunas POA, como la fotocatalisis heterogénea, la radiólisis y otras técnicas avanzadas, recurren además a reductores químicos que permiten realizar transformaciones en

contaminantes tóxicos poco susceptibles a la oxidación, como iones metálicos o compuestos halogenados (Farré, 2007).

Las POA se clasifican en dos grupos, los procesos no fotoquímicos y los fotoquímicos ambos en fase homogénea y heterogénea. Dentro de los procesos no fotoquímicos que se utilizaron para este estudio se encuentra el proceso de Fenton. Este utiliza sales de hierro y peróxido de hidrógeno y ha tenido un impacto significativo como agente oxidante debido a su alta eficiencia en la generación de radicales hidroxilo por la descomposición de H_2O_2 , usando como catalizador al Fe (II) en un medio ácido. El radical hidroxilo mejora las tasas de oxidación de compuestos orgánicos biodegradables. Dentro de los procesos fotoquímicos se utiliza la luz UV o ultravioleta combinada con peróxido de hidrógeno, óxido de titanio y sales de hierro/peróxido de hidrógeno (reactivo de Fenton modificado o asistido con luz UV) de la que se aprovecha la irradiación a determinadas longitudes de onda (Litter, 2005). La excitación de éstas conduce en la mayoría de los casos, a la ruptura homolítica de uniones químicas, y puede producir la degradación de materia orgánica en fases condensadas y gaseosa. Sin embargo, el uso más importante de la radiación UV es la fotólisis del agua, que produce radicales hidroxilo y átomos de hidrógeno con rendimientos cuánticos dependientes de la longitud de onda de irradiación (Doménech *et al.*, 2005).

Otro POA utilizado cada vez más es la descarga ultrasónica. Esta tecnología usa el ultrasonido de alta potencia (de 15 kHz hasta 1 MHz), y aprovecha la cavitación hidrodinámica o ultrasónica, es decir, el crecimiento y colapso cíclico de burbujas de gas que produce una implosión y descompone el agua en átomos de hidrógeno (H^+) y radicales hidroxilo que posteriormente se recombinan para formar H_2O_2 e hidrógeno molecular. Esta tecnología degrada la materia orgánica por medio de la sonólisis, que ocurre a través de tres procesos: reacciones de H_2O supercrítica, pirólisis directa, y reacciones con los radicales generados por la reacción térmica, o por las reacciones en presencia de oxígeno. Este POA puede presentar ventajas técnicas y económicas más importantes que las que ofrece la luz UV, sin embargo no hay todavía reportada suficiente información para determinar el más viable de ambos, por lo

que hay realizar estudios encaminados a evaluarlos, tomando como ejemplo moléculas modelo (como la atrazina que ha sido ampliamente evaluada en estudios de oxidación).

La atrazina es de los compuestos orgánicos que han despertado mucho interés en el área de tratamiento de agua ya que en México y en otros países es ampliamente utilizada. Además este compuesto por su toxicidad y por ser recalcitrante a los procesos convencionales de tratamiento de agua, representa un riesgo a la salud. La atrazina, nombre con que se identifica al 6-cloro-*N*-etil-*N*-(1-metiletil)-1,3,5-triazina-2,4-diamina, es un herbicida selectivo aplicado al suelo, ampliamente usado desde principios de la década de 1960 en Estados Unidos, Australia, Sudáfrica, Venezuela y la mayoría de los países europeos para controlar la aparición de malezas en cultivos, principalmente de maíz, sorgo, caña de azúcar, soya, trigo, piña y varios tipos de pasturas, y el crecimiento de malezas acuáticas en lagos y estanques. A nivel mundial se emplean aproximadamente entre 70 y 90 millones de kilogramos de atrazina por año (Steinberg *et al.*, 1995, Beytul *et al.*, 2009)

Actualmente, la atrazina está siendo asociada a un gran número de riesgos para la salud (sus metabolitos clorados son considerados disruptores endócrinos, por sus efectos crónicos, produce alteraciones en la funciones del corazón, hígado y riñón, defectos de nacimiento, etc.), ya que puede contaminar las fuentes de abastecimiento de agua potable, introduciéndose en las aguas superficiales cuando el agua y el suelo destinados a la agricultura contienen residuos de ésta.

En el caso de los países europeos como Italia y Alemania, se ha prohibido el uso de este herbicida debido a que se han encontrado residuos de atrazina en cuerpos de agua que exceden las concentraciones establecidas por cada país (Guiupponi, 2001; Villada, 2006). La peligrosidad que representa la presencia de atrazina en los alimentos y agua, incluso a niveles muy bajos (de 2 a 3 µg/L) afecta de tal manera a los ecosistemas que la Unión Europea (UE) redactó en el 2004 la decisión por la que se insta a todos los estados miembros que en un plazo breve sean retiradas todas las licencias de fabricación de productos

fitosanitarios que contengan atrazina y será en junio del 2007, que quedará definitivamente prohibido su uso (CEE, 2004).

Actualmente el uso de atrazina en México no ha sido ni prohibido ni restringido, aún cuando es de amplia utilización en distritos de riego del país (Villada, 2006). En efecto este herbicida es ampliamente comercializado en México bajo los nombres comerciales de Gesaprim, Aatrex, Aterbutox, Arrasina, Atrenex, Atranova, Atraplex 90, Atrapol, Atraz 500 FW, Boxer, Desyerbal, Novaprim, Sanazina. Sin embargo, este compuesto no se encuentra en la lista de la Comisión Intersecretarial para el Control del Proceso y uso de Plaguicidas, Fertilizantes y sustancias Tóxicas (CICOPLAFEST) la cual es un organismo que controla y normaliza la comercialización de estos agroquímicos con la finalidad de evitar que su aplicación indiscriminada ocasione daños al ambiente y seres humanos (Villada, 2006)

En cuanto a su normalización en agua potable, no existen límites establecidos para la atrazina en la Modificación a la Norma Oficial Mexicana NOM-127-SSA1- 1994 (DOF, 2000) “Salud Ambiental, Agua para Uso y Consumo Humano”, la cual estipula los Límites Máximos Permisibles de contaminantes en agua potable. A ese respecto, La Organización Mundial de la Salud (OMS) en el año 1993, marcó un valor máximo recomendado de $2 \mu\text{g L}^{-1}$ para este herbicida en agua de consumo humano (WHO, 2004). Considerando los riesgos a la salud y el ambiente que implica la exposición a largo plazo de la atrazina y sus metabolitos, la USEPA determino un valor de $3 \mu\text{g L}^{-1}$, como concentración límite en el agua de consumo humano. Sin embargo, debido a derrames accidentales, así como la descarga de aguas de lavado de contenedores de este herbicida y escurrimientos, existen reportes de aguas superficiales contaminadas con este compuesto que alcanzan niveles ampliamente por encima de las normas.

Con base en lo expuesto anteriormente, en este estudio se analizaron a tres POA seleccionados (reactivo de Fenton, reactivo de Fenton con luz UV y reactivo de Fenton con ultrasonido) tanto en fase homogénea como

heterogénea a evaluar para determinar el más eficiente en la degradación de la atrazina.

MARCO TEÓRICO

2.1 Procesos de oxidación avanzada

2.1.1 Definición y clasificación

Cada vez más crecientemente, se está recurriendo en los países industrializados al uso de las llamadas Tecnologías o Procesos de Oxidación Avanzada (TOA, POA), muy poco aplicados y menos difundidos en los países de economías emergentes como los de América Latina. La mayoría de los POA puede aplicarse al tratamiento de aguas residuales, generalmente en pequeña o mediana escala. Los métodos pueden usarse solos o combinados entre ellos o con métodos convencionales, pudiendo ser aplicados también a contaminantes de aire y suelos. Permiten incluso la desinfección por inactivación de bacterias y virus.

Los POA (Legrini *et al.*, 1993; Bandala, *et al.*, 2007) se basan en procesos fisicoquímicos capaces de producir cambios profundos en la estructura química de los contaminantes. Estos procesos involucran la generación y uso de especies transitorias poderosas, principalmente el radical hidroxilo (Bandala *et al.*, 2007; Glaze, 1987). Este radical puede ser también generado por medios fotoquímicos (incluida la luz solar) o por otras formas de energía, y posee alta efectividad para la oxidación de materia orgánica. Algunos POA, como la fotocatalisis heterogénea, la Radiólisis y otras técnicas avanzadas, recurren además a reductores químicos que permiten realizar transformaciones en contaminantes tóxicos poco susceptibles a la oxidación, como iones metálicos o compuestos halogenados. De acuerdo a lo anterior, los POA pueden clasificarse en dos grupos (Doménech *et al.*, 2001):

Procesos de Oxidación Avanzada homogéneos:

- Sin aporte de energía
 - Ozonización en medio alcalino (O_3/OH^-)
 - Ozonización con peróxido de hidrógeno (O_3/H_2O_2)
 - Peróxido de hidrógeno

- Peróxido de hidrógeno y catalizador (procesos Fenton ($\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$) y relacionados)
- Con aporte de energía, mismos que en el punto anterior pero combinados con:
 - Energía procedente de la luz ultravioleta (UV)
 - Energía procedente del Ultrasonido
 - Electroquímica:
 - Oxidación electroquímica
 - Oxidación anódica
 - Electro Fenton

Procesos de Oxidación Avanzada heterogéneos

- Ozonización catalítica (O_3 /catalizador)
- Ozonización fotocatalítica (O_3 /catalizador/UV)
- Fotocatálisis heterogénea (Foto-Fenton y relacionadas)

Este tipo de tecnologías presentan las siguientes ventajas (Kommineni *et al.*, 2000)

- No sólo cambian de fase al contaminante (como ocurre en el arrastre con aire o en el tratamiento con carbón activado), sino que lo transforman químicamente.
- Generalmente se consigue la mineralización completa eliminación del contaminante. En cambio, las tecnologías convencionales, que no emplean especies muy fuertemente oxidantes, no alcanzan a oxidar completamente la materia orgánica.
- Usualmente no generan lodos que a su vez requieren de un proceso de tratamiento y/o disposición.
- Son muy útiles para contaminantes refractarios que resisten otros métodos de tratamiento, principalmente el biológico.
- Sirven para tratar contaminantes a muy baja concentración (por ejemplo, ppb).

- No se forman subproductos de reacción, o se forman en baja concentración.
- Son ideales para disminuir la concentración de compuestos formados por pre tratamientos alternativos, como la desinfección.
- Generalmente, mejoran las propiedades organolépticas del agua tratada.
- En muchos casos, consumen mucha menos energía que otros métodos (por ejemplo, la incineración).
- Permiten transformar contaminantes refractarios en productos tratables posteriormente por métodos más económicos como el tratamiento biológico.
- Eliminan efectos sobre la salud de desinfectantes y oxidantes residuales como el cloro.

Los POAs son especialmente útiles como pretratamiento de un tratamiento biológico para contaminantes resistentes a la biodegradación o como proceso de postratamiento para efectuar un pulido de las aguas antes de la descarga a los cuerpos receptores (Kommineni *et al.*, 2000; Farré, 2005).

2.1.2 Poder oxidante del radical OH• generados en los POA

La eficiencia de los procesos de oxidación avanzada para la degradación de compuestos radica en que poseen una velocidad de oxidación incrementada por la participación de radicales, principalmente el radical hidroxilo. Esta especie posee propiedades adecuadas para atacar a casi a todos los compuestos orgánicos y reaccionar 10^6 - 10^{12} veces más rápido que oxidantes alternativos como el O_3 . Después del flúor, el OH^\bullet es el oxidante más potente (ver tabla 2.1).

Tabla 0.1 Potenciales redox de algunos agentes oxidantes (Legrini *et al.*, 1993)

Especie	E ⁰ (V, 25° C)
Flúor	3.03
Radical Hidroxilo	2.80
Oxígeno Atómica	2.42
Ozono	2.07
Período de Hidrógeno	1.78
Radical Perhidroxilo	1.70
Permanganato	1.68
Dióxido de cloro	1.57
Ácido hipocloroso	1.49
Cloro	1.36
Bromo	1.09
Yodo	0.54

Para ser eficientes, los POA deben generar altas concentraciones de radicales hidroxilo en estado estacionario. En la siguiente tabla se puede observar la gran diferencia en las constantes de velocidad de reacción de distintos compuestos con el radical hidroxilo y con el ozono.

Tabla 0.2 Constantes de velocidad (k en L mol⁻¹ s⁻¹) del radical hidroxilo en comparación con el ozono para algunos compuestos orgánico (Doménech *et al.*, 2005)

Compuesto	OH [•]	O ₃
Alquenos clorados	10 ⁹ -10 ¹¹	10 ⁻¹ -10 ³
Fenoles	10 ⁹ -10 ¹⁰	10 ³
Aromáticos	10 ⁸ -10 ¹⁰	1-10 ²
Cetonas	10 ⁹ -10 ¹⁰	1
Alcoholes	10 ⁸ -10 ⁹	10 ⁻² -10
Alcanos	10 ⁸ -10 ⁹	10 ²

Dado que la principal vía de obtención de radicales OH[•] es a través de la reacción del peróxido de hidrógeno, ya sea con sales de hierro o bajo condiciones de la radiación ultravioleta, la medición y el control de la concentración de H₂O₂ en el sistema pueden ser utilizados para controlar la eficiencia del proceso.

2.1.3 Peróxido de hidrógeno

La mayoría de los POA usa al peróxido de hidrógeno como una fuente de radicales hidroxilo. Estos radicales constituyen un muy poderoso y no selectivo oxidante, que reacciona mucho más rápido que el oxígeno atómico o el ozono ya que el potencial de oxidación es mayor en el H₂O₂. Este mayor potencial de oxidación tiene el efecto de reducir el tiempo de reacción reduciendo así el tamaño del sistema y el costo del tratamiento (Legrini *et al.*, 1993).

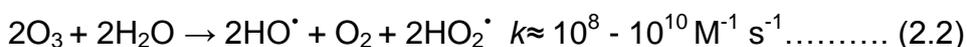
Una serie de parámetros tales como la carga orgánica, concentración de catalizador el pH y temperatura se han estudiado a evaluar su influencia en la eficacia de los POA, pero quizás el más importante es la concentración de H₂O₂, ya que es vital para la eficaz producción de radicales y la oxidación de los productos químicos recalcitrantes (Guedes *et al.*, 2003; Sevimli y Kinaci, 2002; Lee y Yoon, 2004)

Como el peróxido de hidrógeno es el principal costo del proceso en la obtención de productos químicos, la dosificación controlada reduciría costos operativos significativamente.

2.2 Ozono (O₃)

2.2.1 Ozonización en medio alcalino

El ozono puede reaccionar en forma directa con un sustrato orgánico a través de una reacción lenta y selectiva (Ec.2.1), o de una reacción radical libre favorecida en medio alcalino-rápida y no selectiva (Ec.2.2):



Las constantes de velocidad con compuestos orgánicos difieren mucho para ambos tipos de procesos, tal como se muestra en la tabla 2.3.

Tabla 0.3 Constantes de velocidad (k en L/ mols) del radical hidroxilo en comparación con el azono para algunos compuestos orgánicos (Doménech et al., 2005)

compuestos	Radical HO	Ozono (O₃)
Fenoles	10 ⁹ -10 ¹⁰	10 ³
Alquenos clorados	10 ⁹ -10 ¹¹	10 ⁻¹ -10 ³
Aromáticos	10 ⁸ -10 ¹⁰	1 ⁻² -10 ²
Cetonas	10 ⁹ -10 ¹⁰	1
Alcoholes	10 ⁸ -10 ⁹	10 ⁻² -1
Alcanos	10 ⁶ -10 ⁹	10 ⁻²

La primera reacción es de importancia en medios ácidos y para solutos que reaccionan muy rápido con el ozono; ejemplos de ellos son los compuestos orgánicos no saturados, con grupos aminos. La segunda reacción puede iniciarse de distintos modos, con especies tales como OH⁻, HO₂⁻, HCOO⁻, Fe₂⁺ o sustancias húmicas.

Por lo tanto, al principio la ozonización es sensiblemente más eficiente en medios alcalinos. La Fig. 2. 1 muestra un esquema de las principales especies de la descomposición de ozono en agua pura iniciada por iones hidróxido (Glaze *et al.*, 1987).

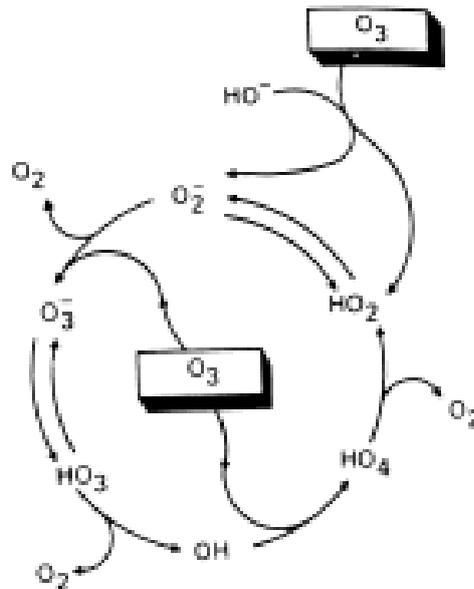


Fig. 0.1 Esquema de las principales especies de la descomposición de ozono en agua pura iniciada por iones hidróxido (Glaze et al., 1987).

Este camino indirecto es menos selectivo, ya que las especies formadas tienen gran capacidad oxidante. Existen sin embargo, compuestos refractarios que resisten la mineralización pero gran parte de la materia orgánica reaccionará al combinar las reacciones, dependiendo de la descomposición del agua tratada, del pH y de la dosis de ozono. Debe tenerse cuidado de no elevar excesivamente el pH, debido a la acción competitiva de los iones bicarbonato y carbonato, limitadores de la acción de los radicales HO^{\bullet} según las siguientes reacciones.



La ozonización es un buen pretratamiento para procesos biológicos, y versátil para técnicas combinadas. No produce trihalometanos (THM) u otros compuestos clorados; uno de los principales problemas de otros tratamientos como la cloración o el óxido de cloro. El ozono puede producirse fácilmente *in situ* por descarga eléctrica de corriente de aire, y no deja ni olores ni gustos residuales. Sin embargo, se debe tener en cuenta que por su estado gaseoso, a diferencia de un oxidante totalmente miscible con el agua como el peróxido de hidrógeno; la ozonización involucra procesos de transferencia de la

molécula gaseosa a la fase acuosa, existiendo entonces limitaciones de transferencia de masa. Por consiguiente, se minimizan estas limitaciones incrementando el área y el tiempo de contacto de las fases, lo cual requiere de consumo energético adicional que en la mayoría de los casos no es limitante (Forero *et. al.*, 2005).

El uso de ozono, como ya se ha comentado, implica siempre altos costos de capital y equipamiento adicional para la destrucción del ozono remanente, problemas de seguridad y salud, y limitaciones de transferencia de masa por la baja solubilidad del O₃ en agua, así como el peligro del escape a la atmósfera de compuestos orgánicos volátiles (COV) causado por el burbujeo del reactivo Farré, 2007).

2.2.2 Ozono/peróxido de hidrógeno (H₂O₂)

La adición de peróxido de hidrógeno a los sistemas de ozonización es una de las formas más inmediatas de acelerar la descomposición de ozono a la formación de radicales hidroxilo. El H₂O₂ es un ácido débil, un relativamente poderoso oxidante y un compuesto inestable. El uso de estos dos oxidantes combinados permite aprovechar los efectos sinérgicos entre ellos, lo que produce una destrucción adicional de la carga orgánica. Entre las posibles mezclas de agentes oxidantes, la combinación peróxido de hidrógeno y ozono es sin duda la más usada. El proceso pretende combinar la oxidación directa del ozono con la reacción rápida y poco selectiva de los radicales H₂O₂ con los compuestos orgánicos (Forero, 2005).

El proceso no es económico pero es rápido, y puede tratar contaminantes orgánicos presentes en muy bajas concentraciones (ppb), a pH entre 7 y 8; la relación molar óptima generalmente de O₃/ H₂O₂ es de 2:1. El proceso se acelera a pH alcalino (Doménech *et al.*, 2005).

El tratamiento ha resultado efectivo para descomponer compuestos organoclorados como tricloroetileno, tetracloroetileno, etc. Por lo tanto, es excelente para el pos tratamiento de aguas sometidas a tratamientos de desinfección con cloro o dióxido de cloro. Uno de los principales campos de aplicación es la degradación de plaguicidas presentes en agua. También se ha

usado en la decoloración de compuestos de aguas residuales de la industria papelera y otros procesos industriales (Balcioglu y Arslan, 2001).

2.2.3 Ozono/luz UV(O₃/UV)

La irradiación de luz UV de ozono en agua produce H₂O₂ cuantitativamente:



El peróxido de hidrógeno así generado se fotoliza a su vez generando radicales HO[•], y reacciona con el exceso de ozono, generando también radicales HO[•]. De hecho, puede haber las combinaciones de UV/ H₂O₂ y de O₃/ H₂O₂, pero la ventaja es que el ozono tiene un mayor coeficiente de absorción que el H₂O₂ (ε₂₅₄ = 3300M⁻¹ cm⁻¹), El método se ha aplicado en diferentes casos: al tratamiento de agua potable, para la depuración de aguas residuales altamente contaminadas, en desinfección, en la decoloración de aguas de la industria del papel, en la degradación de los hidrocarburos clorados, hidrocarburos (saturados e insaturados), etc (Doménech *et al.*, 2001).

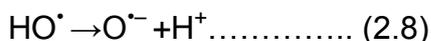
Si las longitudes de onda se utilizan a menos de 300 nm, se lleva a cabo la fotólisis del O₃, generando adicionalmente HO[•] y otros oxidantes, con el consiguiente aumento de la eficiencia (Peyton y Glaze, 1988; Litter, 2005)



La tasa de la fotólisis del ozono aumenta con el incremento de la intensidad de la luz, concentración del ozono, pH y disminuye con el aumento de la concentración de carbono inorgánico (Litter, 2005). Como la formación de HO[•] está vinculado a la descomposición del ozono, este modelo puede ser ampliado para predecir la tasa de oxidación de los contaminantes del agua por HO[•] generados en el proceso. En general, un aumento de la concentración de ozono aumenta la tasa de degradación del contaminante (Beltrán *et al.*, 1994).

En contraste con los resultados en ausencia de luz, reduce la velocidad de reacción a pH alcalino, como se ha observado en el caso de la degradación de

2,6-DNT. La disminución de la tasa se debe a la disociación del radical hidroxilo en el anión radical del oxígeno menos activo (Ec. 2.8) y a la menor solubilidad de ozono a pH alto (Beltrán *et al.*, 1997).



Aunque se mejora la eficiencia de oxidación con la luz ultravioleta, se determinó que una concentración inicial alta de ozono (1000mg/L) (sin irradiación) fue más eficaz que la combinación UV/O₃ en el tratamiento de pesticidas como la atrazina, alaclor, carbofurano, etc, debido a una mayor concentración de radicales hidroxilo (Chiron *et al.*, 2000).

Recientemente se ha demostrado que la luz solar es también valiosa para mejorar la degradación con ozono de varios compuestos orgánicos como fenol y ácido málico. Las tasas de remoción de estos compuestos orgánicos fueron mayores y más rápidas con ozono y luz UV respecto a las del ozono solo (Sánchez *et al.*, 2003).

2.2.4 Luz UV/ozono/peróxido de hidrógeno (UV/O₃/H₂O₂)

La adición de la luz al sistema H₂O₂/O₃ produce un incremento en la eficiencia global del proceso de degradación. Esta combinación acelera el proceso térmico, especialmente la reacción (2.5) que es muy lenta. Los tres procesos separados, UV/H₂O₂, UV/O₃ y UV/H₂O₂/O₃, han demostrado ser muy eficaces para la descontaminación de las aguas subterráneas y para la remediación del suelo (Kommineni *et al.*, 2000). En contraste con las tecnologías UV/O₃ y UV/H₂O₂, que son comercialmente disponibles (Kommineni *et al.*, 2000), UV/H₂O₂/O₃ son en la actualidad solicitud de estudios sólo en la escala de planta piloto.

2.3 Reactivo de Fenton

2.3.1 H₂O₂/ Fe²⁺ Reactivo de Fenton clásico

De los POA reportados, el reactivo de Fenton resulta ser muy prometedor en la degradación de compuestos orgánicos e inorgánicos debido a que las ventajas del método son varias: el Fe (II) es abundante y no tóxico, el peróxido de

hidrógeno es fácil de manejar y ambientalmente benigno. No se forman compuestos clorados como en otras técnicas oxidantes, y no existen limitaciones de transferencia de masa por tratarse de un sistema homogéneo. El diseño de reactores para la aplicación tecnológica es bastante sencillo. En contraposición, requiere la adición continua y estequiométrica de Fe (II) y H₂O₂, es decir, necesita una alta concentración de Fe. Sin embargo, debe tenerse en cuenta siempre que un exceso de Fe (II) puede causar condiciones para el atrapamiento de OH[·]

2.3.2 Historia y definición

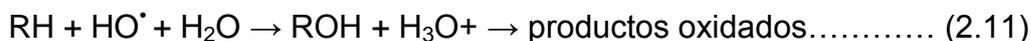
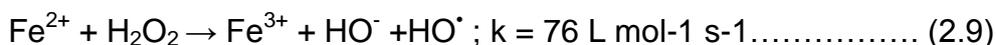
Han transcurrido ya varias décadas desde que el químico H. J. H. Fenton (1894) descubriera la oxidación de muchas moléculas orgánicas en solución acuosa agregando simultáneamente un catalizador o sal de hierro soluble en agua y peróxido de hidrógeno. La oxidación pudo realizarse en intervalos ácidos de pH, sin necesidad de recurrir a altas presiones o temperaturas, y utilizando equipamiento convencional. Por años el descubrimiento de Fenton sólo atrajo el interés por descifrar el mecanismo detallado por el cual tiene lugar la oxidación. La primera aplicación de este proceso en el área ambiental fue la remoción de contaminantes orgánicos presentes en aguas residuales de origen municipal (Baysal, 1951).

La reacción de Fenton se define como la generación catalítica de radicales hidroxilo a partir de la reacción en cadena entre el ión ferroso y el peróxido de hidrógeno, aunque esta reacción puede ser también iniciada por la presencia de iones férricos, en este caso se denomina reacción tipo Fenton. La velocidad de reacción del reactivo Fenton está generalmente limitada por la velocidad de generación de radicales OH[·]

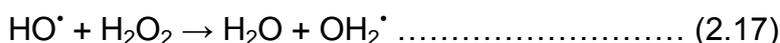
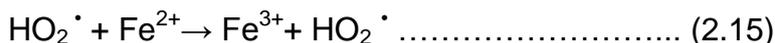
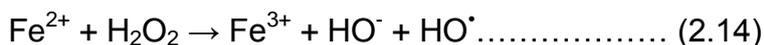
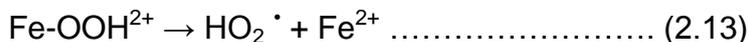
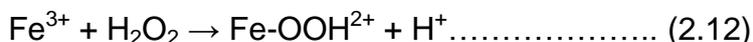
2.3.3 Cinética de reacción del proceso Fenton

Los conocidos ensayos de Fenton de fines del siglo XIX demostraron que las soluciones de peróxido de hidrógeno y sales ferrosas eran capaces de oxidar los ácidos tartárico y málico, y otros compuestos orgánicos. Más tarde sugirieron que se formaba OH[·] (Neyes y Baeyens, 2003) por la reacción (2.9).

Dichos radicales podían reaccionar luego por dos vías, la oxidación de Fe (II) (una reacción improductiva) y el ataque a la materia orgánica (2.10, 2.11):



A pH < 3, la reacción es autocatalítica, ya que el Fe(III) descompone al H₂O₂ en O₂ y H₂O a través de un mecanismo en cadena (Pignatello, 1992; Safarza deh-Armiri *et al.*, 1997):



El proceso de Fenton es potencialmente útil para oxidar contaminantes, ya que es muy efectivo para la generación de HO[•], pero un exceso de iones Fe²⁺, puede atraparlos (reacción (2.10), al igual que los halógenos, el mismo H₂O₂ o el radical perhidroxilo:



Actualmente se cree que otras especies, de Fe (IV) o Fe (V) (como FeO³⁺ y complejos de ferrilo), son en realidad los agentes activos del proceso (Pignatello, 1992; De Laat y Le, 2006). En presencia de exceso de peróxido, la concentración de Fe²⁺ es pequeña con relación a la de Fe³⁺, ya que la reacción (2.13) es más lenta que la (2.14) (Pignatello, 1992). Ambos radicales, el OH[•] y el OH₂[•] reaccionan indiscriminadamente con la materia orgánica, pero el segundo es menos reactivo. La constante de velocidad para la reacción de ion ferroso con H₂O₂ es alta (reacción 2.9), y el Fe (II) se oxida a Fe (III) en segundos o minutos en exceso de H₂O₂. Se cree por ello que la oxidación de

residuos por el reactivo de Fenton es simplemente un proceso catalizado por Fe (III), H₂O₂ y que el reactivo de Fenton con exceso de H₂O₂ es esencialmente un proceso de Fe³⁺/H₂O₂. Por ello, estas reacciones ocurren también con iones metálicos de transición como el Fe (III) o el Cu (II) (Walling, 1975), y se les conoce como reacciones tipo Fenton:



El grado y la velocidad total de mineralización son independientes, en general, del estado de oxidación inicial del Fe. En cambio, la eficiencia y la velocidad inicial de mineralización son mayores cuando se parte de Fe (II); en contrapartida, las sales de Fe (III) producen una concentración estacionaria de Fe (II). Se debe usar aquí también un pH menor que 2.8 (Lee y Yoon, 2004).

A pH > 5 se genera Fe (III) particulado; si bien se generan así lodos que obligan a su posterior gestión, es frecuente alcalinizar las aguas al final del proceso con el agregado simultáneo de un floculante para remover el hierro remanente. Teóricamente, la relación estequiométrica molar H₂O₂/substrato debe oscilar entre 2 y 10 cuando se usa el reactivo para la degradación de compuestos solubles. Sin embargo, en la práctica esta relación puede ser a veces de hasta 1000, ya que en muestras ambientales el compuesto a degradar siempre viene acompañado de otros que también pueden ser atacados por el OH[•]. La relación peróxido/Fe/compuesto puede ser mantenida por adición intermitente del oxidante o fijada al inicio de la reacción. En el laboratorio, el ion del metal se adiciona tradicionalmente en forma de sales ferrosas puras, pero a escalas mayores el uso de éstas se vuelve prohibitivamente caro, y normalmente se usa Fe₂(NH₄)₂SO₄, que contiene 20% de hierro activo. Se han usado otros compuestos de hierro, incluyendo sólidos como la goetita, por ejemplo, en la degradación de tricloroetileno (Teel *et al.*, 2001). No se logra en estos casos, por lo general, la mineralización completa; se forman intermediarios resistentes al tratamiento, (ácidos carboxílicos) que reaccionan muy lentamente con el OH[•]. A veces, como muestra la Fig. 2.2, pueden formarse productos más tóxicos que los iniciales, como quinonas, cuya presencia debe controlarse cuidadosamente (Andreozzi *et al.*, 1999).

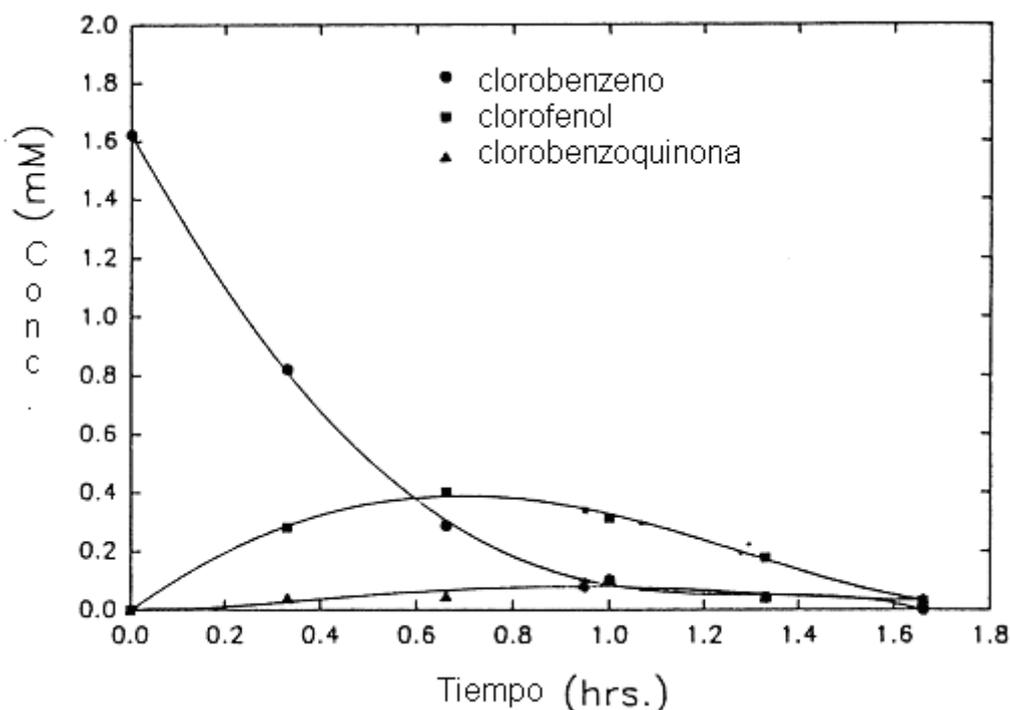


Fig. 0.2 Oxidación de cloro benceno con el reactivo de Fenton. Condiciones iniciales: $[Fe^{2+}] = 5.0$ mM; pH 3.0 (Sedlak y Andren, 1991)

Recientemente, Rivas y colaboradores (Rivas *et al.*, 2001) estudiaron la oxidación con el reactivo de Fenton de ácido p-hidroxibenzoico (pHB), un contaminante común en efluentes de la industria de alimentos. Se estableció una relación molar óptima $Fe/H_2O_2/pHB$ de alrededor de $5 \times 10^{-3}/2.65/1 \times 10^{-2}$. La adición de alcohol terbutílico, un atrapador de OH^\bullet , influye poco en el proceso, lo que sugiere la participación de otros radicales, como se señaló más arriba. La formación de fenol, catecol, hidroquinona y trihidroxibenceno sugieren un mecanismo de degradación vía descarboxilación.

También pueden oxidarse con el reactivo de Fenton ácido fórmico, fenol, 2,4-diclorofenol, 4-clorofenol y nitrobenzono (Chamarro, 2001). El tratamiento oxidativo hace disminuir significativamente la carga orgánica original, aumentando la biodegradabilidad. Usando diferentes relaciones molares $H_2O_2/4\text{-clorofenol}$ y H_2O_2/Fe^{2+} , se pudo concluir que la primera regula la extensión de la oxidación del compuesto, mientras que la segunda controla la cinética de oxidación.

2.3.4 Mecanismos de la reacción de Fenton con compuestos orgánicos e

Inorgánicos

El sistema Fe^{2+} , Fe^{3+} , H_2O_2 puede reaccionar de muchas maneras generando radicales hidroxilo si sustancias orgánicas están presentes en el mismo medio. Las siguientes reacciones con substratos orgánicos han sido reportadas (Arias, 2008):

a) Abstracción de de átomos hidrógeno de compuestos carbono alifáticos.



b) Adición electrofílica a dobles enlaces o anillos aromáticos.



c) Reacciones de transferencia de electrones.



2.3.5 Tipos de procesos de Fenton

El proceso Fenton se puede clasificar principalmente por la forma en que se aplica: en fase homogénea y en fase heterogénea. En la primera clasificación se encuentra el Fenton clásico, que utiliza disoluciones acuosas de sales de hierro y peróxido de hidrógeno, con la variante de también utilizar complejos de hierro en fase acuosa para estabilizar la carga de hierro. El Fenton heterogéneo, utiliza una disolución peróxido de hidrógeno y óxidos de hierro depositados en diferentes medios de soporte (carbón activado, resinas, alúmina activada) o presente de manera natural en diferentes minerales (goetita, hematita) y en suelos (arcilla). Ambos tipos de procesos de Fenton pueden ser asistidos por luz UV, luz solar, ultrasonido para aumentar la eficiencia de oxidación del contaminante. También se puede hacer uso de celdas electroquímicas para generar peróxido de hidrógeno, y en el de Fenton homogéneo también generar la sal de hierro. Lo anterior permite aumentar la eficiencia del proceso por la adición controlado al sistema de los reactivos (Qiang *et al.*, 2003). A continuación se describe cada tipo de estos procesos.

2.3.6 Proceso de Fenton clásico o en fase homogénea

El proceso Fenton clásico es un POA que consiste en la producción de radicales hidroxilo mediante la reacción del peróxido de hidrógeno en presencia de una sal de un metal de transición que actúa como catalizador. Tradicionalmente se utiliza una sal de hierro (cloruro o sulfato ferroso), aunque otros metales presentan las propiedades necesarias para funcionar como catalizadores. Dentro de estos metales se encuentra el Cu (I), Co (II) y Mn (III), (Sawyer, 1997). Estos radicales hidroxilos reaccionan con los compuestos orgánicos e inorgánicos no siendo selectiva la reacción (Arslan y Balcioglu, 1999).

El proceso de Fenton involucra a los procesos de coagulación-floculación y oxidación avanzada en una sola etapa y en un solo reactor, lo cual resulta muy atractivo, ya que presenta muchas ventajas en la calidad del agua tratada con respecto a los tradicionales tratamientos biológicos, además de que puede ser aplicado *in-situ*. Otra ventaja es que el peróxido de hidrógeno, usado como oxidante, es más barato que otros oxidantes y que el hierro, usado como catalizador, es el segundo metal más abundante y el cuarto elemento más abundante en la tierra (Rodríguez, 2003). Una desventaja de este proceso es que se producen una cantidad considerable de lodos con hierro; el Fe^{2+} que no se regenera (Qiang, *et al.*, 2003).

2.3.7 Proceso de Fenton en fase heterogénea

Las principales desventajas de usar el proceso de Fenton clásico en el tratamiento de aguas residuales son: el intervalo limitado de pH y la producción de lodos con hierro. Es por eso que se ha desarrollado el Proceso de Fenton en fase heterogénea. Este proceso no causa problemas en la disposición final de lodos con respecto al hierro y puede usarse a pH **neutro** (Kommineni *et al.*, 2001).

Con respecto a las ventajas que tiene el Fenton heterogéneo, se han hecho estudios utilizando como fuentes de hierro la goetita, la hematita, la arcilla mineral e hidróxido de hierro, además de hierro soportado en sílica y/o alúmina,

además, se usan también resinas de intercambio iónico como soporte de hierro (Litter, 2005).

2.3.8 Electro Fenton (Oxidación electroquímica)

La aplicación de corriente eléctrica entre dos electrodos adecuados (Brillas *et al.*, 1998) en agua se producen reacciones químicas primarias, con la generación de OH[•], que oxida luego la materia orgánica:



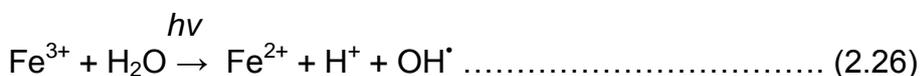
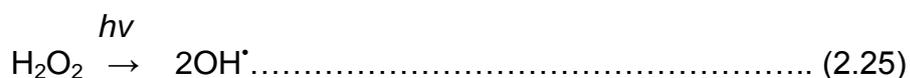
La eficiencia del sistema puede mejorarse adicionando Fe (II), y el proceso se conoce como electro-Fenton. Si se usa un ánodo de sacrificio de Fe, que provee cantidades estequiométricas de Fe para la reacción de Fenton, el proceso se conoce como peroxicoagulación. Por ejemplo, la degradación por oxidación anódica de una solución de anilina mediante una corriente de 20 A conduce a un 18 % de remoción del carbono orgánico total (COT) al cabo de 6 horas.

Si el proceso se realiza empleando el método electro-Fenton, se consigue un 61% de disminución de COT al término de 2 horas, mientras que por peroxicoagulación se elimina un 91 % en sólo 1 hora en iguales condiciones (Doménech *et al.*, 2005).

2.3.9 Foto Fenton

La rapidez de degradación de compuestos orgánicos puede verse incrementada cuando la mezcla reactiva es irradiada. El efecto de esta radiación consiste en favorecer la foto reducción de los iones Fe³⁺ a iones Fe²⁺. En esta etapa se producen más radicales OH[•] que pueden reaccionar con el contaminante en cuestión (Litter, 2005). En el caso del proceso Foto Fenton, se puede lograr una mayor eficiencia en la producción de los radicales OH[•] debido a la fotólisis directa del peróxido de hidrógeno a una longitud de onda menor a 360 nm, y al consumo de Fe³⁺, generando los radicales, y Fe²⁺ que actúa como

catalizador. Lo anterior se puede hacer evidente con las siguientes ecuaciones (Litter, 2005):



En trabajos anteriores se ha reportado que la aceleración en la descomposición de compuestos orgánicos se puede atribuir a la fotólisis del complejo de hierro $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_5(\text{OH})^{2+}$, el cual es una fuente de radicales hidroxilo. Asimismo, la fotólisis requiere menor cantidad de hierro que el proceso de Fenton clásico (Katsumata *et al.*, 2008).

2.3.10 Proceso de Fenton/ ultrasonido

En los últimos años, se ha prestado gran atención a la utilización del ultrasonido como una de las muchas posibilidades de tecnologías de tratamiento de aguas residuales. La cavitación acústica se lleva a cabo debido a la propagación de las ondas ultrasónicas a través de líquidos en las frecuencias que van desde 15 kHz a unos pocos MHz.

El colapso de la cavitación de burbujas generadas por la irradiación de ultrasonidos conduce a la formación de puntos de acceso con las condiciones locales extremadamente alta de la temperatura y de presión, que permiten la formación de radicales reactivos, tales como H^\bullet , HO^\bullet , $\text{O}_2^{\bullet-}$, así como la separación de los compuestos homolíticos contaminados.

El ultrasonido de 20 kHz ha sido el más ampliamente estudiado en los tratamientos de aguas residuales aunque que la máxima degradación química por ciclo se obtiene siempre a frecuencias más altas (Arrojo y Benito, 2008), pero el principal inconveniente de ultrasonido por sí solo como el tratamiento es la poca degradación y la baja tasa de mineralización de compuestos orgánicos, especialmente en el caso del fenol y fenoles sustituidos (Kidak e Ince, 2006).

Varios autores han descrito diferentes formas para la intensificación del fenómeno de cavitación, a fin de aumentar la eficiencia de la descomposición y reducir el tiempo necesario para eliminar contaminantes. Así, en el caso de la degradación controlada por radicales libres en la fase líquida, el uso de oxidantes diferentes, tales como el ozono o el peróxido de hidrógeno, mejorara la generación de radicales hidroxilo, con el consiguiente incremento en las tasas de degradación (Ghodbane y Hamdaoui, 2009; Ku *et al.*, 2005).

Además, la actividad del sistema ultrasonido/H₂O₂ puede ser mejorada mediante el uso de catalizadores para promover la reconversión del peróxido de hidrógeno en radicales hidroxilo. En particular, la presencia de hierro y ultrasonido/H₂O₂, sistema combinado cavitación acústica/ reactivo de Fenton, con reacciones similares para incrementar la generación de radicales hidroxilo es llamado sistema de oxidación sono-Fenton (Bremner *et al.*, 2009).

De esta manera, resultados han sido reportados en la literatura utilizando sistemas de Fenton/ultrasonido en fase homogénea y heterogénea para la mineralización de 5-clorofenol, concentración inicial de 0.1 mmol/L, a temperatura ambiente, utilizando frecuencias de 20, 40, 530, 800 y 1040 kHz y un tiempo de contacto de 120 minutos (Wang *et al.*, 2008). También se ha aplicado este sistema para la degradación de ácido p-clorobenzoico, concentración inicial de 3.19×10^{-3} mM a pH=3, temperatura de 20°C, aplicando una potencia de 76 W y un tiempo de reacción de 1 hora (Neppolian *et al.*, 2004); para oxidar el 2,4-diclorofenol, concentración inicial de 100 mg/L a pH=6.5, temperatura de 20°C, frecuencia de 20 kHz y potencia de 385 W, con un tiempo de contacto máximo de 3 horas (Zhou *et al.*, 2008) y monoclorofenol, concentración inicial 30 mg/L, pH=3, temperatura de 23°C, una frecuencia de 20 kHz y 50 W/cm² de potencia (Ku *et al.*, 2005)

En particular, los estudios se han centrado en la combinación del proceso de Fenton en fase heterogénea y ultrasonido con el fin de incrementar la baja tasa de degradación que presenta por sí solo. Como resultado los catalizadores homogéneos precipitan al final de la reacción y son necesarios tratamientos para eliminarlos, llevando a un aumento en los costos de operación.

2.3.11 Aplicaciones del Proceso de Fenton

Actualmente, el reactivo Fenton tiene una gran cantidad de aplicaciones como degradar compuestos alifáticos y aromáticos clorados, PCBs, nitroaromáticos, colorantes azo, clorobenceno, PCP, fenoles, fenoles clorados, octacloro-p-dioxina y formaldehído (Rivas *et al.*, 2002; Monem *et al.*, 2009). Son muy pocos los compuestos que no pueden ser atacados por este reactivo, entre ellos la acetona, el ácido acético, el ácido oxálico, las parafinas y los compuestos organoclorados.

Es un buen oxidante de herbicidas y otros contaminantes de suelos tales como hexadecano o Dieldrin. Puede descomponer solventes para limpieza y decolorar aguas residuales con distintos tipos de colorantes y otros residuos industriales, reduciendo su DQO (Lin y Lo, 1997). También se ha aplicado exitosamente el reactivo de Fenton en la reducción de DQO de aguas municipales y subterráneas y en el tratamiento de lixiviados. Es útil como pretratamiento de compuestos no biodegradables. (Safarza deh-Armiri *et al.*, 1997; Sevimli y Kinaci, 2002).

Aunque la principal aplicación está enfocada a la degradación de contaminantes orgánicos e inorgánicos de aguas residuales. Las primeras aplicaciones fueron realizadas a aguas municipales, pero hoy en día se han hecho estudios donde los resultados obtenidos para la degradación de contaminantes orgánicos complejos en aguas residuales industriales han sido muy efectivos (Malpica de la Torre, 2002). En la tabla 4.2, se enumeran una serie de contaminantes tratados por el reactivo Fenton, en sus diversas presentaciones.

Tabla 0.4 Contaminantes diversos tratados con el reactivo de Fenton

Parámetro	Contaminante	Tipo de proceso Fenton	Referencia
Color y carbón orgánico total	Ácido rojo 14 (AR14)	Electro Fenton	Aiming W. <i>et al.</i> , 2004
Cloruros orgánicos (TOX)	4-cloro-3-metil fenol	Fenton clásico	López <i>et al.</i> , 2004
Plaguicidas	Tebutiurón, diurón y 2,4-D	Foto Fenton	Paterlini W. C., <i>et al.</i> , 2004
	Fenitrotión	Foto Fenton	Derbala A.S <i>et al.</i> , 2004
	Atrazina	Fenton clásico	Chan k.h. <i>et al.</i> , 2002
	Diurón, Formatanato y Metomilo	Foto Fenton	Malato S. <i>et al.</i> , 2002)
Fenoles residuos de la agricultura (Herbicidas)	Clorofenóxidos (4-clorofenol; 4-cloro o-cresol; 2,4-diclorofenol; 2,4,5-triclorofenol)	Electro-Fenton	Brillas E. <i>et al.</i> , 2004
Fenoles	Fenol	Fenton y Foto Fenton	Maciel R., <i>et al.</i> , 2004; Cavita V. y Palanivelu R, 2003.
Ácidos complejos	Ácido 2,4,5-triclorofenoxiácético	Electro-Fenton y foto Electro-Fenton	Boye B. <i>et al.</i> , 2003

2.3.12 Parámetros de influencia

Los principales factores que tienen influencia en la eficiencia del tratamiento de aguas con el método de Fenton son los siguientes:

- 1) pH;
- 2) Concentración de Hierro
- 3) Concentración de H₂O₂
- 4) Temperatura;
- 5) Tiempo de reacción;
- 6) Luz UV/visible.

En los siguientes subincisos se describe cada uno de estos factores listados.

Influencia del pH

El pH óptimo se presenta entre los valores 2 y 5 Gallard, De Laat y Legube (1998) reportó que el reactivo de Fenton es más efectivo en un pH de 2 a 4. En sus investigaciones demostraron que para aguas residuales con un alto contenido de contaminantes orgánicos, los pesticidas se removieron en un 100% a un pH de 5 y en 20 % a un pH de 7.5.

La poca eficiencia en el intervalo básico es atribuida a la transición de hierro para formar el ión ferroso hidratado hasta una especie férrica coloidal. Esta última especie de hierro descompone catalíticamente al H_2O_2 en O_2 y H_2O , sin formar OH^\cdot .

Influencia de la concentración de Hierro

La mejor dosis de catalizador es variable y está generalmente limitada por la formación de radicales OH^\cdot y por el tipo de agua residual que va a ser tratada. La presencia del catalizador es básica para que se lleve a cabo la reacción de Fenton, en ausencia de éste, no existe evidencia de la formación de radicales hidroxilo.

La dosis del catalizador va a depender de la concentración del sustrato y de las eficiencias de remoción que se quieran alcanzar. Se consideran los siguientes aspectos (Arias, 2008):

- Una concentración mínima de 3-15 mg Fe /L permite que se lleve a cabo la reacción de Fenton dentro de un período razonable, sin importar la concentración de material orgánico presente.
- Una relación constante de Fe^{2+} : Sustrato superior al valor mínimo (típicamente una parte de Fe por 10-50 partes de sustrato), es necesaria para obtener eficiencias adecuadas.
- Una dosis adicional de Fe satura las propiedades quelantes de las aguas residuales, debido a que es necesario tener el hierro no acomplexado para poder catalizar la formación de radicales hidroxilo.
- La dosis de hierro puede ser expresada como una relación con respecto a la dosis de peróxido de hidrógeno y el intervalo típico es de una parte

de hierro por 1-10 partes de peróxido de hidrógeno en peso (Di Palma *et al.*, 2003).

Influencia de la concentración de peróxido de hidrógeno

La concentración de oxidante (H_2O_2) depende de la cantidad de hierro que se utilice, para obtener una mayor eficiencia de este proceso catalítico, típicamente se utiliza una relación (en peso) de hierro: H_2O_2 igual a 1:10 respectivamente (Di Palma *et al.*, 2003) ya que para la misma adición de hierro, un incremento en la cantidad de H_2O_2 conduce a un aumento en la degradación de los contaminantes, lo que resulta que las mejores condiciones para el proceso de Fenton resulta ser la mayor adición de H_2O_2 . Sin embargo, el incremento en estas cantidades debe tener un límite dado por reacciones de consumo de radicales hidroxilo por parte del ión ferroso y el mismo peróxido.

Influencia de la temperatura

La velocidad de reacción con el reactivo de Fenton se incrementa con la temperatura siendo el efecto más pronunciado a temperaturas menores de 20°C. Sin embargo, cuando la temperatura aumenta arriba de 40 o 50 °C la eficiencia del peróxido decrece. Lo anterior se debe a que se acelera la descomposición de H_2O_2 en O_2 y H_2O . La aplicación comercial del reactivo de Fenton ocurre a temperaturas entre 20-40 °C. La aplicación de reactivo de Fenton para el pretratamiento de aguas residuales altamente concentradas puede requerir una adición secuencial o controlada del H_2O_2 para moderar el aumento de la temperatura como resultado de la reacción. Cuando la dosis de H_2O_2 excede de 10-20 g/L se debe moderar la temperatura no sólo por razones económicas sino también por razones de seguridad (Malpica de la Torre, 2002).

Influencia del tiempo de reacción

El tiempo de reacción va a depender de la dosis del catalizador y de las características del agua residual, entre otras variables. Por ejemplo, para una oxidación simple de un agua con fenol (menos de 250 mg/L) el tiempo de reacción es de 30-60 min. Para aguas más concentradas y complejas la reacción puede tomar varias horas. En tales casos, la reacción es más efectiva

añadiendo el hierro o H_2O_2 a diferentes intervalos, que añadiendo al inicio todo el hierro iónico y el H_2O_2 .

2.4 LUZ UV

2.4.1 La radiación solar y aplicaciones en la fotocatalisis

A partir del siglo XX la interacción de la materia con la luz se realiza desde el punto de vista microscópico, considerándola como un proceso de absorción de un fotón que conlleva la creación de un par electrón-hueco o la emisión o destrucción de un fotón creando excitaciones. La materia puede interactuar con la luz en un amplio intervalo de longitudes de onda y con diversos cambios en la estructura de las moléculas. Las radiaciones cerca del espectro visible o ultravioleta (240-700nm) interactúan con los electrones de una molécula y estas reacciones son las más importantes desde el punto de vista ambiental (Garcés *et al.*, 2005).

La luz solar es una energía directa, primaria, abundante y barata que en muchos casos es absorbida por compuestos químicos para producir procesos fotolíticos. La interacción de la luz con los sistemas moleculares se da a escala molecular donde ésta interactúa con un fotón (Ec. 2.27), en la que A representa el estado fundamental de la molécula, $h\nu$ es el fotón absorbido y A^0 la molécula en estado excitado (Garcés *et al.*, 2005).



2.4.2 Fotólisis

Los métodos fotolíticos para la degradación de contaminantes disueltos en el agua se basan en proporcionar energía a los compuestos químicos en forma de radiación, que es absorbida por las distintas moléculas para alcanzar estados excitados en el tiempo necesario para experimentar reacciones.

En presencia de radiación ultravioleta se produce la fotólisis de un gran número de compuestos orgánicos. El proceso tiene lugar en el dominio del UV-C (210–230nm) y se basa en la formación de radicales C-centrados; es decir, radicales libres (Ec. 2.27).

La eficiencia del proceso depende principalmente de la capacidad de absorción de la radiación y de la presencia de otros compuestos que absorben la misma longitud de onda. En los procesos de oxidación fotolíticas normalmente se utilizan lámparas de mercurio de baja presión (254nm, 471 KJ/mol) empleadas tanto en la desinfección como en la depuración de las aguas. Sin embargo es necesario llevarlas a longitudes de onda más bajas (170-200nm), ya que llevan asociada una mayor energía (704-598 KJ/mol) y son más eficientes en la ruptura de los enlaces de los compuestos orgánicos.

Un aspecto a tener en cuenta es la presencia de oxígeno en el proceso de oxidación. Se ha probado en la fotólisis la existencia de diferentes reacciones en función de la distancia a la fuente de radiación, debido a la diferente concentración de oxígeno presente. Durante el proceso de fotólisis de la materia orgánica se presentan las siguientes reacciones:



Si los radicales libres (R^\bullet) reaccionan con el oxígeno, forman radicales peroxilo (ROO^\bullet) los cuales son bastante estables. Si el oxígeno disuelto está ausente o insuficiente, estos radicales libres pueden reaccionar bien por recombinación o dismutación (Litter, 2005).

2.4.3 Fotólisis del agua en el ultravioleta de vacío (UVV)

Este proceso aprovecha la irradiación a longitudes de onda menores que la UV-C (UV- central), es decir, más bajas que 190 nm, y usa generalmente lámparas de excímeros de Xe ($\lambda = 172 \text{ nm}$). La excitación bajo estas longitudes de onda conduce, en la mayoría de los casos, a la ruptura homolítica de uniones químicas, y puede producir la degradación de materia orgánica en fases condensadas y gaseosas (por ejemplo, hidrocarburos fluorados y

clorados) (Legrini y Braun, 1993). Sin embargo, el uso más importante de la radiación UVV es la fotólisis del agua (Ec. 2.34) en presencia de luz, que produce radicales hidroxilo y átomos de hidrógeno con rendimientos cuánticos dependientes de la longitud de onda de irradiación (Litter, 2005):



También se producen electrones en medio acuoso, pero con bajos rendimientos cuánticos:



A partir de los radicales primarios se generan rápidamente OH_2^\bullet y $\text{O}_2^{\bullet-}$:



Los oxidantes (OH^\bullet , HO_2^\bullet , $\text{O}_2^{\bullet-}$) y reductores (H^\bullet , e_{aq} , HO_2 , $\text{O}_2^{\bullet-}$) generados pueden llevar a cabo simultáneamente reducciones y oxidaciones. La técnica se utiliza para la degradación de contaminantes en aguas y en corriente de aire con alto contenido de humedad, para la obtención de agua ultrapura y para el tratamiento de compuestos difíciles de oxidar (clorados y fluorados como ClCH_3). El proceso posee alta eficiencia por la intensidad de la iluminación y la alta sección eficaz de absorción del H_2O a las longitudes de onda usadas. Por otra parte, no es necesario agregar agentes químicos, y resulta un método competitivo y simple. Sin embargo requiere el suministro de oxígeno, el uso de material de cuarzo y la provisión de alta potencia.

2.4.4 Foto oxidación

La luz promueve reacciones de oxidación las cuales son iniciadas por la presencia de radicales libres. Para que estos procesos se lleven a cabo es necesaria la presencia de agentes oxidantes, los que permiten la formación de dichos radicales, de los cuales los más reconocidos y utilizados son el peróxido de hidrógeno, el ozono, etc. (Garcés *et al.*, 2005).

2.4.5 Fotocatálisis en fase heterogénea

La fotocatálisis en fase heterogénea es un proceso que se basa en la adsorción directa o indirecta de energía radiante por un sólido (fotocatalizador heterogéneo, que normalmente es un semiconductor de banda ancha). En la región interfacial entre sólido excitado y la solución tienen lugar las reacciones de oxidación o de remoción de los contaminantes, sin que el catalizador sufra cambios químicos. La excitación del semiconductor puede tener lugar de dos formas:

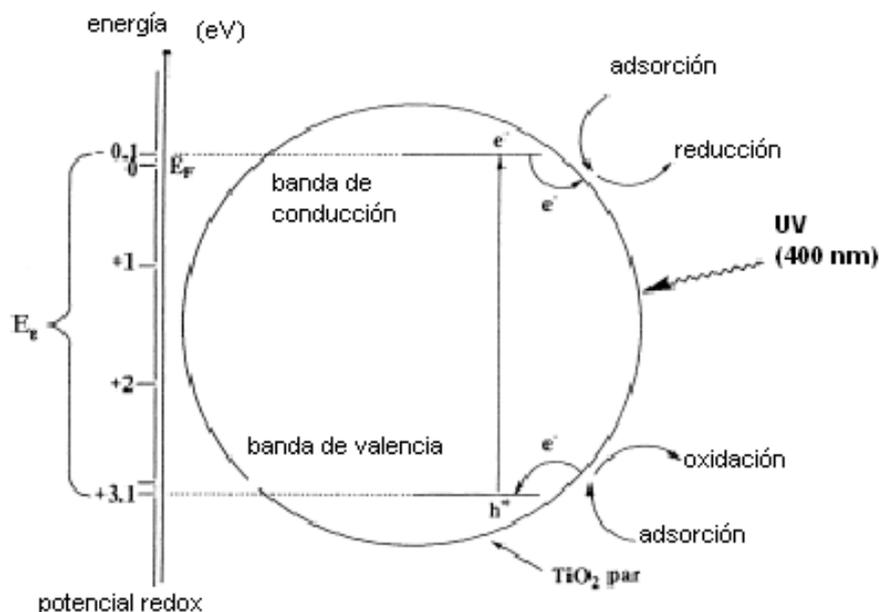
- Por excitación directa del semiconductor, de manera que éste es el que absorbe los fotones usados en el proceso.
- Por excitación inicial de moléculas adsorbidas en la superficie del catalizador, las que a su vez son capaces de inyectar cargas (electrones) en el semiconductor.

La fotocatálisis en fase heterogénea puede llevarse a cabo en diversos medios: fase sólido-gas, sólido-líquido y sólido-orgánico puro. En cuanto a la catálisis heterogénea clásica, el proceso general se puede resumir en cinco etapas independientes (Herrmann, 1999):

1. Transferencia de los reactantes del seno de la fase fluida a la superficie del sólido o catalizador.
2. Adsorción de al menos uno de los reactivos en la superficie del catalizador.
3. Reacción de oxidación en la fase adsorbente.
4. Desorción del producto (s)
5. Eliminación de los productos en la interfaz de la región.

En la Fig. 2.3 se esquematizan los procesos químicos que ocurren en una partícula de un semiconductor cuando ésta es excitada con luz con la suficiente energía. En estas condiciones, se crean pares electrón-hueco cuya vida media está en el rango de los nanosegundos; en ese lapso deben migrar a la superficie y reaccionar con especies adsorbidas (Mills y Hunte, 1997). Los pares electrón-hueco que no alcanzan a separarse y a reaccionar con especies en la superficie se recombinan y la energía se disipa. Esta recombinación

puede tener lugar tanto en la superficie como en el seno de la partícula. El proceso neto es la catálisis de la reacción entre el oxidante y el reductor (por ejemplo, O_2 y materia orgánica).



cuando se ilumina con luz de energía superior a la brecha de la banda, en los electrones y agujeros se forman semiconductores y se captan productos iniciales de la reacción química.

Fig. 0.3 Diagrama de la energía de una banda de partículas esféricas de titania. (Herrmann, 1999)

La fuerza impulsora del proceso de transferencia electrónica en la interfase es la diferencia de energía entre los niveles del semiconductor y el potencial redox de las especies adsorbidas. En la Fig. 2.4 se representan los procesos termodinámicamente posibles que ocurren en la interfase: los huecos fotogenerados dan lugar a la reacción de oxidación $Red_2 \rightarrow Ox_2$, mientras que los electrones de la banda de conducción dan lugar al proceso $Ox_1 \rightarrow Red_1$. Los semiconductores más usuales presentan bandas de valencia con potencial oxidante (+1 a +3,5 V) y bandas de conducción moderadamente reductoras (+0,5 a -1,5 V). De esta manera, en presencia de especies redox adsorbidas en la partícula de semiconductor y bajo iluminación, ocurren simultáneamente reacciones de oxidación y de reducción en la superficie del semiconductor (Doménech *et al.*, 2005)

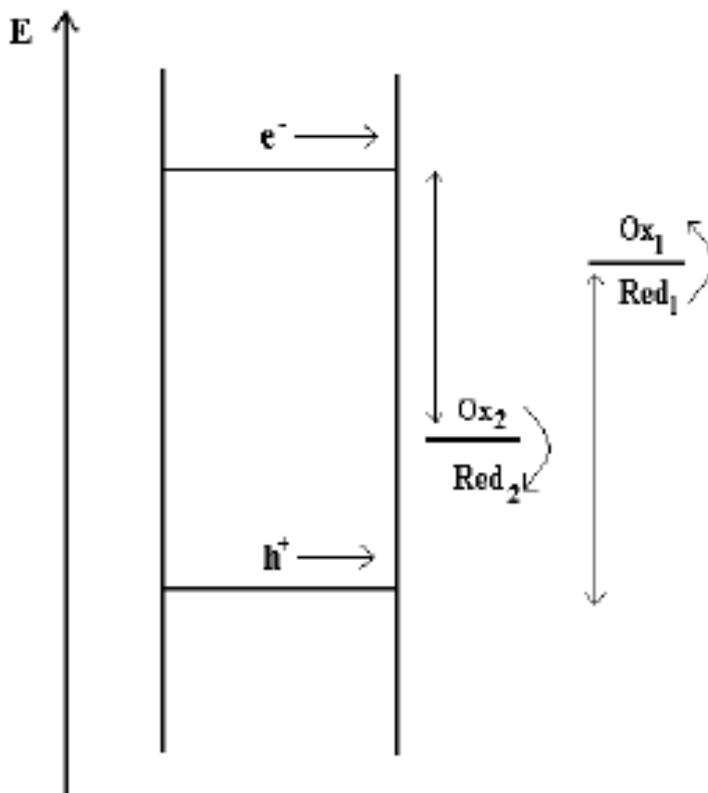


Fig. 0.4 Proceso redox en la interfase semiconductor-electrolito bajo iluminación. (Doménech *et al.*, 2005)

La eficiencia de la reacción fotocatalítica depende de diversos factores. Uno de los aspectos más críticos es la alta probabilidad de recombinación electrón-hueco, que compite con la separación entre las cargas fotogeneradas. Por otra parte, como no hay una separación física entre los sitios de las reacciones anódicas (oxidación por huecos) y catódicas (reducción por electrones), pueden tener importancia las reacciones inversas. La baja eficiencia, especialmente con luz visible, es una de las limitaciones más severas de la fotocatalisis heterogénea (Litter, 2005).

Los huecos, después de migrar a la superficie, reaccionan con sustancias adsorbidas, en particular con el agua o los iones OH⁻ adsorbidos, generando radicales HO[•] y/o otros radicales. La fotocatalisis comparte con las otras POA la característica de involucrar radicales hidroxilo en el mecanismo de reacción. Normalmente, en aplicaciones ambientales, los procesos fotocatalíticos se llevan a cabo en ambientes aeróbicos, con lo cual el oxígeno adsorbido es la principal especie aceptora de electrones:



Si las aguas contienen iones metálicos nobles o pesados, los electrones de la banda de conducción pueden reducirlos a un estado de oxidación más bajo, e incluso precipitarlos como metales sobre el semiconductor:



La factibilidad del proceso depende críticamente de la estabilidad del semiconductor, y ello limita severamente las opciones de elección de los materiales.

Existen diversos materiales con propiedades idóneas para actuar como catalizadores y llevar a cabo reacciones fotosensibilizadas como, por ejemplo, TiO₂, ZnO, CdS, óxidos de hierro, WO₃, ZnS, etc. (Mills y Hunte, 1997). Estos materiales son económicamente accesibles, e incluso muchos de ellos participan en procesos químicos en la naturaleza. Además, la mayoría de estos materiales puede excitarse con luz de no muy alta energía, absorbiendo parte de la radiación del espectro solar que incide sobre la superficie terrestre ($\lambda > 310 \text{ nm}$), lo cual incrementa el interés para un posible aprovechamiento de la luz solar. Los fotocatalizadores más investigados hasta el momento son los óxidos de semiconductores metálicos de banda ancha y, particularmente, el TiO₂, el cual presenta una elevada estabilidad química que lo hace apto para trabajar en un amplio rango de pH, al mismo tiempo que es capaz de producir transiciones electrónicas por absorción de luz en el ultravioleta cercano (UV-A) (Litter, 2005)

En el caso de la cantidad de catalizador, las tasas iniciales de reacción se encontraron que son directamente proporcionales a la masa (m) de catalizador. Sin embargo, por encima de cierto valor de m, la velocidad de reacción se hace independiente de m. Este límite depende de la geometría y en la condiciones de trabajo del fotoreactor. Estos límites corresponden al importe máximo de

catalizador en la cual todas las partículas, es decir, toda la superficie expuesta son totalmente iluminadas (Mills y Hunte, 1997).

Para mayores cantidades de catalizador, se produce un efecto de selección de exceso de partículas. Para aplicaciones, esta masa óptima de catalizador tiene que ser elegida con el fin de evitar exceso de catalizador y para garantizar una total absorción de los fotones (Mills y Hunte, 1997).

Además, se deberá comprobar que los reactivos no reaccionen con la luz para poder tener sólo la foto activación del catalizador y se realice un verdadero régimen catalítico heterogéneo (no homogéneo ni fotoquímico en la fase adsorbida) (Mills y Hunte, 1997).

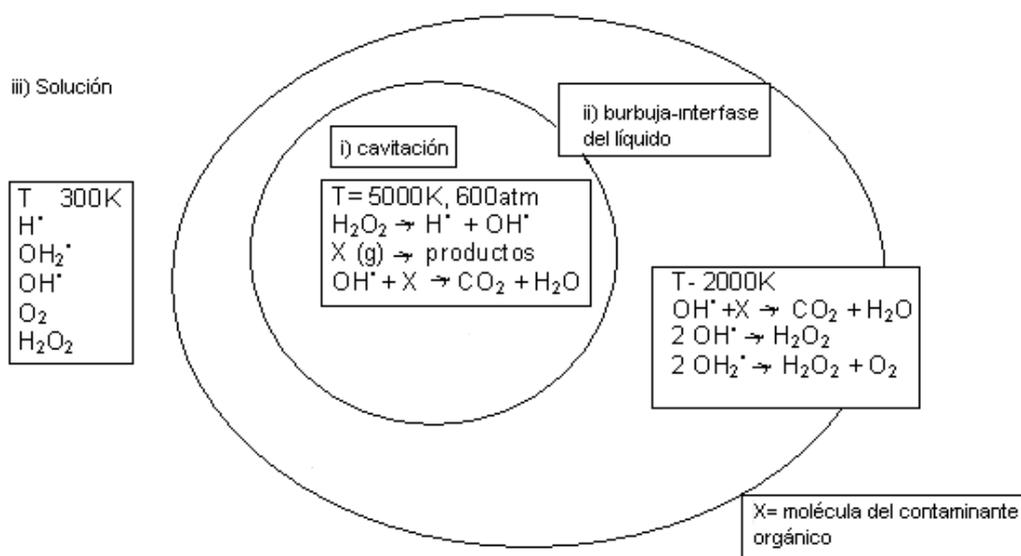
2.5 Ultrasonido

El ultrasonido es la parte del espectro sonoro que va de alrededor de 20 kHz a 10 000 KHz aproximadamente y puede ser subdividida en tres regiones principales: baja frecuencia con el ultrasonido de alta potencia (20-100 kHz), de alta frecuencia con ultrasonido de media potencia (100 kHz – 1000 KHz), y de alta frecuencia con ultrasonido de baja potencia (1 000-10 000 KHz) (Dopazo., 2008). La gama de 20 kHz a 1 000 KHz se utiliza en Sonoquímica (Collin *et al.*, 2009) (es la aplicación de ultrasonido a las reacciones químicas y procesos) mientras que las frecuencias muy por encima de 1 000 KHz se utilizan en medicina y diagnóstico de ultrasonido. La aplicación del ultrasonido tiene como efecto físico la cavitación la cual se explica a continuación.

2.5.1 Cavitación acústica

El origen de los efectos de la sonoquímica en líquidos es el fenómeno de cavitación acústica. La energía acústica es la energía mecánica, es decir, no es absorbida por las moléculas. El ultrasonido se transmite a través de un medio de ondas de presión induciendo el movimiento vibracional de las moléculas que, alternativamente, comprimen y expanden la estructura molecular debido a una presión variable en el tiempo (Fig.2.5). Si la intensidad del ultrasonido en un líquido se incrementa, se llega a un punto en el que las fuerzas intermoleculares no son capaces de mantener intacta la estructura molecular.

En consecuencia, se descompone y se forma una cavidad. Esta cavidad se llama burbuja de cavitación. Hay dos formas de cavitación conocidas: estable y transitorio. Cavitación estable quiere decir que las burbujas oscilan alrededor de su posición de equilibrio en varios ciclos de expansión/compresión. Aunque la cavitación transitoria, las burbujas crecen en más de un ciclo acústico (a veces dos o tres) para duplicar su tamaño inicial y finalmente, colapsan violentamente.



Joseph et al., 2009

Fig. 0.5 Mecanismo de reacción en la cavitación de una burbuja (Collin *et al.*, 2009).

Las condiciones extremas generadas durante la cavitación descompone el agua para crear OH^\bullet y la reducción de especies radicales (H^\bullet) (Hua y Hoffmann, 1997; Arrojo *et al.*, 2008). Al igual que en otros POA, el mecanismo principal para la oxidación de compuestos orgánicos es a través de la reacción con radicales hidroxilo.

Existen tres métodos de producción conocidos de radicales hidroxilo mediante cavitación: irradiación o sonicación ultrasónica, impulsos de cavitación de plasma, y la cavitación hidrodinámica. La sonicación causa la formación de micro burbujas a través de ciclos sucesivos de frecuencia ultrasónica de las burbujas, hasta llegar a una frecuencia de resonancia que produzca el colapso violento del las burbujas (Yang, 2006; Kang y Hoffman, 1998). El pulso de

plasma utiliza una descarga de alto voltaje a través del agua para crear microburbujas. En la cavitación hidrodinámica, se generan microburbujas de alta velocidad a través de gradientes de presión (Yang, 2006).

2.5.2 Sonólisis

La sonólisis de los contaminantes orgánicos en el agua se ha convertido en un campo de desarrollo de la investigación en el área ambiental. La degradación de materia orgánica por sonólisis ocurre a través de tres procesos: reacciones de H₂O supercrítica, pirólisis directa, y reacciones con los radicales generados por la reacción térmica (Ec. 2.39), o por las reacciones (2.41 y 2.43) en presencia de oxígeno. La reacción (2.40) muestra la formación de peróxido de hidrógeno que, junto con el HO[•], es un oxidante útil.



Los principales factores que afectan la sonólisis incluyen:

- la intensidad de la frecuencia y la amplitud de la radiación
- las propiedades físicas del agua por ejemplo, la viscosidad, la tensión superficial, y la presión de vapor
- la temperatura
- la presencia de gas disuelto (Martin y Ward, 1993).

La optimización de la sonólisis puede lograrse mediante el ajuste de la frecuencia de ultrasonidos y la saturación de gas durante la sonicación (Hua y Hoffman, 1997). Hua y Hoffman (1997) estudiaron la producción de H₂O₂ y radicales hidroxilo en frecuencias ultrasónicas, de 20, 40, 80 y 500 kHz, respectivamente, en la presencia de cuatro diferentes gases de saturación (Kr, Ar, He y O₂) obteniendo que la frecuencia de 513 kHz se tiene en general la mejor producción de H₂O₂ y radicales hidroxilo y para el caso particular de cada

uno de los gases disueltos se tiene que el Kr es el que más contribuye a la formación de H_2O_2 y de OH^\bullet .

Existen varios mecanismos propuestos para explicar la mayor producción de radicales hidroxilo en frecuencias más altas. En primer lugar, debido al corto tiempo disponible para un mayor colapso de burbujas, hay menos tiempo para que los radicales hidroxilo se re combinen en la burbuja y, por lo tanto, se observa una mayor tasa de producción de radicales hidroxilo (Petrier *et al.*, 1992). A continuación, con el aumento de la frecuencia, las burbujas no pueden colapsarse completamente, sino que oscilan con rapidez y, al hacerlo, crean un mayor flujo de radicales hidroxilo a través de la superficie de la burbuja (Hua y Hoffman, 1997). La producción de radicales hidroxilo depende del tipo gas inerte que este en disolución. Lo anterior demuestra que todavía hay muchas incógnitas sobre los mecanismos para la generación de radicales hidroxilo en la sonicación.

La sonólisis es económicamente competitiva y simple, y la degradación se completa en tiempos cortos (Collings y Gwan, 2009). El método es muy bueno para tratar sustratos volátiles, ya que la combustión se realiza directamente dentro de las burbujas calientes colapsantes. Se aplica para abstraer el cloro de clorobenceno y m-diclorobenceno, para descomponer hidrocarburos alifáticos y alifáticos clorados (CCl_4 , CHCl_3), para degradar p-nitrofenol, TNT, para descomponer y decolorar colorantes azo, para degradar Tritón X-100 y surfactantes relacionados, para oxidar completamente H_2S , paratió, para degradar éter metil terbutílico (MTBE), etc. Puede mejorarse adicionando H_2O_2 , O_3 o Fe(II) , y por remoción de O_2 y operación en atmósfera inerte (Ar).

La producción de OH^\bullet por procesos de cavitación pueden ser mejorados con el uso de ozono. La fase gaseosa del ozono se descompone térmicamente en las microburbujas, oxígeno molecular y los átomos de oxígeno. Esto resulta en una serie de reacciones que, posteriormente, forma radicales hidroxilo (Kang y Hoffmann, 1998):





2.6 Generalidades de la Atrazina: Definición y clasificación

La atrazina, nombre con que se identifica al 6-cloro-*N*-etil-*N*-(1-metiletil)-1,3,5-triazina-2,4-diamina (IUPAC), es un herbicida selectivo aplicado al suelo, ampliamente usado desde principios de la década de 1960 en Estados Unidos, Australia, Sudáfrica, Venezuela y la mayoría de los países europeos para controlar la aparición de malezas en cultivos, principalmente de maíz, sorgo, Caña de azúcar, soja, trigo, ananá y varios tipos de pasturas, y el crecimiento de malezas acuáticas en lagos y estanques. A nivel mundial se emplean aproximadamente entre 70 y 90 millones de kilogramos de atrazina por año (Steinberg *et al.*, 1995, Castro *et al.*, 2009).

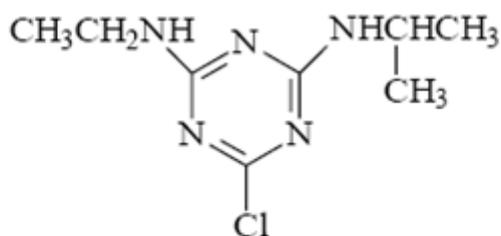
Actualmente, la atrazina está siendo asociada a un gran número de riesgos para la salud (sus metabolitos clorados son considerados disruptores endocrinos, por sus efectos crónicos, produce alteraciones en la funciones del corazón, hígado y riñón, defectos de nacimiento, etc), ya que puede contaminar las fuentes de abastecimiento de agua potable, introduciéndose en las aguas superficiales cuando el agua y el suelo destinados a la agricultura contienen residuos de ésta.

2.6.1 Estructura y propiedades fisicoquímicas

Dentro de las características más importantes de este herbicida, tienen: la volatilidad, la solubilidad y la persistencia. La volatilidad afecta la distribución del herbicida entre el suelo, el agua y el aire. La solubilidad se define como la concentración de saturación del herbicida en el agua pura a temperatura determinada. Este parámetro es muy importante para determinar el transporte y distribución de los herbicidas a través de los sistemas ecológicos ya que los que son muy solubles en agua tienen más tendencia a alcanzar los sistemas hídricos que los menos solubles, los cuales no son lixiviados con facilidad. La persistencia es la capacidad de un producto químico para conservar íntegra su estructura molecular y, por consiguiente, sus características físicas y químicas

y funcionales a través del cual es distribuido después de haberse vertido al mismo. (SEMARNAT-INE, 2002).

A continuación en la figura 2.6 se muestra la estructura molecular de la atrazina.



ATRAZINA

6-cloro-N-etil-N'-(1-metiletil)-1,3,5-triazina-2,4-diamina

Fig. 0.6 Estructura y formula de la atrazina

La atrazina es un polvo blanco o sólido blanco, no muy volátil, reactivo e inflamable, es soluble en agua (Tabla 2.5). De acuerdo con las etiquetas de productos comerciales que contienen atrazina, dicho herbicida se aplica en un intervalo de 1.0 a 3.0 kg/ha, dependiendo del tipo de cultivo y del suelo. Se comercializa con una pureza (ingrediente activo) de aproximadamente 25 a 95% del compuesto total.

Tabla 0.5 Propiedades físicas y químicas (Arias, 2008)

Propiedad	Valor
Densidad de vapor	1.110 (20/20°C)
Solubilidad en agua	Poco soluble (70mg/L a 20° C)
Apariencia	Líquido blanco, viscoso, similar a una pintura, o polvo blanco, inodoro
Estabilidad térmica	Se descompone por debajo del punto de ebullición:
Punto de fusión	173-177°C
Densidad relativa (agua = 1):	1.2
Solubilidad en agua, g/100 ml a 25°C	Ninguna
Presión de vapor, Pa a 20°C	Muy baja
Densidad relativa de vapor (aire = 1)	7.4
Densidad relativa de la mezcla vapor/aire a 20°C (aire = 1)	1
Coeficiente de adsorción (Koc)	93
Vida media por hidrólisis (días)	30
Vida media en suelo en condiciones aerobias (días)	146
Vida media en suelo en condiciones anaerobias (días)	156

2.6.2 Toxicología

Los estudios realizados para la atrazina y sus metabolitos tienen importancia por la toxicidad de estos compuestos. Los efectos que generan sobre la salud se mencionan a continuación en la tabla 2.6.

Estudios de laboratorio han demostrado que la atrazina provoca alteraciones en las funciones del corazón, hígado y riñón. Interfiere con el sistema endocrino provocando problemas en la reproducción. Asociado a problemas de fertilidad masculina; en ratas interfiere con el metabolismo de la testosterona (hormona sexual) y apareamiento. Estudios recientes la relacionan con defectos de nacimiento en humanos así como incremento en la incidencia de tumores de ovarios, cáncer de mamas y linfoma non-Hodking.

Tabla 0.6 Exposición humana y efectos tóxicos (Hoja de seguridad)

Tipo de peligro / exposición	Peligros / síntomas agudos	Prevención	Lucha contra incendios / primeros auxilios
Incendio	Combustible en condiciones específicas	Evitar las llamas.	Polvo, agua pulverizada, espuma, dióxido de carbono.
Explosión			
Exposición		Evitar la dispersión del polvo, evitar todo contacto, evitar la exposición de adolescentes y niños.	Consultar al médico en todos los casos.
Inhalación		Ventilación (no si es polvo). Extracción localizada o protección respiratoria.	Aire limpio, reposo y proporcionar asistencia médica
Piel		Guantes protectores y traje de protección.	Aclarar y lavar la piel con agua y jabón.
Ojos	Enrojecimiento.	Gafas de protección de seguridad.	Enjuagar con agua abundante durante varios minutos (quitar las lentes de contacto, si puede hacerse con facilidad) y proporcionar asistencia médica.
Ingestión		No comer, ni beber, ni fumar durante el trabajo. Lavarse las manos antes de comer.	Enjuagar la boca y proporcionar asistencia médica.

2.6.3 Legislación para atrazina en agua potable

Hoy en día existe la modificación a la Norma Oficial Mexicana NOM-127-SSA1-1994, "Salud Ambiental. Agua para uso y consumo humano." En la cual se manejan los límites máximos permisibles para plaguicidas pero no se encuentra contemplada la atrazina. Este plaguicida está dentro de la lista de los plaguicidas autorizados (CICOPLAFEST, 2006) pero no da información de concentración permitida para calidad de agua de consumo humano.

A nivel internacional, la Organización Mundial de la Salud marca un valor guía de 2 µg/L para agua de consumo humano (OMS, 2004). Por otra parte, la USEPA propone un valor de 3 µg/L para agua con fines de consumo humano (USEPA, 2004).

2.6.4 Métodos analíticos para la detección de atrazina en agua

Actualmente, la Cromatografía de Gases es el método más ampliamente empleado para el análisis multiresidual de plaguicidas, siendo la técnica general capaz de conseguir límites de detección más bajos. Muchos métodos oficiales de análisis están basados en esta técnica y con diferentes detectores, como el de nitrógeno y fósforo, de captura de electrones, el de ionización de llama o de espectrofotometría de masas.

Sin embargo, los análisis de compuestos de alto peso molecular, polares o térmicamente lábiles presentan grandes dificultades o son prácticamente imposibles de analizar mediante cromatografía de gases. Este hecho ha provocado que el análisis mediante cromatografía Líquida de Alta Resolución (HPLC) haya ido ganando terreno en el análisis de este tipo de compuestos siendo este último un método alternativo para la detección de atrazina. Esta técnica presenta también la ventaja adicional de permitir derivaciones pre y post-columna de los analitos con problemas de detección. Los detectores más utilizados en HPLC son los ultravioleta de longitud de onda fija (UV) y variable (detector de diodos de fila, DAD), aunque cada vez es más habitual la detección por Espectrometría de Masas (EM). De este modo los métodos de alta resolución son de esencial importancia para el preciso monitoreo de triazinas a nivel trazas en medio acuoso; el mayor número de métodos

reportados en la literatura para determinación de triazinas en agua involucra separación por HPLC. La tabla 2.7 presenta algunos estudios reportados para la determinación de atrazina por HPLC.

Tabla 0.7 Métodos analíticos reportados para la detección de atrazina presente en agua

Cromatógrafo de líquidos	Tipo de detector	Tipo de columna	Cartuchos para detección	Límite de detección (µg/L)	Fase móvil	Velocidad de Flujo (mL/min)	Vol. de inyección (µL)	Tiempo Ret. (min)	Reactivos	Ref.
Agilent Technologies, series 1100	UV λ=240 nm	C18 (LUNA 5µm, 150x3 mm. Phenomenex)			ACN/Agua (45:55)	0.5			Agua HPLC, ACN.	Lapertot <i>et al.</i> , 2006
Agilent 1100	LC-MS (ESI) modo SIM	Inertsil ODS3 (100x2.1mm) 5µm.	LC18 Supelco Octadecilica 250 mg.	0.1	A) 10% (v/v) Solución acuosa de acetato de Amonio (10mM) en MeOH. B) 10% (v/v) MeOH en solución(10Mm)	0.25	50	123	Atrazina (97.2%), MeOH HPLC, ACN, acetato de amonio, agua ultrapura.	Nogueira <i>et al.</i> , 2004
HP-1100	Detector de arreglo de diodos λ=210-245 nm.	Spherisorb S5 ODS2 5µm (250x4 mm).	LiChorlut EN con polímero hidrofóbico de estirenodivinilbenceno.	0.1	ACN-0.005M Amortiguador de fosfato con pH=7.2 (50:50 v/v).	1	100	33	Atrazina (98%), MeOH HPLC, ACN HPLC, agua HPLC, agua purificada.	Carabias <i>et al.</i> , 2002
Water 600	Detector variable Varian 2550 λ=240 nm.	Supelcosil LC-18, 5µm (250x4.6 mm)			Buffer de fosfatos (pH=7)/MeOH (70:30)	1			Atrazina (99%), agua ultrapura, MeOH,	Héquet <i>et al.</i> , 2001
					Buffer de fosfatos (pH=7)/MeOH (50:50)				fosfatos	

Tabla 0.8 Métodos analíticos reportados para la detección de atrazina presente en agua (continuación)

Cromatógrafo de líquidos	Tipo de detector	Tipo de columna	Cartuchos para detección	Límite de detección (µg/L)	Fase móvil	Velocidad de Flujo (mL/min)	Vol. de inyección (µL)	Tiempo Ret. (min)	Reactivos	Ref.
Waters 600	Detector de absorban- cia Waters 2487 dual	Agilent Zorbax StableBond C18 (150x4.6 mm ID) 5µm.	Oasis HLB 6 cc	5	A) ACN/Agua (80:20) B) Agua/Buffer (pH=3.7) 3mM HCOOH y 3mM NH4COOH	1	100	22	Diclorometano, cloroformo, ACN, MeOH, agua HPLC, acetona, ac. sulfúrico, atrazina, etc.	Tran <i>et al.</i> , 2007
TRI ROTAR-V	UV DEC- 100-V7 UV espectro- Photomet er λ=220 nm.	CHROMSPE R5 POLY C18 REPEAL (150x4.5 mm ID)		240	ACN/Agua (15:85)	1	20	4	MeOH HPLC, agua HPLC, atrazina.	Katsumat a <i>et al.</i> , 2006
HPLC	Spectra Physics LIS UV/VIS λ=214 nm.	Supelco Discovery C18 (150x4.6 mm ID) 5µm.			MeCN/Agua (33:66)	1	20		Agua HPLC, MeCN, MeOH, Na2HPO4	McMurray <i>et al.</i> , 2006
Spectra SYS-TEM P 4000	UV 6000 LP λ=200- 300 nm.	Waters (250x4.0 mm) 5µm. ODS	SPE: polymeric, oasis HLB, oasis MCX, LiChrolut EN, merck C18,	0.01	ACN/Buffer Fosfatos (0.005 mol/l) (pH=7.2). Gradiente elución 0 min: 2% ACN 15 min: 45% ACN	1	20	15	Agua HPLC, ACN, fosfatos	Carabias <i>et al.</i> , 2006.

2.6.5 Procesos aplicados para la remoción de atrazina en agua

A partir de la existencia de residuos de atrazina en cuerpos de agua superficial, y debido a la posibilidad de contaminar acuíferos, se hizo necesario establecer algunas medidas que permitieran tratar, o bien, que tendieran a reducir la cantidad de atrazina en ellos a consecuencia de su aplicación (Márquez, 2009).

Información de la Agencia de Protección Ambiental de los Estados Unidos (EPA, 2003), indica que el tratamiento del agua que contiene trazas de este herbicida es posible mediante carbón activado granular, debido a la relativamente bajo coeficiente de partición suelo/agua de atrazina y sus metabolitos, aunque esto depende de su concentración en cuerpos de agua, así como de la frecuencia y condiciones de uso en cultivos.

Otros métodos como carbón activado en polvo, ósmosis inversa, intercambio iónico, ozono y radiación UV han sido utilizados para remover este herbicida y sus metabolitos.

En la tabla 2.9 se indican las eficiencias estimadas en la remoción de atrazina aplicando diversas tecnologías de tratamiento.

Tabla 0.9 Procesos aplicados para remoción de atrazina en agua

Autor/Año	Proceso	Características	Remoción
Miltner, 1989	Coagulación	Coagulante: $Al_2(SO_4)_3$	Nula
Miltner, 1989	Ablandamiento	Ablandamiento / Clarificación	Nula
Van der Bruggen <i>et al.</i> , 2001	Nanofiltración	P= 10 bar T= 25 °C Se utilizaron membranas NF70, NF45, UTC-20 y UTC-60 Catrazina= 1.075 mgL-	Degradación 85%
Rodríguez <i>et al.</i> , 2004	Oxidación H_2O_2	P=6 MPa, pH=5-6, C H_2O_2 :10-2 M Catrazina= 2E-4 M, T=200 °C	Degradación 99% de atrazina en 10 min
Jia y Wang, 2006	Adsorción Carbón Activado	Diámetro partícula= 6.3 μm Catrazina= 200 μgL^{-1} Ccarbón 5 mgL-1 pH neutro Agitación magnética (62 rpm) e inyección de aire (Faire=5 Lmin-1)	Degradación 83% de atrazina en 60 min con agitación magnética y 93% en 60 min con inyección de aire.
Bianchi <i>et al.</i> , 2006	Ozonación	Flujo entrada O ₂ : 30 Lh-1 Salida ozono: 73 gm-3 Cozono =0.165 gL-1	100% de degradación en 25 min
Bianchi <i>et al.</i> , 2006	Fotocatálisis	315< λ >400 Ccat=1 gL-1 Catrazina= 1E-4	90% oxidación de atrazina en 175 min
Barreiro <i>et al.</i> , 2007	Reactivo de Fenton	pH=3, catalizador: ferrihidrita (5Fe ₂ O ₃ •9H ₂ O) Cferrihidrita=0.2 gL- CH ₂ O ₂ =10 mM Catrazina= 4.6 μM	95% en 5 días

Tabla 0.10 Remoción de atrazina con varios fotocatalizadores

Autores /año	Catrazina mgL ⁻¹	Fase Cat.	Soporte	Dosis Cat.	pH	θreacción	Luz utilizada	Tipo de reactor	Remoción
Parra, Stanca, 2004	15	TiO ₂	Anillos de vidrio	466 mgL ⁻¹	3-5	90 min	Luz UV (290 nm)	Reactor de flujo	80%
Krýsová, Jirkovský, 2003	15	Fe ₃ ⁺	TiO ₂	3 mM	2	44 h	Radiación Solar (365 nm)	Fotoreactor batch	93%
Héquet, Gonzalez, 2001	10	TiO ₂	TiO ₂	500 mgL ⁻¹	6	150 min	Luz UVVisible (290-366 nm)	Reactor c/ lámpara Hg presión	97%
Lackhoff, Niessner, 2002	500 ngL ⁻¹	TiO ₂ Fe ₂ O ₃		5 gL ⁻¹	Para TiO ₂ : 6.1 Para Fe ₂ O ₃ : 7.5-8	Para TiO ₂ : 10min	Radiación Solar (290-3000 nm)	Simulador solar	TiO ₂ = 73% Vdegrad= 0.78 min ⁻¹ Fe ₂ O ₃ Vdegrad= 0.195 min ⁻¹

1.1 HIPOTESIS

El uso de un sistema de ultrasonido acoplado al proceso de Fenton heterogéneo será más eficiente que un sistema acoplado con Luz UV en la tasa de degradación de atrazina, debido a que degrada compuestos orgánicos a través de tres procesos: reacciones de H₂O super crítica, pirólisis directa, y reacciones con los radicales generados por la reacción térmica, o por las reacciones en presencia de oxígeno.

1.2 OBJETIVOS

1.2 .1OBJETIVO GENERAL

Determinar la factibilidad de la aplicación de dos sistemas de oxidación avanzada (reactivo de Fenton asistido con ultrasonido y con luz UV) para la degradación de atrazina en agua.

1.2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Establecer el mejor sistema de oxidación de los dos evaluados en este estudio, con base en una comparación de los valores de las constantes de velocidad inicial y capacidad máxima de oxidación y eficiencia.
- Evaluar el efecto de la luz UV y del ultrasonido sobre la eficiencia de oxidación de atrazina en agua con la reacción de Fenton heterogéneo.

ESTUDIO EXPERIMENTAL

El estudio experimental de este trabajo se dividió en tres etapas de pruebas en reactor discontinuo (batch) realizadas para la degradación de la atrazina. En la primera etapa experimental se realizaron pruebas cinéticas de oxidación de atrazina aplicando por separado: a) peróxido de hidrógeno, b) el soporte (carbón LQ 1000) de un catalizador de óxidos de hierro, c) un catalizador de óxidos de hierro, sintetizado por Arias (2008), d) peróxido de hidrógeno, combinado por pareja, con cloruro férrico (reactivo de Fenton clásico o en fase homogénea) y peróxido de hidrógeno con el catalizador (reactivo de Fenton Heterogéneo). En la segunda etapa se aplicaron los mismos reactivos individuales y las combinaciones, pero agregando luz UV. En la tercera etapa se realizaron pruebas con los mismos reactivos pero aplicando ultrasonido.

A continuación se describen los materiales, reactivos, técnicas, sistemas y métodos analíticos de cada una de las pruebas experimentales de este estudio.

3.1 Materiales y reactivos de las pruebas de remoción de atrazina

3.1.1 Solución de atrazina a tratar

Las pruebas de remoción de atrazina se realizaron utilizando soluciones de este herbicida preparadas en agua destilada a pH de 6-6.5, a una concentración inicial de 15 mg/L y temperatura ambiente (20 °C). Las soluciones se prepararon un día antes o el mismo día de la prueba de remoción, utilizando una muestra (grado cromatográfico) de este compuesto en estado sólido, con 98% de pureza marca CHEM SERVICE.

3.1.2 Reactivos diversos

El carbón activado utilizado como soporte del catalizador de hierro fue el LQ 1000 (435 m²/g) de origen mineral (hulla), de marca Carbochem, el cual fue triturado a un tamaño de partícula de 0.044mm y también lavado con agua destilada. El fotocatalizador utilizado fue de óxidos de hierro soportados en carbón activado LQ 1000 sintetizado bajo condiciones de operación estimadas

por el modelo matemático obtenido por Arias (2008) con mayor área y mayor contenido de hierro (% Fe en peso=1.61, Área superficial=395 m²/g) . El peróxido de hidrógeno utilizado en las pruebas fue marca J.T. Baker, de 30% de concentración en peso. Por último se utilizó cloruro férrico (FeCl₃), grado analítico de la marca REASOL.

En los análisis de peróxido de hidrógeno se emplearon como reactivos: ácido sulfúrico J.T. Baker grado analítico (97.3% pureza), TiO₂ en polvo con 97% de pureza marca TI pure 110. Las mediciones se realizaron en un equipo Spectroquant® Nova60 marca Merck con cubetas de 1cm de trayectoria óptica. La acción oxidante del peróxido y del reactivo de Fenton sobre la atrazina se detuvo empleando una solución 0.1 N de tiosulfato de sodio, marca HICEL de México.

En la determinación de atrazina por el método HPLC se utilizaron membranas marca Millipore de nylon (0.45 micras de poro), metanol y agua grado cromatográfico, ambos de marca J.T. Baker. Los reactivos utilizados para cuantificar hierro fue el kit Spectroquant® y un espectrofotómetro modelo Nova60 de la marca Merck.

3.2 Sistemas y Técnicas experimentales de las pruebas de adsorción y oxidación de atrazina

3.2.1 Pruebas de cinéticas de adsorción para el catalizador y el soporte LQ1000

Para determinar la contribución del catalizador y del soporte LQ1000 en la remoción de atrazina, se realizaron pruebas de adsorción y se determinaron su cinéticas determinando las constantes de velocidad de adsorción utilizando un modelo matemático de pseudo primer orden desarrollado por Lagergren (1898) y citado por Hammed y colaboradores (2008), así como un modelo de pseudo segundo orden basado en la capacidad de adsorción de la fase sólida descrito por Ho y McKay, (1998) los cuales se explicarán más adelante.

El sistema experimental consistió de tres recipientes o reactores de polimetil pentano de 1000 mL de capacidad colocados en un sistema de agitación

magnética (Figura 3.1). Para las pruebas de adsorción con el soporte LQ1000 y catalizador de óxidos de hierro, se agregaron 600 mL de una solución de atrazina con una concentración inicial de 15 mg/L, un pH de alrededor de 6 y temperatura ambiente (20 °C). A este volumen de solución en el tiempo cero, se adicionó una dosis de 25 mg/L de catalizador, misma que se utilizará de igual manera para el caso del soporte LQ1000 (25 mg/L).

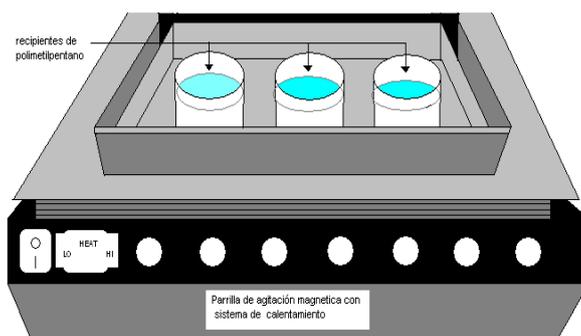


Figura 0.1 Sistema para pruebas de adsorción con el soporte LQ1000 y catalizador.

3.2.2 Pruebas de oxidación de atrazina con el reactivo de Fenton (fases heterogénea y homogénea) con y sin luz UV

Las primeras (reactivo de Fenton en fases heterogénea y homogénea sin luz UV y aplicando también por separado cada proceso que forman estos sistemas de oxidación) y segundas pruebas (reactivo de Fenton en fases heterogénea y homogénea asistido con luz UV y de cada proceso que forman estos sistemas de oxidación) de tratamiento se realizaron aplicando el mismo sistema y protocolo experimentales.

El sistema experimental (Fig. 3.2) consistió de tres recipientes o reactores de polimetil pentano de 1000 mL de capacidad colocados en una carcasa de acero inoxidable de 3L, la cual está provista de un sistema de agitación magnética y de una lámpara de luz UV de 15 watts con encendido automático.

Para las pruebas del reactivo de Fenton en fase homogénea, y de los reactivos en individual, se agregaron 600 mL de una solución de atrazina con una concentración inicial de 25 mg/L, un pH de alrededor de 6 y temperatura ambiente (20 °C). A este volumen de solución en el tiempo cero, se adicionaron

13 mg de FeCl_3 lo que equivale a una dosis de Fe^{3+} igual a 4.75 mg/L, y para H_2O_2 , se agregaron a ese volumen dosis de 3.96 mg/L. En el caso del reactivo de Fenton en fase heterogénea se sustituyó el FeCl_3 por el catalizador con una dosis de 25 mg/L, la misma que se utilizará en la prueba de catalizador y de igual manera 25 mg/L para el caso del soporte (Anexo I).

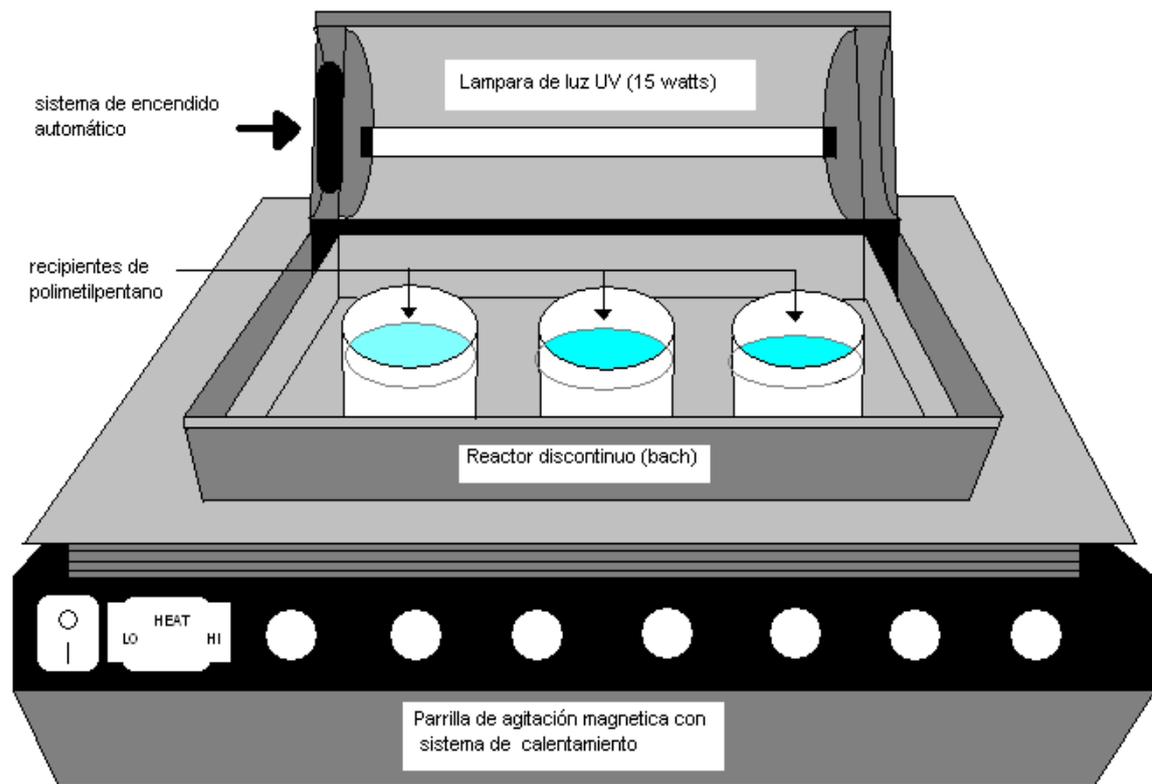


Fig. 0.2 Foto reactor de luz UV de 15 watts para pruebas de oxidación.

A partir de la dosis de 25 mg/L de catalizador se calculó la dosis de Fe adicionado, para lo cual se tomó como base de cálculo que 100 mg de catalizador tiene 1.61 mg de hierro (Arias, 2008), obteniendo así 0.4 mg/L de Fe para 25 mg. Obteniendo la cantidad de Fe que se requiere en la reacción, para las pruebas con el proceso de Fenton homogéneo se determinó estequiométricamente que para obtener esa cantidad de Fe en la reacción se requieren 13 mg/L de FeCl_3 .

La determinación de la dosis de H_2O_2 se realizó con base en la información reportada en la literatura (Di Palma *et al.*, 2003), en la cual se menciona que la concentración de H_2O_2 a adicionar depende de la cantidad de hierro que se

utilice y para obtener una mayor eficiencia se recomienda utilizar en general una relación másica de hierro: H_2O_2 igual a 1:10, debido a que este valor ha permitido alcanzar eficiencias de oxidación muy altas. Tomando como base de cálculo esta relación másica de $\text{Fe}/\text{H}_2\text{O}_2$ y la dosis de hierro calculada anteriormente, se calculó que se requieren 3.96 mg/L de H_2O_2 .

Después de adicionar rápidamente los reactivos se puso en agitación el sistema, y a determinados tiempos de reacción (0, 5, 10, 15, 30, 60, 100, 140 y 210 minutos) se tomaron muestras de alrededor de 2mL. En cada muestra colectada se separó el material sólido por filtración sobre membranas Millipore de 0.4micro metros de poro, diámetro de 2 cm y el filtrado se colectó en viales de 2.5mL que contenían 100 μ L de una solución de NaS_2O_3 , con el fin de detener la reacción de oxidación, para el posterior análisis de atrazina en HPLC.

A parte de los 2 mL de solución para el análisis de atrazina, se colectaron, filtraron 10 mL y se colocaron en tubos de ensaye que contenían 500 μ L de $\text{Ti}(\text{SO}_4)_2$ para determinar el peróxido de hidrógeno en la solución.

Posteriormente, se tomaron otros 10mL de solución y se colocaron en un matraz aforado de 10 mL, a los cuales se les adicionaron 6 gotas de reactivo Reagenz Fe-1 testigo de hierro para la determinación de hierro sólo se tomaron muestras al tiempo 0, 30, 150 y 210 min.

En la técnica experimental para las pruebas del reactivo de Fenton en fase heterogénea y homogénea asistido con luz UV se realizaron los mismos pasos anteriores pero después de agregar todos los reactivos, se cerró la carcasa, se encendió la lámpara UV e inmediatamente después se inició el conteo de la reacción.

3.2.3 Pruebas de oxidación de atrazina con el reactivo de Fenton (fases heterogénea y homogénea) con ultrasonido

Para las pruebas de oxidación del reactivo de Fenton (fases heterogénea y homogénea) con ultrasonido se utilizó un Procesador Ultrasónico de 750 watts

de potencia y 20 kHz de frecuencia, el cual es un equipo estándar y económico. En el anexo III se da una lista de estudios que describen las características de los reactores de ultrasonido más empleados en laboratorio. También se utilizó un reactor de acero inoxidable de 300 mL sumergido en un sistema de enfriamiento. El esquema experimental completo se muestra en la siguiente imagen (Fig. 3.3).

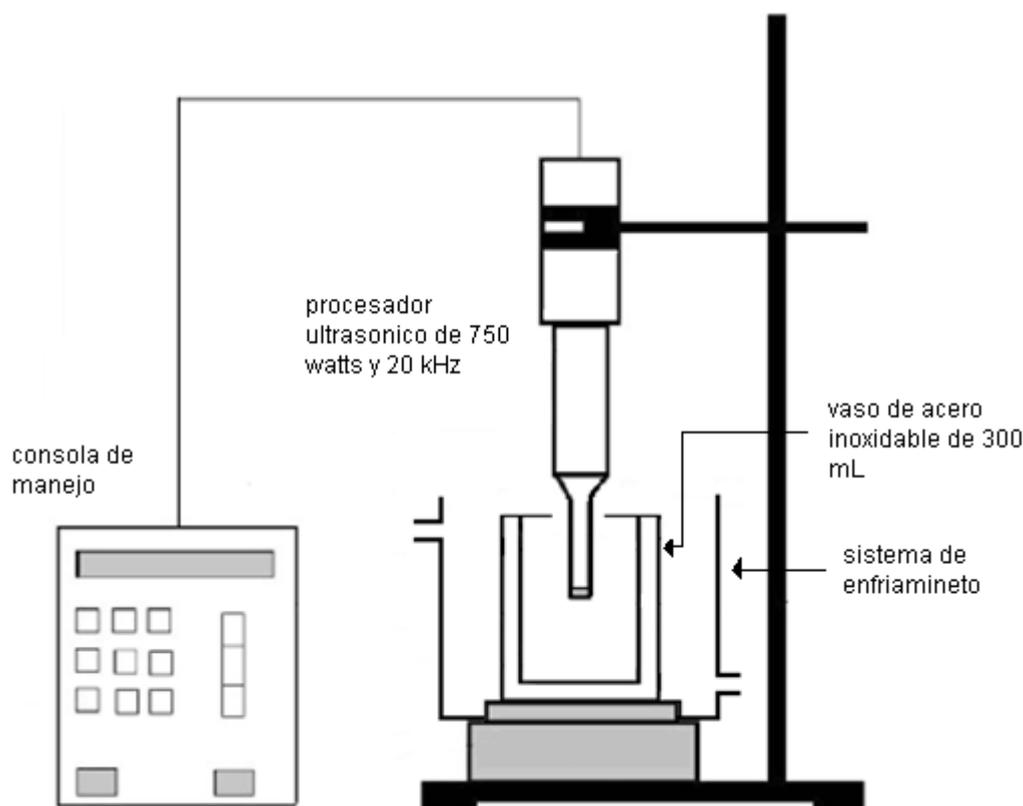


Fig. 0.3 Sistema experimental para pruebas de oxidación por ultrasonido de 750 watts y 20 kHz.

El protocolo de las pruebas con ultrasonido se realizaron de igual manera que en la etapa uno, modificando únicamente el volumen de solución de atrazina (200 mL) a pH=6 y una temperatura no mayor a los 30 °C, ya que el proceso con ultrasonido aumenta la temperatura de la solución. Las dosis de reactivos y los datos de cada prueba se muestran en la tabla 3.1. Cabe mencionar que en este estudio se propuso utilizar oxígeno como gas de saturación o en solución, del cual, se realizaron pruebas preliminares para determinar la contribución, inyectando oxígeno a la solución de atrazina 15 minutos antes del experimento

y en otra 15 minutos antes y durante la prueba, obteniendo en dichos experimentos una respuesta nula al mejoramiento de la reacción.

Tabla 0.1 Dosis de reactivos para prueba con ultrasonido

DOSIS PROCESO	Sol. de Atrazina (C ₀ = 15 mg/L) (mL)	Carbón (mg)	H ₂ O ₂ (2.38 mg/L) (mL)	FeCl ₃ (13 mg/L) (mL)	Ultrasonido WATT KHz		Tiempo (min)
Ultrasonido	200				750	20	30
Soporte	200	15			750	20	30
Foto catalizador	200	15			750	20	30
H ₂ O ₂	200		1.47		750	20	30
Fenton Homogéneo	200		1.47	0.5	750	20	30
Fenton Heterogéneo	200	15	1.47		750	20	30

3.3 Métodos analíticos empleados en las pruebas de remoción de atrazina

Los parámetros determinados y las técnicas y equipos empleados para su determinación se presentan en la tabla 3. 2.

Tabla 0.2 Parámetros, técnicas y equipos empleados en las pruebas de tratamiento

Parámetro	Técnica	Equipo
Atrazina	HPLC- detector de arreglo de diodos	Agilent modelo 1100
H ₂ O ₂ , mg/L	Einsenbergl, 1943	Spectroquant® NOVA-60 de Merck™
Hierro, mg/L	Colorimétrico Spectroquant®	Spectroquant® NOVA-60 de Merck™

3.3.1 Cuantificación de Atrazina

El análisis y cuantificación de la atrazina en las muestras de agua se realizó mediante el método de cromatografía líquida de alto rendimiento (HPLC), con detector de arreglo de foto diodos. En el montaje de la técnica de identificación y cuantificación de la atrazina y en la obtención de la curva de calibración de este compuesto presente en muestras de agua se utilizó un estándar cromatográfico de atrazina (marca A.G. Scientific, Inc., pureza de 98%, No. CAS 199312-24-9). El cromatógrafo empleado para el análisis de la atrazina, es un equipo marca Agilent, modelo 1100, que consta de una bomba cuaternaria, inyector automático y detector de fotodiodos. El volumen inyectado de la muestra fue de 20 µL en una columna marca Capcell Pak 5u C18 SG 300 S5 (4.6 mm i.d. x 150 mm). El análisis se realizó a una temperatura de 40°C, en modo isocrático empleando una fase móvil compuesta por metanol (57%)-agua grado HPLC (43%), con un flujo de 1.0 mL/minuto. La longitud de onda de la detección fue de 220 nm. El tiempo total de análisis de 8 min, presentando la atrazina un tiempo de retención de 5.2 min.

3.3.2 Cuantificación de Hierro

Este método se desarrolló con ayuda de un sistema de análisis Spectroquant® que son kits para la determinación en este caso de hierro mediante un método colorimétrico Ferroespectral® de Merck (num. Cat. 14761) en donde el hierro sólo reacciona en forma iónica divalente. Esto se consigue por la adición que contiene tioglicolato amónico (Fe-An), el cual mineraliza complejos de hierro débiles y reduce hierro (III), mostrando una coloración violeta-azul. El intervalo de medición es de 0.05-5 mg/L. Para la medición se utilizó un espectrofotómetro modelo NOVA 60 de Merck™, celda de cuarzo de la misma marca y el kit antes mencionado. La determinación se hace colocando 5 mL de la muestra analizar en un tubo de ensaye, a ese volumen de muestra se le agregan 3 gotas de Fe-An y se mezcla, inmediatamente se observa una tinción violeta. El tiempo de reacción es de tres minutos a una longitud de onda de 410 nm.

3.3.3 Cuantificación de Peróxido de hidrógeno

Esta técnica se basa en un método descrito por Eisenberg (1943). El principio se basa en la determinación espectrofotométrica de un complejo formado por la reacción selectiva de los iones Ti^{5+} con H_2O_2 . Los reactivos utilizados fueron ácido sulfúrico J. T. Baker grado analítico (97.3% pureza), TiO_2 en polvo con 97% de pureza, marca TI pure 110. Se preparó una solución de sulfato de titanio ($TiSO_4$) disolviendo 1 g de dióxido de titanio en 100 mL de ácido sulfúrico. Al momento de agregarse se forma una suspensión de color blanca. Posteriormente, la suspensión se pone en digestión a 180 °C durante 72 horas la suspensión hasta que se forme una solución incolora transparente. Se afora a 500 mL con agua destilada que se adiciona lentamente ya que la reacción es exotérmica.

El método para la determinación de H_2O_2 es el siguiente:

En el apéndice I se detalla este método de detección; aquí se presenta solamente un resumen. En un matraz aforado de 10 mL se agregan 0.5 mL de la solución de ($TiSO_4$) la cual se completa hasta la línea de aforo con la solución a medir. Después de la homogeneización de la mezcla se forma un complejo color amarillo. Para hacer la determinación se prepara también un blanco con agua destilada. La medición de la absorbancia a 410 nm se realiza en un espectrofotómetro HACHTM DR/2010 con cubetas de 1 cm de trayectoria óptica.

Las concentraciones de H_2O_2 se calculan como sigue:

$$H_2O_2 \left[\frac{mg}{L} \right] = \frac{\Delta Abs_{410nm} * VT * 34}{\epsilon * VE} \dots\dots\dots (3.1)$$

Donde:

ΔAbs_{410nm} = (densidad óptica de la muestra – densidad del blanco)

VT = Volumen total de la mezcla (10 mL),

ϵ = coeficiente de extinción molar (1/mol*cm),

VE = Volumen de la muestra dosificado.

“ ϵ ” se calcula mediante una curva de calibración que se encuentra en el Anexo I.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En el presente capítulo se presentan todos los resultados experimentales obtenidos, así como el análisis de los mismos en las tres etapas de experimentos realizadas en reactor discontinuo (batch) para la degradación de la atrazina. En la primera etapa experimental se realizaron pruebas de remoción de atrazina aplicando por separado: a) peróxido de hidrógeno, b) el soporte (carbón LQ 1000) de un catalizador de óxidos de hierro (Fe_xOC^*), sintetizado por Arias (2008), c) el mencionado catalizador de óxidos de hierro, d) peróxido de hidrógeno, combinado por pareja, con cloruro férrico (reactivo de Fenton clásico o en fase homogénea), con el soporte y con el catalizador Fe_xOC^* (reactivo de Fenton clásico o en fase heterogénea). En la segunda etapa se aplicaron los mismos reactivos individuales y las combinaciones, pero agregando luz UV. En la tercera etapa se realizaron pruebas con los mismos reactivos pero aplicando ultrasonido.

Como se mencionó anteriormente las pruebas se realizaron por triplicado y para propósitos de simplicidad en este trabajo se reportarán sólo los promedios de cada prueba.

4.1 Cálculo de las constantes de velocidad de reacción

4.1.1 Cinéticas de adsorción

En la figura 4.1 se representa la masa adsorbida de atrazina en la superficie del soporte LQ1000 y el catalizador (capacidad de adsorción) con respecto al tiempo de contacto.

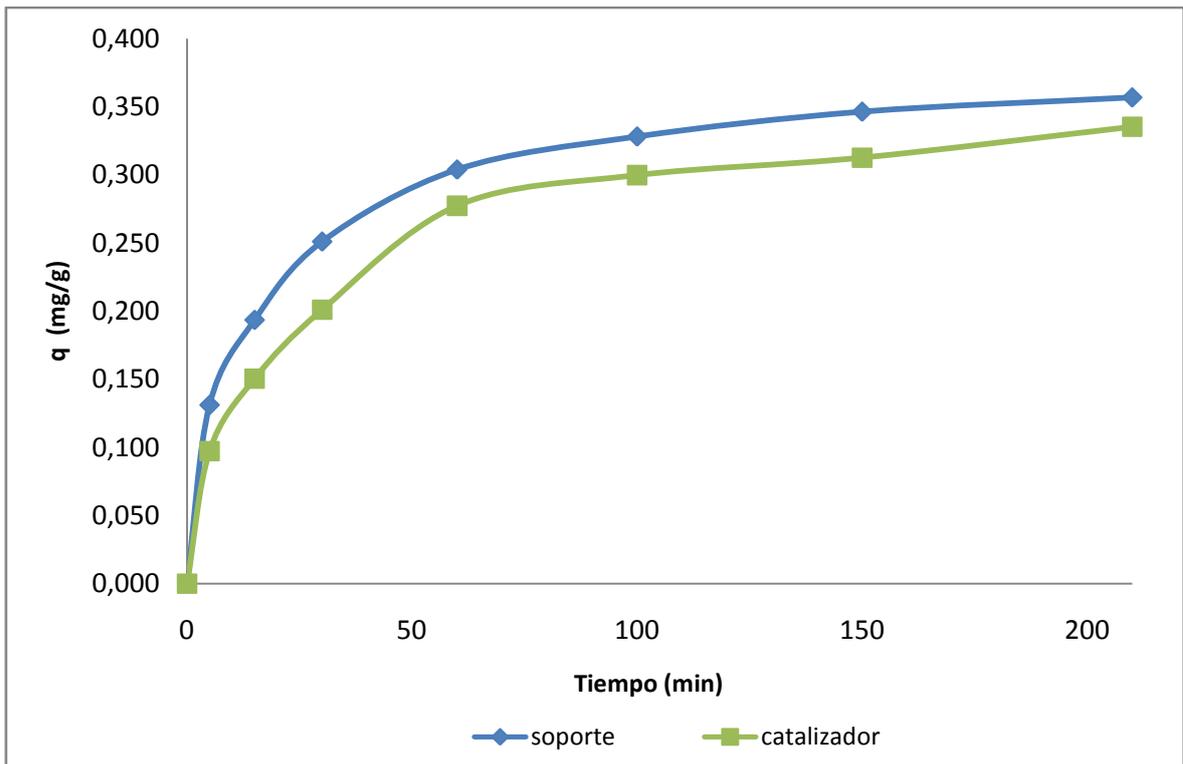


Fig. 0.1 Capacidad de adsorción (q) vs tiempo del soporte LQ1000 y catalizador empleando 25 mg/L para remover atrazina ($C_0 = 15$ mg/L).

Como se observa, la capacidad de adsorción del soporte LQ1000 es ligeramente superior a la del catalizador, ya que el primero presenta un área de contacto ligeramente también superior a la del segundo. Esto también se ve reflejado, por consecuencia, en los valores del % de remoción de atrazina obtenidos para el soporte LQ1000 y el catalizador (tabla 4.1).

Tabla 0.1 Comparativa del % de remoción de atrazina y la capacidad de adsorción al equilibrio (mg de atrazina por mg de soporte o catalizador)

Proceso	15 mg/L de atrazina	
	% de remoción	q_{eq} (mg/g)
Soporte LQ1000	41.54	0.37
Catalizador	33.43	0.35

Para cada material se determinaron las constantes de velocidad para el proceso de adsorción, utilizando un modelo de pseudo primer orden y de pseudo segundo orden teniendo los siguientes resultados.

4.2 Cinéticas de adsorción

4.2.1 Constantes de velocidad para el proceso de adsorción

Para calcular las constantes de velocidad en este estudio se utilizó el modelo matemático de pseudo primer orden desarrollado por Lagergren (1898) (citado por Hammed *et al.*, 2008); que en su forma lineal se escribe de la siguiente manera:

$$\log(q_e - q) = \log q_e - \frac{k_1}{2.303} t \dots\dots\dots (4.1)$$

Donde q_{eq} corresponde a la capacidad de adsorción en el equilibrio, “q” es la capacidad de adsorción al tiempo t, y k_1 es la constante de adsorción de pseudo primer orden. Su linealidad se verifica al obtener una línea recta elaborada al graficar $(q_{eq} - q)$ en función de t (Hammed, *et al.*, 2008).

También se aplicó un modelo de pseudo segundo orden basado en la capacidad de adsorción de la fase sólida (Ho y McKay, 1998). Lo anterior se expresa matemáticamente:

$$\frac{dq}{dt} = k_2 (q_e - q)^2 \dots\dots\dots (4.2)$$

Si la expresión anterior se integra y se hace lineal, se obtiene:

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t \dots\dots\dots (4.3)$$

Para determinar que el modelo de pseudo segundo orden describe adecuadamente los resultados de un sistema, se elabora la gráfica de t/q en función de t. Si el modelo es apropiado, los datos deberán ajustarse a una línea recta. De los parámetros de regresión lineal, se puede determinar la constante de adsorción de pseudo segundo orden (Drogan *et al.*, 2004).

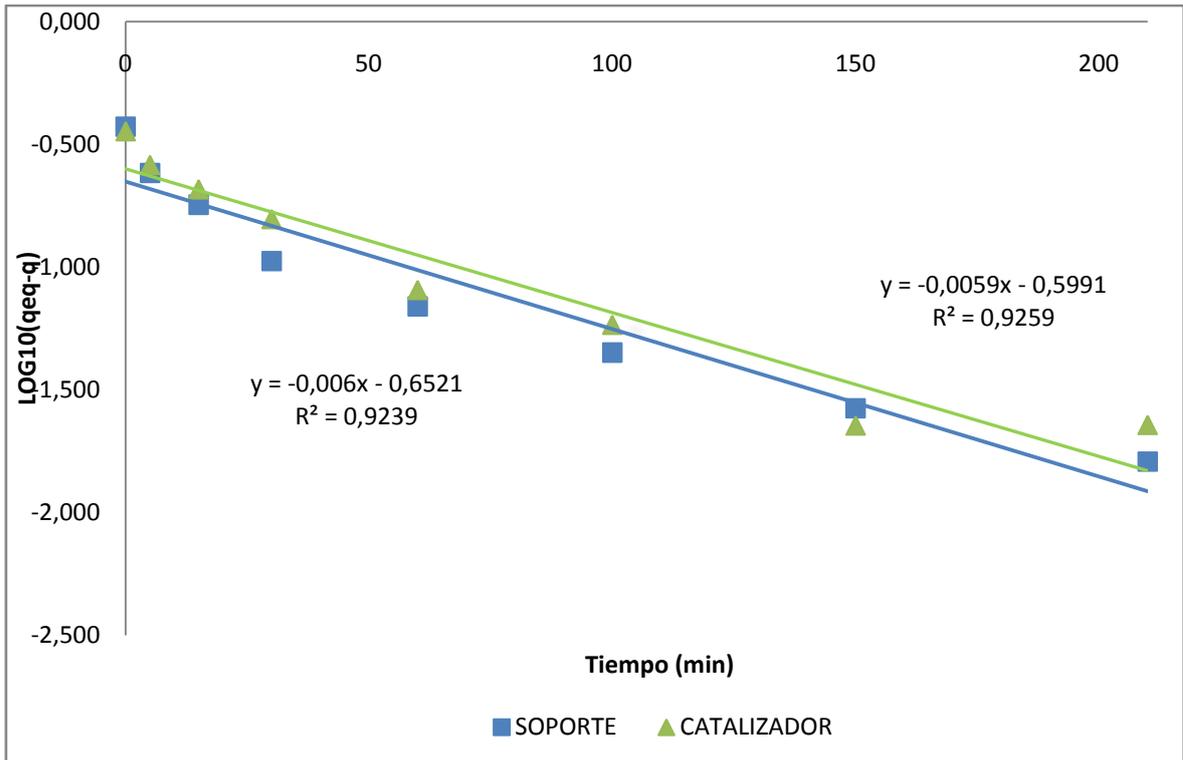


Fig. 0.2 Ajuste de cinéticas de adsorción al modelo de pseudo primer orden empleando una dosis de 25 mg/L del soporte LQ1000 y catalizador (desarrollado por Arias, 2008), adicionados por separado.

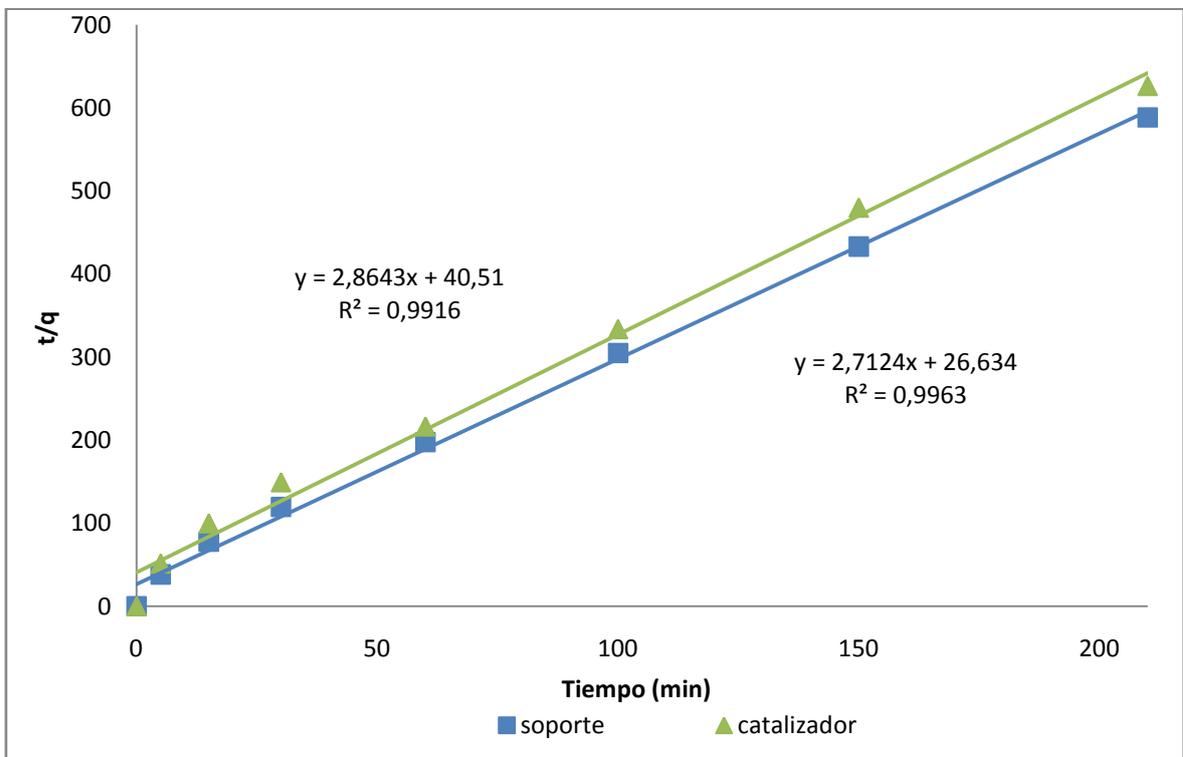


Fig. 0.3 Ajuste de cinéticas de adsorción a modelo de pseudo segundo orden empleando una dosis de 25 mg/L del soporte LQ1000 y catalizador (desarrollado por Arias, 2008), adicionados por separado.

Como se puede observar en las figuras 4.2 y 4.3 el modelo de pseudo segundo orden describe de manera más adecuada los resultados de las cinéticas de adsorción con el soporte LQ1000 y el catalizador ya que los valores del coeficiente de regresión lineal son superiores a los del modelo de primer orden. El hecho de que los resultados se hayan ajustado mejor al modelo de pseudo segundo orden sugiere una adsorción de tipo química o quimisorción.

La tabla 4.2 resume los valores de coeficientes obtenidos para ambos modelos de cinéticas de adsorción de ambos materiales evaluados en este estudio. En particular, la capacidad al equilibrio (q_{eq}) del modelo de pseudo segundo orden (el que mejor describe los datos experimentales) es similar al reportado en literatura.

Tabla 0.2 Parámetros de regresión lineal para los modelos de pseudo primer y segundo orden.

Proceso	Pseudo primer orden			Pseudo segundo orden		
	k_1	q_{eq} (mg/g)	R^2	q_{eq} (mg/g)	k_2	R^2
Soporte LQ1000	-0.01	0.22	0.92	0.36	0.27	0.99
Catalizador	-0.01	0.25	0.92	0.35	0.20	0.99

4.3 Pruebas de oxidación de atrazina

4.3.1 Pruebas de oxidación (sin luz y sin ultrasonido): etapa 1

A continuación se presentan el valor promedio de tres mediciones realizadas en las primeras pruebas de oxidación de atrazina con: a) peróxido de hidrógeno y b) peróxido de hidrógeno, combinado por pareja, con cloruro férrico (reactivo de Fenton clásico o en fase homogénea), con el catalizador Fe_xO/C^* sintetizado por Arias (2008) y con el soporte LQ1000 (reactivo de Fenton en fase heterogénea).

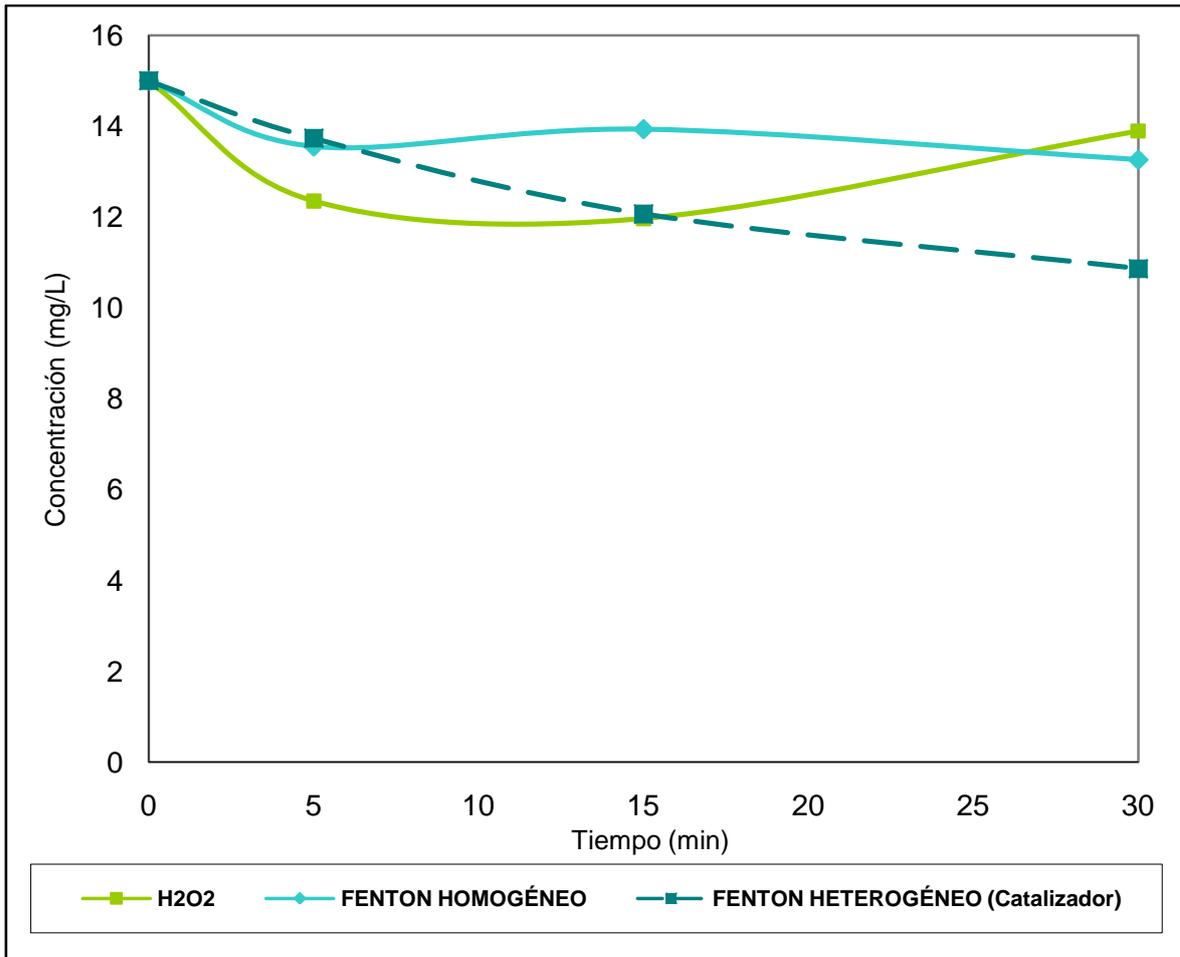


Fig. 0.4 Concentración residual de atrazina en función del tiempo para la remoción de atrazina en agua mediante varios procesos de oxidación (pH= 6 - 6.5, T= 20°C, Ci atrazina= 15 mg/L).

Analizando la figura 4.4 se puede observar que el proceso más eficiente para la degradación de atrazina en esta primera etapa de pruebas de oxidación es el proceso de Fenton en fase heterogénea (catalizador), debido a que presentó la mayor remoción con 27.6%, permitiendo obtener a los 30 minutos de reacción un efluente con una concentración de 10.86 mg/L de atrazina.

Para el caso del proceso de Fenton en fase homogénea y el H₂O₂ tuvieron poca contribución en la reacción con menos del 10% de remoción, con concentraciones finales de respectivamente 13.26 y 13.91 mg/L de atrazina .

4.3.2 Pruebas de oxidación con luz UV: etapa 2

En este apartado se reportan los resultados obtenidos de la combinación de los procesos simples con luz UV presentando primeramente los gráficos de oxidación de atrazina.

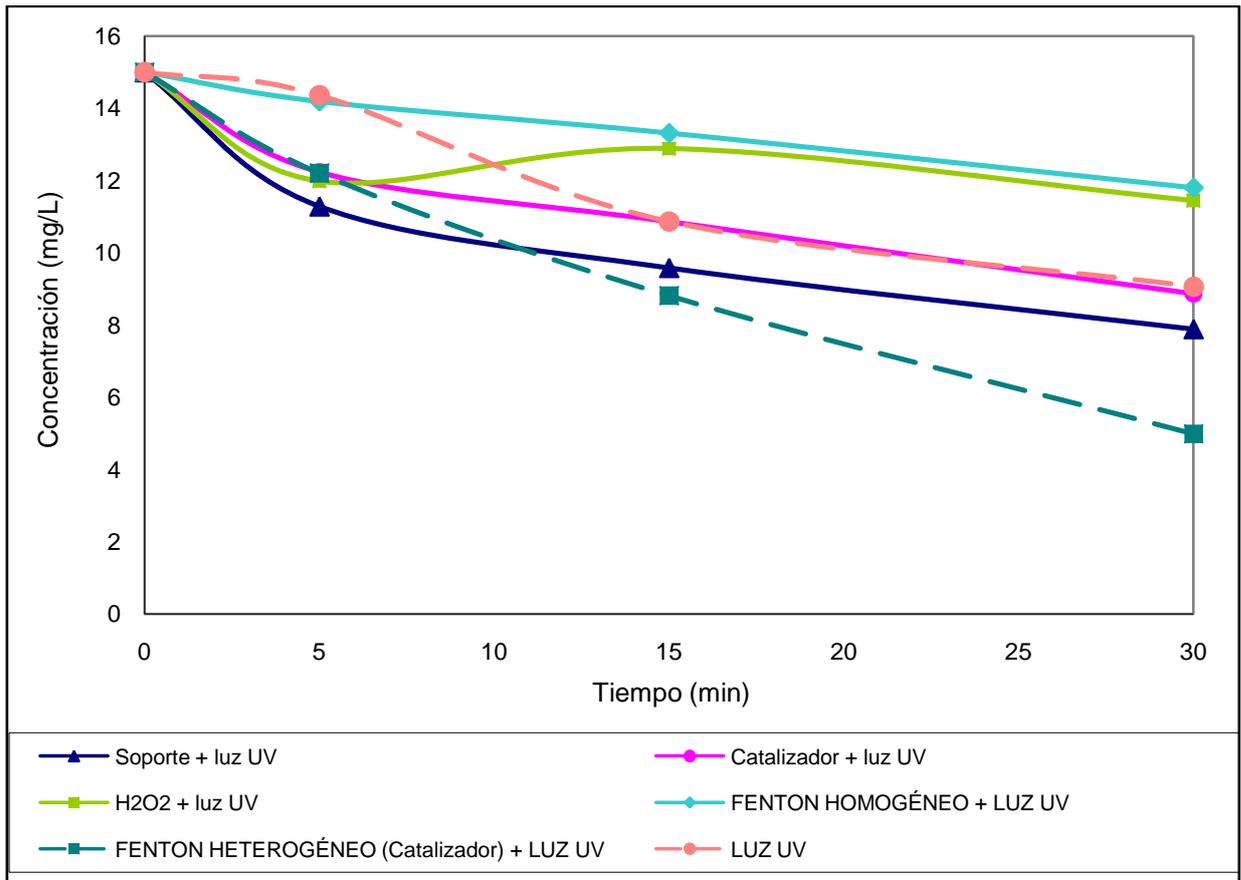


Fig. 0.5 Concentración residual de atrazina en función del tiempo para la remoción de atrazina en agua mediante varios procesos combinados con luz UV (pH= 6 - 6.5, T= 20°C, Ci atrazina= 15 mg/L).

Como se puede observar en el gráfico anterior (Figura 4.5) el proceso más eficiente en la degradación de atrazina es el proceso de Fenton heterogéneo con catalizador con una concentración residual de 4.99 mg/L de atrazina al término de 30 minutos, seguido del proceso de luz UV en combinación con el soporte con 7.88 mg/L de atrazina residual, con respectivamente 66.73% y 47.46% de eficiencia de oxidación.

Cabe señalar que en el análisis en HPLC en el caso del uso de luz UV, se encontraron algunos subproductos los cuales no fueron identificados en este estudio, sin embargo éstos no se presentaron o fueron igualmente degradados en los demás procesos y que en consecuencia da algunos puntos negativos a este proceso a pesar de haber contribuido con casi 50% de degradación del contaminante.

4.3.3 Pruebas de oxidación con ultrasonido: etapa 3

A continuación se presentan los resultados de la tercera etapa donde se muestran los resultados obtenidos de los procesos de oxidación anteriormente presentados, con excepción de la luz UV, pero combinados en este caso con ultrasonido.

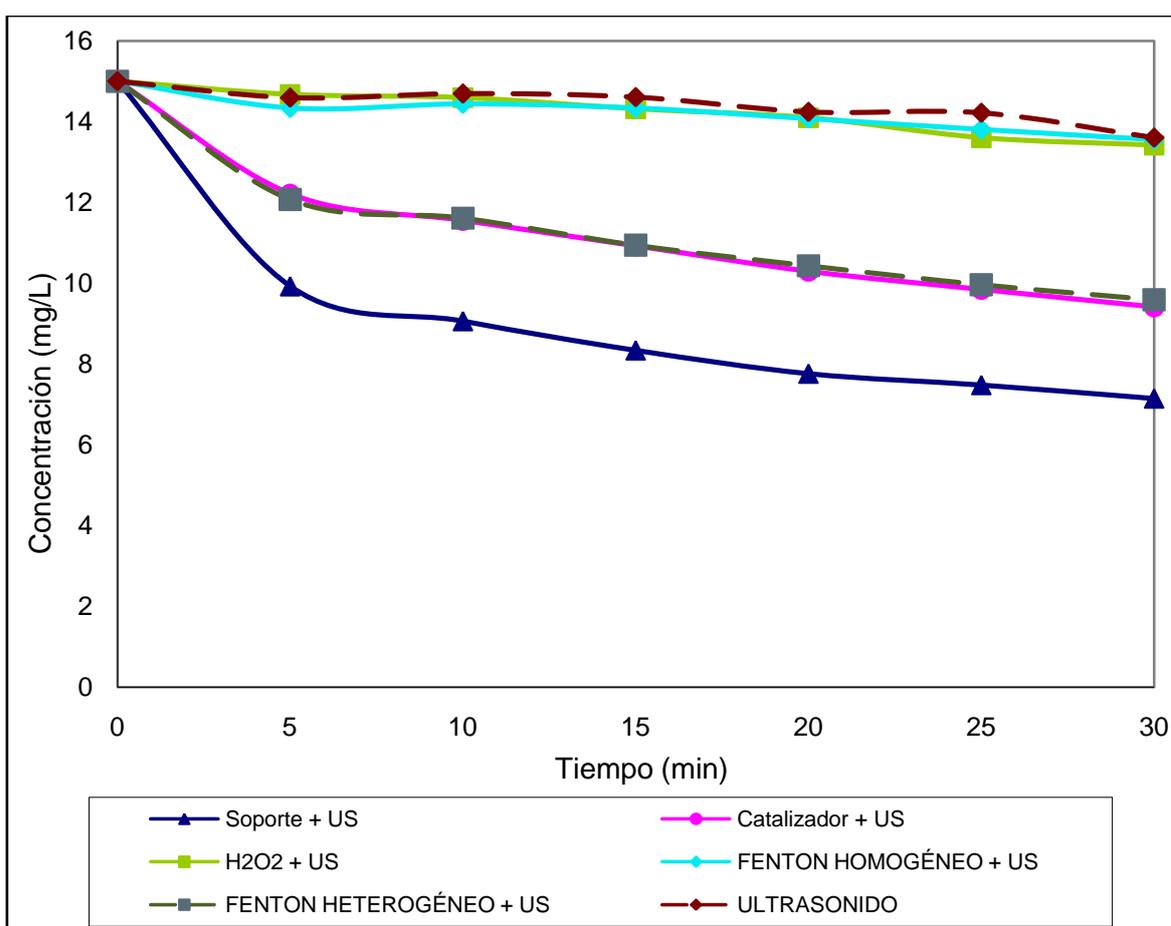


Fig. 0.6 Concentración residual de atrazina en función del tiempo para la remoción de atrazina en agua mediante varios procesos combinados con ultrasonido (pH= 6 - 6.5, T= 20°C, Ci atrazina= 15 mg/L).

Como se puede observar en la Fig. 4.6, la contribución del ultrasonido fue poco significativa en la reacción de degradación de atrazina, teniendo al término de 30 minutos una concentración residual de 13.06 mg/L de atrazina, representando sólo un 9.33% de efectividad. Tomando en cuenta estos datos queda claro que la combinación del ultrasonido con los demás procesos produce efectos negativos, como el catalizador, H₂O₂ y Fenton homogéneo que presentan menos de un 25% de oxidación de atrazina al término de los 30

minutos, en comparación con los resultados obtenidos en los procesos o etapas anteriores que son más altos estos porcentajes de degradación.

Para el proceso en el que se utilizó el soporte LQ1000 y ultrasonido, al término de 30 minutos se registró una concentración residual de atrazina de 7.14 mg/L; siendo este proceso el que más contribuye en la degradación de la atrazina, pero esto se debe a un fenómeno de adsorción, y no tanto a la contribución del ultrasonido en la reacción. En el caso del ultrasonido acoplado al catalizador o al reactivo de Fenton en fase heterogénea se tuvieron concentraciones residuales respectivamente de 9.41 y 9.58 mg/L.

La baja contribución del ultrasonido a la reacción de degradación de atrazina, en general, puede ser por dos razones principales:

- Se ha demostrado previamente que, en solución acuosa a 20 kHz, la formación de los radicales OH^\bullet y de H_2O_2 es muy baja para realizar la degradación de compuestos orgánicos lo que esto provoca la ausencia de la ruptura de uniones químicas, lo que sugiere que las reacciones con radicales oxidantes no se estén produciendo (Masanori Sato *et al.*, 2000).
- La producción de H_2O_2 se puede ver favorecida por la acción de un gas disuelto, pero en este caso el O_2 que se utilizó, no tuvo un efecto positivo.

4.4 Constantes de velocidad en los procesos de oxidación

4.4.1 Constantes de velocidad del proceso de oxidación (etapa 1)

Para calcular las constantes de velocidad en este estudio se utilizó el modelo matemático reportado por Chan y Chu (2003); el cual se presenta a continuación:

$$\frac{C}{C_0} = 1 - \frac{t}{\rho + \sigma t} \dots\dots\dots (4.4)$$

Donde:

C: concentración residual de atrazina (mg/L);

t: tiempo de reacción (min);

C₀: concentración inicial de atrazina (15 mg/L);

ρ: velocidad inicial de oxidación de atrazina (mg/L min);

σ: capacidad máxima de oxidación (adimensional)

Derivando la ecuación 4.4, tenemos

$$\frac{d\left(\frac{C}{C_0}\right)}{dt} = \frac{-\rho}{(\rho + \sigma)^2} \dots\dots\dots (4.5)$$

Cuando no es cero, la pendiente original, por lo tanto, se puede resolver como:

$$\frac{dC/C_0}{dt} = -\frac{1}{\rho} \dots\dots\dots (4.6)$$

Y su significado físico es la degradación inicial de atrazina en el proceso. Por lo tanto, entre más alto sea el valor de 1/ρ, más rápida será la oxidación de atrazina. Siendo el inverso de σ (1/σ) la constante máxima de oxidación teórica de la atrazina, que es equivalente a la capacidad máxima de oxidación al final de la reacción:

$$\frac{1}{\sigma} = 1 - \frac{C_{t \rightarrow \infty}}{C_0} \dots\dots\dots (4.4)$$

Utilizando el modelo anterior con los datos experimentales obtenidos en este trabajo, tenemos en la tabla 4.3 respectivamente las constantes calculadas utilizando ese modelo:

Tabla 0.3 Valores de las constantes de velocidad de oxidación de atrazina empleando diferentes procesos.

Proceso	$1/\rho$ (mg/L min)	$1/\sigma$	R^2
H ₂ O ₂	1.04	0.21	0.68
Fenton heterogéneo (catalizador)	1.02	0.28	0.94
Fenton homogéneo	1.00	0.12	0.98

Se observa en la tabla 4.3 los valores de las constantes ρ y σ ; en esta etapa se muestra que el proceso de Fenton heterogéneo (con catalizador) tiene el mejor desempeño con una velocidad inicial de remoción de 1.02 mg/L min y 0.28 para el caso de la capacidad máxima de oxidación. Para el caso del H₂O₂ obtuvo la mejor velocidad de remoción pero su coeficiente de correlación es muy bajo y teniendo una capacidad de máxima de oxidación de 0.21. El proceso de Fenton homogéneo se obtuvo 1.00 mg/L min con respecto a la velocidad inicial de remoción y 0.12 en la capacidad máxima de oxidación.

4.4.2 Constantes de velocidad para el proceso de oxidación avanzada con luz UV

Para el cálculo de las velocidades de oxidación se utilizó el mismo modelo matemático presentado en la primera etapa de este estudio.

Tabla 0.4 Valores de las constantes de velocidad de oxidación de atrazina con diferentes procesos de oxidación combinados con luz UV.

Proceso + luz UV	$1/\rho$ (mg/L min)	$1/\sigma$	R^2
Luz UV	1.00	0.40	0.94
Soporte LQ1000	1.10	0.48	0.83
Catalizador	1.06	0.41	0.90
H ₂ O ₂	1.00	0.24	0.98
Fenton heterogéneo (catalizador)	1.05	0.67	0.97
Fenton homogéneo	1.00	0.22	0.99

En la tabla 4.4 se puede observar los valores de las constantes ρ y σ ; en esta etapa con luz UV se muestra que los procesos con soporte y con el catalizador se obtuvieron los valores más altos de velocidad inicial de oxidación, teniendo

respectivamente 1.10 y 1.06 mg/L min, y la capacidad máxima de oxidación con 0.48 y 0.41. Para el caso del proceso de Fenton en fase heterogénea (con catalizador) presenta el tercer mejor valor de velocidad inicial de oxidación con 1.05, sin embargo, presenta la mayor capacidad máxima de oxidación (0.67) y esto se ve reflejado en la concentración de atrazina residual correspondiente a este proceso (fig. 4.5). El proceso con luz UV, H₂O₂ y Fenton en fase homogénea presenta una velocidad inicial de remoción de 1.00 mg/L min en los tres casos y una capacidad máxima de oxidación de 0.40, 0.24 y 0.22 respectivamente.

Comparando esta segunda etapa (luz UV) con la primera (fase oscura), se observa un considerable aumento en la capacidad máxima de oxidación teniendo que el aporte de energía externa aumenta la eficiencia de los procesos.

4.4.3 Constantes de velocidad para el proceso de oxidación avanzada con ultrasonido

Tabla 0.5 Valores de las constantes de velocidad de oxidación de atrazina sin y con ultrasonido.

Procesos con ultrasonido	1/ρ (mg/L min)	1/σ	R ²
ultrasonido	1.01	0.03	0.52
Soporte LQ1000	1.04	0.40	0.85
Catalizador	1.02	0.23	0.88
H ₂ O ₂	1.00	0.03	0.89
Fenton heterogéneo (catalizador)	1.02	0.23	0.85
Fenton homogéneo	1.00	0.04	0.61

En la tabla 4.5 se puede observar los valores de σ; que permiten determinar que al combinar los diferentes procesos con ultrasonido, estos se ven afectados de manera negativa, obteniendo capacidades máximas de oxidación en algunos casos de prácticamente cero, viéndose reflejado en la poca degradación de atrazina que se obtuvo en esta tercera etapa.

En el anexo IV se reportan todos los valores de 1/ρ, 1/σ, r² y concentración final de atrazina.

4.4 Consumo de H₂O₂

4.4.1 Consumo de H₂O₂ etapa 1

En la tabla siguiente se presentan los resultados del porcentaje de remoción alcanzado en cada proceso y el porcentaje de H₂O₂ consumido para tal efecto.

Tabla 0.6 Comparación de porcentajes de atrazina removida contra consumo de H₂O₂

Proceso	% de atrazina removida	% H ₂ O ₂ consumido
H ₂ O ₂	7.40	99.55
Fenton heterogéneo (catalizador)	27.60	99.63
Fenton heterogéneo (soporte)	39.94	99.69
Fenton homogéneo	11.60	99.60

Como se puede observar en la tabla 4.6 el porcentaje de H₂O₂ consumido es prácticamente total al término de los 30 minutos en todos los casos, siendo el proceso de Fenton heterogéneo (soporte) el que más H₂O₂ consumió con un 99.63%.

4.4.2 Consumo de H₂O₂ etapa 2 luz UV

En la tabla 4.7 se presentan los resultados del porcentaje de remoción alcanzado en cada proceso y el porcentaje de H₂O₂ consumido para tal efecto.

Tabla 0.7 Comparación de porcentajes de atrazina removida contra consumo de H₂O₂.

Proceso	% de atrazina removida	% H ₂ O ₂ consumido
H ₂ O ₂	23.73	99.60
Fenton heterogéneo	66.73	99.58

(catalizador)		
Fenton heterogéneo (soporte)	83.40	99.74
Fenton homogéneo	21.06	99.63

Como se puede observar en la tabla 4.7 el porcentaje de H₂O₂ consumido es prácticamente total al término de los 30 minutos siendo en este el proceso de Fenton heterogéneo (soporte) el que más H₂O₂ consumió con un 99.63%.

4.4.3 Consumo de H₂O₂ (ultrasonido)

En la tabla 4.8 se presentan los resultados para el porcentaje de remoción alcanzado en cada proceso y el porcentaje de H₂O₂ consumido para tal efecto

Tabla 0.8 Comparación de porcentajes de atrazina removida contra consumo de H₂O₂.

Proceso	% de atrazina removida	% H ₂ O ₂ consumido
H ₂ O ₂	10.60	99.55
Fenton heterogéneo (catalizador)	36.13	99.50
Fenton heterogéneo (soporte)	47.86	99.91
Fenton homogéneo	9.66	99.55

Como se puede observar en la tabla 4.8 el porcentaje de H₂O₂ consumido es prácticamente total al término de los 30 minutos.

4.5 Proceso de Fenton en fase heterogénea

Teniendo los resultados para cada uno de los procesos y analizando la contribución de los mismos en la de degradación de atrazina, en este apartado se realizará un análisis del proceso de Fenton heterogéneo (con catalizador y con soporte LQ1000) en sus tres etapas (simple, con luz UV y U.S) para determinar cuál de estos es más eficiente.

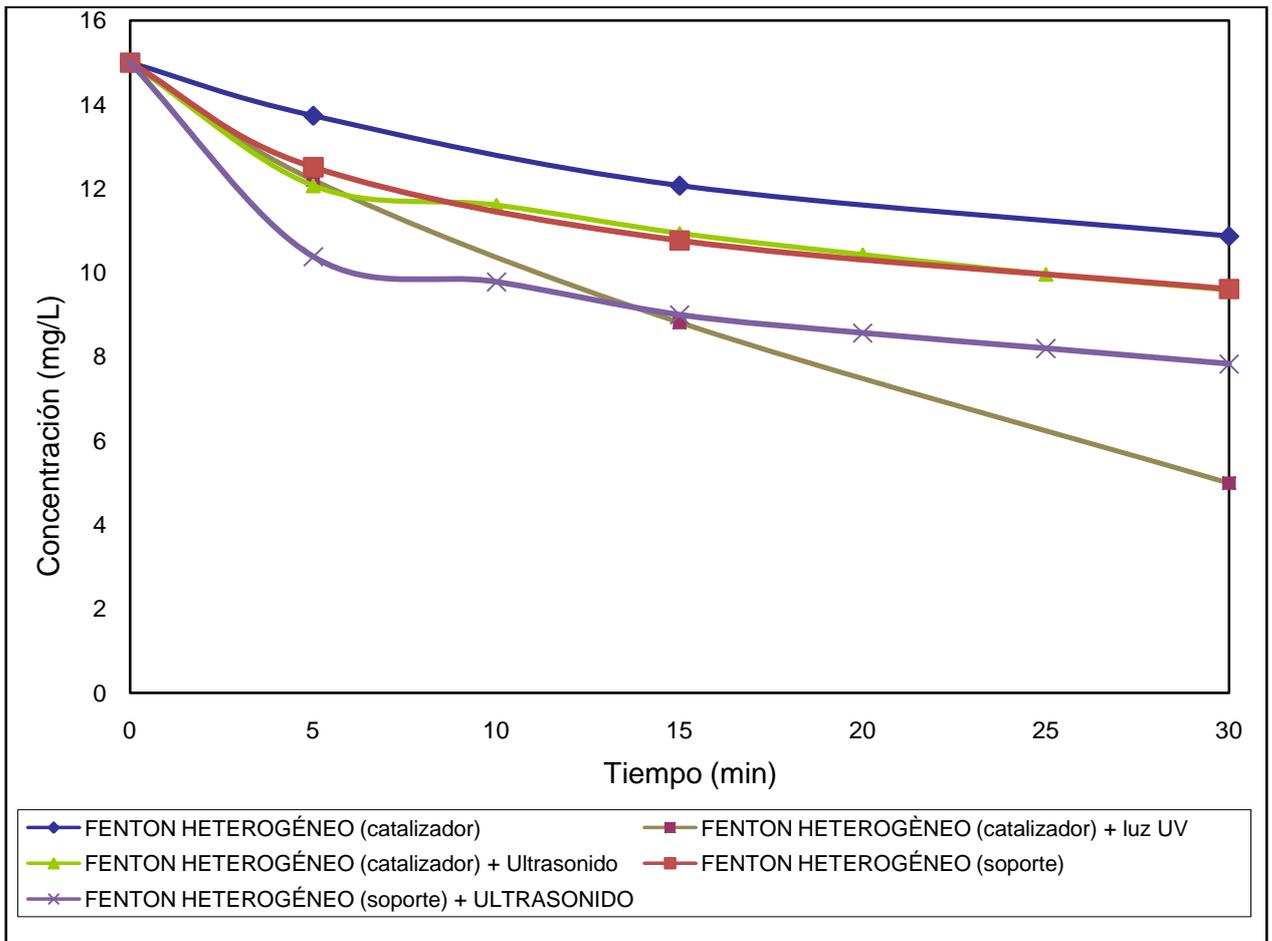


Fig. 0.7 Concentración residual de atrazina en función del tiempo aplicando los procesos de Fenton heterogéneo y en combinación con luz UV o ultrasonido (pH= 6 - 6.5, T= 20°C, Ci atrazina= 15 mg/L).

Como ya se había observado anteriormente el proceso de Fenton heterogéneo con luz UV es el que obtuvo mayor contribución en la reacción para la degradación de atrazina en agua, cabe mencionar que el proceso con solo luz UV también obtuvo un importante efecto sobre nuestro contaminante pero este presentó subproductos en la reacción que fueron eliminados posteriormente al combinarlo con el proceso de Fenton heterogéneo. En este estudio se obtuvo más de un 83 % de degradación tomando en cuenta que las condiciones de reacción son considerablemente más bajas con 30 minutos y una cantidad de foto catalizador menor con 25 mg/L.

Comparando el desempeño del soporte LQ1000 y el catalizador en fase oscura se puede observar que el soporte fue más eficiente siendo la posible

causa el área de contacto del soporte ya que ésta presenta 435 m²/g mientras que el catalizador 373 m²/g.

Comparando estos resultados a datos reportados en otros estudios, aplicando similares condiciones, tenemos lo siguiente: Arias (2008) obtuvo con el proceso de Fenton heterogéneo con luz UV más del 95% de remoción y para el proceso de Fenton heterogéneo simple un 80%, con un tiempo de 120 min y una dosis de catalizador de 100 mg/L.

Por su parte, Parra y Stanca (2004) obtuvieron un porcentaje de remoción de atrazina que osciló entre 80% y 92% en 90 minutos de tiempo de reacción y con dosis de foto catalizador respectivamente de 466 mg/L y 200 mg/L; Krýsová *et al.*, (2003) y Barreiro *et al.*, (2007), alcanzaron una degradación similar (respectivamente 93% y 95%), pero en un tiempo considerablemente mayor (respectivamente de 44 y 120 h).

Tabla 0.9 Valores de la capacidad y constante de adsorción de atrazina al equilibrio, reportados por Chingombe *et al.* (2006), Arias (2008) y los obtenidos en este estudio utilizando modelos cinéticos de pseudo segundo orden.

Pseudo segundo orden					
Material	Conc. (mg/L)	q _{eq} (mg _{atrazina} /g _{cat})	k _{ads} (g _{cat} /mg _{atrazina} min)	Coefficiente de correlación	Referencia
Carbón mineral F400	4	18.59	1.93 x 10 ⁻³	0.99	Chingombe <i>et al.</i> (2006)
F400AN	2	8.51	3.42 x 10 ⁻³	0.99	
	4	18.87	1.35 x 10 ⁻³	0.99	
F400AN	2	8.23	3.44 x 10 ⁻³	0.99	
Catalizador A	50	73.69	2.4 x 10 ⁻³	0.99	Arias (2008)
Catalizador B	50	59.81	3.3 x 10 ⁻³	0.99	
Soporte LQ1000	15	0.36	0.27	0.99	Este estudio

Catalizador A	15	0.35	0.20	0.99	
------------------	----	------	------	------	--

Como se puede observar en la tabla 4.9 las constantes de equilibrio de los dos materiales evaluados en este estudio fueron significativamente más altas que los valores reportados en los anteriores estudios mencionados, lo que corresponde a que se llega más rápido al equilibrio.

Con lo que respecta a las constantes de velocidad en los procesos de oxidación se tiene lo siguiente:

Tabla 0.10 Constantes de velocidad de oxidación obtenidas en este estudio y las de datos reportados por Arias (2008)

Proceso	$1/\rho$ (mg/L min)	$1/\sigma$	R^2
Arias (2008)			
Fenton heterogéneo (catalizador A)	1.11	0.83	0.77
Fenton heterogéneo (catalizador B)	1.14	0.87	0.78
Fenton heterogéneo con luz UV (catalizador A)	1.14	0.96	0.84
Fenton heterogéneo con luz UV (catalizador B)	1.17	0.94	0.78
Este estudio			
Fenton heterogéneo (catalizador A)	1.02	0.28	0.94
Fenton heterogéneo con luz UV (catalizador A)	1.05	0.67	0.97

Se observa en la tabla 4.10 que los valores de la velocidad inicial de oxidación y de la capacidad máxima de oxidación son menores en este estudio con respecto a las reportadas por Arias (2008), sin embargo, se obtuvieron buenos resultados en el proceso de Fenton heterogéneo con luz UV, teniendo un alto porcentaje de degradación en condiciones experimentales más bajas.

CONCLUSIONES

En este estudio se determinó que el sistema de oxidación compuesto por el reactivo de Fenton en fase heterogénea y asistido con luz UV (RFHetUV) presentó una mayor factibilidad que el asistido con ultrasonido (RFHetUS) para la remoción de atrazina. La anterior conclusión se basa en los siguientes resultados:

La comparación de los valores de las constantes de velocidad de oxidación de atrazina aplicando RFHetUV permitió determinar que no fueron significativamente diferentes que los valores obtenidos para RFHetUS. En cuanto los valores de las constantes de la capacidad máxima de oxidación de atrazina por estos sistemas, *a priori*, el último sistema de oxidación presentó un valor 50% menor al del primer sistema.

El sistema del reactivo de Fenton heterogéneo asistido con luz UV permitió obtener el mayor porcentaje de oxidación de atrazina en agua con un 60 % un pH de 6, una temperatura de 20 °C y un tiempo de reacción de 30 minutos. Bajo estas mismas condiciones el RFHetUS presentó 40% de degradación.

La luz UV presentó un efecto más importante, respecto al del ultrasonido, sobre la eficiencia de oxidación de atrazina en agua con la reacción de Fenton heterogéneo. Esto se puede explicar debido a que a la frecuencia emitida por el procesador ultrasónico (20 kHz) la descomposición de los componentes del agua no se da de manera eficiente, lo que conllevaría a un aumento en el tiempo de reacción lo cual afecta de manera negativa al proceso.

BIBLIOGRAFÍA

Andreozzi R., Caprio V., Insola A., Marotta R. *Advanced oxidation processes (AOP) for water purification and recovery. Catalysis Today*, 53, 51-59, 1999.

Arrojo S., Benito Y. y Martínez A. *A parametrical study of disinfection with hydrodynamic cavitation, Ultrasonic Sonochemistry*, 15, 903-908, 2008.

Arslan I. y Balcioglu A.. *Degradation of Commercial Reactive Dye by Heterogeneous and Homogeneous Advanced Oxidation Processes: a Comparative Study. Dyes and Pigments* 43: 95-108, 1999.

Balcioglu I. A. y Arslan I. *Partial oxidation of reactive dye and synthetic textile dye-bath by O_3 and O_3/H_2O_2 processes. Water Science and Technology*, 34, 2, 221-228, 2001.

Bandala E. R., Corona B., Guisar R. y Uscanga M., *Aplicaciones de Procesos Avanzados de Oxidación en la Desactivación Secuencial de Microorganismos Resistentes en Agua, Ciencia Ahora*, 20, 10, 2007.

Barreiro J., Capelato M. , L. Martin-Neto , H. Bruun. *Oxidative decomposition of atrazine by a Fenton-like reaction in a H_2O_2 /ferrihydrite system. Water Research*. 41: 55 – 62, 2007.

Baysal B.. *Decomposition of Hydrogen Peroxide by Ferric Ions the Equilibrium Concentration of Ferric Ions in this System. Institute of Physical Chemistry, Science Faculty, University of Ankara*, 1955.

Beltran F. J., González M. y González J. F., *Industrial Wastewater Advanced Oxidation. Part 1. UV Radiation in the Presence and Absence of Hydrogen Peroxide. Wat. Res.*, 31, 10, 2405-2414, 1997.

Bianchi C , Pirola C. , Ragaini V. , Selli E.. *Mechanism and efficiency of atrazine degradation under combined oxidation processes. Applied Catalysis B.* 64: 131-138, 2006.

Bremner D.H., Molina R., Martínez F., Melero J. A. y Segura Y.. *Degradation of phenolic aqueous solutions by high frequency sono-Fenton systems (US-Fe₂O₃/SBA-15-H₂O₂), Applied Catalysis B: Environmental,* 90, 380-388, 2009.

Brillas E., Mur E., Sauleda R., Sánchez L., Peral J., Deménech X, Casado J. *Aniline mineralization by AOP's: anodic oxidation, photocatalysis, electro-Fenton and photoelectron-Fenton processes. Applied CatalysisB: Envirnmntal,* 16, 31-42, 1998.

Castro C. S., Guerrero M.C., Goncalves M., Luiz C. A. Oliveira, Alexander S. Anastácio. *Activated carbon/iron oxide composites for the removal of atrazine from aqueous medium, Journal of Hazardous Materials,* 165, 609-614, 2009.

Carabias-Martínez R.; Rodríguez-Gonzalo E.; Herrero-Hernández E.; Sánchez-San Román F., Prado-Flores M., *Determination of herbicides and metabolites by solid-phase extraction and liquid chromatography Evaluation of pollution due to herbicides in surface and groundwaters. J. of Chromatography A.* 950: 157-166, 2002.

Carabias-Martínez R., Rodríguez-Gonzalo E., Miranda-Cruz E., Domínguez-Álvarez J., Hernández-Méndez J., (2006). *Comparison of a non-aqueous capillary electrophoresis method with high performance liquid chromatography for the determination of herbicides and metabolites in water samples. J. of Chromatography A.* 1122: 194-201.

CEE (Comisión Económica europea), 2004.

Cisneros R.L., Gutarra A., Litter M. I. *Photodegradation of azo dye of the textile industry, Chemosphere,* 48, 393-399, 2002.

Collings A. F. y Gwan P. B.. *Ultrasonic destruction of pesticide contaminants in slurries, Ultrasonic Sonochemistry*, 2009.

Collin J., Puma G. L., D. Krishnaiah. *Sonophotocatalysis oxidation process, Ultrasonics Sonochemistry*, 16, 586-589, 2009.

Chan W., Chu K. H., *Model applications and mechanism study on the degradation of atrazine by Fenton`s system, Journal of Hazardous Materials B118*, 227-237, 2005.

Chen C., Lei P., Ji H., Ma W. y Zhao J.. *Photocatalysis by Titanium Dioxide and Polyoxometalate/TiO₂ Cocatalysts. Intermediates and Mechanistic Study. En: Enviromental Science & Technology*. 38, 1, 329-337, 2004.

Chiron S., Fernandez- Alba A., Rodriguez A. y García E. *Pesticide Chemical Oxidation. Wat. Res.*, 34, 2, 366-377, 2000.

Chu W., Chan K., Kwan C., Choi K. *Degradation of atrazine by modified stepwise-Fenton`s processes. Chemosphere*. 67: 755–761, 2007.

Chamarro E., Marco A. y Esplugas S., *Use of Fenton reagent to improbé organic Chemicals biodegradability. Wat. Res.* 35,4, 1047-1051, 2001.

Chiristian E., Steinberg W., Lorenz Renate and Spieser Hunrich. *Effects of atrazine on swimming behavior of zebrafish, brachydanio reiro, Wat. Res. Vol. 29, No. 3, pp. 981-985, 1995.*

De Laat J., Le T. G. *Effects of chloride ion son the iron(III)-catalyzed decomposition of hydrogen peroxide and on the efficiency of the Fenton-like oxidation process. Applied Catalysis B: Environmental*, 66, 137-146, 2006.

Deng B., Burris D. R., and Campbell T. J.,. *Reduction of Vinyl Chloride in Metallic Iron-Water System. Environ. Sci. Technol.*, 33 (15), 2651-2656, 1999.

DeNoyelles F., Kettle W.D. and Sinn D.E., *The responses of plankton communities in experimental ponds to atrazine, the most heavily used pesticide in the United States*. Ecology 63: 1285-1293, 1982.

Dewey S.L. *Effects of the herbicide atrazine on aquatic insect community structure and emergence*. Ecology 67(1): 148-162, 1986.

Di Palma L., Ferrantelli P. y Petrucci E. *Experimental study of the remediation of atrazine contaminated soils through soil extraction and subsequent peroxidation*. Journal O Hazardous Materials B99, 265-276, 2003.

Dopazo C. D.. *¿Cavitar o no cavitar? La inevitable ubicuidad de las burbujas*. 2008.

Eisler R. Atrazine (chapter 11). *Handbook of chemical risk assessment*, 2000.

Forero J. E., Ortiz O. P., Rios F. *Aplicación de procesos de oxidación avanzada como tratamiento de fenol en aguas residuales industriales de refinería*. CT&F, 3, 001, 97-109, 2005.

Gallard H., de Laat J. Legube t B., *Influence du pH sur la vitesse d`oxydation de composès orgaques par Fe(II)/H₂O₂. Mècanismes réactionnels et modèlisation*. New J. Chem., 22, 263-268, 1998.

Garcés L. F., Mejía E. A. y Santamaría J. J. *La fotocatalisis como alternativa para el tratamiento de aguas residuales*. Revista Lasallista de Investigación. 1, 1, 2005.

Ghodbane H. y Hamdaoui O. *Degradation of Acid Blue in aqueous media usig 1700 kHz ultrasonic irradiation: ultrasound/Fe(II) and ultrasound/ H₂O₂ combinations*, Ultrasonics Sonochemistry, 16, 593-598, 2009.

Giupponi. *The substitution of hazardous molecules in production process: the atrazine case study in Italian agricultural*, 2001.

Glaze, J.W. Kang y Chapin D.H., *The chemistry water treatment processes involving ozone, hydrogen peroxide and ultraviolet radiation*, *Ozone Sci. & Technol.*, 9, 335-352, 1987.

Gonzales M. C., Braun A. M. *Vacuum-ultraviolet (VUV) photolysis of water: Mineralization of atrazine*. *Chemosphere*, 28, 12, 2121-2127, 1994.

Gonzales M. C., Braun A. M. *Vacuum- UV photolysis of aqueous of nitrate. Effect organic matter* *J. of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 95, 67-72, 1996.

Guedes A. M. F. M., Madeira L. M. P., Boaventura R. A. R., Costa C. A. V.. *Fenton oxidation of cooking wastewater-overall kinetic análisis*. *Water Research*, 37, 3061-3069, 2003.

Hammed, B. H., Chin, L. H., Rengaraj., *Adsorption of 4-clorophenol onto Activated Carbon Prepared from Rattan Sawdust*, *Desalination*, 225, 185-198, 2008.

Héquet V., González C., Le Cloirec P. *Photochemical processes for atrazine degradation: Metodological approach*. *Water Research* 35: 4253-4260, 2001.

Hermann J. M. *Heterogeneous photocatalysis: Fundamentals and applications to the removal of various types of aqueous pollutants*. *Catalysis Today*, 53, 115-129, 1999.

Ho, Y. S.; McKay, G., Sorption of dye from aqueous solution by peat. *Chem. Eng. J.*, 70 (2), 115-124(1998).

Hua I. y Hoffmann M. R. *Optimization of Ultrasonic Irradiation as an Advanced Oxidation Technology*, *Environ. Sci*, 37, 2237-2243, 1997.

Jiang D., Zhao H., Zhang S. y John R.,. *Characterization of Photoelectrocatalytic Processes at Nanoporous TiO₂ Film Electrodes: Photocatalytic Oxidation of*

glucose. *The Journal of Physical Chemistry*. Vol. 107, No 46; p. 12774-12780, 2003.

Jiménez B.. *La contaminación ambiental en México: causas, efectos y tecnología apropiada*. Editorial Limusa. 925 p, 2001.

Joseph J. M., Destailats H, Hung H. y Hoffmann M. R. *The sonochemical Degradation of Azobenzene and Related Azo Dyes: Rate Enhancements via Fenton's Reactions*. *J. Phys. Chem. A*, 104, 301-307, 2000.

Kallel M., Belaid C., Boussahel R., Ksibi M., Montiel A. y Ellueuch B. Olive mill wastewater degradation by Fenton oxidation with zero-valent iron an hydrogen peroxide. *Journal o Hazardous Materials*, 163, 550-554, 2009.

Katsumata H., Kaneco S., Suzuki T., Ohta K., *Determination of atrazine and simazine in water samples by high-performance liquid chromatography after preconcentration with heat-treated diatomaceous earth*. *Analytica chimica Acta* 577, 214-219, 2006.

Katsumata H., Sada M., Kaneco S., Susuki T., Ohta K. y Yobico Y. *Humic acid degradation in aqueous solution by the photo-Fenton process*. *Chemical Engineering Journal*, 137, 225-230, 2008.

Kidak R. y Ince N. H. *Ultrasonic destruction of phenol and substituted phenols: A review of current research*, *Ultrasonics Sonochemistry*, 13, 195-199, 2006.

Kommineni S., Zoeckler J., Stocking A., Liang S., Flores A. y Kavanaugh M. *Advanced Oxidation Processes, Capitulo 3.0*, 2000.

Ku Y., Tu Y. y Ma C. *Efect of hydrogen peroxide on the decomposition of monochlorophenols by sonolysis in aqueous solution*, *Water Research*, 39, 1093-1098, 2005.

Lapertot M., Pulgarin C., Fernandez-Ibañez P., Maldonado M., Perez-Estrada L., Oller I., Geinjak W., Malato S., *Enhancing biodegradability of priority substances (pesticides) by solar photo-Fenton. Water Research* 40: 1086-1094. (2006).

Lee C. y Yoon J. *Temperature dependence of hydroxyl radical formation in the $h\nu/Fe^{3+}/H_2O_2$ and Fe^{3+}/H_2O_2 systems. Chemosphere*, 56, 923-934, 2004.

Legrini O., Oliveros E. y Braun A.M. *Photochemical processes for water treatment, Chem. Rev.*, 93, 671-698, 1993.

Li X. Z. y Li F. B. *Study of $Au/Au^{3+}-TiO_2$ photocatalysis toward visible Photooxidation for water and wastewater treatment. Environmental Science & Technology*. 35, 2381-2387, 2001.

Lin S. H. y Lo C. C. *Fenton process for treatment of desizing wastewater, Wat. Res.*, 31, 2050-2056, 1997.

Litter M. I. *Introduction to Photochemical Advanced Oxidation Processes for Water Treatment. Env. Chem.*, 2, Part M, 325-366, 2005.

Lyubchik S., Tikhonova L., Tarasenko Y., Galushko O., Galushko L., I. Fonseca. *Catalytic supports on the base of activated anthracites and synthetic carbons. Applied Surface Science* 252: 6084-6088, 2006.

López –Cueto G., Ostra M., Uribe C. y Zuriarrain J., *Fenton's reagent for kinetic determinations. Analytica Chimica Acta*, 515, 109-116, 2004.

Malpica de la Torre J. *Evaluación del Método Fenton para Producir Aguas y Lodos con fines de Rehuso. Fac. Química, UNAM*, 2002.

Martyanov I. N. y Klabunde K. J. *Study of Au/Au³⁺-TiO₂ photocatalysis toward visible Photooxidation for water and wastewater treatment.* *Environmental Science & Technology*. 35, 2381-2387, 2001.

Masanori Sato, Homare Itoh, Toshitaka Fujii. *Frequency dependence of H₂O₂ generation from distilled water* *Ultrasonics*. 38, 312–315, 2000.

McMurray T., Dunlop P., Birne J., *The photocatalytic degradation of atrazine on nanoparticulate TiO₂ films.* *J. Photoch. And Photobio. A. Chemistry* 182: 43-51. 2006.

Mills A. y Le Hunte S.. *An overview of semiconductor photocatalysis,* *J. of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 108, 1-35, 1997.

Neppolian B., Park J. y Choi H.. *Effect of Fenton-like oxidation on enhanced oxidative degradation of pra-chlorobenzoic acid by ultrasonic irradiation,* *Ultrasonics Sonochemosstry*, 11, 273-279, 2004.

Neyes E. y Baeyens J., *A review of classic Fento`s peroxidation as an advanced oxidation technique.* *Journal of Hazardous Materials*, B98, 33-50, 2003.

Nogueira, J., Sandra, T., Sandra, P., *Multiresidue screening of neutral pesticides in water samples by high performance liquid chromatography-electrospray mass spectrometry.* *Analytica chimica Acta* 505: 209-215, 2004.

Petrier C, Davidy B. Laguia S.. *Ultrasonic degradation at 20 kHz y 500 kHz of atrazina an pentachlorophenol in aqueous solution,* *Chemosphere*, 32, 9, 1709-1718, 1996.

Peyton G. R. y Glaze W. H., *Destruction of Polluants in Water with Ozone in Combination with Ultraviolet Radiation.* *Photolysis of Aqueous Ozone.* *Environ. Sci. Technol*, 22, 761-767, 1988.

Pignatello J. J. *Dark and Photoassisted Fe³⁺ Catalyzed Degradation of Chlorophenoxy Herbicides by Hydrogen Peroxide*, *Environ. Sci. Technol.*, 26, 944-951, 1992.

Qiang Z., Chang J., Huang C. *Electrochemical regeneration of Fe²⁺ in Fenton oxidation processes*. *Wat. Res.*, 37, 1308-1319, 2003.

Rivas F. J., Beltrán F. J., Frades J. y Buxeda P., *Oxidation of P-Hydroxybenzoic acid by Fenton's reagent*. *Wat. Res.*, 35, 2, 387-396, 2001.

Rivas F. J., Beltrán F. J., Garcia J. F., Navarrete V., Gimeno O., *Co-oxidation of p-hydroxybenzoic acid and atrazine by the Fenton's like system Fe(III)/H₂O₂*. *Journal of Hazardous Materials*, B91, 143-157, 2002.

Sánchez L., Doménech X., Casado J. y Peralta J. *Solar Activated Ozonation of Phenol and Malic Acid*. *Chemosphere*, 50, 1085-1093, 2003.

Sevimil M. F. y Kinaci C. *Decolorization of textile wastewater by ozonation and Fenton process*. *Water Science and Technology*, 45, 12, 279-296, 2002.

Safarzadeh-Amiri A., Bolton J. R. y Cater S. R.. *Ferrioxalate-Mediated Photoderadation of Organic Pollutants in Contaminated Water*, *Wat. Res.*, 31, 787-798, 1997.

Sawyer D. *Metal [Fe(II), Cu(I), Co(II), Mn(III)]/hydroperoxide-induced Activation of Dioxigen (*O₂*) for the Ketonization of Hydrocarbons: Oxygenated Fenton Chemistry*. *Coordination Chemistry Reviews* 165: 297-313, 1997.

Sedlak D. L. y Andren A. W.. *Oxidation of Chlorobenzene with Fenton's Reagent*, *Environ. Sci. Technol.*, 25, 4, 1991.

Steinberg C. E. W., Lorenz R. y Spieser O. H.. *Effects of atrazine on swimming behavior of zebrafish, brachydanio rerio*, *Wat. Res.*, 29, 3, 981-985, 1995.

Tran A., Hyne R., Doble P., *Determination of commonly used polar herbicides in agricultural drainage waters in Australia by HPLC. Chemosphere* 67: 944-953. 2007

Teel A. L., Warberg C. R., Atkinson D. A. y Watts R. J.. *Comparison of mineral and soluble iron Fenton's catalysts the treatment of trichloroethylene. Wat. Res.*, 35, 4, 977-984, 2001.

USEPA (United States Environmental Protection Agency), Interim preregistration Eligibility Decision for Atrazine. Office of Prevention, Pesticides and toxic Substances, 2003.

Virender Sharma K., Rivera Wayne, Joshi Vishwas N., Millero Frank J., y Don O'Connor. *Ferrate (VI) Oxidation of Thiourea. Environ. Sci. Technol.*, 33 (15), 2645-2650, 1999.

Walling Ch.. *Fenton's Reagent Revisited. Chem. Res.*, 8 (4), 125-131, 2002.

Wang S., Wu X. y Wang Y. *Sonolysis of pentachlorophenol by sole and dual-frequency ultrasonication, Environmental Science and Engineering. 2008.*

WHO (World Health Organization). Guidelines for drinking water-quality. Annex 4. Chemical summary tables. pp 488-493, 2004.

Yang L. Pulsed sonólisis of surfactants in aqueous solutions. 2006.

Zhimin Q., Jih-Hsing C., Chin-Pao H. *Electrochemical regeneration of Fe²⁺ In Fenton oxidation processes. Water Research* 37: 1308-1319, 2003.

Zhou T., Li Y., Wong F. y Lu X. *Enhanced degradation of 2,4-dichlorophenol by ultrasound in a new Fenton like system (Fe/EDTA) at ambient circumstance, Ultrasonics Sonochemistry*, 15, 782-790, 2008.

ANEXO I

Determinación de las dosis de los reactivos para todos los procesos realizados en este estudio.

A partir de la dosis de 25 mg/L de catalizador se calculó la dosis de Fe adicionado, para lo cual se tomó como base de cálculo que 100 mg de catalizador tiene 1.61 mg de hierro (Arias, 2008), obteniendo así 0.4 mg/L de Fe para 25 mg. Obteniendo la cantidad de Fe que se requiere en la reacción, para las pruebas con el proceso de Fenton homogéneo se determinó estequiométricamente que para obtener esa cantidad de Fe en la reacción se requieren 13 mg/L de FeCl_3 .

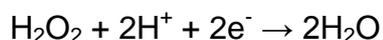
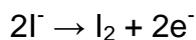
La determinación de la dosis de H_2O_2 se realizó con base en la información reportada en la literatura (Di Palma *et al.*, 2003), en la cual se menciona que la concentración de H_2O_2 a adicionar depende de la cantidad de hierro que se utilice y para obtener una mayor eficiencia se recomienda utilizar en general una relación másica de hierro: H_2O_2 igual a 1:10, debido a que este valor ha permitido alcanzar eficiencias de oxidación muy altas. Tomando como base de cálculo esta relación másica de Fe/ H_2O_2 y la dosis de hierro calculada anteriormente, se calculó que se requieren 3.96 mg/L de H_2O_2 .

Determinación de la concentración de la solución madre de peróxido de hidrógeno

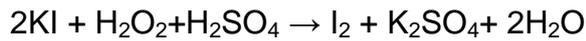
Método iodométrico (concentración $> 10^{-3} \text{ m}$) (34 mg/L)

Las soluciones madres de peróxido de hidrógeno pueden cuantificarse por este método. En medio ácido, la reacción de oxidación del yoduro a yodo es catalizada por la presencia de molibdato de amonio.

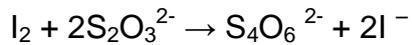
Las medias reacciones son:



La reacción completa es:



La reacción de yodo con los iones tiosulfato es:



Para conocer la concentración de una solución madre de peróxido con una concentración teórica de aproximadamente 300g/L hay que hacer una dilución 1:500 y determinar mediante este método.

Para la determinación se introducen sucesivamente en un matraz Erlenmeyer:

- 0.162 g de KI
- 2 mL de una solución de H_2SO_4 1N,
- 50 mL de la solución a cuantificar,
- 0.1 g de molibdato de amonio.

El yodo se forma a partir de una solución de tiosulfato de sodio 0.1N, en presencia de tiodeno o de una solución de almidón como indicador. Para la determinación, hay que titular con la solución de tiosulfato hasta que el color castaño de la mezcla contenida en el matraz cambie a color amarillo pálido. En ese momento hay que adicionar con la espátula una pequeña cantidad de tiodeno o 1 mL del indicador de almidón; la mezcla tomará una coloración azul intenso y se continúa titulando hasta que el color azul desaparezca.

La concentración de peróxido se calcula de acuerdo a la siguiente fórmula:

$$[\text{H}_2\text{O}_2] \text{ (mg/L)} = (V_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3} * N_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3} * 34) / (VE * 2)$$

Donde:

$V_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3}$ = Volumen de solución titulante (L)

$N_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3}$ = Normalidad de la solución titulante (0.1 mol/L)

34 = Peso molecular del H_2O_2

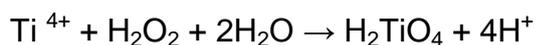
VE = Volumen total de muestra (L)

Determinación de las concentraciones inicial y residual de soluciones de peróxido de hidrógeno.

Una vez confirmada la concentración de la solución madre de peróxido de hidrógeno, el siguiente procedimiento se utiliza para determinar la concentración de soluciones de peróxido que se adicionan al inicio del experimento, así como la concentración residual al final del mismo.

Método colorimétrico ($6 \cdot 10^{-5} \text{ m} < \text{concentración} < 10^{-3} \text{ m} = 2.04 < \text{concentración} < 34 \text{ mg/L}$)

El principio de este método es la medida espectrofotométrica de un complejo formado por la reacción selectiva de los iones Ti(V) con el peróxido de hidrógeno en medio ácido (Eisenberg, 1943).



La medición se realiza en un matraz aforado de 10 mL con un contenido de 0.5 mL de una solución de $\text{Ti}(\text{SO}_4)_2$ la cual se completa hasta la línea de aforo con la solución a medir. Después de la homogeneización de la mezcla se forma un complejo color amarillo que es estable por seis horas a la oscuridad. Para hacer la determinación se prepara un blanco con agua destilada. La medición de la densidad óptica a 410 nm se realiza en un espectrofotómetro con cubetas de 1 cm de trayectoria óptica. Las concentraciones de H_2O_2 son calculadas como sigue:

$$[\text{H}_2\text{O}_2] \text{ (mg/L)} = (\Delta\text{D.O.}_{410\text{nm}} \text{VT } 34) / \epsilon\text{VE}$$

Donde:

$\Delta\text{DO}_{410\text{nm}}$ = (densidad óptica de la muestra - densidad del banco) a 410 nm

VT = volumen total de mezcla (10 mL)

ϵ = coeficiente de extinción molar ($790.32 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$)

VE = volumen de muestra dosificado

Otra forma de determinar la concentración de peróxido y el coeficiente de extinción molar es mediante una curva de calibración de la siguiente manera:

- Preparar muestras de H_2O_2 de concentraciones conocidas: 0.5, 1, 2, 2.5, 5, 10, 20, 30 y 40 mg/L.
- En un matraz aforado de 10 mL, agregar 0.5 mL de sulfato de titanio en y llenar hasta la marca del aforo con la solución de peróxido de hidrógeno.
- Preparar un matraz con 0.5 mL de sulfato de titanio y llenar con agua destilada a fin de usarlo como blanco.
- Medir la absorbancia a la longitud de onda máxima ($\lambda=410$ nm) para las distintas concentraciones.
- Construir una curva de calibración Absorbancia vs Concentración.

Las soluciones anteriores deben prepararse a partir de una solución de H_2O_2 de la cual se conoce perfectamente la concentración o con una solución de H_2O_2 normalizada con permanganato de potasio (patrón secundario), la cual debe normalizarse con oxalato de sodio (patrón primario). (ASTM, Designation: E 200-86, Preparation, standardization and storage of standard solutions for chemical analysis).

Se recomienda que las soluciones de peróxido de hidrógeno a adicionar en el experimento se preparen el mismo día para evitar su degradación.

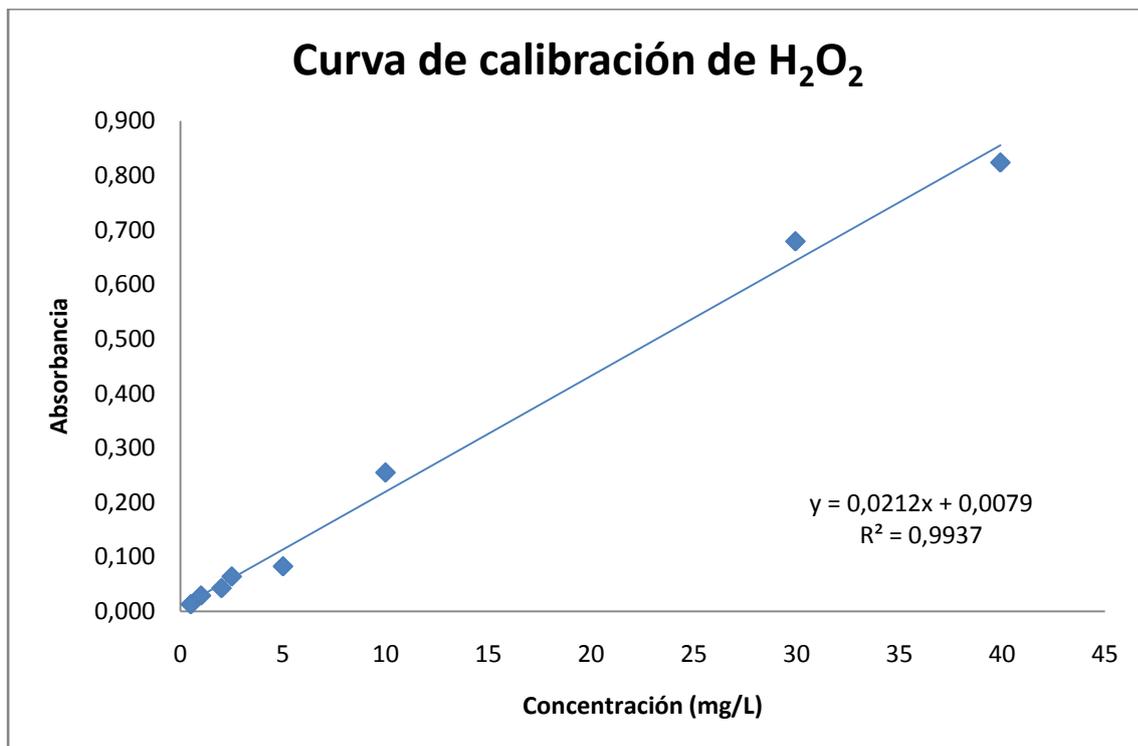


Figura 0.1 Curva de calibración del peróxido de hidrógeno.

Preparación del sulfato de titanio ($TiSO_4$) para la determinación del peróxido de hidrógeno

- Pesar 1 g de TiO_2 y disolver en 100 mL de H_2SO_4 concentrado.
- Dejar en digestión a $180^\circ C$ durante 72 h para la disolución total.
- Ya disuelto el TiO_2 , dejar enfriar.
- Aforar la solución obtenida a 500 mL con agua destilada. (Agregar lentamente el agua –reacción exotérmica -)
- Filtrar con fibra de vidrio de ser necesario. Lavar previamente la fibra de vidrio con agua destilada

ANEXO II

Concentraciones residuales de los procesos para la oxidación de atrazina en agua.

Tabla 0.1 Concentración de atrazina (mg/L) en función del tiempo (min) para los procesos de Fenton homogéneo, heterogéneo y sus diferentes componentes

Tiempo (min)	concentración de atrazina residual				
	Soporte	Catalizador	H2O2	F.HE	F.HO
0	15	15	15	15	15
5	11.65	12.64	12.35	13.72	13.55
15	10.21	11.29	12.02	12.06	13.94
30	8.76	9.98	13.91	10.87	13.26

Tabla 0.2 Concentración de atrazina (mg/L) en función del tiempo (min) para los procesos de Fenton homogéneo, heterogéneo y sus diferentes componentes combinados con luz UV

Tiempo	Soporte	Catalizador	Luz UV	H2O2	F. HO	F.HE
0	15	15	15	15	15	15
5	11.28	12.23	10.86	12.03	14.18	12.20
15	9.58	10.86	9.06	12.88	13.31	8.83
30	7.88	8.86	7.55	11.44	11.80	5.00

Tabla 0.3 Concentración de atrazina (mg/L) en función del tiempo (min) para los procesos de Fenton homogéneo, heterogéneo y sus diferentes componentes combinados con ultrasonido

TIEMPO	U. S	U. S con soporte	U. S con catalizador	U. S con H2O2	U. S con F. HO	U. S con F. HE
0	15	15	15	15	15	15
5	14.59	9.93	12.21	14.67	14.34	12.07
10	14.69	9.06	11.55	14.59	14.44	11.61
15	14.60	8.34	10.92	14.31	14.34	10.94
20	14.24	7.74	10.29	14.09	14.08	10.43
25	14.22	7.48	9.84	13.60	13.81	9.96
30	13.06	7.14	9.41	13.42	13.56	9.58

ANEXO III

Tabla 0.4 Estudios previos con uso de bajas frecuencias para degradación de compuesto con ultrasonido

Referencia	Condiciones ultrasonido	Compuesto a tratar
Young Ku_, Yu-Hsin Tu, Chih-Ming Ma Effect of hydrogen peroxide on the decomposition of monochlorophenols by sonolysis in aqueous solution Water Research 39 (2005) 1093–1098	150 W en la frecuencia de 20 kHz. El argón con un caudal constante de 0,03 l / min	monoclorofenol
Inez Hua and John E. Thompson, Wat. Res. Vol. 34, No. 15, pp. 3888±3893, 2000	Frecuencia =20, 80, 85, kHz y 140 W, t= 60min, con Ar y O ₂ (gas disuelto) 100ml/min, 20 min antes de sonicación.	inactivación de E. coli
Sergey I. Nikitenko , Philippe Moisy , Pierre Blanc , Charles Madic, C. R. Chimie 7 (2004) 1191–1199	(1)22kHz y 88W, (2) 20kHz, 35 W, y t=350min(1,2). argón (100 ml min ⁻¹)durante 10 min antes de sonicación	Hexafluoroacetiacetona y dibenzolmatno
B. Neppolian, Jong-Sup Park, Heechul Choi Effect of Fenton-like oxidation on enhanced oxidative degradation of para-chlorobenzoic acid by ultrasonic irradiation Ultrasonics sonochemistry 11 (2004) 273–279	20 kHz. 76 W/l.	Acido para-clorobenzoico
Christian Petrier, Bernard David, Serge Laguian.Ultrasonic degradation at 20 kHz and 500 kHz of atrazine and pentachlorophenol in aqueous solution :preliminary results. Cheraosphere, Vol. 32, No. 9, pp. 1709-1718, 1996	La energía ultrasónica en cada serie fue de 18,5 W a 20 kHz y 500 kHz.	Atrazina y pentaclorofenol
Inez Hua and Michael R. Hoffmann. Optimization of Ultrasonic Irradiation as an Advanced Oxidation Technology Environ. Sci. Technol. 1997, 31, 2237-2243	Frecuencias de 20, 40, 80, and 500 kHz,respectivamente en presencia de 4 diferentes gases de saturación(Kr, Ar, He,O ₂) a diferentes frecuencias. A temperatura de 25 a 30 °C	Producción de H ₂ O ₂ y radicals hidroxilo

ANEXO IV

Tabla 0.5 Cinéticas de oxidación calculadas para todos los procesos

Concentración inicial de reactivos	proceso	Velocidad de oxidación			Conc. Final atrazina (30min) mg/L
		1/ρ (mg/Lmin)	R ²	1/σ	
15mg/L atrazina 25mg/L soporte	Soporte	-	-	-	8.72
	Soporte +UV	1.10	0.83	0.48	7.88
	Soporte + US	1.04	0.85	0.40	7.14
15mg/L atrazina 25mg/L catalizador	Catalizador	-	-	-	9.97
	Catalizador + UV	1.06	0.90	0.41	8.86
	Catalizador + US	1.02	0.88	0.23	9.41
15mg/L atrazina 3.96mg/L H ₂ O ₂	H ₂ O ₂	1.04	0.68	0.21	13.89
	H ₂ O ₂ + UV	1.00	0.98	0.24	11.44
	H ₂ O ₂ + US	1.00	0.89	0.03	13.41
15mg/L atrazina 25mg/L catalizador 3.96mg/L H ₂ O ₂	Fenton homogéneo	1.00	0.98	0.12	13.26
	Fenton homogéneo + UV	1.00	0.99	0.22	11.84
	Fenton homogéneo + US	1.00	0.61	0.04	13.55
15mg/L atrazina 25mg/L catalizador 3.96mg/L H ₂ O ₂	Fenton heterogéneo	1.02	0.94	0.28	10.86
	Fenton heterogéneo + UV	1.05	0.97	0.67	4.99
	Fenton heterogéneo + US	1.02	0.85	0.36	9.58
15mg/L atrazina 25mg/L soporte 3.96mg/L H ₂ O ₂	Fenton heterogéneo (soporte)	1.06	0.85	0.36	9.61
	Fenton heterogéneo (soporte) + UV	1.19	0.83	0.84	2.49
	Fenton heterogéneo (soporte) +US	1.04	0.83	0.35	7.82
15mg/L atrazina	Luz UV	1.00	0.94	0.40	9.06
15mg/L atrazina	US	1.01	0.52	0.03	13.60

En esta tabla se reportan todos los valores de las cinéticas de oxidación calculadas para todos los procesos con las concentraciones de atrazina obtenidas en los procesos de oxidación, cabe mencionar, que se reporta el proceso de Fenton heterogéneo con soporte LQ1000 el cual no se incluye en el análisis de resultados, ya que en estas pruebas se detectó una falla en la columna al realizar el análisis en cromatografía líquida de alta resolución, teniendo datos erróneos en esta etapa de la experimentación.

Índice de tablas

Tabla 2.1 Potenciales redox de algunos agentes oxidantes (Legrini *et al.*, 1993)

Tabla 2.2 Constantes de velocidad (k en L mol⁻¹ s⁻¹) del radical hidroxilo en comparación con el ozono para algunos compuestos orgánico (Doménech *et al.*, 2005)

Tabla 2.3 Constantes de velocidad (k en L/ mols) del radical hidroxilo en comparación con el azono para algunos compuestos orgánicos (Doménech *et al.*, 2005)

Tabla 2.4 Contaminantes diversos tratados con el reactivo de Fenton

Tabla 2.5 Propiedades físicas y químicas (Arias, 2008)

Tabla 2.6 Exposición humana y efectos tóxicos (Hoja de seguridad)

Tabla 2.7 Métodos analíticos reportados para la detección de atrazina presente en agua

Tabla 2.8 Métodos analíticos reportados para la detección de atrazina presente en agua (continuación)

Tabla 2.9 Procesos aplicados para remoción de atrazina en agua

Tabla 2.10 Remoción de atrazina con varios fotocatalizadores

Tabla 3.1 Dosis de reactivos para prueba con ultrasonido

Tabla 3.2 Parámetros, técnicas y equipos empleados en las pruebas de tratamiento

Tabla 4.1 Comparativa del % de remoción de atrazina y la capacidad de adsorción al equilibrio (mg de atrazina por mg de soporte o catalizador)

Tabla 4.2 Parámetros de regresión lineal para los modelos de pseudo primer y segundo orden

Tabla 4.3 Valores de las constantes de velocidad de oxidación de atrazina empleando diferentes procesos.

Tabla 4.4 Valores de las constantes de velocidad de oxidación de atrazina con diferentes procesos de oxidación combinados con luz UV.

Tabla 4.5 Valores de las constantes de velocidad de oxidación de atrazina sin y con ultrasonido.

Tabla 4.6 Comparación de porcentajes de atrazina removida contra consumo de H₂O₂

Tabla 4.7 Comparación de porcentajes de atrazina removida contra consumo de H₂O₂.

Tabla 4.8 Comparación de porcentajes de atrazina removida contra consumo de H₂O₂.

Tabla 4.9 Valores de la capacidad y constante de adsorción de atrazina al equilibrio, reportados por Chingombe *et al.* (2006), Arias (2008) y los obtenidos en este estudio utilizando modelos cinéticos de pseudo segundo orden

Tabla 4.10 Constantes de velocidad de oxidación obtenidas en este estudio y las de datos reportados por Arias (2008)

Tabla 0.1 Concentración de atrazina (mg/L) en función del tiempo (min) para los procesos de Fenton homogéneo, heterogéneo y sus diferentes componentes

Tabla 0.2 Concentración de atrazina (mg/L) en función del tiempo (min) para los procesos de Fenton homogéneo, heterogéneo y sus diferentes componentes combinados con luz UV

Tabla 0.3 Concentración de atrazina (mg/L) en función del tiempo (min) para los procesos de Fenton homogéneo, heterogéneo y sus diferentes componentes combinados con ultrasonido

Tabla 0.4 Estudios previos con uso de bajas frecuencias para degradación de compuesto con ultrasonido

Tabla 0.5 Cinéticas de oxidación calculadas para todos los procesos

Índice de figuras

Fig. 2.1 Esquema de las principales especies de la descomposición de ozono en agua pura iniciada por iones hidróxido (Glaze et al., 1987).

Fig. 2.2 Oxidación de cloro benceno con el reactivo de Fenton. Condiciones iniciales: $[\text{Fe}^{2+}] = 5.0 \text{ mM}$; pH 3.0 (Sedlak y Andren, 1991)

Fig. 2.3 Diagrama de la energía de una banda de partículas esféricas de titanio. (Herrmann, 1999)

Fig. 2.4 Proceso redox en la interface semiconductor-electrolito bajo iluminación. (Doménech et al., 2005)

Fig. 2.5 Mecanismo de reacción en la cavitación de una burbuja (Collin et al., 2009).

Fig. 2.6 Estructura y fórmula de la atrazina

Fig. 4.1 Capacidad de adsorción (q) del soporte LQ1000 y catalizador vs tiempo empleando 25 mg/L para remover atrazina ($C_0 = 15 \text{ mg/L}$)

Fig. 4.2 Ajuste de cinéticas de adsorción a modelo de pseudo primer orden empleando una dosis de 25 mg/L del soporte LQ1000 y catalizador desarrollado por Arias (2008), adicionados por separado

Fig. 4.3 Ajuste de cinéticas de adsorción a modelo de pseudo segundo orden empleando una dosis de 25 mg/L del soporte LQ1000 y catalizador desarrollado por Arias (2008), adicionados por separado.

Fig. 4.4 Concentración residual de atrazina en función del tiempo para la remoción de atrazina en agua mediante varios procesos (pH= 6 - 6.5, T= 20°C, C_i atrazina= 15 mg/L).

Fig. 4.5 Concentración residual de atrazina en función del tiempo para la remoción de atrazina en agua mediante varios procesos combinados con luz UV (pH= 6 - 6.5, T= 20°C, C_i atrazina= 15 mg/L).

Fig. 4.6 Concentración residual de atrazina en función del tiempo para la remoción de atrazina en agua mediante varios procesos combinados con ultrasonido (pH= 6 - 6.5, T= 20°C, C_i atrazina= 15 mg/L).

Fig. 4.7 Concentración residual de atrazina en función del tiempo aplicando los procesos de Fenton heterogéneo y en combinación con luz UV o ultrasonido (pH= 6 - 6.5, T= 20°C, C_i atrazina= 15 mg/L).

Fig. 0.1 Curva de calibración del peróxido de hidrógeno

LISTA DE NOMENCLATURA Y ABREVIATURAS

A	Estado fundamental de la molécula
A°	Molécula en estado excitado
Ads	Adsorción
Al ₂ (SO ₄) ₃	Sulfato de aluminio
CEE	Comunidad Económica Europea
CICOPLAFEST	Comisión intersecretarial para el control de procesos y uso de plaguicidas, fertilizantes y sustancias tóxicas
COT	Carbón Orgánico Total
° C	Grados centígrados
DAP	Detector de diodos de fila
DOF	Diario oficial de la federación
DQO	Demanda química de oxígeno
E	Energía liberada
Ea	Energía de activación aparente
EG	Energía de banda
EM	Espectroscopía de masas
eV	Electrón volt
Fe	Hierro
Fe (II)	Ion ferroso
Fe (III)	Ion férrico
FeCl ₃	Cloruro férrico
Fe(OH) _x	Hidróxido de hierro
g	Gramos
HPLC	Cromatografía líquida de alta resolución
H ₂ O	Agua
H ₂ O ₂	Peróxido de hidrógeno
k	Constante de velocidad
kHz	Kilo Hertz
Koc	Coefficiente de adsorción

K	Grados kelvin
Kj	Kilo joules
L	Litro
mM	Milimoles
M	Moles
Mhz	Mega Hertz
min.	Minutos
mg	Miligramos
m	Masa
MTBE	Metilterbutiléter
mL	Mili litros
nm	Nanómetros
N	Centro neutro
NaS ₂ O ₃	Tiosulfato de sodio
OH [•]	Radical hidroxilo
OMS	Organización Mundial de la Salud
O ₃	Ozono
PCP	Fenciclidina
PCBs	Bifenilos policlorados
pH	Potencial de hidrógeno
PHD	Acido D-hidrobenczoico
POA	Procesos de oxidación avanzada
ppb	Partes por billón
ppm	Partes por millón
R [•]	Radicales libres
THM	Trihalometanos
TOA	Tecnologías de Oxidación Avanzada
Ti(SO ₄) ₂	Sulfato de titanio
USEPA	Agencia de Protección Ambiental de los Estados Unidos
UV-C	Ultravioleta con radicales centrales

UE	Unión Europea
UV-V	Ultravioleta-visible
UV	Ultravioleta
VOCs	Compuestos volátiles orgánicos
Y	Energía de activación
λ	Longitud de onda
μg	Micro gramos
μL	Micro litros