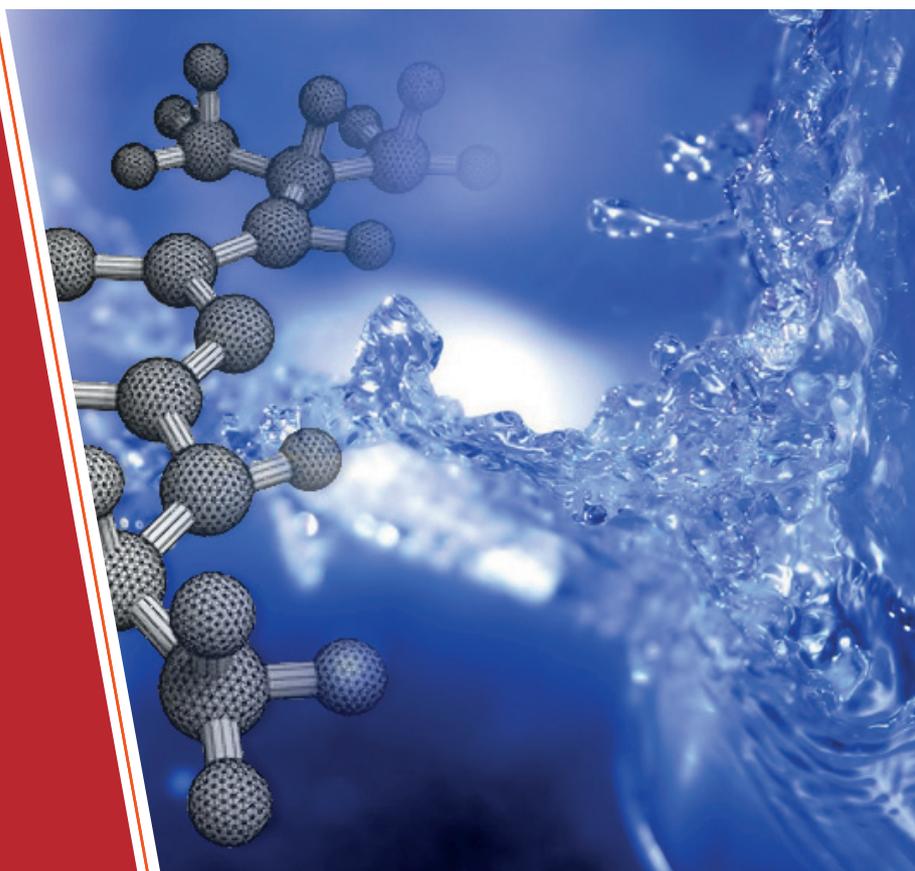


UNL

FIQ

Tesis presentada para la obtención
del Grado Académico de
Doctora en Tecnología Química

PROCESOS FOTO-FENTON Y BIOLÓGICO COMBINADOS, PARA LA DEGRADACIÓN DE AGROQUÍMICOS



Autor

Benzaúén, Tamara B.

Director

Dr. Alfano, Orlando M.

Co-director

Dr. Isla, Miguel A.

Jurados

Dr. Contreras, Edgardo M.

Dra. Eimer, Griselda A.

Dr. Scenna, Nicolás

I N T E C



A mis padres, Raquel y Antonio

a mis hermanas, Nadia y Talía y

a mi futuro marido, Nicolás.

AGRADECIMIENTOS

Son muchas las horas que se le dedican a un trabajo de investigación que culmine en la elaboración de una Tesis Doctoral. Por lo que quisiera expresar mi más profundo agradecimiento a todas aquellas personas y entidades que, de una forma u otra, me han ayudado y apoyado a lo largo de este tiempo en la realización del presente trabajo.

En primer lugar quiero dar mi más sincero agradecimiento a mis directores de Tesis, el Dr. Orlando M. Alfano y el Dr. Miguel A. Isla, por la confianza que depositaron en mí, por transmitirme sus conocimientos y por guiarme de forma inteligente a través de este período de formación. Gracias por sus acertadas orientaciones y consejos, con las que ha sido posible, sin duda, la finalización de este trabajo.

A los miembros del jurado por su interés, disposición y participación en la evaluación de la presente Tesis.

A los integrantes del personal de apoyo del grupo de Ingeniería de Fotorreactores, especialmente al coordinador de los Laboratorios, Tec. Antonio Negro, por sus consejos tanto profesionales como personales.

Al Laboratorio de Química y Ambiente "Lilia B. de Bielsa", especialmente a la Lic. Nancy Piovano y Bioq. María T. Benzzo, por darme la oportunidad de formar parte de este equipo de trabajo, por su gran interés en el desarrollo de mi Tesis y sus valiosas aportaciones a la misma.

A la pasante Inés Curcio por su colaboración en la realización de las tareas experimentales, su interés, su dedicación y su amistad.

A todos y cada uno de mis compañeros becarios doctorales, en especial a María Julia por su incondicional amistad.

A mis colegas y a amigas de toda la vida. Gracias por su apoyo y amistad, y por los buenos momentos que hemos pasado juntas.

Al personal del Instituto de Desarrollo Tecnológico para la Industria Química (INTEC) y del Centro Científico Tecnológico (ex CERIDE).

Al Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas (CONICET), Universidad Nacional del Litoral (UNL) y la Agencia Nacional de Promoción Científica y Tecnológica (ANCyP) por el apoyo financiero.

Por último, y no por ello menos especial, a mi familia y a mi novio Nicolás, por su incondicionalidad, por sus consejos, su paciencia y comprensión durante estos cinco años de doctorado. Gracias por darme aliento y consuelo en los momentos más difíciles.

RESUMEN

El agua de calidad para satisfacer las necesidades de los seres humanos es un recurso cada vez más escaso, lo que lleva a la necesidad de un adecuado uso y reciclaje. Es por ello que en los últimos años, la creciente demanda de la sociedad por la remediación de aguas contaminadas de diversos orígenes, materializada en regulaciones cada vez más estrictas, ha impulsado al desarrollo de nuevas tecnologías de depuración.

El principal problema lo constituyen los vertidos procedentes de la industria y la agricultura: plaguicidas, fertilizantes, detergentes, fenoles y otros productos químicos tóxicos o no biodegradables que mediante las operaciones actualmente implantadas como sistemas de tratamiento, no son eficientemente tratados.

La aplicación de los plaguicidas puede, potencialmente, contaminar el medio ambiente a través de distintas vías, dependiendo de sus propiedades físico-químicas y de las condiciones medioambientales. Uno de los riesgos más importantes de contaminación deriva del vertido incontrolado de los envases de han contenido agroquímicos. La acumulación de estos envases se ha convertido en focos de contaminación en muchas zonas agrícolas. Por este motivo, durante la última década, se han llevado a cabo una serie de estudios para ofrecer distintas alternativas que permitan dar solución a este problema.

Los Procesos Avanzados de Oxidación (PAOs) se basan en su capacidad de generación in-situ de radicales hidroxilo ($\cdot\text{OH}$), especie con un elevado potencial de oxidación. Dentro de ellos, la reacción Fenton, genera estos radicales mediante la combinación de un agente oxidante (H_2O_2) con un catalizador (Fe^{+2}) y/o radiación UV. Estos radicales $\cdot\text{OH}$ son capaces de oxidar una gran variedad de compuestos orgánicos de forma no selectiva y con altas velocidades de reacción. Esta propiedad se puede aprovechar para conseguir la completa mineralización de los contaminantes o su degradación en sustancias más fácilmente biodegradables.

Sin embargo, la mineralización completa de contaminantes mediante la utilización de PAOs conlleva a un alto coste. En todo caso, su uso como etapa de pre-tratamiento para aumentar la biodegradabilidad de las aguas contaminadas puede estar justificado si un proceso biológico posterior es capaz de degradar los intermediarios resultantes. Esto es económicamente deseable ya que los tratamientos biológicos tienen un coste relativamente menor. Por lo tanto, un tratamiento primario mediante la aplicación de PAOs seguido de un proceso de oxidación biológica, se presenta como una buena propuesta tecnológica para abaratar el proceso.

En una primera etapa se identificó si ciertos herbicidas de uso frecuente, tales como 2,4-D, atrazina y acetoclor, son factibles a ser incorporados a efluentes degradables en sistemas de tratamiento biológico, sin disminuir la eficiencia del proceso. Identificando de esta forma al compuesto que más impacto causó sobre la actividad de los microorganismos presentes en este tipo de tratamientos. Una vez seleccionado el compuesto objeto de estudio, se le realizaron ensayos para evaluar su toxicidad y biodegradabilidad.

Posteriormente se estudió la factibilidad de la degradación con el proceso foto-Fenton de éste herbicida comercial, proponiendo para ello un programa de corridas experimentales donde se evaluaron los efectos de la concentración inicial de la sal de hierro (III), la relación de concentraciones iniciales peróxido de hidrógeno/herbicida y el nivel de radiación.

Con el fin de evaluar la eficacia de la degradación del herbicida atrazina, y poder comparar los resultados experimentales, se calcularon tanto las eficiencias cuánticas de degradación como de mineralización bajo diferentes condiciones experimentales.

Seguidamente se obtuvo la expresión cinética que representa la degradación de la atrazina con el proceso foto-Fenton. Esta etapa incluyó (i) el desarrollo de un modelo cinético para la degradación de la atrazina, (ii) el modelado del fotorreactor, con la correspondiente resolución del balance de radiación y de los balances de materia para las especies involucradas en el

proceso, y (iv) la estimación de los parámetros cinéticos del modelo a partir de los datos experimentales.

Se ha validado además un modelo cinético para la degradación Fenton y foto-Fenton del herbicida de uso comercial. Este modelo contempla los efectos de las concentraciones de hierro, el nivel de radiación y las relaciones de concentraciones iniciales de peróxido de hidrógeno y contaminante.

Finalmente, se evalúa la factibilidad de aplicación de un tratamiento biológico posterior a la foto-degradación, para completar la mineralización del contaminante, mediante la degradación del principal intermediario de reacción generado, el ácido cianúrico. Para ello se estudiaron dos alternativas de sistemas de tratamiento biológico: uno aeróbico y otro anaeróbico. La degradación de este componente altamente estable permite reducir los costos de operación que acarrea la oxidación completa de este contaminante mediante fotocatalisis homogénea.

Los principales resultados de esta tesis doctoral han permitido establecer los fundamentos para la implementación de un método combinado entre un Proceso Avanzado de Oxidación y un Proceso Biológico, para el tratamiento de aguas con presencia de contaminantes tóxicos o no biodegradables.

ÍNDICE GENERAL

AGRADECIMIENTOS	ii
RESUMEN	iv
ÍNDICE DE FIGURAS	xii
ÍNDICE DE TABLAS	xix

CAPITULO I. INTRODUCCIÓN

I. 1. Problemática medio ambiental	3
I. 1. I. <i>Agroquímicos</i>	5
I. 1. II. <i>Marco Legal</i>	9
I. 2. Tecnologías avanzadas de oxidación	12
I. 2. I. <i>Reacción Fenton y foto-Fenton</i>	17
I. 2. II. <i>Combinación de PAO's con tratamiento biológico</i>	18
I. 3. Objetivos de la Tesis	23
I. 3 I. <i>Objetivos generales</i>	23
I. 3 II. <i>Objetivos específicos</i>	23

CAPITULO II. IMPACTO DE HERBICIDAS SOBRE LA ACTIVIDAD DE LA BIOMASA EN PLANTAS DE TRATAMIENTO BIOLÓGICO

II. 1. Selección del compuesto a estudiar	28
II. 1. I. <i>Características de los contaminantes estudiados</i>	28

II. 1. II. Estrategia experimental	30
II. 1. III. Experimentos	31
II. 1. III. 1. <i>Reactor Biológico</i>	31
II. 1. III. 2. <i>Reactivos</i>	32
II. 1. III. 3. <i>Procedimiento Experimental</i>	33
II. 1. III. 4. <i>Técnicas Analíticas</i>	34
II. 1. IV. Resultados Experimentales	35
II. 1. IV. 1. <i>Comparación entre las constantes de velocidades específicas de degradación de glucosa</i>	36
II. 2. Caracterización del contaminante	38
II. 2. I. Estrategia experimental	41
II. 2. II. Evaluación de la biodegradabilidad y toxicidad	42
II. 2. II. 1. <i>Biodegradabilidad</i>	42
II. 2. II. 2. <i>Concentración Inhibitoria Mínima (CIM)</i>	45
II. 2. III. Resultados	46
II. 3. Conclusiones	52

CAPITULO III. DEGRADACIÓN DE ATRAZINA MEDIANTE EL PROCESO DE FENTON Y FOTO-FENTON

III. 1. Estudio de las degradación de atrazina	57
III. 1. I. Estrategia experimental	57
III. 1. II. Descripción del dispositivo experimental	61
III. 1. III. Reactivos y Soluciones	63
III. 1. IV. Procedimiento experimental	64

III. 1. V. Técnicas Analíticas	65
III. 2. Resultados Experimentales	72
III. 3. Conclusiones	81

CAPITULO IV. EFICIENCIAS CUÁNTICAS DE DEGRADACIÓN Y MINERALIZACIÓN

IV. 1. Estudio de las eficiencias de degradación	85
IV. 1. I. Eficiencias Cuánticas de la degradación de atrazina	85
IV. 1. I. 1. <i>Eficiencias cuánticas de degradación aparente</i>	85
IV. 1. I. 2. <i>Eficiencia cuántica de degradación absoluta</i>	86
IV. 1. II. Eficiencia cuántica de la mineralización de atrazina	87
IV. 1. III. Velocidad volumétrica local de absorción de fotones	88
IV. 2. Resultados	93
IV. 3. Conclusiones	99

CAPITULO V. MODELO CINÉTICO DE DEGRADACIÓN DE ATRAZINA MEDIANTE EL PROCESO DE FENTON Y FOTO-FENTON

V. 1. Modelo del reactor	103
V. 2. Modelo cinético	104
V. 2. I. Mecanismo de reacción	104
V. 2. II. Velocidades de reacción	108
V. 3. Procedimiento experimental	112
V. 4. Estimación de los Parámetros Cinéticos	113
V. 5. Resultados del Modelo	120

V. 5. I. Efecto de la concentración de hierro	120
V. 5. II. Efecto de la concentración de peróxido de hidrógeno	124
V. 5. III. Efecto del nivel de radiación	126
V. 6. Conclusiones	128

CAPITULO VI. TRATAMIENTO BIOLÓGICO POSTERIOR AL PROCESO FENTON Y FOTO FENTON

VI. 1. Intermediario final de degradación	133
VI. 1. I. Características del contaminante	133
VI. 1. II. Estudios preliminares	137
VI. 2. Estrategia experimental para el tratamiento biológico	137
VI. 2. I. Experimentos con microorganismos aerobios	138
VI. 2. I. 1. <i>Reactor Biológico aerobio</i>	138
VI. 2. I. 2. <i>Reactivos</i>	139
VI. 2. I. 3. <i>Procedimiento experimental</i>	141
VI. 2. II. Experimentos con microorganismos anaerobios	142
VI. 2. II. 1. <i>Reactor Biológico anaerobio</i>	142
VI. 2. II. 2. <i>Reactivos</i>	144
VI. 2. II. 3. <i>Procedimiento experimental</i>	145
VI. 3. Técnicas Analíticas	146
VI. 4. Resultados Experimentales	147
VI. 4. I. Reactores aerobios	147
VI. 4. II. Reactores anaerobios	148
VI. 5. Conclusiones	151

CAPITULO VII. CONCLUSIONES	154
-----------------------------------	------------

APÉNDICES

APÉNDICE A. Deducción del balance de masa para la atrazina en el fotorreactor	161
APÉNDICE B. Obtención de las expresiones de velocidad de reacción	164
APÉNDICE C. Evaluación del flujo de radiación en la ventana del reactor	169
APÉNDICE D. Determinación del factor de peso para el ajuste cinético	175
APÉNDICE E. Regresión y análisis de varianza para las determinaciones de atrazina y peróxido de hidrógeno	177

NOMENCLATURA	181
---------------------	------------

PUBLICACIONES EN REVISTAS CIENTÍFICAS INTERNACIONALES	186
--	------------

REFERENCIAS	188
--------------------	------------

ÍNDICE DE FIGURAS

Capítulo I.

Figura I. 1. Fotografía de aguas contaminadas.	5
Figura I. 2. Producción mundial de cereales para el período 1964 – 1997 y su proyección a 2030.	7
Figura I. 3. Evolución del área sembrada y la producción total de granos en Argentina.	7
Figura I. 4. Fotografías de envases de agroquímicos abandonados en predios rurales.	9

Capítulo II.

Figura II. 1. Estructura moleculares de los compuestos estudiados: a) 2,4-D, b) Atrazina y c) Acetoclor.	30
Figura II. 2. Esquema del dispositivo experimental: 1) Reactor, 2) Agitador Orbital, 3) Bomba de aireación, 4) Dispositivo de toma de muestra, 5) Dispositivo de control de pH, 6) Dispositivo de control del O.D., y 7) Campana de extracción de gases..	32
Figura II. 3. Concentración de glucosa en función del tiempo para diferentes condiciones experimentales. (—■—) Blanco, (—▼—) Acetoclor, (—▲—) 2,4-D, (—●—) Atrazina.	35
Figura II. 4. Ajuste de los datos experimentales utilizando al modelo propuesto, para los distintos herbicidas estudiados. (—■—) Blanco, (—▲—) Acetoclor, (—▼—) 2,4-D, (—●—) Atrazina.	37

Figura II. 5. Concentración de glucosa en función del tiempo para diferentes concentraciones de atrazina. (—■—) Blanco, (—●—) 30 mg L ⁻¹ , (—▲—) 50 mg L ⁻¹ , (—▼—) 70 mg L ⁻¹ .	47
Figura II. 6. Ajuste de los datos experimentales utilizando al modelo propuesto, para las distintas concentraciones de atrazina. (—■—) Blanco, (—●—) 30 mg L ⁻¹ , (—▲—) 50 mg L ⁻¹ , (—▼—) 70 mg L ⁻¹ .	48
Figura II. 7. Microfotografía óptica del aislamiento bacteriano proveniente del liofilizado comercial (Tinción diferencial de Gram).	50
Figura II. 8. Microfotografía óptica del aislamiento bacteriano proveniente de barro industriales. (Tinción diferencial de Gram).	50
Figura II. 9. Serie CIM. De izquierda a derecha se observan concentraciones decrecientes de atrazina a partir de 70 mg L ⁻¹ .	51

Capítulo III.

Figura III. 1. Diagrama del dispositivo experimental. 1) Fotorreactor, 2) Lámpara UV, 3) Reflector parabólico, 4) Intercambiador de calor, 5) Baño termostático, 6) Bomba, 7) Tanque de almacenamiento, 8) Termómetro, 9) Toma de muestra de líquido.	61
Figura III. 2. Distribución espectral de emisión de la lámpara Philips TL K 40W/09 N.	62
Figura III. 3. Fotografía del dispositivo utilizado para el tratamiento del contaminante en agua.	63
Figura III. 4. Concentraciones experimentales de atrazina en función del tiempo. Sin radiación (Fenton). C _{Fe3+} ⁰ = 5 ppm (—■—, —□—), C _{Fe3+} ⁰ = 15 ppm (—●—, —▲—, —▼—)	

— ○ —), $C_{Fe^{3+}}^0 = 25$ ppm (— ▲ —, — △ —); $R = 35$ (— □ —, — ○ —, — △ —) y 350 (— ■ —, — ● —, — ▲ —). 73

Figura III. 5. Concentraciones experimentales de atrazina en función del tiempo.

$C_{At}^0 = 15$ ppm, $C_{Fe^{3+}}^0 = 25$ ppm; $R = 175$ (— ● —, — ○ —) y 350 (— ■ —, — □ —). Fenton (— ○ —, — □ —) y foto-Fenton (— ● —, — ■ —). 73

Figura III. 6. Concentraciones experimentales de atrazina y peróxido de hidrógeno

en función del tiempo. C_{ATZ} (— ■ —, — ■ —) y $C_{H_2O_2}$ (— □ —, — □ —) para a)

Reacción Foto-Fenton, $C_{Fe^{3+}}^0 = 5$ ppm, $R = 35$; b) Reacción Foto-Fenton, $C_{Fe^{3+}}^0 = 25$ ppm, $R = 35$. 74

Figura III. 7. Concentraciones experimentales de atrazina y peróxido de hidrógeno

en función del tiempo. C_{ATZ} (— ■ —, — ■ —) y $C_{H_2O_2}$ (— □ —, — □ —) para a)

Reacción Foto-Fenton, $C_{Fe^{3+}}^0 = 5$ ppm, $R = 175$ y b) Reacción Fenton $C_{Fe^{3+}}^0 = 5$ ppm, $R = 175$. 75

Figura III. 8. Gráfica 3-D de las conversiones experimentales de atrazina, a los 120

minutos, en función de las relaciones molares iniciales de H_2O_2 /atrazina y $C_{Fe^{3+}}^0$. a)

Fenton y b) foto-Fenton. 76

Figura III. 9. Concentraciones experimentales de TOC en función del tiempo para

corrida Foto-Fenton. $C_{Fe^{3+}}^0 = 15$ ppm (— ● —, — ○ —), $C_{Fe^{3+}}^0 = 25$ ppm (— ■ —, — □ —), $R = 35$ (— ○ —, — □ —) y 350 (— ● —, — ■ —). 77

Figura III. 10. Intermediarios de reacción en función del tiempo para corrida típica

Foto-Fenton para a) $C_{Fe^{3+}}^0 = 15$ ppm, $R = 35$ y b) a) $C_{Fe^{3+}}^0 = 15$ ppm, $R = 175$.

Atrazina (— ■ —) y ácido cianúrico (— ● —). 78

Figura III. 11. Aparición de los iones cloruros (a) y nitratos (b) en función del

tiempo para las corridas con $C_{Fe^{3+}}^0 = 5$ ppm y $R=35$ (— △ —); $C_{Fe^{3+}}^0 = 25$ ppm y

$R=175$ (— ○ —); y $C_{Fe^{3+}}^0 = 15$ ppm y $R = 350$ (— □ —). 80

Capítulo IV.

- Figura IV. 1.** Esquema del Sistema Reactor Fotoquímico - Fuente de Radiación – Reflector. Referencias: 1- Reactor, 2- Ventana de Cuarzo, 3-Lámparas, 4- Reflectores parabólicos, 5- Entrada del reactor y 6- salida del reactor. a) Vista superior y b) Vista lateral. 89
- Figura IV. 2.** Eficiencias cuánticas de degradación de atrazina. a) Eficiencia cuántica aparente y b) Eficiencia cuántica absoluta. 97
- Figura IV. 3.** Eficiencias cuánticas de mineralización de atrazina. Eficiencia cuántica aparente y b) Eficiencia cuántica absoluta. 98

Capítulo V.

- Figura V. 1.** Curva de distribución de las especies Fe^{3+} , $\text{Fe}(\text{OH})^{2+}$ y $\text{Fe}(\text{OH})_2$ a distintos pH por Faust and Hoigné (1990). 107
- Figura V. 2.** Diagrama de flujo de la metodología empleada para la estimación de los parámetros cinéticos. 114
- Figura V. 3.** Ajuste entre los valores relativos de concentración experimental y los predichos por el Modelo para a) Atrazina (\square , \blacksquare), para experimentos Fenton (\square) y foto-Fenton (\blacksquare); y b) Peróxido de hidrógeno (\circ , \bullet), para experimentos Fenton (\circ) y foto-Fenton (\bullet). 119
- Figura V. 4.** Evolución de las concentraciones relativa, experimentales y teóricas, de atrazina y peróxido de hidrógeno en función del tiempo para $C_{\text{ATZ}}^0 = 15$ ppm, pH = 3, R=350, con $C_{\text{Fe}^{3+}}^0 = 5$ ppm (\blacksquare , \square) y 15 ppm (\bullet , \circ). Atrazina (—) y peróxido de hidrógeno (---). a) Reacción Fenton b) Reacción foto-Fenton. 121

- Figura V. 5.** Concentración relativas, experimentales y teóricas en función del tiempo, para $R = 35$ para $C_{Fe^{3+}}^0 = 5$ ppm (■, □) y $C_{Fe^{3+}}^0 = 25$ ppm (●, ○). Atrazina (—), peróxido de hidrógeno (---) a) Fenton y b) Foto-Fenton. 122
- Figura V. 6.** Concentración experimentales y teóricas de Fe^{2+} y Fe^{3+} en función del tiempo para reacción foto-Fenton para a) $R=35$ y $C_{Fe^{3+}}^0 = 5$ ppm, b) $R=175$ y $C_{Fe^{3+}}^0 = 5$ ppm, c) $R=350$ y $C_{Fe^{3+}}^0 = 15$ ppm, d) $R=350$ y $C_{Fe^{3+}}^0 = 25$ ppm. Ión Ferroso (■), Ión férrico (●). 123
- Figura V. 7.** Concentración relativas experimentales y teóricas de atrazina y peróxido de hidrógeno en función del tiempo para reacción foto-Fenton, $C_{Fe^{3+}}^0 = 5$ ppm. Atrazina (■), peróxido de hidrógeno (▲) para a) y b) $R = 35$, c) y d) $R = 175$ y e) y f) $R = 350$. Fenton a), c) y d) y Foto-Fenton b), d) y f). 125
- Figura V. 8.** Concentraciones relativas experimentales y teóricas de atrazina y peróxido de hidrógeno en función del tiempo para $C_{Fe^{3+}}^0 = 25$ ppm. Atrazina (■) y peróxido de hidrógeno (▲). Para $R=35$, a) Reacción Fenton y b) Reacción Foto-Fenton; y para $R=350$, c) Reacción Fenton, y d) Reacción foto-Fenton. 127
- Figura V. 9.** Concentraciones relativas experimentales y teóricas de atrazina en función del tiempo para $C_{Fe^{3+}}^0 = 15$ ppm (●, ○) y 25 ppm (▲, △). $R=175$ (○, △) y 350 (●, ▲). Fenton (---) y foto-Fenton (—). 128

Capítulo VI.

- Figura VI. 1.** Estructura química del ácido cianúrico. a) Enol y b) ceto. 134
- Figura VI. 2.** Fotografía del reactor aeróbico utilizado en las experiencias. 139
- Figura VI. 3.** Esquema del dispositivo experimental: 1) Reactor, 2) Canal de alimentación, 3) Agitador magnético, 4) Canal de toma de muestra, 5) Canal de extracción de gases. 143

- Figura VI. 4.** Fotografía del reactor anaeróbico utilizado en las experiencias. 143
- Figura VI. 5.** Concentraciones experimentales de ácido cianúrico en función del tiempo. Reacción Fenton (—■—), reacción Foto-Fenton (—●—). a) $C_{\text{Fe}^{3+}}^0 = 5 \text{ ppm}$ y $R=35$ y b) $C_{\text{Fe}^{3+}}^0 = 5 \text{ ppm}$ y $R = 175$. 147
- Figura VI. 6.** Evolución en el tiempo de la concentración relativa de ácido cianúrico y del consumo de glucosa para la corrida realizada con bacterias liofilizadas. Ácido cianúrico (—■—) y Glucosa (—●—). a) corrida blanco y b) corrida con presencia de ácido cianúrico. 148
- Figura VI. 7.** Microfotografía óptica del “barro” proveniente de un reactor UASB, en el efluente obtenido de una industria cervecera. a) Gota fresca y b) Tinción diferencial de Gram. 149
- Figura VI. 8.** Microfotografía óptica del “barro” proveniente de un reactor UASB, en un medio artificial semejante al de una industria láctea. a) Gota fresca; b) Tinción diferencial de Gram. 149
- Figura VI. 9.** Evolución en el tiempo de la concentración relativa de ácido cianúrico y DQO para la corrida realizada con barro de un UASB como inóculo y utilizando como sustrato el efluente real de una industria cervecera de la región. Ácido cianúrico (—■—) y DQO (—▲—). a) corrida blanco y b) corrida con presencia de ácido cianúrico. 150
- Figura VI. 10.** Evolución en el tiempo de la concentración relativa de ácido cianúrico y DQO para la corrida realizada con barro de un UASB como inóculo y medio artificial semejante al de una industria láctea. Ácido cianúrico (—■—) y DQO (—▲—). a) corrida blanco y b) corrida con presencia de ácido cianúrico. 150

APÉNDICE C.

Figura C. 1. Concentración del ión ferroso en función del tiempo. a) Ambas lámparas encendidas, b) Lámpara Izquierda encendida y c) Lámpara derecha encendida. 174

APÉNDICE D.

Figura D. 1. Raíz cuadrada del error cuadrático medio (RMSE) para los distintos factores de peso. 175

APÉNDICE E.

Figura D. 1. Curva de calibrado de la atrazina. 177

Figura E. 2. Residuos respecto a mediciones de unidades de área (AU). 178

Figura E. 3. Curva de calibrado del peróxido de hidrógeno. 178

Figura E. 4. Residuos respecto a mediciones de absorbancia (Abs). 179

ÍNDICE DE TABLAS

Capítulo I.

Tabla I. 1. Principales potenciales de Oxidación.	14
Tabla I. 2. Clasificación de los PAOs.	15
Tabla I. 3. Compuestos oxidables mediante radicales libres (Bigda, 1995).	16

Capítulo II.

Tabla II. 1. Composición del medio artificial desarrollado.	33
Tabla II. 2. Parámetros fisicoquímicos del reactor biológico utilizado.	34
Tabla II. 3. Valores promedio de la concentración de biomasa, valores calculados de k'_s , k_s con sus respectivos errores estándar y el porcentaje de decrecimiento de k_s para cada herbicida.	38
Tabla II. 4. Características generales del contaminante seleccionado.	40
Tabla II. 5. Clasificación del agua residual en función al índice de biodegradabilidad.	44
Tabla II. 6. Valores promedio de la concentración de biomasa, valores calculados de k'_s , k_s con sus respectivos errores estándar y el porcentaje de decrecimiento de k_s para las distintas concentraciones de atrazina ensayadas.	48
Tabla II. 7. Parámetros de biodegradabilidad obtenidos de una muestra de 50 mg L ⁻¹ de atrazina.	49
Tabla II. 8. Caracterización de los aislamientos realizados y resultados de la prueba CIM.	51

Capítulo III.

Tabla III. 1. Principales parámetros de reacción.	58
Tabla III. 2. Diseño experimental: Plan experimental y matriz de experimentación.	60
Tabla III. 3. Dimensiones y principales características del reactor, las lámparas y los reflectores.	62
Tabla III. 4. Sustancias químicas utilizadas. Marca y Grado de Pureza de las Sustancias Químicas.	64

Capítulo IV.

Tabla IV. 1. Valores de la absorptividad molar de la especie absorbente $\text{Fe}(\text{OH})^{2+}$.	91
Tabla IV. 2. Eficiencias cuánticas de degradación y mineralización de atrazina comercial.	95

Capítulo V.

Tabla V. 1. Esquema de reacción para la degradación de atrazina.	105
Tabla V. 2. Valores de las Constantes Cinéticas.	112
Tabla V. 3. Rango de aplicación de las variables de operación estudiadas.	113
Tabla V. 4. Raíz cuadrada del error cuadrático medio (RMSE) y error medio absoluto (MAE), para cada variable en estudio.	117
Tabla V. 5. Parámetros del modelo cinético estimados con un 95% de nivel de confianza, que fueron utilizados para la simulación.	118

Capítulo VI.

Tabla VI. 1. Características generales del ácido cianúrico.	135
--	-----

Tabla VI. 2. Composición del medio artificial desarrollado para las corridas en aerobiosis.	140
Tabla VI. 3. Composición del medio artificial de industria láctea, desarrollado para las corridas en anaerobiosis.	145

APÉNDICE C.

Tabla C. 1. Factor de Distribución Espectral de Potencia.	172
Tabla C. 2. Rendimiento Cuántico de la Fotorreducción del Ferrioxalato de Potasio.	173
Tabla C. 3. Flujo de radiación que ingresa al reactor.	173

APÉNDICE D.

Tabla D. 1. Raíz cuadrada del error cuadrático medio (RMSE) para cada uno de los factores de peso analizados.	176
--	-----

CAPÍTULO I

INTRODUCCIÓN

Actualmente el creciente desarrollo económico mundial, ha provocado excesivos efectos nocivos sobre el medio ambiente. Dentro de esta problemática, la contaminación de las aguas dulces adquiere una especial relevancia, por ser éste un elemento natural indispensable para el desarrollo de la vida y de las actividades humanas.

El sector industrial es, en muchos casos, considerado una de las fuentes de contaminación más importantes. Esto, debido a que, por ejemplo, los desechos líquidos asociados a los procesos de producción de textiles, papel, agroquímicos, etc.; aportan una gran cantidad de sustancias orgánicas. Esta descarga de efluentes industriales en cursos naturales de aguas, así como el uso de agroquímicos, que finalmente se incorporan al medio acuático por lavado del terreno y vertido en cursos de agua o por filtración en el terreno hasta alcanzar las aguas subterráneas, son las principales amenazas actuales para la calidad del agua.

Favorablemente, durante los últimos años, se ha aumentado considerablemente la concientización acerca de la optimización, el saneamiento y la reutilización de este recurso.

I. 1. Problemática medio ambiental

Se denomina contaminación ambiental a la presencia en el ambiente de cualquier agente (físico, químico o biológico) o bien de una combinación de varios agentes en lugares, formas y concentraciones tales que sean o puedan ser nocivos para la salud, la seguridad o para el bienestar de la población, o bien, que puedan ser perjudiciales para la vida vegetal o animal, o impidan el uso normal de las propiedades y lugares de recreación y goce de los mismos. La contaminación ambiental es también la incorporación a los cuerpos receptores de sustancias sólidas, líquidas o gaseosas, o mezclas de ellas, siempre que alteren desfavorablemente las condiciones naturales del mismo, o que puedan afectar la salud, la higiene o el bienestar del público.

Actualmente la problemática medio ambiental es uno de los temas que más ocupa la atención de la sociedad. El desarrollo económico acentuado en las últimas décadas ha ocasionado que las problemáticas medioambientales adquieran con rapidez un relieve mundial. Prácticamente no hay actividad humana que no produce residuos y, además, existe una relación directa entre el nivel de vida de una sociedad o país y la cantidad de los residuos producidos. Aproximadamente, el 23% de la población mundial que vive en países desarrollados, consume el 78% de los recursos y produce el 82% de los residuos (Blanco y Malato, 1996). Además, cabe señalar que el volumen de los desechos residuales aumenta de manera excepcional con respecto al nivel de industrialización de un país.

En la actualidad, hay unos cinco millones de sustancias conocidas y registradas, de las cuales aproximadamente 70.000 son ampliamente utilizadas en todo el mundo, y se estima que 1.000 nuevas sustancias químicas se añaden a las listas cada año.

Dentro de estas problemáticas, la contaminación del agua, recurso biológicamente indispensable para los seres vivos y los seres humanos, ocupa un lugar indiscutiblemente

prioritario. Los principales casos de degradación de los recursos hídricos están vinculados al desarrollo urbano y en particular a la contaminación industrial. Más del 25% de la población mundial sufre problemas sanitarios y enfermedades relacionadas con el agua. Según la Organización Mundial de la Salud (OMS), el 80% de las enfermedades que afectan a la población mundial están directamente relacionadas con la calidad del agua (gastroenteritis, paludismo, cólera, etc.). Por otra parte, el uso del agua en el ambiente doméstico e industrial genera una gran cantidad de aguas residuales, sobre todo en los países desarrollados.

En las últimas décadas, el impacto de la polución química se ha focalizado casi exclusivamente en los contaminantes convencionales y “prioritarios”, especialmente en aquellas sustancias altamente tóxicas y carcinogénicas, y en intermediarios y productos industriales persistentes en el medio ambiente. Las sustancias químicas alcanzan el medio acuático de diversas formas: pueden ser directamente vertidas como efluentes de una industria o procedentes de plantas de tratamientos que no cumplen adecuadamente con su objetivo, o también pueden llegar indirectamente al agua a través del uso de productos para la protección de plantas, como biocidas y fertilizantes en la agricultura.

Hasta el momento, las soluciones han venido de la mano de cambios tecnológicos, de sanción de normativas más estrictas, de establecer impuestos a quien contamine o de subsidios a quien elabore productos "verdes" o amigables con el medio ambiente. Todas estas medidas han tenido un éxito relativo; sin embargo, lo cierto es que la situación ambiental del planeta es cada vez peor y cada vez más irreversible.

La República Argentina posee una gran cuantía de problemas medioambientales (Figura I. 1), consecuencia de un aumento gradual de la población urbana y del desarrollo industrial, en un marco de legislación inadecuada y un déficit de infraestructura sanitaria y tratamiento de desperdicios. Y dentro de éstos, el uso de agroquímicos en la producción agrícola, desde hace varias décadas, ha desempeñado un papel fundamental.



Figura I. 1. Fotografía de aguas contaminadas. Cuenca Salí - Dulce - Río Hondo, Argentina (izquierda) y Riachuelo – Capital Federal, Argentina (derecha).

I. 1. I. Agroquímicos

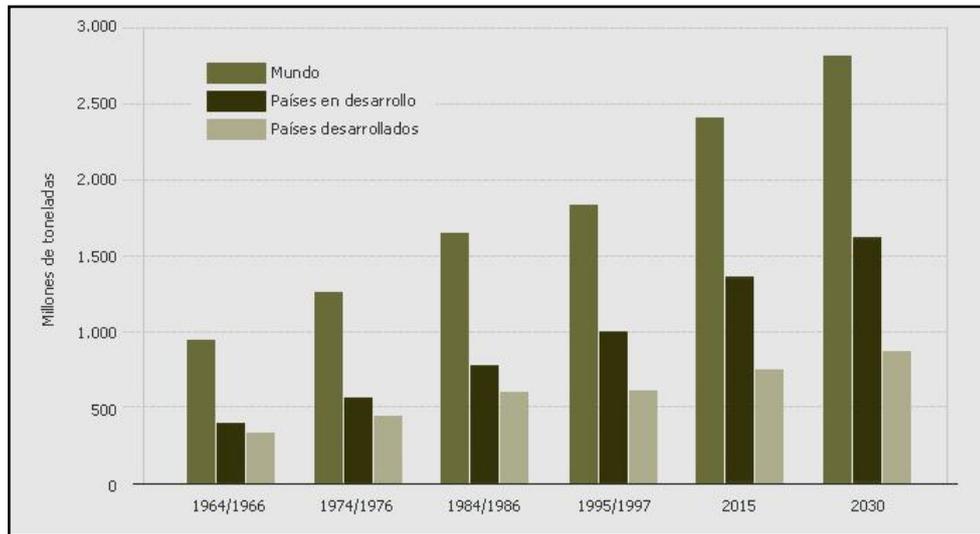
Durante muchos años, los casos más notorios de degradación de los recursos hídricos estuvieron vinculados al desarrollo urbano y en particular a la contaminación industrial, concentrándose principalmente en las grandes ciudades. Salvo por casos muy puntuales, durante décadas, el sector agrícola no fue un actor relevante en cuanto al impacto ambiental sobre el agua. Desde los años sesenta, la llamada “Revolución Verde” impulsada por la FAO (Organización de las Naciones Unidas para la Agricultura y la Alimentación) con el objetivo declarado de acabar con el hambre del mundo, ha realizado un gran esfuerzo en la diversificación, en el incremento de los rendimientos agrícolas en los países más pobres, y en un cambio de paradigma en las prácticas agrícolas de numerosas zonas del mundo, basado en enfoques genéticos y nuevas prácticas agrícolas. Ésta involucró un adelanto tecnológico en el sector agrícola principalmente y en menor grado en el sector ganadero. Con estas prácticas y procedimientos, se alcanzaron incrementos en el rendimiento agrícola de dos a cinco veces superior que con las técnicas y variedades tradicionales de cultivo. La finalidad consistía en aumentar los rendimientos por unidad de superficie (principalmente de cultivos de cereales como arroz, maíz y trigo) y esto resultó eficaz únicamente mediante el uso de máquinas

agrícolas, abundante agua y grandes cantidades de agroquímicos (primero fertilizantes y plaguicidas y más adelante herbicidas). A partir de allí, este modelo ha progresado hasta alcanzar los niveles agrícolas actuales, fundado principalmente en sistemas de monocultivos, manipulación genética, intensificación en el uso de compuestos químicos y valiosos sistemas de mecanización.

La expansión e intensificación de la agricultura durante los últimos 50 años no registra precedentes en la historia de la humanidad. Entre 1960 y 2000 la población mundial se duplicó hasta alcanzar los 6.000 millones de habitantes, al tiempo que la economía global crecía seis veces; paralelamente, la demanda de alimentos y de servicios eco-sistémicos aumentó en forma significativa.

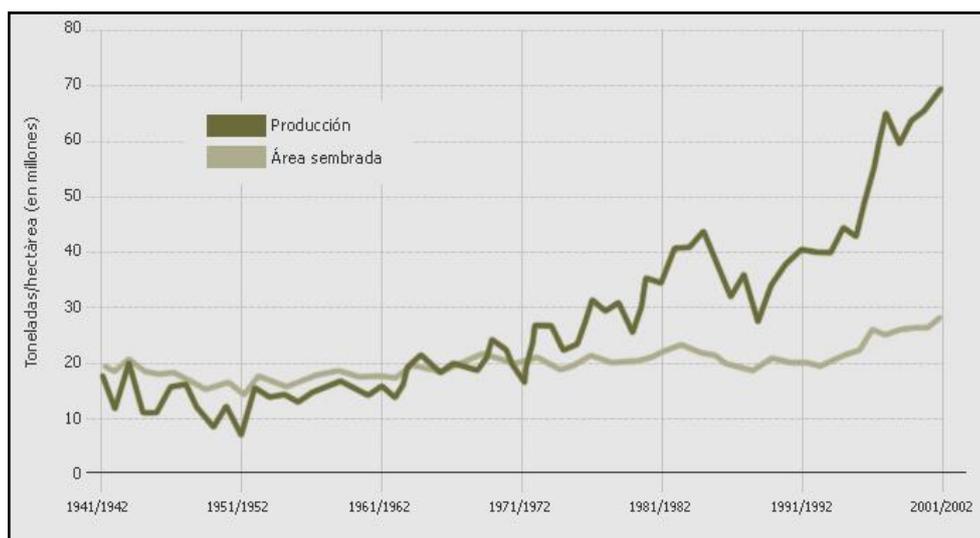
Desde principios del siglo XX hasta la década del '80 la superficie de la Argentina dedicada al cultivo se duplicó, llegando a los 12,4 millones de hectáreas de cereales y 8,94 millones de oleaginosas. A fines de siglo la superficie llegó a 30 millones de hectáreas, mientras que para el 2000 superaba los 40 millones (datos del INDEC). De acuerdo con la Organización de las Naciones Unidas para la Agricultura y la Alimentación (FAO, 2001) la producción de alimentos casi se duplicó en ese período (Figura I. 2). En la Figura I. 3 se muestra evolución del área sembrada y la producción total de granos en Argentina desde 1941/2 a 2001/2. Además, un indicador de la magnitud de los cambios ocurridos en los últimos tiempos, es la dinámica de los mercados de los agroquímicos, que ha ido acompañando el incremento de la superficie agrícola del país en una relación directa. Si bien los beneficios aportados por esta intensificación de la agricultura fueron inicialmente indiscutibles, más tarde comenzaron a surgir graves problemas ambientales y sociales. Algunos de estos problemas que surgieron fueron: la contaminación de suelos, aguas superficiales y subterráneas debido al uso descontrolado de productos agroquímicos en dosis elevadas; el deterioro, empobrecimiento y erosión de suelos debido a los períodos insuficientes de descanso; la pérdida de cientos de variedades de plantas debido al desmonte de bosques protectores de cuencas, gracias al uso

indebido del fuego y a los monocultivos intensivos; lo que trajo a su vez como consecuencia la invasión de insectos herbívoros considerados plagas.



Fuente: FAOSTAT (FAO, 2004).

Figura I. 2. Producción mundial de cereales para el período 1964 – 1997 y su proyección a 2030.



Fuente: FAOSTAT (FAO, 2004).

Figura I. 3. Evolución del área sembrada y la producción total de granos en Argentina.

Actualmente, si bien los agroquímicos han evolucionado durante los últimos años, tendiendo a presentar menor peligro, menor efecto residual y ser biológicamente más selectivos, siguen siendo sustancias potencialmente peligrosas para la salud del hombre y del ecosistema.

Puntualmente, uno de los factores de riesgo de contaminación ambiental más importante que genera el uso de estos productos en el ámbito rural en la actualidad, es la eliminación de sus envases vacíos. Según datos de CASAFE (Cámara de Sanidad Agropecuaria y Fertilizantes), 2009, los envases que contuvieron productos fitosanitarios, y que no fueron descontaminados mediante ninguna técnica, retienen en su interior volúmenes de hasta un 1,5 - 2% del total del producto contenido, por lo que son potencialmente peligrosos, tanto para el ser humano como para el medio ambiente. Además se informa que el volumen anual de envases despachados al mercado argentino de productos fitosanitarios alcanza alrededor de las 8.000 toneladas anuales. Esta creciente generación de envases obsoletos y la falta de propuestas para su minimización y disposición final adecuada se traduce en un problema ambiental incontrolado. Generalmente, estos envases se encuentran dispuestos o acumulados en cualquier sitio de los establecimientos agropecuarios (Figura I. 4), o en otras ocasiones son reutilizados con diversos fines potencialmente peligrosos para la salud humana y del ambiente en general.

En busca de mitigar este problema en la Argentina, el "Programa Agrolimpio" de la mencionada cámara propuso una solución que contempla la realización de un "Triple Lavado", el que permite remover el 99,999% de los residuos presentes en el envase, reutilizando posteriormente el agua de lavado contaminada en nuevas fumigaciones. Lamentablemente, en la Argentina no existe una plena concientización sobre el tema, y relevamientos realizados demuestran una muy baja adopción de esta técnica (Bulacio *et al.*, 2001). Existen trabajos en los que se proponen técnicas para solucionar o mitigar este problema, sin embargo éste sigue siendo aún un desafío de difícil solución.



Figura I. 4. Fotografías de envases de agroquímicos abandonados en predios rurales.

I. 1. II. Marco Legal

La Ley General del Ambiente, Nº 25.675 explicita que, *la política ambiental nacional debe establecer procedimientos y mecanismos adecuados para la minimización de riesgos ambientales, para la prevención y mitigación de emergencias ambientales y para la recomposición de los daños causados por la contaminación ambiental.*

Actualmente, la República Argentina no posee una ley general de manejo de sustancias o productos químicos; los temas inherentes a la gestión de los mismos y de los residuos peligrosos son administrados a través del cumplimiento de los compromisos asumidos por el país como parte de los acuerdos multilaterales medioambientales, que son parte integrante del ordenamiento jurídico nacional, y para cuya implementación se ha actualizado y adecuado la normativa preexistente. Dentro de los convenios que constituyen los marcos regulatorios esenciales para la gestión ambientalmente racional de los productos químicos y los residuos

peligrosos a través de su ciclo de vida, se pueden mencionar, el Convenio de Estocolmo sobre Contaminantes Orgánicos Persistentes, el Convenio de Rotterdam sobre el Procedimiento de Consentimiento Fundamentado Previo Aplicable a Ciertos Plaguicidas y Productos Químicos Peligrosos Objeto de Comercio Internacional, el Convenio de Basilea sobre el Control de los Movimientos Transfronterizos de los Desechos peligrosos y su Eliminación, entre otros.

En las legislaciones de diferentes países se consideran por lo general entre 100 - 130 compuestos. Las investigaciones realizadas han demostrado que numerosos productos químicos empleados en la industria, agricultura, ganadería y medicina pueden incorporarse al medio ambiente, dispersarse y persistir en extensiones mucho mayores que las esperadas (Cirelli Fernández y Du Mortier, 2005).

En particular los agroquímicos, los fertilizantes y aditivos destinados a maximizar los rendimientos de cosecha, son capaces de producir contaminación en suelos y aguas, generando riesgo para los seres vivos. Es debido a esto que a medida que sus usos se fueron expandiendo, fue necesaria la implementación de nuevas normativas y recomendaciones para su regulación.

Desde el año 2009, fue establecida La Comisión Nacional De Investigación Sobre Agroquímicos (CNIA, Decreto presidencial 21/2009), “con el objeto de promover la investigación, prevención, asistencia y tratamiento en casos de intoxicación o que afecten, de algún modo, la salud de la población y el ambiente, con productos agroquímicos en todo el Territorio Nacional...” (Artículo 1º). Cabe mencionar que, entre los considerandos de ese Decreto, se hace explícito el interés nacional en lo relativo a: “Que se impone el uso responsable de químicos y agroquímicos, de manera que sustenten las mejores condiciones posibles para promover la salud pública y la integridad del ambiente. Que resulta imperioso examinar y promover opciones más seguras para el ambiente y todos los seres vivos, en el uso de químicos, como en su caso en el reemplazo de ellos, cuando su uso tiene consecuencias perjudiciales para la salud de las personas”.

Como se mencionó previamente, una problemática ampliamente instalada es la del desecho de los envases vacíos de agroquímicos. Estos se transforman no sólo en residuos de difícil eliminación, sino también en elementos de alto riesgo para el ser humano y el ambiente. Los envases de agroquímicos, por haber contenido sustancias tóxicas, son caracterizados dentro de la Legislación Nacional (Ley Nº 24.051) como “residuos peligrosos”. Esta problemática se ve acentuada gracias al inadecuado manejo y a la inapropiada disposición final que se realiza con los mismos, lo que puede afectar el suelo así como las aguas superficiales y subterráneas. En su Artículo 1º, esta ley establece que “la generación, manipulación, transporte, tratamiento y disposición final de residuos peligrosos, quedan sujetos a las disposiciones de la ley cuando se tratare de residuos generados o ubicados en lugares sometidos a la jurisdicción nacional”. Mientras que su Artículo 2º establece que “será considerado peligroso todo residuo que pueda causar daño directa o indirectamente a los seres vivos o contaminar el suelo, el agua, la atmósfera o el ambiente en general”.

La Provincia de Santa Fe, al mismo tiempo, cuenta con una Ley de Productos Fitosanitarios (ley Nº 11273/97, modificada según la Ley 11354/97). En esta se establece como objetivo el “proteger la salud humana, los recursos naturales y producción agrícola a través de la correcta y racional utilización de productos fitosanitarios, como así también evitar la contaminación de los alimentos y del medio ambiente, promoviendo su correcto uso mediante la educación e información planificada”.

En nuestro país, la Norma IRAM Nº 12069 del año 2003, tomó la técnica del triple lavado o lavado a presión planteada inicialmente por la EPA en la década de los setenta. En ésta se determinan las particularidades del “Triple lavado” y clasifica esta práctica como una necesidad para reducir tanto el nivel de peligrosidad como el nivel de residuos generado con los envases vacíos de agroquímicos. Descontaminando de esta forma los envases, los mismos pueden ser manipularlos posteriormente como residuos sólidos de acuerdo al reglamento de la ley 27.314 (Ley General de Residuos Sólidos) o reciclados eficientemente para reutilizar el

plástico proveniente de ellos. Posteriormente surgieron diferentes legislaciones provinciales y también se puede observar en la legislación de países latinoamericanos. Por ejemplo, a nivel provincial, en Buenos Aires y Tucumán existen legislaciones vigentes que califican a los envases vacíos de productos fitosanitarios como “residuos especiales”. En Mendoza ocurre lo mismo, debido a una resolución del ISCAMEN, organismo de aplicación de la Ley Provincial de Agroquímicos.

Dentro de los principales objetivos que se pueden mencionar de la técnica del Triple Lavado se encuentran tanto la reutilización posterior del agua utilizada en el lavado (consecuentemente contaminada con agroquímicos) en nuevas pulverizaciones; como así también el correcto lavado de los envases para su posterior eliminación como residuos sólidos. Sin embargo, lamentablemente existe una muy baja implementación de esta técnica, consecuencia principalmente de falta de concientización. Estas aguas de lavado, presentan una carga considerable de contaminante, por lo que las mismas deben tratarse previamente a ser eliminadas.

I. 2. Tecnologías avanzadas de oxidación.

Los procesos y tecnologías de las cuales se dispone en la actualidad para el tratamiento de contaminantes en agua son muy diversos (Henze, 2000; Kiely, 2001; Metcalf and Eddy 1998 y 2000). En la actualidad las técnicas de tratamiento de contaminantes en agua que se utilizan más frecuentemente incluyen a los tratamientos:

- físicos,
- químicos y
- biológicos,

Cada uno de ellos posee distintas limitaciones inherentes en su aplicabilidad, efectividad y coste.

Los procesos de *tratamientos físicos* se basan en la utilización de operaciones unitarias de separación de fases sin alteración de la estructura química del contaminante, lo cual permite la recuperación y reutilización de los subproductos generados durante el proceso. Éstos incluyen un componente tecnológico relativamente bajo. Dentro de las técnicas más utilizadas se pueden mencionar a la decantación/filtración y la coagulación / floculación.

Los *tratamientos químicos* sí se utilizan para producir alteración en las estructuras de los compuestos. Éstos engloban tanto los procesos de reducción como los de oxidación, y son usados mayoritariamente a escala industrial para la descontaminación de aguas residuales con bajo contenido en materia orgánica.

Los *tratamientos biológicos* son procesos que utilizan microorganismos, primordialmente bacterias, para llevar a cabo la eliminación de componentes indeseables del agua, aprovechando la actividad metabólica de los mismos sobre esos componentes. La aplicación tradicional consiste en la eliminación de materia orgánica biodegradable, tanto soluble como coloidal, así como la eliminación de compuestos que contienen elementos nutrientes (N y P). Éste es uno de los tratamientos más habituales, no solo en el caso de aguas residuales urbanas, sino en buena parte de las aguas industriales.

En este contexto, si bien los procesos biológicos son económicamente muy atractivos para la resolución de muchos de los problemas de contaminación, suele ocurrir que los contaminantes que producen las industrias químicas son tóxicos o no biodegradables, esto es, son compuestos orgánicos bio-recalcitrantes, resistentes a un tratamiento biológico (Pulgarín y Kiwi, 1996; Pulgarín *et al.*, 1999; Parra *et al.*, 2000; Sarria *et al.*, 2002; Mantzavinos y Psillakis, 2004; Muñoz y Guieysee, 2006; Bacardit *et al.*, 2007; Chen *et al.*, 2009). Por lo tanto, estos procesos por sí solos no resultan de utilidad y se debe buscar alguna otra alternativa viable para tratar aguas residuales biológicamente persistentes. Ante esto, uno de los progresos de mayor importancia que actualmente se está registrando en el tratamiento de la contaminación acuática, se basa en la generación de especies químicas oxidantes y altamente reactivas,

capaces de transformar las moléculas orgánicas más complejas en compuestos más simples y biodegradables. Estos son los llamados Procesos Avanzados de Oxidación (PAOs), que se caracterizan por la generación de radicales hidroxilos ($\bullet\text{OH}$), especies altamente reactivas, con un elevado potencial de oxidación (Tabla I. 1.).

Tabla I. 1. Principales potenciales de Oxidación.

Especie	$E^{\circ 1}$ (V a 25°C)
Flúor	3,03
Radical hidroxilo	2,80
Oxígeno atómico	2,42
Ozono	2,07
Peróxido 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

¹ Los potenciales dados están referidos al electrodo normal de hidrógeno.

Dentro de la gran variedad de posibles PAOs se encuentran: O_3/UV , $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$, reacciones Fenton y Foto-Fenton; UV y fotocatalisis homogénea o heterogénea. Actualmente, se puede asegurar que todos estos procesos se han aplicado con resultados sumamente favorables para la degradación de una gran diversidad de contaminantes, tales como: agroquímicos, colorantes, fenoles, hidrocarburos, etc. (Bandala *et al.*, 2007). La clasificación más extendida

de los Procesos de Oxidación Avanzada es aquella que los divide en procesos fotoquímicos y procesos no fotoquímicos (Litter, 2005a), como se muestra en la Tabla I.2

Tabla I. 2. Clasificación de los PAOs.

Procesos	
No Fotoquímicos	Ozonización en medio alcalino (O_3/OH^-)
	Ozonización con peróxido de hidrógeno (O_3/H_2O_2)
	Procesos Fenton ($Fe^{2+} / Fe^{3+} + H_2O_2$) y relacionados
	Oxidación electroquímica Radiolisis
	Plasma no térmico
	Descarga electrohidráulica –Ultrasonido
	Oxidación en agua subcrítica y supercrítica
Fotoquímicos	Fotólisis directa (UV)
	Fotólisis del agua en el ultravioleta de vacío (UVV)
	Foto-Fenton y relacionadas ($Fe^{2+} / Fe^{3+} + H_2O_2 + UVvis$)
	UV/peróxido de hidrógeno (UV + H_2O_2)
	UV/Ozono ($O_3 + UV$)
	Fotocatálisis heterogénea (UV + semiconductor)
	Desinfección (UVC)
	Fotosensibilización (UVvis + cromoforo)

Los radicales hidroxilos se caracterizan además por poseer poca selectividad de ataque, siendo capaces de reaccionar con una gran variedad de compuestos orgánicos, aun los más complejos desde el punto de vista de su estructura química. Esta es una característica muy atractiva para un oxidante a utilizar en el tratamiento de aguas residuales. Como se muestra en la Tabla I. 3,

varios compuestos orgánicos son susceptibles de ser degradados por medio de radicales hidroxilo. No obstante, algunos otros compuestos orgánicos, no pueden ser atacados por este tipo de radicales (Bigda, 1995 y Malato *et al.*, 2009).

Tabla I. 3. Compuestos oxidables mediante radicales libres (Bigda, 1995).

Compuestos	
Ácidos	Fórmico, glucónico, láctico, málico, propiónico, tartárico
Alcoholes	Bencilo, terc-butilo, etanol, etilenglicol, glicerol, metanol, isopropanol, propenediol
Aldehídos	Acetaldehído, benzaldehído, formaldehido, glioxal, isobutiraldehído, tricloroacetaldehído
Aromáticos	Benceno, clorobenceno, clorofenol, creosota, diclorofenol, hidroquinona, p-nitrofenol, fenol, tolueno, triclorofenol, xileno, trinitrotolueno
Aminas	Anilina, aminas cíclicas, dietilamina, dimetilformamida, EDTA, propanodiamina, n-propilamina
Colorantes	Antraquinona, diazo, monoazoico
Éteres	tetrahidrofurano
Cetonas	Dihidroxiacetona, metil etil cetona

En general, los PAOs son procesos demandan gran cantidad de energía eléctrica y reactivos químicos. Sin embargo, algunos presentan la extraordinaria ventaja de tener la capacidad de aprovechar la radiación solar, principalmente la región UV y una porción del espectro visible, para activar las reacciones de descontaminación. Esta característica los hace también muy atractivos desde el punto de vista económico.

I. 2. I. Reacción Fenton y foto-Fenton

La reacción de Fenton es conocida desde mediados del siglo XIX por su capacidad para degradar compuestos orgánicos tóxicos disueltos en agua. El reactivo consiste en una solución de agua oxigenada y sales ferrosas, lo que genera “in situ” radicales hidroxilos altamente reactivos que destruyen los compuestos tóxicos. Se trata de un sistema catalítico homogéneo en el cual una sal de hierro, genera radicales gracias a la interacción del peróxido de hidrógeno con la forma reducida, Fe^{2+} .

Pero se sabe que la eficiencia de esta reacción es bastante baja. Un proceso mucho más eficiente se basa en el empleo de radiación ultravioleta solar o artificial, sales de hierro y peróxido de hidrógeno; ésta es la denominada reacción de foto-Fenton o de Fenton fotoasistida (Pignatello, 1992). Entre las ventajas más interesantes que presenta este proceso frente a otros PAOs, se destaca la posibilidad de lograr un mayor aprovechamiento de la energía solar, debido a que el medio reaccionante no sólo absorbe radiación solar UV, que representa solamente entre un 4 y un 5% de la radiación solar total, sino que la absorción se extiende parcialmente en el espectro visible, lo que permite incrementar en forma apreciable el porcentaje mencionado (Bolton *et al.*, 1996).

Se han identificado distintas variables que influyen sobre este proceso de degradación, tales como: pH, concentración de hierro, relación de concentraciones iniciales de peróxido de

hidrógeno y contaminante, intermediarios de reacción, nivel de radiación y temperatura, entre otros (Pignatello *et al.*, 2006).

Numerosos trabajos publicados han demostrado la capacidad del sistema foto-Fenton para descomponer sustancias orgánicas a baja temperatura (Pignatello y Sun, 1995; Huston, 1996; Dillert, 1999; Pupo Nogueira, 2000; Andreozzi, 2000; Arslan, 2000; Katsumata *et al.*, 2006).

Se ha demostrado que la reacción de Fenton fotoasistida puede mineralizar rápidamente, bajo condiciones moderadas, herbicidas clorofenoxiacéticos (Pignatello, 1992; Sun y Pignatello, 1993a,b), dioxinas cloradas y furano en herbicidas clorofenóxidos (Pignatello y Huang, 1993), aromáticos halogenados (Pignatello y Chapa, 1994) y varios compuestos alifáticos halogenados. Esta adición de radiación policromática (200 – 400 nm) permite además acelerar la destrucción de fenoles, ftalatos, hidrocarburos aromáticos, nitroaromáticos y benzoatos (Ruppert *et al.*, 1993).

Distintos autores han propuesto expresiones simples y resuelto numéricamente el sistema de manera de brindar información útil desde el punto de vista del mecanismo de reacción considerando fundamentalmente al radical hidroxilo como la especie involucrada en la degradación de los compuestos (Walling y Goosen, 1973; Chen y Pignatello, 1997; De Laat y Gallard, 1999; Gallard y De Laat, 2000, 2001; De Laat *et al.*, 2004; Duesterberg *et al.*, 2005).

I. 2. II. *Combinación de PAOs con tratamiento biológico.*

Estrictamente hablando, el tratamiento de un contaminante debería conducir a la completa degradación (ó mineralización) del mismo, es decir, reducir el Carbono Orgánico Total (TOC, por sus siglas en inglés) a un valor prácticamente nulo. Para alcanzar este objetivo, los PAOs en forma aislada sólo tienen sentido cuando el contaminante es no biodegradable, debido a que resultan ser costosos, y a que los productos intermedios de oxidación que se forman durante el tratamiento pueden ser más resistentes a su total degradación por vía química. Además,

todos ellos suponen un consumo de energía y de reactivos químicos que son mayores cuanto más prologado es el tratamiento. Por ello, una alternativa potencialmente interesante para la descontaminación de aguas consistiría en la aplicación de estos procesos de oxidación química combinados con un posterior tratamiento biológico. Es decir, los contaminantes recalcitrantes deberían ser tratados con PAOs como una etapa de pre-tratamiento con objeto de convertir los compuestos orgánicos inicialmente persistentes a intermedios más biodegradables y luego, de ser posible, continuar hasta la completa mineralización del compuesto mediante un proceso de oxidación biológica, considerablemente más económico. Esto se demostró en estudios recientes donde se presenta la conveniencia de utilizar sistemas de dos etapas, basados en una integración de Procesos de Oxidación Química y Biológica para el tratamiento de aguas y aguas residuales; aprovechando de esta manera las ventajas individuales de cada uno de estos procesos y logrando así un agua tratada con las características requeridas y en las condiciones económicas más convenientes (Scott y Ollis, 1995; Sarria *et al.*, 2002).

Se sabe además que los agroquímicos, en su gran mayoría, están formados por moléculas orgánicas muy complejas, que son difícilmente biodegradables debido a su tamaño o a la carencia de sitios reactivos. Además, estos compuestos por sus propiedades químicas poseen un grado elevado de toxicidad o actividad inhibitoria para el desarrollo de los microorganismos. Por ello la aplicación de un tratamiento químico puede originar la ruptura de estas moléculas orgánicas recalcitrantes en fragmentos más pequeños, menos tóxicos y más biodegradables, posibilitando así un posterior tratamiento biológico sin efectos adversos.

Dentro de la lista de trabajos publicados sobre las ventajas de combinación de un sistema foto-Fenton con un sistema biológico para degradar pesticidas se pueden mencionar a título de ejemplo los realizados por Malato y colaboradores, que propusieron degradar pesticidas presentes en efluentes industriales mediante esta combinación de procesos. Este grupo estudió la degradación de los pesticidas Alaclor y Pirimetanil a través de la combinación de procesos foto-Fenton y biológico (Ballesteros *et al.*, 2008a). Posteriormente investigaron el

efecto de los intermediarios generados a partir de la fotodegradación sobre la cinética de degradación biológica (Ballesteros *et al.*, 2008b). Además, estudiaron la cinética de la biodegradación de un efluente artificial de un tratamiento foto-Fenton con un microorganismo patrón: la *Pseudomonas putida*. Luego trabajaron en la degradación de una mezcla de 4 pesticidas por medio de la misma combinación de procesos (Ballesteros *et al.*, 2009a). En este último trabajo los pesticidas fueron: dimetoato, metiloxidemeton, carbaril y metidatió; a los que se sometió al tratamiento fotoquímico hasta alcanzar el 31% de mineralización, luego se prosiguió con un biotratamiento donde al cabo de 5 hs se obtuvo la degradación completa de los contaminantes. Los resultados obtenidos del proceso combinado fueron positivos debido a que la degradación de los plaguicidas en el agua residual se produjo en la mitad de tiempo requerido si se hubiese aplicado únicamente el tratamiento biológico. En los años sucesivos estudiaron además, los efectos producidos por la concentración inicial de pesticidas (Ballesteros *et al.*, 2009b).

A lo largo de los últimos 20 - 25 años se ha llevado a cabo una extensa e intensa investigación en el campo de la oxidación química como pre-tratamiento de las aguas residuales y, más concretamente, en el uso específico de los PAOs y de procesos biológicos, tal como se desprende de los artículos anteriormente citados. Todos estos estudios cubren un amplio espectro de contaminantes, pero cabe destacar que un elevado porcentaje de estas sustancias estudiadas son agroquímicos. Esto se debe a que el aumento de su uso y sus posibles efectos adversos sobre el medio ambiente y la salud del ser humano, los han convertido en compuestos cuyo estudio es prioritario a escala mundial desde hace varias décadas.

En base a todo esto, la aplicación de un PAO como etapa de pretratamiento para degradar aguas residuales que contengan compuestos recalcitrantes, aumentando la biodegradabilidad de las mismas, puede estar potencialmente justificada si los productos intermediarios resultantes son factibles de degradar por microorganismos en un tratamiento biológico. Por lo tanto, la combinación de un proceso oxidativo de este tipo, como tratamiento preliminar,

combinado con un posterior proceso biológico, resulta muy prometedora desde el punto de vista económico.

Sin embargo, existen ciertas dificultades a tener en cuenta a la hora de operar de manera eficiente la combinación entre un proceso químico y un proceso biológico.

Es importante tener en cuenta que los reactivos químicos y la biomasa del tratamiento biológico no deben entrar en contacto indebidamente, por lo que estos reactivos, de ser posible, deben ser eliminados completamente en un pre-tratamiento (Gogate y Pandit, 2004).

Es sabido que, altas concentraciones de peróxido de hidrógeno pueden provocar un efecto adverso sobre los microorganismos; sin embargo concentraciones relativamente bajas no representan problemas serios. Generalmente en trabajos experimentales el exceso de peróxido de hidrógeno es retirado con la enzima catalasa (Lapertot *et al.*, 2006; Oller *et al.*, 2007) o sulfito de sodio (Adams *et al.*, 1994; Farias *et al.*, 2007 y 2008). Sin embargo, estos procedimientos en aplicaciones industriales no son los más convenientes, por lo que es preferible adaptar la dosis de oxidante a la estrictamente necesaria para alcanzar el tratamiento deseado. Asimismo, altas concentraciones de hierro generan precipitados indeseables principalmente al reducir la eficiencia del proceso (Pignatello *et al.*, 2006). Una baja cantidad de hierro es útil para evitar el paso de separación posterior de los precipitados de hierro al final de la oxidación (Lapertot *et al.*, 2006; García Montaña *et al.*, 2008). Existen trabajos donde se han desarrollado etapas previas especiales con el objetivo de prevenir la entrada de estos compuestos químicos a tratamientos biológicos posteriores (Carberry y Benzina, 1991; Barton y Drake, 1994).

Otro factor a tener en cuenta es el pH debido a que, al pH utilizado en las reacciones de Fenton y foto-Fenton en torno al 2,8–3 (necesario para evitar la precipitación del hierro), la mayoría de los microorganismos son incapaces de crecer y/o degradar compuestos. Por tanto, para el acoplamiento de los procesos es necesario ajustar el pH hasta valores próximos a 7 (Oller *et al.*, 2007b).

Cabe aclarar, que tanto la concentración de hierro como el pH de un vertido también se encuentra legislado, por lo que es necesario eliminar el exceso de ambos reactivos para ajustar sus valores a los intervalos establecidos por la legislación vigente de aguas de consumo humano.

Finalmente, el factor más crítico a tener en cuenta para conseguir que el proceso integrado sea viable económicamente es el tiempo de duración del tratamiento químico, el cual debe ser el mínimo posible y compatible con un consumo razonable de reactivos. Este punto es a su vez de gran interés para obtener una elevada eficiencia en el proceso global, ya que si la eliminación del contaminante se lleva a cabo empleando tiempos largos de oxidación química, el efluente puede contener productos altamente oxidados con poco valor metabólico para los microorganismos, resultando en una pérdida de eficiencia en el sistema. Además, en la degradación de intermediarios fácilmente biodegradables pueden gastarse grandes dosis de oxidante, lo que reduce también la eficiencia global del sistema (Speitel *et al.*, 1993; Takahashi *et al.*, 1994). Por otra parte, si el contaminante se expone a tiempos cortos de degradación química, puede dar lugar a la formación de intermediarios poco oxidados (difícilmente biodegradables) y/o tóxicos para los microorganismos. Consecuentemente, es de real importancia emplear métodos que permitan seleccionar adecuadamente la intensidad del tratamiento fotoquímico.

La medida de la eficiencia del proceso combinado depende del objetivo del tratamiento. En algunos casos el grado de mineralización de los compuestos orgánicos puede ser una medida de eficiencia, mientras que en otros casos el tratamiento puede considerar como objetivo principal la reducción total de la toxicidad o la eliminación específica de un contaminante.

La determinación de un objetivo concreto es un paso esencial en los estudios combinados ya que ayuda a definir la eficiencia del proceso y proporciona una base para la comparación de diferentes condiciones de operación y optimización.

I. 3. Objetivos de la Tesis.

I. III. I. *Objetivos generales.*

En este trabajo se estudia la mineralización de un agroquímico modelo en solución acuosa empleando un Proceso Avanzado de Oxidación Química combinado con un Proceso de Oxidación Biológica, haciendo especial énfasis en el modelado y la verificación experimental de los reactores de ambos procesos.

I. III. II. *Objetivos específicos.*

- Determinar si es posible combinar efluentes conteniendo herbicidas con otros efluentes degradables por medio de tratamientos biológicos, sin causar un impacto negativo sobre la actividad biológica de los microorganismos presentes. De este primer estudio surgirá el contaminante orgánico a estudiar.
- Plantear una estrategia de análisis del tratamiento Fenton y foto-Fenton; de manera tal de estudiar las condiciones operativas más favorables para la fotodegradación del contaminante modelo seleccionado, y que sean a su vez las más convenientes tecnológicamente.
- Conocer el efecto de las concentraciones iniciales de hierro y de peróxido de hidrógeno sobre el rendimiento de la oxidación Fenton y foto-Fenton del compuesto en estudio.

- Modelar la reacción de destrucción del contaminante disuelto en agua. Esto incluye proponer un modelo cinético que describa la degradación del contaminante seleccionado para diferentes concentraciones iniciales de la sal férrica, relaciones de las concentraciones iniciales de peróxido de hidrógeno / contaminante en experimentos Fenton y foto-Fenton.
- Modelar el fotorreactor a escala laboratorio. Esto comprende: la adopción del tipo y modo de operación del fotorreactor, el planteo y la resolución de los balances de materia, la incorporación de la expresión cinética obtenida en la etapa previa y el modelado del campo de radiación en el reactor.
- Estimar los parámetros cinéticos del modelo en base a datos experimentales mediante el desarrollo y validación de un programa computacional que simule la degradación del contaminante en el fotorreactor.
- Además, se buscará identificar durante el tratamiento los compuestos intermedios producidos que puedan ser medioambientalmente nocivos; y el contenido de carbono orgánico. De esta forma se pueden evaluar los efectos de las condiciones de operación en la degradación y mineralización del contaminante.
- Determinar si es posible degradar los compuestos intermediarios detectados mediante un proceso de oxidación biológica, analizando su impacto sobre distintos tipos de microorganismos.

- Finalmente, establecer los fundamentos necesarios para el tratamiento de agua contaminada con el compuesto orgánico seleccionado, que opere integrando en forma eficiente la oxidación química y biológica.

CAPÍTULO II

**IMPACTO DE HERBICIDAS SOBRE
LA ACTIVIDAD DE LA BIOMASA EN
PLANTAS DE TRATAMIENTO BIOLÓGICO**

La utilización de plaguicidas puede contaminar el medio ambiente a través de distintas vías, por lo que, durante la última década, se han llevado a cabo estudios para ofrecer distintas alternativas para resolver este problema. Lamentablemente la mayoría de estos compuestos tienen toxicidades elevadas, características que los convierten en sustancias no aptas a veces para ser eliminadas en sistemas de tratamiento biológico.

En este capítulo, se comprobó si herbicidas tales como 2,4-D, atrazina y acetoclor son factibles a ser incorporados a efluentes degradables en sistemas de tratamiento biológico, sin disminuir la eficiencia del proceso. Con ello, se identificó cuál de estos compuestos genera mayor impacto sobre la actividad de los microorganismos presentes en este tipo de sistemas de tratamiento, para a continuación estudiarlo en detalle como contaminante modelo.

Posteriormente, a una muestra de este compuesto se le evaluó la biodegradabilidad y la toxicidad mediante la determinación de parámetros como la DBO, la DQO y el TOC.

II. 1. Selección del compuesto a estudiar

II. 1. I. *Características de los contaminantes estudiados*

Con el objetivo de seleccionar el compuesto modelo a ser estudiado en esta tesis doctoral, se realizó una búsqueda exhaustiva sobre los compuestos químicos utilizados en la región como agroquímicos. De la extensa lista obtenida, se identificaron 3 (tres) herbicidas que presentaron las características buscadas, dentro de las que se pueden mencionar: demanda en el mercado nacional, solubilidad en agua y toxicidad, entre otras. A su vez, en la selección se tuvo en cuenta que los mismos no sean fácilmente biodegradables, es decir que posean cierta resistencia a los tratamientos de efluentes industriales convencionales. Los compuestos seleccionados fueron:

- 2,4-D,
- atrazina y
- acetoclor.

En general, estos compuestos son clasificados como “medianamente tóxicos” y tienen la propiedad de ser solubles en agua, condición por la cual es muy factible que consigan alcanzar los ambientes acuáticos.

El 2,4-D, que es un herbicida a base del ácido 2,4 diclorofenoxiacético, fue el primero de los “herbicidas fenoxis”, el cual desde su aparición en el mercado en 1940 se ha transformado en uno de los compuestos más demandados. El mismo se comercializa principalmente en forma de sal de amonio (amina). Es selectivo para el control de malezas de hoja ancha en diversos cultivos de gramíneas (cereales de invierno, maíz, sorgo y caña de azúcar). Su alta eficacia y bajo costo relativo han sido responsables de su uso continuo. La Organización Mundial de la Salud (OMS) clasifica al 2,4-D en la categoría II de toxicidad: compuesto “moderadamente

peligroso” (World Health Organization, 1998). Éste se encuentra prohibido o cancelado en varios países como Dinamarca, Noruega y Suecia (Kegley *et al.*, 2002). El uso de formulaciones del éster isobutílico de 2,4-D está prohibido o restringido en las provincias de Chaco, Tucumán, Santiago del Estero, Entre Ríos y Córdoba (CASAFE, 2005). En vista de la evidencia disponible acerca de sus riesgos para la salud y el medio ambiente (Balague *et al.*, 2002), el 2,4-D debería ser sustituido por alternativas más seguras y su uso debería ser reducido de manera significativa (Bejarano *et al.*, 2007).

La *atrazina* es un herbicida organoclorado que pertenece al grupo de las Triazinas. Éste tiene una amplia variedad de usos en todo el mundo, en particular en nuestro país es el herbicida más utilizado en los cultivos de maíz (USEPA, 2001). Su aplicación puede realizarse antes de la siembra o bien en la post-emergencia temprana. Además, se utiliza en la producción de lino, caña de azúcar y sorgo, para combatir malezas como cola de zorro, diente de león y llantén, entre otras. La EPA (Agencia de Protección Ambiental de los EEUU) estimó en 1999 que este compuesto fue el pesticida más intensamente empleado en los EEUU, alcanzando una dosis anual de unos 36 mil kilogramos (Donaldson *et al.*, 2002). Este herbicida causa serias preocupaciones debido a su posible efecto negativo sobre la salud, sus efectos sobre los organismos acuáticos, sus niveles en el agua potable y el desarrollo de resistencia al producto. Si bien su uso está disminuyendo a nivel mundial, los efectos de su persistencia a largo plazo aún pueden generar riesgos para la salud y problemas ambientales en el futuro. Este compuesto se encuentra severamente restringido en la Unión Europea (UE), pero su uso sigue estando muy extendido en los Estados Unidos. En nuestro país la legislación no contempla su prohibición por lo cual su uso continúa siendo masivo.

El *acetoclor* es un herbicida que pertenece al grupo de las Cloroacetamidas. Se clasifica como un herbicida selectivo para el control en pre-emergencia de malezas gramíneas de hoja ancha, principalmente en los cultivos de soja, girasol, maíz, trigo y maní. Se utilizó por primera vez en EEUU en 1994 (Barrett, 1996), y recién en el 2000 se comenzó a utilizar en Europa (Dagnac *et*

al., 2002). Uno de los mayores proveedores y consumidores mundiales de acetoclor, desde el año 2000, es China, con más de 10 plantas de producción y un consumo de más de 104 toneladas por año (Ye, 2003). Actualmente su utilización se ha extendido a todo el mundo, principalmente en aquellos países donde otros herbicidas alternativos están prohibidos o seriamente restringidos. En la Argentina, este herbicida se encuentra dentro de los 10 más utilizados, y la presencia del mismo y de sus metabolitos se han convertido en un problema de contaminación para el medio ambiente (Lengyel y Földényi, 2003).

Las estructuras moleculares de estos compuestos se pueden ver en la Figura II. 1.

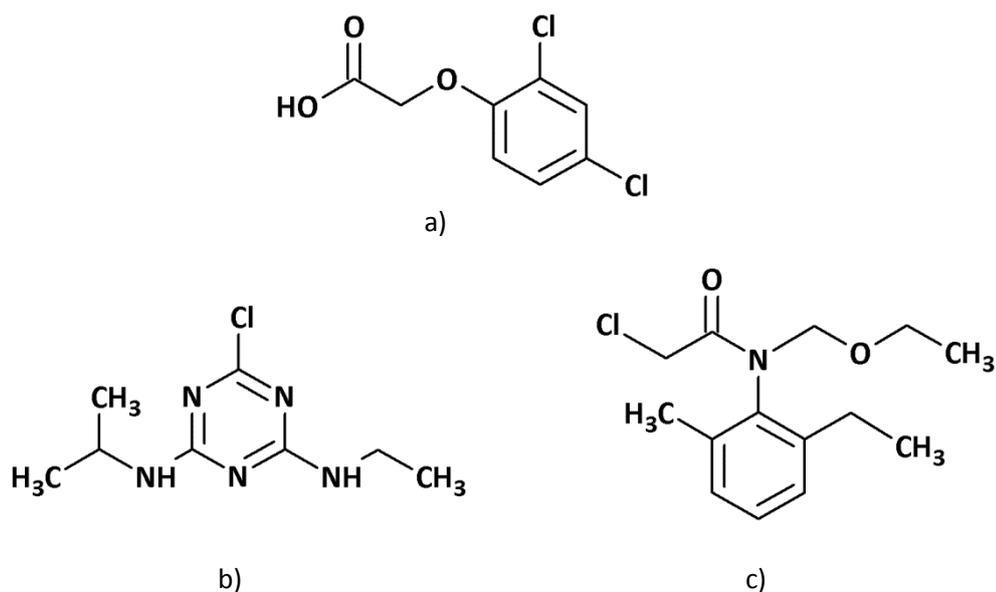


Figura II. 1. Estructura molecular de los compuestos estudiados: a) 2,4-D, b) Atrazina y c) Acetoclor.

II. 1. II. *Estrategia experimental*

Para determinar cuál de estos compuestos presenta las características más apropiadas para un posterior estudio de degradación, se trabajó en la realización de ensayos de degradabilidad de materia orgánica (Wataru y Mitsumasa, 1997; Celis *et al.*, 2008) en presencia de los mismos,

en un reactor a escala banco. Para ello se inoculó un efluente sintético a base de glucosa y sales minerales con un consorcio de microorganismos disponible en el mercado, comúnmente utilizado en este tipo de tratamientos. Se realizaron corridas en las que se realizó un seguimiento en el tiempo del consumo de glucosa y de la concentración de biomasa. En cada caso, con el fin de dictaminar sobre el efecto generado por cada herbicida, se determinó la constante de velocidad específica de consumo de glucosa.

El principal objetivo fue obtener información sobre la toxicidad de estos herbicidas, pudiendo conocerse de esta manera el impacto de estas sustancias sobre la actividad biológica de microorganismos usualmente presentes en un sistema de tratamiento biológico.

II. 1. III. Experimentos

II. 1. III. 1. Reactor Biológico

Las corridas se llevaron a cabo en un reactor operado en modo “Batch”, diseñado a escala de laboratorio, de 1 (un) litro de capacidad. Éste se montó dentro de una campana de extracción de gases, sobre un agitador orbital, con el objetivo de asegurar en todo momento una suspensión homogénea de los microorganismos. En la Figura II. 2 se puede ver una representación esquemática del dispositivo experimental.

El oxígeno disuelto requerido por los microorganismos activos presentes para mantener su crecimiento de forma continua, fue proporcionado a través de difusores conectados a una bomba de aireación. Este elemento es de carácter indispensable debido a que estos microorganismos utilizan el oxígeno para oxidar los compuestos orgánicos presente en el agua residual y proporcionar carbono orgánico para la síntesis de los compuestos necesarios para su crecimiento y reproducción.

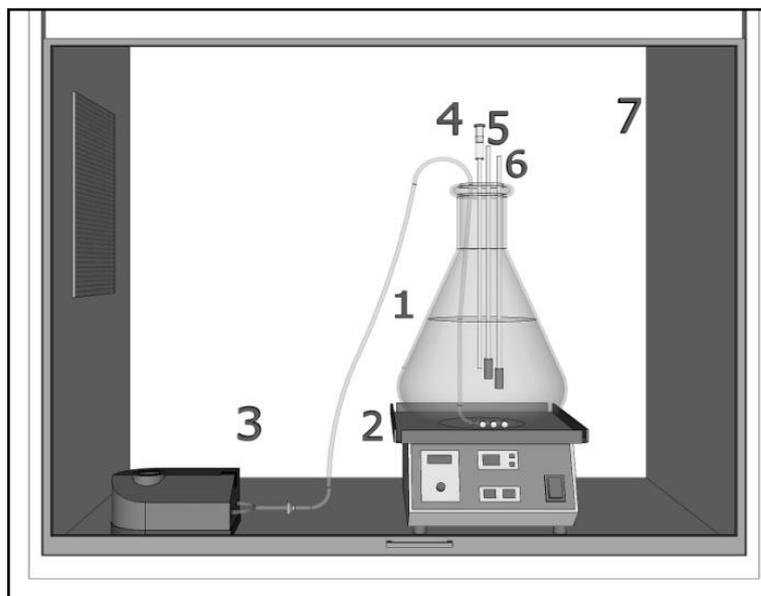


Figura II. 2. Esquema del dispositivo experimental: 1) Reactor, 2) Agitador Orbital, 3) Bomba de aireación, 4) Dispositivo de toma de muestra, 5) Dispositivo de control de pH, 6) Dispositivo de control del O.D., y 7) Campana de extracción de gases.

II. 1. III. 2. *Reactivos*

Los herbicidas ensayados, como se mencionó, fueron el 2,4-D (ácido 2,4-diclorofenoxiacético, $C_8H_6Cl_2O_3$, 98%, Sigma-Aldrich), la atrazina (6-cloro-N-etil-N'-(1-metiletil)-1,3,5-triazina-2,4-diamina, $C_8H_{14}ClN_5$, 90%, formulación comercial SYNGENTA) y el acetoclor (2-cloro-N (etoximetil)-N-(2-etil-6-metilfenil) acetamida, $C_{14}H_{20}ClNO_2$, 90%, formulación comercial DOW AGROSCIENCES S.A.). En cada caso se utilizó una concentración de herbicidas de 50 mg L^{-1} . Cabe aclarar que, esta concentración corresponde al valor final del efluente obtenido de los dos últimos lavados al aplicar la técnica propuesta por el programa Agrolimpio del triple lavado a los envases de agroquímicos (CASAFE, 2004).

El efluente sintético se generó con agua destilada, Glucosa Dextrosa (+) Anhidra como fuente orgánica ($C_6H_{12}O_6$, Cicarelli); y nutrientes en forma de sales minerales como Sulfato de Magnesio heptahidratado ($MgSO_4 \cdot 7H_2O$, Cicarelli), Fosfato Monobásico de Potasio Anhidro

(KH_2PO_4 , Anedra) y sales de composición variada (N 12 %; P 5 %; K 14 %; Ca 3,6 %; Mg 1,2 %; S 6 %). El total de medio utilizado en cada ensayo fue de 600 mL.

El inóculo se realizó con bacterias liofilizadas, tomadas de un consorcio comercial bacteriano denominado Bi-Chem SM 700 de Sybron Chemical, recomendado para tanques sépticos, lagunas, barros activados, filtros de destilación y digestores, para degradar proteínas, almidón, celulosa, detergentes y grasas. El consorcio fue aclimatado antes de cada experiencia, durante un periodo aproximado de 20 horas, en un medio de idénticas características al utilizado posteriormente en cada corrida. En la Tabla II. 1 se reporta la cantidad adicionada del inóculo y de cada uno de los componentes del medio artificial.

Tabla II. 1. Composición del medio artificial desarrollado.

Composición del medio	
Glucosa	1.500 mg L ⁻¹
MgSO ₄ .7H ₂ O	2.000 mg L ⁻¹
KH ₂ PO ₄	2.000 mg L ⁻¹
Nutrientes varios	2.000 mg L ⁻¹
Inóculo	4.000 mg L ⁻¹
Volumen	600 mL

II. 1. III. 3. *Procedimiento Experimental*

Las muestras fueron tomadas cada dos horas. A cada una de las muestras se le determinó la concentración de Biomasa, asimilada ésta a la concentración de Sólidos Suspendidos Volátiles (SSV), y la concentración de Glucosa (GI). Todas las muestras fueron tomadas y analizadas por

duplicado, y con el objetivo de que sean lo más representativas posibles se tomaron a diferentes niveles y posiciones del reactor. La duración total de cada corrida, fue de 12 horas. Como parámetros de control fisicoquímico se mantuvieron constantes la temperatura, el pH, el oxígeno disuelto (OD) y la agitación, mediante la utilización de dispositivos de medición manual. El valor de cada uno de estos parámetros y otras características del reactor se detalla en la Tabla II. 2.

Tabla II. 2. Parámetros fisicoquímicos del reactor biológico utilizado.

Características del reactor	
Temperatura	25 °C
Oxígeno Disuelto	8-9 ppm
pH	6-6,5
Agitación	165 rpm

Cabe aclarar que en todos los casos se realizaron replicas de los ensayos. Además, en primera instancia se realizó un ensayo sobre el medio libre de herbicidas, con el objetivo de obtener información del comportamiento de los microorganismos ante el medio artificial desarrollado. Esta corrida “blanco” o “testigo” se utilizó como control para las posteriores corridas.

II. 1. III. 4. *Técnicas Analíticas*

La concentración de Glucosa se determinó mediante el Método enzimático colorimétrico para la determinación de glucosa en suero o plasma (Wiener Laboratorio S.A.I.C.). Para la determinación de los SSV se utilizó el método analítico incluido en el Standard Methods para el Análisis de Aguas y Aguas Residuales de la APHA-AWWA-WPCF, 19 edición, 1995, Técnica nº

2540-E. Ésta requiere a su vez la determinación de los Sólidos Suspendedos Totales (SST), técnica 2540-D de la misma fuente.

II. 1. IV. Resultados Experimentales

En la Figura II. 3 se representan los resultados obtenidos. En la misma se visualiza la evolución en el tiempo de la concentración de glucosa para cada una de las corridas realizadas. En las curvas se distingue un período de aproximadamente 2 (dos) horas en el que los puntos se superponen, lo que puede asociarse a un tiempo de aclimatación de los microorganismos al medio ensayado (fase "lag" o de retardo). Posteriormente a esta etapa, en todas las curvas se percibe una clara disminución en las pendientes (velocidad de consumo de glucosa), en aquellas corridas donde al medio se le adicionó una dosis de herbicida.

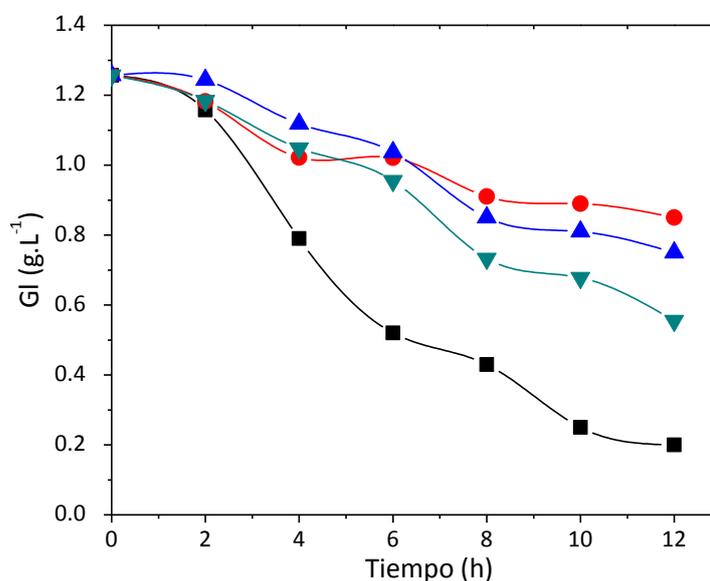


Figura II. 3. Concentración de glucosa en función del tiempo para diferentes condiciones experimentales. (—■—) Blanco, (—▼—) Acetoclor, (—▲—) 2,4-D, (—●—) Atrazina.

II. 1. IV. 1. *Comparación entre las constantes de velocidades específicas de degradación de glucosa*

Para comparar el impacto de los herbicidas estudiados sobre el desempeño de los tratamientos biológicos descritos más arriba, se procedió al modelado de las cinéticas de degradación a partir de los resultados experimentales obtenidos y a la comparación de las constantes específicas de degradación. Para ello, fue satisfactorio el modelado a través de una de las expresiones empíricas usualmente utilizadas para predecir la degradación de sustratos en plantas de tratamiento biológico (Garrett y Sawyer, 1952):

$$r_s = \frac{dS}{dt} = -k_s \cdot S \cdot X \quad (\text{II. 1})$$

donde r_s es la velocidad de consumo de glucosa por los microorganismos ($\text{mg Gl L}^{-1} \text{h}^{-1}$), X es la concentración de biomasa o microorganismos, asimilada a sólidos suspendidos volátiles (mg VSS L^{-1}), S es la concentración de sustrato (mg Gl L^{-1}), y k_s es la constante de velocidad específica de consumo de sustrato ($\text{L mg VSS}^{-1} \text{h}^{-1}$).

Teniendo en cuenta que durante el ensayo la biomasa no sufre variaciones considerables en términos porcentuales, se puede tomar un valor medio de la concentración de biomasa ($X = \bar{X}$). Por lo tanto,

$$k'_s = k_s \bar{X} \quad (\text{II. 2})$$

Resultando,

$$\frac{dS}{dt} = -k'_s \cdot S \quad (\text{II. 3})$$

Donde k'_s representa la constante de velocidad específica de consumo de sustrato modificada (h^{-1}). Resolviendo la simple ecuación (II. 3) con la siguiente condición inicial,

$$S = S_0 \quad t = 0$$

Se obtiene:

$$-\ln \frac{S}{S_0} = k'_s t$$

(II. 4)

Como puede verse en la Figura II. 4, este modelo cinético simple permite un muy buen ajuste de los datos experimentales para cada uno de los herbicidas estudiados. Los valores obtenidos de los datos experimentales para cada uno de los herbicidas estudiados. Los valores obtenidos de biomasa media (\bar{X}) en cada corrida, junto con los valores calculados de k'_s y k_s , se muestran en la Tabla II. 3. Los porcentajes de disminución de las constantes de velocidad específica de consumo de sustrato, k_s , obtenida para los diferentes herbicidas con respecto a la correspondiente obtenida en el "blanco" de ejecución, se muestran en la quinta columna de la Tabla II. 3.

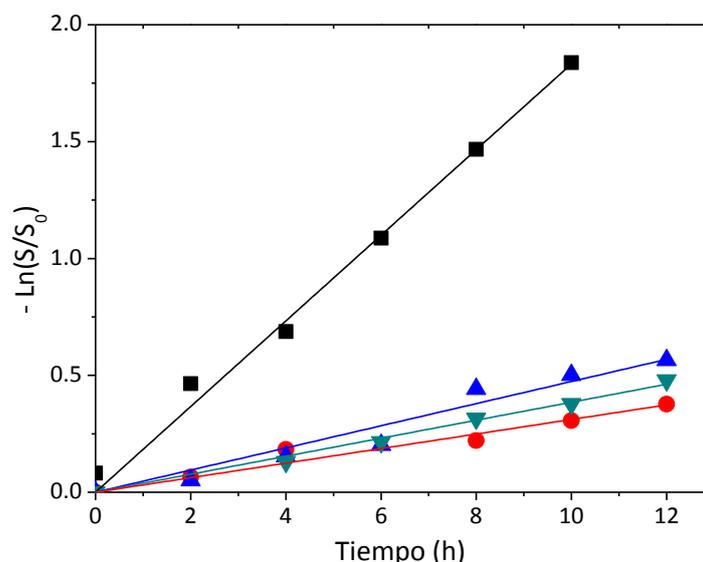


Figura II. 4. Ajuste de los datos experimentales utilizando al modelo propuesto, para los distintos herbicidas estudiados. (—■—) Blanco, (—▲—) Acetoclor, (—▼—) 2,4-D, (—●—) Atrazina.

Tabla II. 3. Valores promedio de la concentración de biomasa, valores calculados de k'_s , k_s con sus respectivos errores estándar y el porcentaje de decrecimiento de k_s para cada herbicida.

Corridas Experimentales	\bar{X} (gVSS L ⁻¹)	k'_s (h ⁻¹)	k_s (L gVSS ⁻¹ h ⁻¹)	Decrecimiento de k_s (%)
Blanco	1,48	0,1832 (±0.00308)	0,1238 (±0.00208)	-
2,4-D	1,49	0,0385 (±0.00082)	0,0258 (±0.00055)	79,1
Atrazina	1,52	0,0304 (±0.00062)	0,0199 (±0.00041)	83,9
Acetoclor	1,49	0,0474 (±0.00257)	0,0317 (±0.00173)	74,4

II. 2. Caracterización del contaminante en cuanto a su toxicidad y biodegradabilidad

En virtud de las conclusiones arribadas en el apartado anterior y teniendo en cuenta que la atrazina es un herbicida considerado tanto de difícil degradación (Gonzalez y Braun, 1994 y 1995; Fung et al., 1999; Braun et al., 2004) como mineralización (Pelizzetti et al., 1990; Chan et al., 2004 y Chan et al., 2006) mediante oxidación química; este herbicida fue el compuesto seleccionado como contaminante modelo en este trabajo. Una característica adicional que motivo esta elección es su uso difundido en nuestro país, encontrándose en San Nicolás (Argentina) Atanor, la única planta productora de triazinas del MERCOSUR y el segundo productor mundial de atrazina. Esta fábrica produce un volumen de atrazina que permite abastecer tanto el mercado local como exportar cantidades significativas de este herbicida principalmente a Brasil y Estados Unidos.

Como se mencionó en incisos anteriores, éste es un herbicida organoclorado que pertenece al grupo de las Triazinas, un mayor detalle de las características de este compuesto se puede encontrar en la Tabla II. 4. La atrazina entra al ambiente principalmente a través de su rocío

sobre cosechas agrícolas. Una vez en el suelo, la atrazina es incorporada por las plantas que crecen o puede pasar desde el suelo a arroyos o al agua subterránea donde permanecerá por largo tiempo, porque la degradación de esta sustancia en el agua es lenta. Si la atrazina entra al aire, puede ser degradada por reacciones con sustancias químicas en el aire, o puede adherirse a partículas de polvo en el aire, las que eventualmente se depositarán en diferentes superficies.

La mayoría de las personas no se encuentran expuestas a la atrazina rutinariamente; sí lo están aquellos trabajadores agropecuarios, rociadores profesionales, y gente que trabaja en fábricas que manufacturan atrazina. En animales expuestos a la atrazina se ha observado daño del hígado, el riñón y el corazón; pero no está probado si estos síntomas pueden también ocurrir en seres humanos. Sí se ha demostrado que la atrazina produce alteraciones en los niveles de hormonas que afectan la ovulación y la capacidad para reproducirse en animales (OMS, 1996; ATSDR, 2011 y IARC, 2011).

La aparición de los síntomas más típicos en las personas que tienen contacto con atrazina son: irritación dermal, urticaria, irritación ocular, conjuntivitis, lagrimeo, rinitis, estornudos, tos, asma, neumonitis, shock anafiláctico, cefalea, confusión, desorientación, estupor, coma, náuseas, vómitos, dolor abdominal, diarrea, hipotermia, hipertermia, convulsiones.

Actualmente en EEUU existe una gran polémica respecto a la utilización de este herbicida debido a que, de acuerdo a un nuevo estudio publicado en las Actas de la Academia Nacional de Ciencias de los Estados Unidos, asegura que la atrazina castra químicamente a las ranas machos y en algunos casos los transforma en hembras completamente funcionales (Hayes *et al.*, 2010).

Tabla II. 4. Características generales del contaminante seleccionado.

Atrazina	
Estructura molecular 3D	
Nombre IUPAC	6-chloro-N2-ethyl-N4-isopropyl-1,3,5-triazine-2,4-diamine
Fórmula molecular	$C_8H_{14}ClN_5$
Masa molar	$215.68 \text{ g mol}^{-1}$
Número CAS	1912-24-9
Densidad	$1,187 \text{ g cm}^{-3}$
Solubilidad en agua	7 mg/100 mL
Clasificación	Herbicida selectivo de pre y post emergencia temprana.
Acción	Contacto y traslocación; preventivo.
Modo de acción	Inhibe la fotosíntesis aunque tiene otros efectos adicionales. En las plantas tolerantes se metaboliza a compuestos no tóxicos.
Grupo químico	Triazina, clorotriazinas
Escala de toxicidad	Poco peligroso en el uso normal, Clase III.

La EPA ha establecido un límite de atrazina de $0,003 \text{ mg L}^{-1}$ en agua potable. La Administración de Salud y Seguridad Ocupacional (OSHA) ha establecido un límite de exposición de atrazina de 5 mg m^{-3} de aire en el trabajo (jornada de 8 horas diarias, 40 horas semanales). Los niveles máximos de atrazina que la EPA permite en alimentos varían entre 0,02 - 15 ppm (partes de atrazina por millón de partes de alimentos).

II. 2. 1. Estrategia experimental

Para profundizar sobre características del contaminante seleccionado, se buscó conocer la biodegradabilidad de las muestras con atrazina. Ello se evaluó mediante dos mecanismos. En primera instancia se realizaron nuevas pruebas de degradabilidad de materia orgánica en presencia del herbicida para distintas concentraciones del mismo, y posteriormente se determinó la DBO (Demanda Bioquímica de Oxígeno), la DQO (Demanda Química de Oxígeno) y el TOC por sus siglas en inglés (Carbono Orgánico Total) de estas muestras con el objetivo de obtener la relación DBO/DQO (índice de biodegradabilidad).

Finalmente, para tener mayor información de la toxicidad de este compuesto sobre los microorganismos posibles a estar presentes en sistemas de tratamiento biológico, se determinó la CIM (Concentración Mínima Inhibitoria). El objetivo de esta prueba fue obtener la menor concentración del herbicida que provoca una inhibición del crecimiento bacteriano visible.

II. 2. II. Evaluación de la biodegradabilidad y toxicidad

II. 2. II. 1. Biodegradabilidad

La biodegradación es el proceso por el que la destrucción de una sustancia química se lleva a cabo mediante la acción de organismos vivos.

Para probar la tratabilidad biológica de la atrazina se realizaron nuevas pruebas de degradabilidad de materia orgánica en presencia del herbicida, en un reactor a escala banco, como las descritas anteriormente en la sección II. 1. III. En este caso se trabajó con distintas concentraciones del compuesto objeto de estudio. Las muestras ensayadas contuvieron concentraciones de 30, 50 y 70 mg L⁻¹.

Se sabe además que existen diferentes parámetros para estimar o medir la biodegradabilidad de una muestra de agua. Como se mencionó, dentro de estos estimadores se encuentran la DBO, DQO y TOC.

La *Demanda Bioquímica de Oxígeno* (DBO, mg O₂ L⁻¹) es un parámetro que se obtiene mediante una prueba empírica estándar, y mide la cantidad de oxígeno utilizado para la biodegradación de materia orgánica e inorgánica contenida en una muestra. Esta medida expresa el grado de contaminación de un agua residual por materia orgánica potencialmente biodegradable bajo condiciones aeróbicas. Además, esta medida permite evaluar la biodegradabilidad de aquellos contaminantes orgánicos que sean volátiles, puesto que se trata de un ensayo efectuado en recipiente cerrado. El oxígeno se consume también en la oxidación de materia inorgánica como sulfuros o sales ferrosas. La prueba usa un tiempo fijo de incubación; la medición de oxígeno consumido en un período de 5 días (DBO₅) es la más comúnmente empleada. El procedimiento es sencillo: se determina el oxígeno disuelto al inicio

y al final del tiempo de incubación preestablecido. La DBO es simplemente la diferencia entre la concentración inicial y final de oxígeno disuelto.

La *Demanda Química de Oxígeno* (DQO) determina la cantidad de oxígeno necesario para oxidar la materia orgánica e inorgánica susceptible de oxidación contenida en una muestra, bajo condiciones específicas de agente oxidante, temperatura y tiempo. Su determinación se basa en la oxidación enérgica de las sustancias oxidables que se encuentran en la muestra de agua, en un medio fuertemente ácido con una solución valorada de dicromato de potasio. Después de dos horas de digestión a 148 °C, la concentración de iones Cr^{3+} de color verde generados a partir del dicromato, son posteriormente determinados por espectrofotometría. La norma que regula el protocolo seguido en este método es la ISO 15705. Los valores de este parámetro están asociados al grado de avance de la oxidación de los contaminantes, por lo que la determinación seriada de DQO es una herramienta útil de seguimiento del proceso.

El *Carbono Orgánico Total* (TOC) mide la cantidad de dióxido de carbono producida en la mineralización total de una muestra. A diferencia del DQO, su valor es independiente del estado de oxidación de los compuestos presentes en el sistema. El TOC se determina inyectando una porción de la muestra en una cámara de reacción a alta temperatura, la cual está empacada con un catalizador oxidante (platino soportado sobre bolas de alúmina). El agua es vaporizada y el carbono orgánico total oxidado a CO_2 y agua. El CO_2 generado es transportado por el gas portador y medido en un analizador infrarrojo no-dispersivo (NDIR), generando un pico cuya área es proporcional a la cantidad de carbono presente en la muestra y es integrada por un procesador de datos. Esta medición proporciona la cantidad de carbono total por lo que el carbono inorgánico debe ser determinado de manera separada y el TOC obtenido por diferencia. La determinación del TOC es un índice del grado de avance de la oxidación. El seguimiento del proceso de degradación mediante esta herramienta es importante porque valores de TOC cercanos a cero son los únicos que garantizan que no se

acumulen contaminantes recalcitrantes, intermediarios de mayor persistencia, capacidad de acumulación o toxicidad que los iniciales.

Los cambios en la biodegradabilidad pueden evaluarse determinando las relaciones entre DBO_x/DQO y DBO_x/TOC , y comparando los valores de las muestras parcialmente tratadas con aquellos pertenecientes al efluente original. Estas relaciones muestran un índice aproximado sobre la proporción de las sustancias orgánicas presentes en las aguas residuales que son biodegradables bajo condiciones aerobias en un período de tiempo determinado (por ejemplo 5 días para la DBO_5) (Mantzavinos y Psillakis, 2004).

Esta relación (DBO_5/DQO), como se mencionó, indica la fracción de la materia orgánica total presente en el agua residual que es susceptible de ser descompuesta biológicamente. Por lo tanto, el parámetro DBO_5/DQO se puede utilizar como estimación del grado de biodegradabilidad de un agua residual.

Existen distintas consideraciones respecto a la clasificación del agua residual en función a esta relación; en la Tabla II. 5 se pueden ver los valores guías utilizados generalmente en esta relación y su respectiva clasificación.

Tabla II. 5. Clasificación del agua residual en función al índice de biodegradabilidad.

Valor	Contenido Orgánico
< 0,2	Persistente – No Biodegradable
Entre 0,2 y 0,59	Biodegradable
> 0,59	Facilmente Biodegradable

La determinación de la DBO y la DQO se llevaron a cabo utilizando las técnicas 5210 B y 5220 A, respectivamente, publicada en “Standard methods for the examination of water and

wastewater (1998)". La determinación del TOC se realizó en un analizador específico de Carbono Organico Total (Shimadzu TOC-5000A).

II. 2. II. 2. Concentración Inhibitoria Mínima (CIM)

La CIM (Concentración Inhibitoria Mínima) es una prueba que determina la menor concentración de un antibiótico u otro tipo de antimicrobiano con efecto bacteriostático sobre un microorganismo cultivado en condiciones in-vitro. Para realizarla se preparan diluciones seriadas del antimicrobiano seleccionado en un medio de cultivo líquido. Luego, cada tubo se inocula con una suspensión bacteriana estandarizada y se incuban a 35 °C durante 18 horas. Al final del período de incubación, los tubos se examinan visualmente controlando la turbidez, la cual indica que el crecimiento microbiano no ha sido inhibido por la concentración del antimicrobiano en ese tubo. Por convención, la CIM se interpreta como la concentración del antimicrobiano contenida en el primer tubo de la serie que inhibe el crecimiento visible, expresándose en $\mu\text{g mL}^{-1}$. Esta prueba fue una de las primeras en desarrollarse para el estudio de la susceptibilidad a los antimicrobianos y sigue considerándose como método de referencia. Existen diversas técnicas de laboratorio que determinan de manera semicuantitativa (métodos manuales y métodos automatizados o semiautomatizados) la CIM para exámenes de rutina, los cuales permiten categorizar una determinada cepa bacteriana en función de su susceptibilidad al antimicrobiano ensayado. Mediante las pruebas de dilución NCCLS (Comité Nacional para la Normatización de los Laboratorios Clínicos) se reconocieron tres categorías de susceptibilidad antimicrobiana para la CIM: *Susceptible*, *Moderadamente Susceptible* y *Resistente*.

En el presente trabajo de investigación se ensayó la CIM descrita anteriormente para dos aislamientos bacterianos típicos de la biota que se desarrolla en sistemas de tratamiento biológicos de efluentes líquidos. El primero de estos aislamientos (Sneath *et al.*, 1986, Gordon,

1973 y Finegold y Baron, 1991) se realizó a partir de un consorcio liofilizado comercial (Bi-Chem SM 700 de Sybrom Chemical) utilizado como inóculo en el tratamiento biológico de efluentes, y el segundo de barros industriales provenientes de una planta de tratamiento de efluentes de la región.

Para la identificación de los aislamientos bacterianos anteriores se realizaron pruebas bioquímicas y fisiológicas las cuales se basan en poner en evidencia la presencia o ausencia de determinadas enzimas que participan del metabolismo microbiano o utilizan un determinado sustrato. Para ello se utilizan medios de cultivos específicos que contienen los sustratos sobre los que pueden actuar las enzimas a determinar, y un sistema indicador capaz de detectar la utilización del sustrato o la presencia de productos metabólicos de la reacción enzima-sustrato (Mac Faddin, 1980; Sneath *et al.*, 1986; Koneman *et al.*, 1997 y Murray *et al.*, 1999).

En función de las observaciones macroscópicas (tamaño de la colonia, forma, consistencia, color, bordes, elevación) y microscópicas (morfología, tinción de Gram, movilidad, presencia de esporos) se seleccionaron las pruebas bioquímicas y fisiológicas utilizando las claves de identificación propuestas para los Géneros *Bacillus* y *Zooglea*. Entre ellas se realizaron: Prueba de la Catalasa, Prueba del Agar Hierro Triple Azúcar (TSI), Prueba del citrato, Prueba de la ureasa, Prueba de oxidasa, Prueba de la proteinasa, Prueba de la licuefacción de la gelatina, Prueba del ácido a partir de glucosa y prueba del ácido a partir de etanol.

II. 2. III. Resultados

Los principales resultados obtenidos de los ensayos de biodegradabilidad realizados mediante corridas con concentraciones de 30, 50 y 70 mg L⁻¹ del contaminante, se muestran en la Figura II. 5.

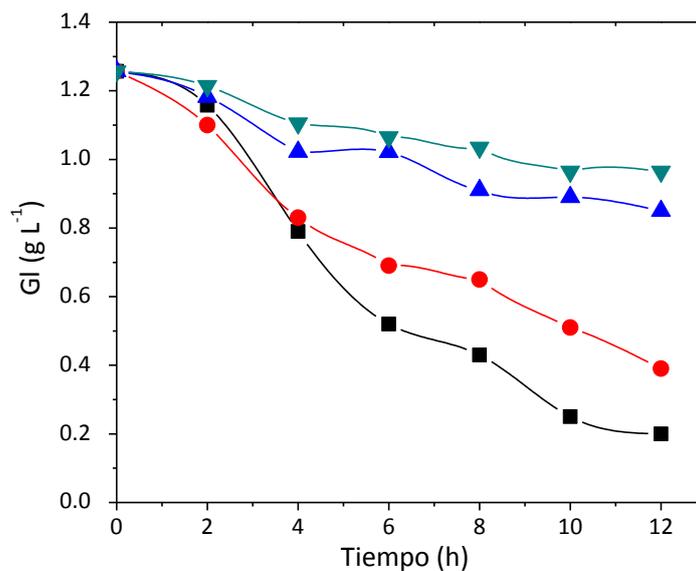


Figura II. 5. Concentración de glucosa en función del tiempo para diferentes concentraciones de atrazina. (—■—) Blanco, (—●—) 30 mg L⁻¹, (—▲—) 50 mg L⁻¹, (—▼—) 70 mg L⁻¹.

Nuevamente, para analizar el efecto de las distintas concentraciones del herbicida en el rendimiento del biotratamiento, se modeló la cinética de biodegradación siguiendo el modelo descrito en el inciso II. 1. IV. 1. Como puede verse además en la Figura II. 6, el modelo cinético nuevamente permitió un ajuste razonable de los datos experimentales para cada una de las concentraciones estudiadas. La Tabla II. 6 muestra también los valores obtenidos de biomasa media (\bar{X}) en cada corrida, junto con los valores calculados de k'_s y k_s , además de los porcentajes de disminución de la tasa específica de absorción de glucosa, k_s , obtenida para las distintas corridas respecto a la tasa específica correspondiente obtenida en el "blanco" de ejecución.

Se puede observar que cuanto mayor es la concentración del herbicida, más se ve afectada la actividad biológica de los microorganismos presentes, por lo que la degradación de glucosa junto con la velocidad específica de consumo de glucosa se reduce.

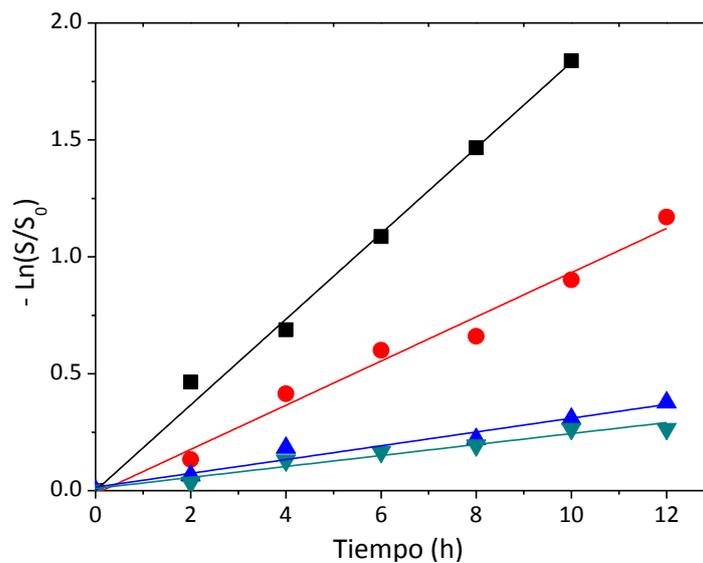


Figura II. 6. Ajuste de los datos experimentales utilizando al modelo propuesto, para las distintas concentraciones de atrazina. (—■—) Blanco, (—●—) 30 mg L⁻¹, (—▲—) 50 mg L⁻¹, (—▼—) 70 mg L⁻¹.

Tabla II. 6. Valores promedio de la concentración de biomasa, valores calculados de k'_s , k_s con sus respectivos errores estándar y el porcentaje de decrecimiento de k_s para las distintas concentraciones de atrazina ensayadas.

Corridas Experimentales	\bar{X} (gVSS L ⁻¹)	k'_s (h ⁻¹)	k_s (L gVSS ⁻¹ h ⁻¹)	Decrecimiento de k_s (%)
Blanco	1,48	0,183 (±0.004)	0,1236 (±0.0027)	-
ATZ, 30 mg L ⁻¹	1,62	0,095 (±0.005)	0,0588 (±0.0031)	52,4
ATZ, 50 mg L ⁻¹	1,53	0,031 (±0.002)	0,0203 (±0.0013)	83,6
ATZ, 70 mg L ⁻¹	1,41	0,023 (±0.002)	0,0163 (±0.0014)	86,8

Como se mencionó, con el objetivo de obtener un parámetro para estimar la biodegradabilidad de la atrazina, se determinaron la DBO ($\text{mg O}_2 \text{ L}^{-1}$), la DQO ($\text{mg O}_2 \text{ L}^{-1}$) y el TOC (mg L^{-1}). En la DBO el período de incubación considerado fue de cinco días con lo que se obtienen valores de DBO_5 . Los valores de estos parámetros obtenidos para una muestra de 50 mg L^{-1} de atrazina, así como la relación DBO/DQO obtenida, se pueden ver en la Tabla II. 7.

Tabla II. 7. Parámetros de biodegradabilidad obtenidos de una muestra de 50 mg L^{-1} de atrazina.

Parámetros de Biodegradabilidad	
DBO	$< 20 \text{ mg L}^{-1}$
DQO	240 mg L^{-1}
TOC	$25,45 \text{ mg L}^{-1}$
DBO_5/DQO	$< 0,083$

Posteriormente, de los aislamientos y las pruebas bioquímicas y fisiológicas realizadas a microorganismos típicos de la biota de sistemas de tratamiento biológicos de efluentes líquidos, se identificó presuntivamente al aislamiento bacteriano proveniente del liofilizado comercial como *Bacillus subtilis* (Figura II. 7) y al de los barros industriales de la planta de tratamiento como *Zooglea spp.* (Figura II. 8).

Por último, los resultados de las pruebas CIM realizada a cada aislamiento bacteriano, sumadas a otras características de interés, se detallan en la Tabla II. 8. Como se puede ver, ambos aislamientos arrojaron idénticos resultados respecto a las pruebas CIM realizadas. Las concentraciones de 30 y 50 mg L^{-1} provocaron solo una disminución en el crecimiento de los microorganismos, mientras que la concentración de 70 mg L^{-1} de herbicida inhibió por completo el crecimiento visible (Figura II. 9).

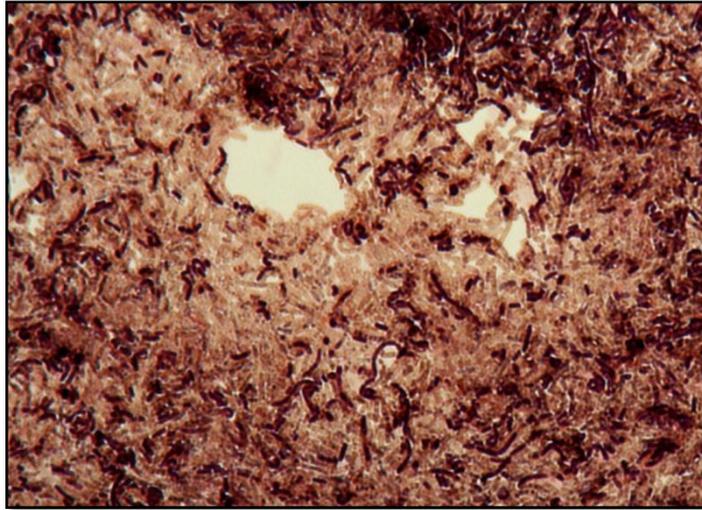


Figura II. 7. Microfotografía óptica del aislamiento bacteriano proveniente del liofilizado comercial (Tinción diferencial de Gram).



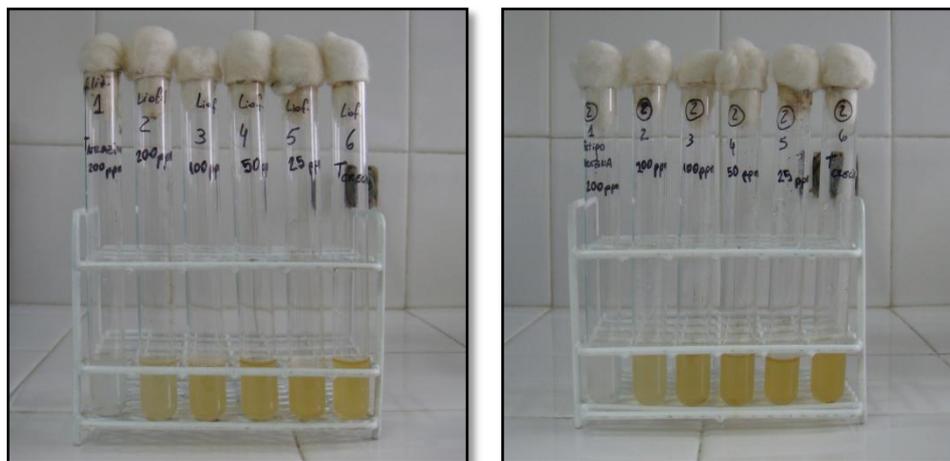
Figura II. 8. Microfotografía óptica del aislamiento bacteriano proveniente de barros industriales. (Tinción diferencial de Gram).

Por otra parte, a fin de comprobar la supervivencia del inóculo, se tomaron muestras de los tubos con 30, 50 y 70 mg L⁻¹ de herbicida y tubo control (sin herbicida), realizando una siembra en superficie sobre Agar Nutritivo por duplicado, e incubando a 30 - 32 °C durante 48 horas.

Los resultados de los recuentos practicados luego de la incubación mostraron que, para ambos aislamientos bacterianos, una concentración de 30 mg L⁻¹ de atrazina reduce en un orden de magnitud los recuentos respecto del tubo control, mientras que una concentración de 50 mg L⁻¹ reduce el crecimiento de los microorganismos en más de 2 órdenes de magnitud.

Tabla II. 8. Características principales de los aislamientos bacterianos y prueba CIM.

	Aislamiento (barros industriales)	Aislamiento (lío filizado comercial)
Tipo	Aerobia	Aerobia
Clasificación	Gram -	Gram +
Género	<i>Zooglea</i>	<i>Bacillus</i>
CIM	70 µg mL ⁻¹	70 µg mL ⁻¹



(a)

(b)

Figura II. 9. Serie CIM. De izquierda a derecha se observan concentraciones decrecientes de atrazina a partir de 70 mg L⁻¹. El último tubo de la serie corresponde al “tubo control” (sin atrazina). a) aislamiento bacteriano del liofilizado comercial y b) aislamiento bacteriano de barros industriales.

II. 3 Conclusiones

En primera instancia se probó que las bacterias inoculadas fueron capaces de metabolizar casi la totalidad de la glucosa en el medio libre de agroquímicos en aproximadamente 12 (doce) horas, presentando así una buena velocidad de consumo del sustrato. En cambio, a igual período de tiempo se observó un consumo de glucosa inferior cuando los agroquímicos ensayados (2,4-D, atrazina y acetoclor) se añadieron al medio. Es decir, que en todos los casos, la adición de un herbicida condujo a una disminución en la velocidad de consumo de glucosa.

Los resultados de las corridas biológicas realizadas fueron ajustados satisfactoriamente con el modelo adoptado y las constantes de velocidad específica de consumo de la glucosa para cada uno de los herbicidas estudiados fueron determinadas. La comparación de estos valores con el correspondiente al ensayo Blanco (medio libre de agroquímicos), arroja como resultado que la presencia de los agroquímicos estudiados incide negativamente sobre la constante de velocidad específica de degradación de la glucosa. Al mismo tiempo, se observó que la atrazina produjo el efecto de inhibición más importante sobre la actividad biológica de los microorganismos, ya que este herbicida fue el que presentó una mayor disminución del valor de la constante de velocidad específica de consumo de glucosa (aproximadamente un 84%).

Estos primeros resultados obtenidos permiten concluir que un efluente que contenga una concentración aproximada de 50 mg L^{-1} de atrazina, 2,4-D o acetoclor, no puede ser incorporado a una planta de tratamiento biológico en la que se tratan efluentes biodegradables, sin riesgo de que la toxicidad de estos compuestos produzca un impacto negativo sobre la actividad biológica de la biomasa aerobia usualmente presente en estos

sistemas de tratamiento, produciendo esto un descenso importante en la eficiencia del proceso.

Estudiando posteriormente en particular el comportamiento de la atrazina, se observó que cuando se añadieron distintas concentraciones de este herbicida al medio (30, 50 y 70 mg L⁻¹), en todos los casos, la adición del mismo condujo a una disminución en la velocidad de degradación de glucosa. Nuevamente, los resultados de las corridas biológicas realizadas fueron ajustados satisfactoriamente con el modelo adoptado y las constantes de velocidad específica de consumo de la glucosa para cada una de las concentraciones de herbicida estudiadas fueron determinadas. La comparación de estos valores con el correspondiente al ensayo Blanco (medio libre de atrazina), arroja como resultado que la presencia de atrazina incide en todos los casos negativamente sobre la constante de velocidad específica de degradación de la glucosa. Al mismo tiempo, se observó que la concentración de 70 mg L⁻¹ de atrazina mostró el efecto de inhibición más importante sobre el rendimiento de los microorganismos, presentando una disminución del valor de la tasa específica de consumo de glucosa en aproximadamente un 87 %.

Posteriormente, se logró determinar la mínima concentración de atrazina inhibitoria sobre dos aislamientos bacterianos típicos de la biota que se desarrolla en sistemas de tratamiento biológicos de efluentes líquidos. Los cuales se identificaron presuntivamente como: 1 - al aislamiento bacteriano proveniente del liofilizado comercial como *Bacillus subtilis*; y 2 - al de los barros industriales de la planta de tratamiento como *Zooglea spp.* En ambos casos se obtuvo que la CIM resultante fue de 70 mg L⁻¹. Además, se calcularon distintos parámetros (DBO, DQO y TOC) para medir o estimar la biodegradabilidad de una muestra de agua contaminada con este herbicida. Según los valores de las relaciones obtenidas se puede concluir que la atrazina es un contaminante de naturaleza no biodegradable.

Estos resultados permiten concluir que un efluente que contenga una concentración aproximada de 30 mg L^{-1} de atrazina, no puede ser incorporado a una planta de tratamiento biológico, sin riesgo de que la toxicidad de este compuestos produzca un impacto negativo sobre la actividad biológica de la biota típicamente presente en estos sistemas de tratamiento, disminuyendo de esta forma la eficiencia del proceso. Por lo tanto, resulta conveniente que este tipo de sustancias sean eliminadas antes de ser enviadas a un tratamiento biológico. Para ello, se prevé la aplicación de un tratamiento de oxidación química previo al biológico, que reduzca este compuesto a moléculas más simples y de menor toxicidad.

CAPÍTULO III

**DEGRADACIÓN DE ATRAZINA MEDIANTE
EL PROCESO DE FENTON Y FOTO-FENTON**

En este capítulo se describe la degradación del herbicida comercial atrazina. Para ello, se recurrió a la implementación de un diseño de experimentos con el cual se obtuvo un programa de corridas experimentales en las que se evaluaron los efectos de la concentración inicial de la sal de hierro (Fe^{3+}), la relación de concentraciones iniciales peróxido de hidrógeno/contaminante y el nivel de radiación.

En la realización de estos ensayos experimentales se utilizó un reactor isotérmico, bien agitado y con reciclaje, el que junto con los procedimientos practicados y los métodos de análisis implementados, se describen también dentro del presente capítulo.

III. 1. Estudio de la degradación de atrazina

III. 1. 1. *Estrategia experimental*

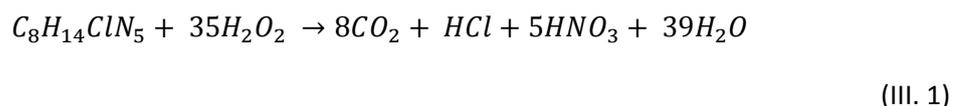
El primer punto que se determinó fue la concentración de contaminante a estudiar. Esta correspondió finalmente al valor del efluente obtenido en el lavado de los envases de herbicidas al aplicar la técnica del triple lavado propuesta por el programa Agrolimpio de CASAFE (CASAFE, 2004). Además, en esta determinación se tuvieron en cuenta los resultados obtenidos en el capítulo II, tanto respecto a la biodegradabilidad de este compuesto frente a microorganismos posibles a estar presentes en tratamientos biológicos; como así también de los ensayos de toxicidad realizados con muestras de este contaminante. Las variables estudiadas fueron:

- concentración inicial de la sal férrica ($C_{\text{Fe}^{3+}}^0$),
- relación de concentraciones iniciales de peróxido de hidrógeno / atrazina (R) y
- nivel de radiación.

Las concentraciones de hierro seleccionadas están en el rango de valores que contemplan la posibilidad de la descarga del efluente tratado a un curso de agua superficial (Hammerly, 2003) o de un postratamiento biológico sin la necesidad de un proceso de separación del hierro. Durante estas experiencias la no precipitación del hierro tiene una importancia sumamente relevante; en base a ello se tuvo en cuenta que un $\text{pH} < 3$, junto con la presencia de iones fosfato (cianuros o nitritos), provocan la precipitación del mismo una vez oxidado a Fe^{3+} en forma de hidróxido férrico y fosfato férrico (cianato o nitrito), respectivamente. Teniendo en cuenta estas consideraciones, y para asegurar un correcto funcionamiento del tratamiento

mediante los procesos Fenton o foto-Fenton, la determinación de la cantidad de hierro, en forma de Fe^{2+} o Fe^{3+} según el estado en que se encuentre la reacción, resulta indispensable.

Las relaciones de concentraciones iniciales de peróxido de hidrógeno / atrazina se eligieron en función del valor de la relación estequiométrica reportada en bibliografía ($R = 35$) según la siguiente reacción global para la mineralización de atrazina:



Por último, el nivel de radiación se basó en los casos de tratamiento mediante el proceso Fenton y el proceso de foto-Fenton, es decir sin y con radiación, respectivamente.

Inicialmente, con el objetivo de determinar condiciones experimentales tales como duración total de las corridas, intervalos de toma de muestra, temperatura, pH, etc.; se desarrollaron corridas exploratorias. De esta forma se definieron las condiciones que se presentan en la Tabla III. 1.

Tabla III. 1. Principales parámetros de reacción.

Parámetros de reacción	
C_{ATZ}^0	15 mg L ⁻¹
Duración total	480 min
Toma de muestra	30 min
Temperatura	25 °C
pH	2,8 - 3
$C_{Fe^{3+}}^0$	5 - 25 mg L ⁻¹
$R = C_{H_2O_2}/C_{ATZ}$	35 - 350
Radiación	0 - 1

Además, mediante este tipo de corridas se evaluó la existencia de Fotólisis, realizando pruebas donde se somete a la atrazina únicamente al efecto de la radiación. Sucesivamente, se realizaron otras corridas con peróxido de hidrógeno tanto con y sin radiación. Ninguna de estas corridas arrojó variaciones estadísticamente significativas en la degradación de atrazina. Por lo que se descartó tanto la posibilidad de existencia de fotólisis, como también la oxidación directa del contaminante por acción del peróxido de hidrógeno.

Posteriormente se planteó como estrategia experimental la Metodología de Superficies de Respuesta (MSR). Esta metodología abarca un conjunto de técnicas matemáticas y estadísticas para modelar y analizar problemas en los que una variable de interés es influenciada por otras. El propósito inicial de estas técnicas es diseñar un experimento que proporcione valores razonables de la variable respuesta y, a continuación, determinar el modelo matemático que mejor se ajusta a los datos obtenidos. El objetivo final es establecer los valores de los factores que optimizan el valor de la variable respuesta.

El ajuste y análisis de una superficie de respuesta se facilita con la elección apropiada de un diseño experimental. Para ello se implementó un diseño de experimento, en el que se consideraron como factores a las variables mencionadas anteriormente. A cada una de estas variables se le asignó además un rango de estudio con el objetivo de conformar la región experimental (región de valores para los niveles de los factores) a ser estudiada. Los rangos de aplicación de cada una de las variables aplicadas en el diseño de experimento también se muestran en la Tabla III. 1. Cabe mencionar que, respecto a los niveles de radiación, el rango mencionado corresponde: 1 a condiciones de irradiación (reacción foto-Fenton) y 0 a condiciones oscuras (reacción Fenton). En la Tabla III. 2. se presenta el programa experimental obtenido con el diseño experimental propuesto.

Tabla III. 2. Diseño experimental: Plan experimental y matriz de experimentación.

Corridas N°	Plan de experimentación			Matriz de Experimentación		
	C _{Fe3+}	R	Radiación	X ₁	X ₂	X ₃
1	15	350	Si	0	1	1
2	5	175	Si	-1	0	1
3	25	350	Si	1	1	1
4	5	35	Si	-1	-1	1
5	15	175	Si	0	0	1
6	25	175	Si	1	0	1
7	15	35	Si	0	-1	1
8	25	35	Si	1	-1	1
9	5	350	Si	-1	1	1
10	25	175	No	1	0	0
11	5	35	No	-1	-1	0
12	15	35	No	0	-1	0
13	5	350	No	-1	1	0
14	15	350	No	0	1	0
15	15	175	No	0	0	0
16	5	175	No	-1	0	0
17	25	350	No	1	1	0
18	25	35	No	1	-1	0

III. 1. II. Descripción del dispositivo experimental

El dispositivo experimental en el que se realizó la fotodegradación de la atrazina fue un reactor isotérmico, bien agitado y con reciclo. Un esquema de este dispositivo se presenta en la Figura III. 1.

III. 1.

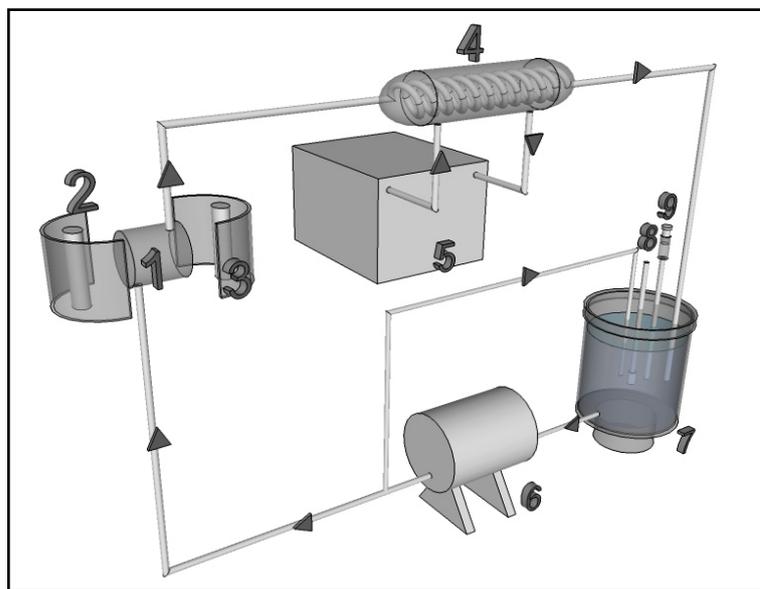


Figura III. 1. Diagrama del dispositivo experimental: 1) Fotorreactor, 2) Lámpara UV, 3) Reflector parabólico, 4) Intercambiador de calor, 5) Baño termostático, 6) Bomba, 7) Tanque de almacenamiento, 8) Termómetro, 9) Toma de muestra de líquido.

El reactor de placas planas de vidrio borosilicato y sección circular, fue irradiado a ambos lados con dos lámparas tubulares colocadas en el eje focal de dos reflectores cilíndricos de sección transversal parabólica. La energía radiante fue suministrada por lámparas fluorescentes de luz negra Philips TL K 40W/09 N, cuya distribución espectral de emisión se puede ver en la Figura III. 2. Las características y dimensiones del reactor, las lámparas y los reflectores se pueden ver en la Tabla III. 3.

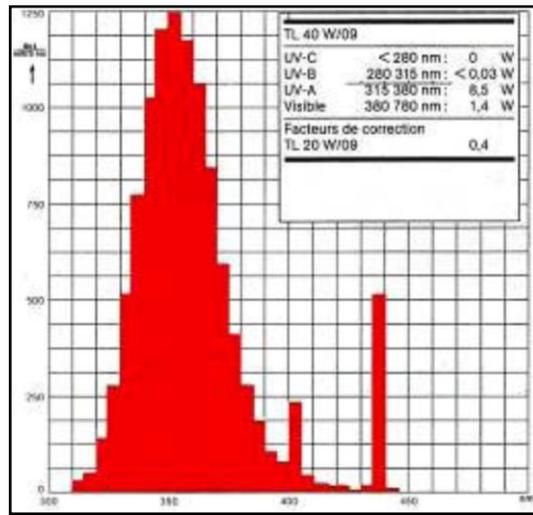


Figura III.2. Distribución espectral de emisión de la lámpara Philips TL K 40W/09 N.

Tabla III. 3. Dimensiones y principales características del reactor, las lámparas y los reflectores.

Reactor	
Volumen Irradiado	69,94 cm ³
Diámetro	4,40 cm
Longitud	4,60 cm
Volumen Total de Líquido	3000 cm ³
Lámpara Philips TL K 40W/09 N	
Potencia Nominal	40 W
Potencia de salida: 315 nm ≤ λ ≤ 400 nm	6,6 W
Diámetro	3,8 cm
Longitud nominal del arco	61 cm
Reflector	
Constante característica de la parábola	2,75 cm
Distancia entre el vértice de la parábola y el reactor	6,0 cm
Longitud	50 cm

El sistema experimental incluye un tanque de almacenamiento de vidrio Pyrex, equipado con una válvula de toma de muestra de líquidos, un termómetro y un dispositivo de control de pH. Completan el sistema, un intercambiador de calor de vidrio conectado a un baño termostático para mantener la temperatura constante durante la reacción, y una bomba centrífuga para lograr un alto caudal de recirculación de la solución acuosa. En la Figura III. 3 se presenta una fotografía del fotorreactor utilizado.



Figura III. 3. Fotografía del dispositivo utilizado para el tratamiento del contaminante en agua.

III. 1. III. *Reactivos y Soluciones*

Los reactivos y principales productos químicos que han sido utilizados en la realización de los experimentos fueron: atrazina, calidad cromatográfica ($\geq 98\%$, Sigma-Aldrich) como patrón para calibración; atrazina (90% calidad técnica, formulación comercial SYNGENTA) para las corridas; ácido cianúrico ($\geq 99\%$, Sigma-Aldrich); sulfato férrico ($\text{Fe}(\text{SO}_4)_3 \cdot 8,87\text{H}_2\text{O}$); peróxido de hidrógeno y ácido sulfúrico para ajustar el pH (o en su defecto hidróxido de sodio).

La solución del contaminante modelo, necesaria para cada una de las experiencias fue siempre preparada con 24 hs de anticipación para asegurar su completa dilución. Tanto esta solución, como las soluciones de peróxido de hidrógeno y de sulfato férrico, se realizaron con agua destilada, a diferencia de las soluciones de eluentes (grado HPLC) y estándares para mediciones cromatográficas, las que fueron realizadas con agua ultrapura. Con la finalidad de evitar precipitados de Fe^{3+} , la sal férrica fue disuelta en agua destilada acidificada con ácido sulfúrico ($\text{pH} \approx 1$). Mayores detalles sobre las sustancias, marcas y grado de pureza se pueden observar en la Tabla III. 4.

Tabla III. 4. Sustancias químicas utilizadas. Marca y Grado de Pureza de las Sustancias Químicas.

Sustancia	Marca	Grado de Pureza
Peróxido de Hidrógeno 30% p/v	Cicarelli	ACS
Sulfato Férrico	Carlo Erba	RPE
Ácido Sulfúrico	Carlo Erba	ACS
Bifluoruro de Amonio	Anedra	99%
Ácido Ascórbico	Anedra	99,7%

III. 1. IV. *Procedimiento experimental*

El procedimiento experimental se inició incorporando la solución previamente preparada de atrazina al tanque de almacenamiento para alcanzar en el mismo una concentración inicial de $6,95 \times 10^{-5}$ M (equivalente a 15 mgL^{-1}); luego se añadió la cantidad necesaria de la solución de sulfato férrico para alcanzar la concentración deseada, se ajustó el pH con la solución de H_2SO_4 (0,164 N) o en su defecto con una solución de NaOH (1 N), y por último se agregó la cantidad

necesaria del peróxido de hidrógeno para obtener la concentración deseada; alcanzándose de esta forma un volumen final de 3000 cm³. Mientras se dejó homogeneizando el sistema, se fijó la temperatura del baño a la temperatura de reacción. Una vez alcanzadas las condiciones de temperatura y homogeneizado de la solución, en ese momento se retiró la muestra 0 (M₀). Para el caso de una corrida foto-Fenton, se realizó el mismo procedimiento pero inmediatamente después de tomar la primer muestra se abrieron las ventanas del reactor para permitir la incidencia de la radiación.

Todas las corridas experimentales se realizaron en condiciones de pH (2,8 - 3,0) y de temperatura (25 °C) constantes. Los experimentos tuvieron una duración de 7 a 8 horas; durante este período se extrajeron, cada 30 minutos, muestras de la solución reaccionante.

Después de cada corrida, con el objetivo de limpiar el material utilizado y eliminar absolutamente todo el remanente de hierro, se dejaron el reactor y los frascos de las muestras durante 24 h con una solución de ácido clorhídrico y posteriormente se enjuagaron con agua destilada.

III. 1. V. Técnicas Analíticas

Las muestras fueron filtradas con filtros de nylon de 0,22 µm para eliminar los posibles sólidos en suspensión presentes en las mismas y divididas posteriormente en seis alícuotas para determinaciones de: atrazina e intermediarios, hierro (II), hierro total, peróxido de hidrógeno, Carbono Orgánico Total (TOC, por sus siglas en inglés) y iones inorgánicos.

Cromatografía Líquida de Alta Resolución (HPLC-UV)

El seguimiento de la concentración de cada uno de los contaminantes estudiados durante su degradación se realiza mediante cromatografía líquida de alta resolución con detector de UV.

Esta técnica de cuantificación de compuestos disueltos en agua, es ampliamente utilizada gracias a la alta sensibilidad que presenta, y a su idoneidad para la separación de especies no volátiles o termolábiles (aminoácidos, proteínas, ácidos nucleicos, hidrocarburos, carbohidratos, drogas, terpenoides, plaguicidas, antibióticos esteroides, etc.) (Skoog, 2000; Walton, 1983). Además, este método permite la inyección directa de muestra acuosa sin necesidad alguna de llevar a cabo un proceso previo de extracción.

En la cromatografía líquida de alta resolución la fase móvil se bombea a alta presión por una columna que contiene partículas de fase estacionaria con un diámetro de entre 3 y 10 μm . A menor tamaño de partícula, más eficiente es la columna, pero mayor es la resistencia que opone al flujo. Las partículas micro-porosas más comunes son aquellas esféricas e irregulares con una superficie adsorbtiva o una fase líquida ligada. En la cromatografía en fase reversa, la fase estacionaria es menos polar que la fase móvil, los solutos más polares eluyen primero y la retención del soluto se incrementa aumentando la polaridad de la fase móvil. Dicha fase móvil suele estar formada por una mezcla de agua y un disolvente orgánico (metanol, acetonitrilo, etc.). La elección del procedimiento de separación se basa en el tamaño, la polaridad y la naturaleza iónica del soluto. A la salida de la columna cromatográfica, el contaminante genera una señal en el detector de UV/Vis que se encuentra linealmente relacionada con su concentración y con las propiedades de absorción de luz del mismo.

El dispositivo utilizado en este caso en particular fue un cromatógrafo Waters, equipado con detector UV. La columna cromatográfica utilizada para la separación de los diferentes compuestos es una de fase reversa C18 (X-Terra[®] RP); la composición de la fase móvil empleada fue acetonitrilo/agua (50:50), con un flujo de 1 mL min^{-1} y el volumen inyectado fue siempre de $20 \mu\text{L}$. La detección de la atrazina y sus intermediarios se realizó a una longitud de onda de 221 nm.

En particular para determinar el ácido cianúrico (principal intermediario de degradación) se siguió la metodología descrita por Pelizzetti et al. (1990). Se pasó por una columna C18 30 mL

de Bromuro de DiDodecil Dimetil Amonio (DDDMAB) 10^{-2} M en 25 % de ACN y 75 % de H_2O , luego se lavó con 30 mL de agua a 1 mL min^{-1} , posteriormente se acondicionó con tampón de fosfato (0,7920 g de K_2HPO_4 y 0,0685 g de KH_2PO_4) (5×10^{-3} M) pH = 7,7 a 1 mL min^{-1} hasta que la línea base se estabilizó, y se midió con este tampón como fase móvil a 1 mL min^{-1} a 220 nm. En todos los caso a las muestras se les agregó metanol, esto debido a que la adición de disolventes orgánicos en la preparación de la muestra detiene toda posible reacción de cualquiera de las sustancias orgánicas con el reactivo Fenton presente (este es el denominado efecto “quenching”).

Para comprobar el correcto funcionamiento del equipo, previo a la medición de las muestras de cada corrida se inyectó una muestra patrón del contaminante. Esta calibración externa permitió comprobar el buen funcionamiento del equipo además de la calidad de las fases móviles.

Carbono Orgánico Total (TOC, por sus siglas en inglés)

Como se mencionó en la sección II. 2. II. 1., la determinación del TOC permite evaluar el grado de mineralización del contaminante durante el proceso. Los equipos analizadores de TOC miden el Carbono Total (CT) y el Carbono Inorgánico Total (CIT) disueltos en agua y la diferencia entre ambas medidas proporciona el Carbono Orgánico Total (TOC). En este caso en particular el equipo utilizado fue un analizador específico de TOC (Shimadzu TOC-5000A).

El TOC se determina inyectando una porción de la muestra en una cámara de reacción a alta temperatura ($680 \text{ }^\circ\text{C}$), la cual está empacada con un catalizador oxidante (platino soportado sobre bolas de alúmina); esta cámara se alimenta con un aire de alta pureza a un caudal de 150 mL min^{-1} . El agua es vaporizada y el carbón orgánico oxidado a CO_2 y agua. El CO_2 generado es transportado por el gas portador hasta la celda de detección, y medido en un analizador infrarrojo no-dispersivo (NDIR). Este detector genera una señal que es transformada en un pico

cuya área es proporcional a la cantidad de carbono presente en la muestra y es integrada por un procesador de datos. Esta medición proporciona la cantidad de carbono total.

El contenido de carbono inorgánico incluye el carbono que se encuentra en la forma de carbonatos e bicarbonatos. La muestra es inyectada en una cámara para determinación de Carbono Inorgánico (CIng) donde el gas portador fluye a través de una solución acidificada con ácido fosfórico. En esta solamente el CIng de la muestra se descompone para dar CO₂ el cual es nuevamente detectado y medido por el analizador infrarrojo no-dispersivo.

La relación lineal existente entre el área calculada por el procesador de datos y la concentración correspondiente de CT y CIng permite una cuantificación basada en rectas de calibración internas. Este procesamiento se encuentra automatizado, sólo hay que preseleccionar las curvas de calibrado y luego el analizador selecciona la curva de calibrado más apropiada en cada caso y calcula luego la concentración final de la muestra en mg L⁻¹ de carbono.

Las curvas de calibrado se elaboraron preparando diluciones de estándares con agua tridestilada, de hidrógeno ftalato de potasio para las curvas de CT y una disolución de carbonatos (50% proceden de carbonato sódico y 50% de bicarbonato sódico) para las curvas de CIng. Se realizaron 3 curvas de calibración por el CT en rangos 2 - 10 mg L⁻¹, 10 - 40 mg L⁻¹ y 40 - 100 mg L⁻¹; y tres para el CIT en rangos 2 - 10 mg L⁻¹, 10 - 40 mg L⁻¹ y 40 - 100 mg L⁻¹. En todos los casos los coeficientes de regresión lineal obtenidos fueron próximos a 1.

El seguimiento de proceso de degradación mediante esta herramienta es importante porque valores de TOC cercanos a cero son los únicos que garantizan que no se acumulen contaminantes recalcitrantes, intermediarios de mayor persistencia, capacidad de acumulación o toxicidad que los iniciales.

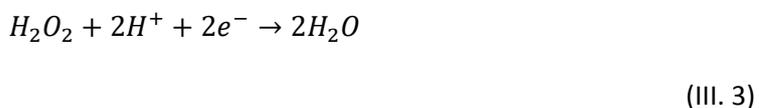
Para corroborar la calibración y el correcto funcionamiento del equipo periódicamente se inyectaron diluciones de muestras patrones.

Determinación de la Concentración de Peróxido de Hidrógeno

El peróxido de hidrógeno (H_2O_2) es el reactivo consumido en los experimentos Fenton y foto-Fenton, por lo tanto la determinación de su consumo y concentración en cada instante del proceso, es fundamental para la evaluación de la eficiencia de la oxidación química.

La concentración de peróxido de hidrógeno (H_2O_2) se obtuvo utilizando una técnica iodométrica modificada (Allen *et al.*, 1952). Esta técnica requiere la utilización de dos soluciones por partes iguales. La primera solución está compuesta por NaHO, KI y $(NH_4)_6Mo_7O_{24}$ (molibdato de amonio) y la segunda por $C_8H_5KO_4$ (ftalato ácido de potasio).

En esta técnica la determinación del H_2O_2 es posible debido a que reacciona con los iones yoduros en medio ácido. A continuación se detallan las semi-reacciones involucradas:



Esta reacción es por naturaleza muy lenta; sin embargo, con la adición de molibdato de amonio el peróxido de hidrógeno reacciona rápidamente con el yoduro para dar el triioduro. Esta solución es de color amarillo claro por lo que es posible su determinación colorimétrica. Las mediciones se realizaron en un espectrofotómetro de doble haz UV-VIS CARY 100 BIO, a 350 nm ($\epsilon = 2,33 \times 10^4 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$) que es la longitud de onda de máxima absorción del ion triioduro. El paso óptico de la celda espectrofotométrica de cuarzo empleada fue de 1 cm. Para las mismas fue necesario eliminar el ion férrico, ya que interfería en la medición de la absorbancia. Para ello esta alícuota de muestra se trató con bifluoruro de amonio (Chen y Pignatello, 1997; Kirk y Namasivayam, 1983), compuesto éste que forma un complejo con el ion férrico.

Para la cuantificación de este reactivo se construyeron curvas de calibrado a partir de una solución madre de H_2O_2 con el objetivo de generar un gráfico absorbancia vs concentración de H_2O_2 , y determinar el coeficiente de absorptividad correspondiente.

Determinación del Fe^{2+} y Fe total por colorimetría

El ión ferroso disuelto forma un complejo de color anaranjado-rojizo con tres moléculas de 1,10-fenantrolina. La formación de este complejo se da en un intervalo de pH comprendido entre 2 y 9. Aunque éste es suficientemente amplio, para asegurar la formación cuantitativa del complejo es necesario mantener el pH entre 3 y 3,5, con lo que la medida se lleva a cabo en una solución tampón (ácido acético/acetato). La absorbancia del complejo Fe^{2+} - 1,10-fenantrolina ($\epsilon = 1,11 \times 10^4 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$) medida en un espectrofotómetro a una absorbancia de 510 nm (APHA, 1995), es proporcional a la concentración de ión ferroso.

La presencia de agentes oxidantes (como el peróxido de hidrógeno) en solución interfieren en este método analítico, puesto que oxidan al ión ferroso a férrico, el cual no forma complejo con la fenantrolina. Por ello las muestras para determinación del Fe^{2+} fueron pre-tratadas con bifluoruro de amonio (Chen y Pignatello, 1997; Kirk y Namasivayam, 1983). Por esta misma razón, para la determinación de hierro total las muestras son pre tratadas con ácido ascórbico (agente reductor) para reducir todo el Fe^{3+} en solución a Fe^{2+} (Gernjak, 2006), así obtener el hierro total disuelto y por diferencia el Fe^{3+} . De esta forma es posible comprobar si la cantidad de catalizador añadida al inicio del proceso se mantiene constante durante el mismo, o si por el contrario está disminuyendo debido a su precipitación.

Cromatografía iónica (CI)

La cromatografía iónica es un método moderno y eficaz de separación y determinación de iones, que se basa en el uso de columnas cromatográficas que contienen resinas de intercambio iónico. Los procesos de intercambio iónico se basan en los equilibrios de intercambio entre los iones de una disolución y los iones del mismo signo de la fase estacionaria. La fase móvil empleada en los equipos de cromatografía iónica consiste en una solución acuosa de iones que compiten con los analitos de los puntos activos de la fase estacionaria. En el caso de cromatografía iónica para medida de aniones, las fases móviles más usadas contienen hidrógeno carbonato/carbonato, hidróxido o una mezcla de ácido bórico y tetraborato. En cuanto a las fases móviles más empleadas para la cromatografía iónica de cationes contienen normalmente ácido sulfúrico, ácido metanosulfónico o ácido clorhídrico.

La medida de la afinidad de los iones de la muestra por los sitios activos de la resina, relativo al eluyente, se expresa a través de una constante de intercambio denominada como Coeficiente de Selectividad. Este se incrementa a medida que los iones de la muestra interactúan más fuertemente con los sitios. En función a los diferentes coeficientes de selectividad la resina muestra su preferencia por algún ión de la muestra por encima de otro, lo que genera que los iones permanezcan unidos a la resina por distintos tiempos, ello hace posible su separación.

La detección se realiza por conductividad debido a su sensibilidad. Esta, a bajas concentraciones, es una función simple y lineal de la concentración.

Además, generalmente se utilizan dispositivos de supresión para suprimir la señal de fondo del eluyente con el objetivo de aumentar la relación señal ruido de las especies de interés. Esto se logra convirtiendo al eluyente en especies moleculares de baja conductividad por medio de un mecanismo supresor electroquímico.

El equipo utilizado para determinar los iones inorgánicos: Cl^- y NO_3^- , fue un cromatógrafo de intercambio iónico combinado con detección por conductividad con supresora. Con una

columna analítica Ion Pac AS4A-SC Dionex (4 x 250 mm). Con el fin de aumentar la vida útil de la columna se utilizó además una pre-columna Ion Pac AG4A-SC Dionex (4 x 250 mm). Como eluyente se utilizó Na_2CO_3 y NaHCO_3 , en una concentración de 0,81 mM y 0,765 mM, respectivamente. Las muestras se acondicionaron previamente a su medición, diluyéndolas debido a la presencia de una alta concentración de sulfatos procedente de la acidificación del sistema con ácido sulfúrico.

En este caso, como en los anteriores, para corroborar el correcto funcionamiento y calibración del equipo, periódicamente se inyectaron diluciones de muestras patrones de cada uno de los iones a medir.

III. 2. Resultados Experimentales

En la Figura III. 4. se muestran los resultados experimentales de la evolución de la concentración de atrazina ante experiencias sin radiación (oscuras), para tres concentraciones iniciales de la sal férrica (5, 15 y 25 ppm) y para dos relaciones molares iniciales de H_2O_2 /atrazina ($R = 35$ y 350). Se debe notar que para $R = 35$ (cantidad requerida estequiométricamente) la conversión de atrazina producida por la reacción Fenton fue baja; por ejemplo, para $C_{\text{Fe}^{3+}}^0 = 5, 15$ y 25 ppm, se alcanzaron conversiones del 39,5, 48,8 y 54,8 %, respectivamente. No obstante, un incremento de R de 35 a 350 produjo un aumento muy significativo de la conversión Fenton.

De manera similar, la Figura III. 5. muestra los datos experimentales de la evolución de la concentración de atrazina (en términos de $C_{\text{At}}/C_{\text{At}}^0$) en función del tiempo, de experiencias oscuras e irradiadas, para $C_{\text{Fe}^{3+}}^0 = 25$ ppm y dos relaciones molares iniciales de H_2O_2 /atrazina ($R = 175$ y 350). Cabe destacar que para concentraciones bajas de H_2O_2 , la reacción foto-Fenton produjo siempre mayores conversiones que las obtenidas con el sistema Fenton. Sin embargo, a medida que la concentración de H_2O_2 se incrementó, este aumento de la conversión fue

menos importante, y para los valores más altos de R , el mismo fue prácticamente despreciable.

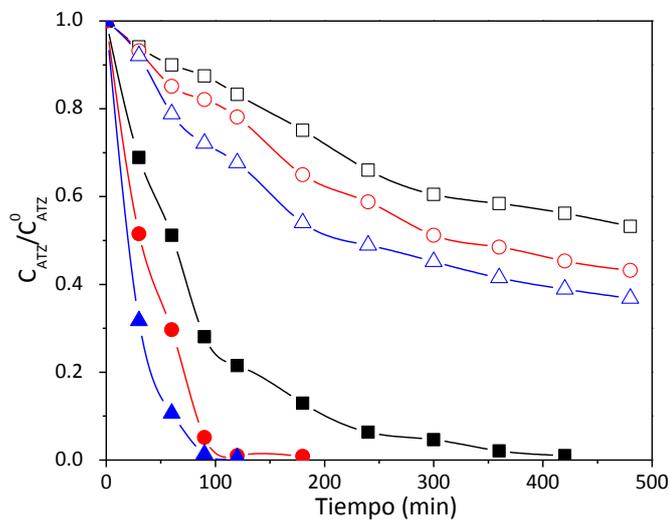


Figura III. 4. Concentraciones experimentales de atrazina en función del tiempo. Sin radiación (Fenton); $C_{\text{Fe}^{3+}}^0 = 5$ ppm (—■—, —□—), $C_{\text{Fe}^{3+}}^0 = 15$ ppm (—●—, —○—), $C_{\text{Fe}^{3+}}^0 = 25$ ppm (—▲—, —△—); $R = 35$ (—□—, —○—, —△—) y 350 (—■—, —●—, —▲—).

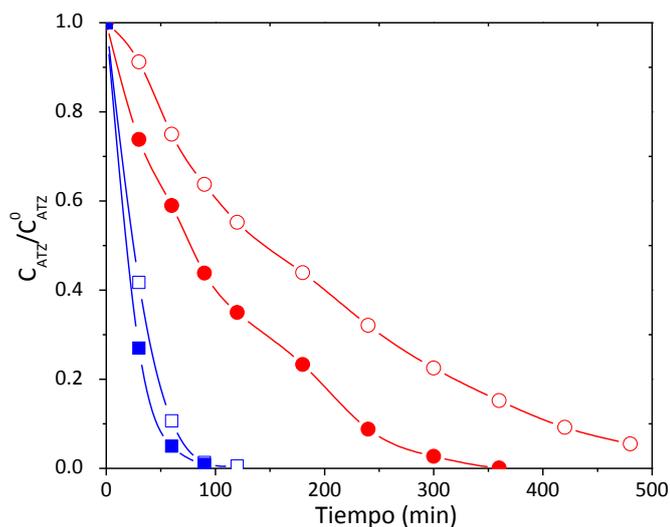
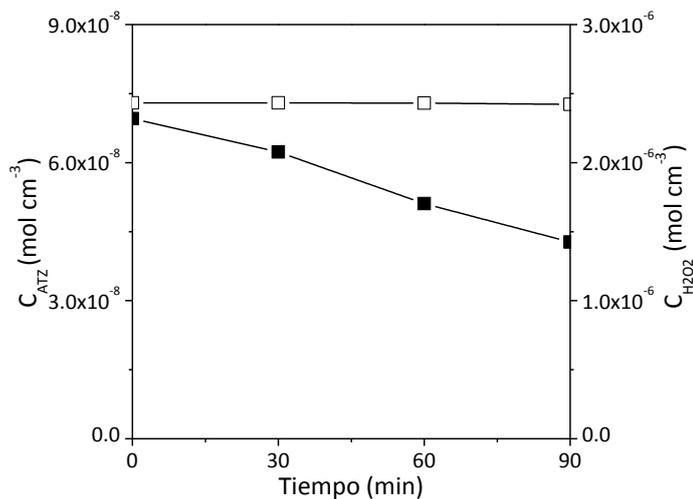
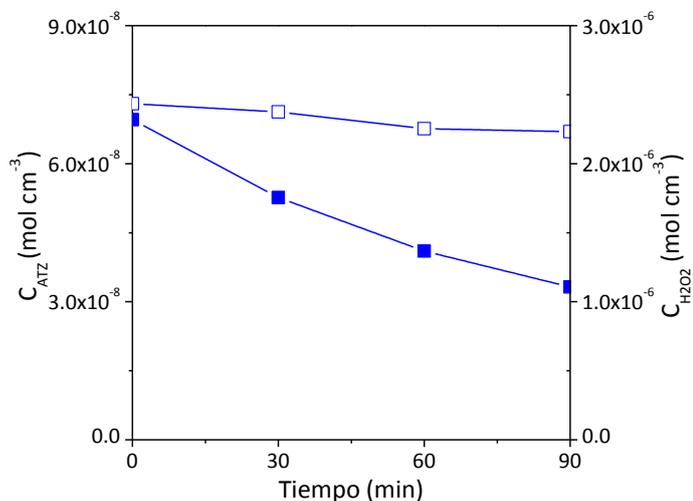


Figura III. 5. Concentraciones experimentales de atrazina en función del tiempo. $C_{\text{Fe}^{3+}}^0 = 25$ ppm; $R = 175$ (—●—, —○—) y 350 (—■—, —□—). Fenton (—○—, —□—) y foto-Fenton (—●—, —■—).

En la Figura III. 6 y 7 se pueden ver otros resultados de las corridas experimentales realizadas. En las mismas además del comportamiento del contaminante también se muestra el comportamiento del peróxido de hidrógeno.

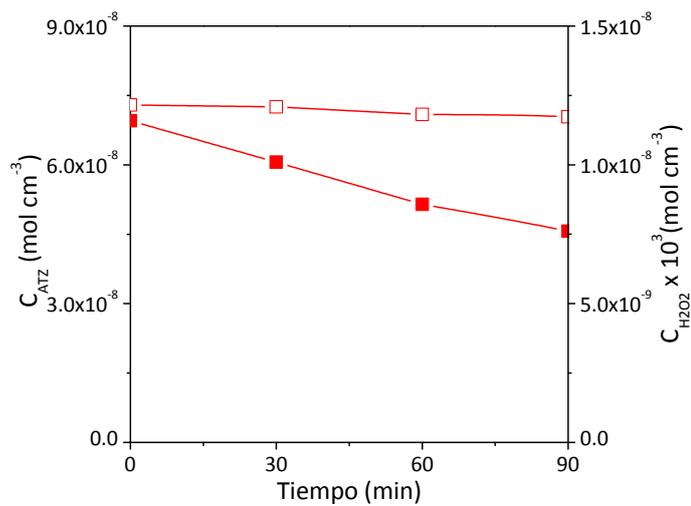


a)

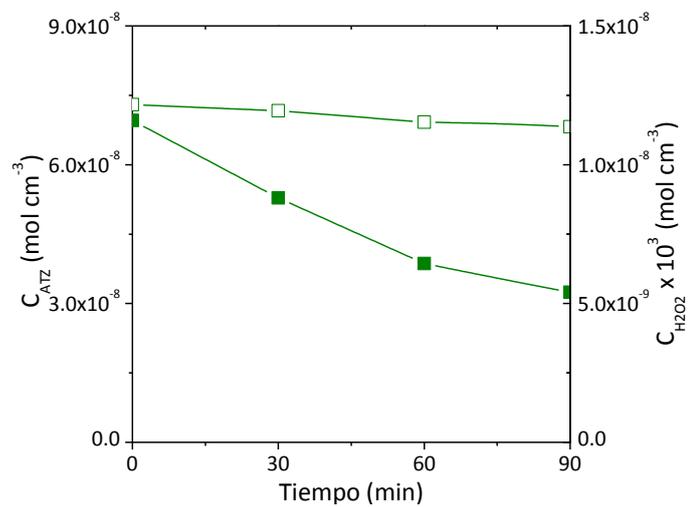


b)

Figura III. 6. Concentraciones experimentales de atrazina y peróxido de hidrógeno en función del tiempo. C_{ATZ} (— ■ —, — ■ —) y $C_{H_2O_2}$ (— □ —, — □ —) para a) Reacción Foto-Fenton, $C_{Fe^{3+}}^0 = 5$ ppm, $R = 35$; b) Reacción Foto-Fenton, $C_{Fe^{3+}}^0 = 25$ ppm, $R = 35$.



a)

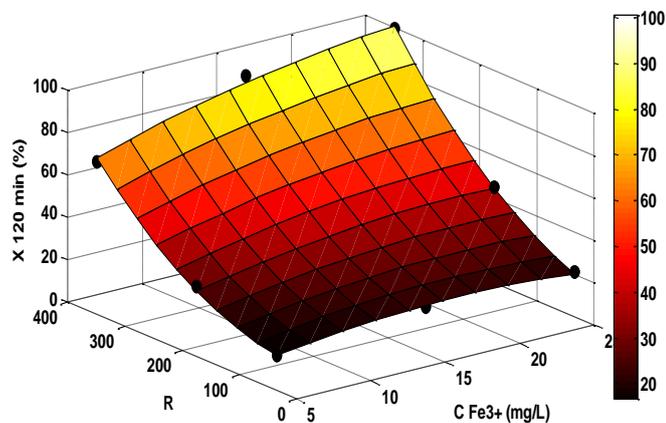


b)

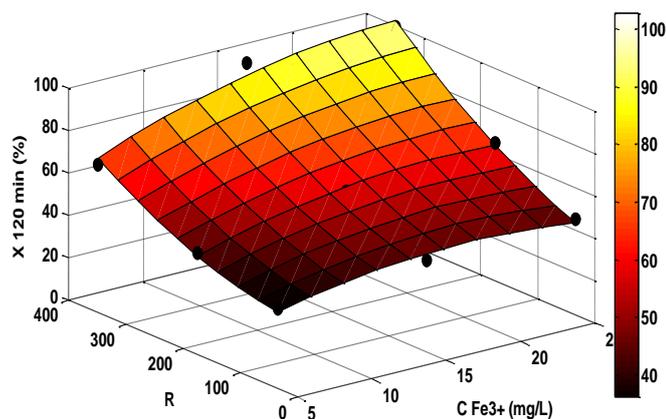
Figura III. 7. Concentraciones experimentales de atrazina y peróxido de hidrógeno en función del tiempo. C_{ATZ} (—■—, —■—) y $C_{H_2O_2}$ (—□—, —□—) para a) Reacción Fenton, $C_{Fe^{3+}}^0 = 5$ ppm, $R = 175$ y b) Reacción Foto-Fenton $C_{Fe^{3+}}^0 = 5$ ppm, $R = 175$.

En la Figura III. 8a. y III. 8b. se muestran gráficas 3-D obtenidas con el diseño de experimento aplicado, de las conversiones de atrazina luego de 120 minutos, en función de R y $C_{Fe^{3+}}^0$, ante condiciones no irradiadas e irradiadas, respectivamente. Cabe aclarar que estas superficies

fueron calculadas mediante la obtención de un polinomio (de segundo grado con dos variables) en base a un fiteo.



a)



b)

Figura III. 8. Gráfica 3-D de las conversiones experimentales de atrazina, a los 120 minutos, en función de las relaciones molares iniciales de $\text{H}_2\text{O}_2/\text{atrazina}$ y $C_{\text{Fe}^{3+}}^0$ a) Fenton y b) foto-Fenton.

En estas figuras, también se observa que para bajos valores de R la conversión de la reacción foto-Fenton es mayor que para la Fenton, y que para elevados valores de R el efecto de la radiación UV sobre las conversiones es despreciable.

La Figura III. 9 muestra la variación de la concentración relativa del Carbono Orgánico Total (TOC/TOC^0) en función del tiempo de reacción. Como se puede ver en esta gráfica la atrazina no se mineraliza completamente, evidenciándose una concentración de carbono orgánico total remanente. Como se ha demostrado en trabajos previos (Pelizzetti *et al.*, 1990) sólo 5 de los 8 carbonos que posee la molécula de atrazina pueden ser degradados mediante estas técnicas de oxidación. Esto puede atribuirse a la alta estabilidad del anillo triazinico (Huston *et al.*, 1999 y Maldonado *et al.*, 2007). Esto significa que la degradación máxima del TOC para la atrazina sólo alcanza $3/8$ del TOC inicial. Además, dentro de los intermediarios que se pudieron determinar analíticamente, se pudo identificar al ácido cianúrico como el intermediario final de degradación (Figura III. 10).

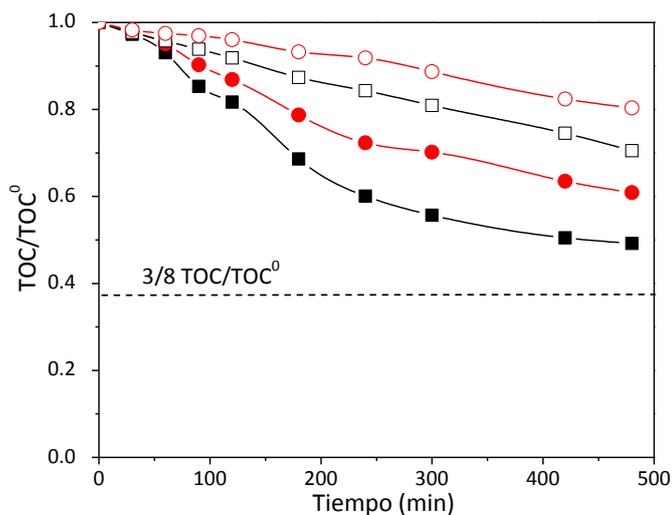
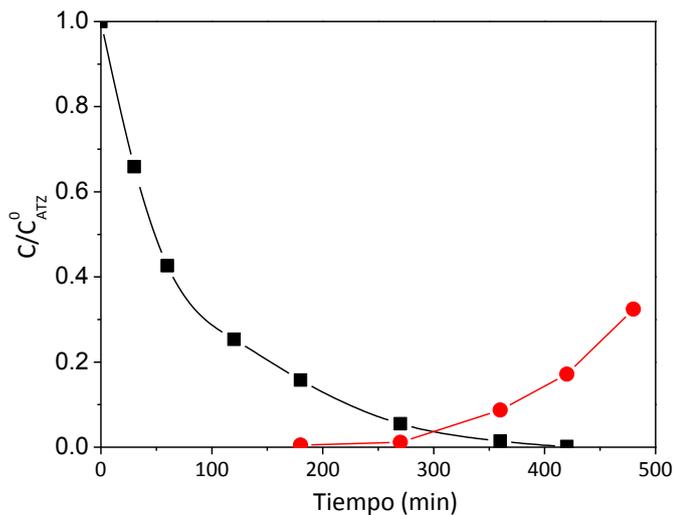
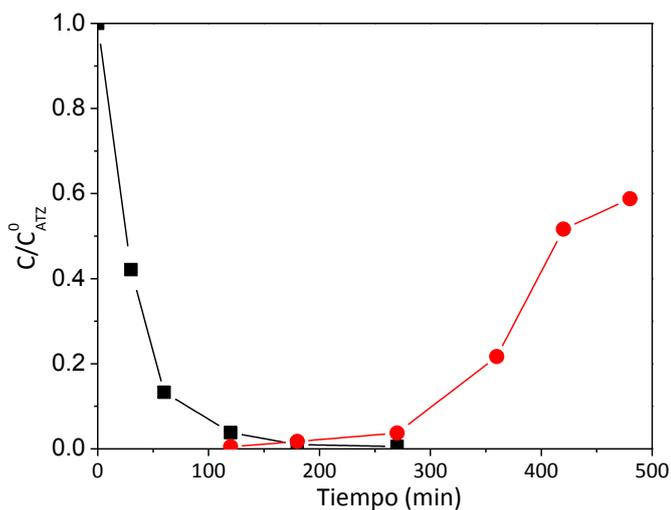


Figura III. 9. Concentraciones experimentales de TOC en función del tiempo para una corrida típica Foto-Fenton. $C_{\text{Fe}^{3+}}^0 = 15$ ppm (— \bullet —, — \circ —), $C_{\text{Fe}^{3+}}^0 = 25$ ppm (— \blacksquare —, — \square —), $R = 35$ (— \circ —, — \square —) y 350 (— \bullet —, — \blacksquare —).



a)



b)

Figura III. 10. Concentración relativa de atrazina y un intermediario de reacción en función del tiempo para una corrida típica Foto-Fenton para a) $C_{\text{Fe}^{3+}}^0 = 15 \text{ ppm}$, $R = 35$ y b) $C_{\text{Fe}^{3+}}^0 = 15 \text{ ppm}$, $R = 175$. Atrazina (— ■ —) y ácido cianúrico (— ● —).

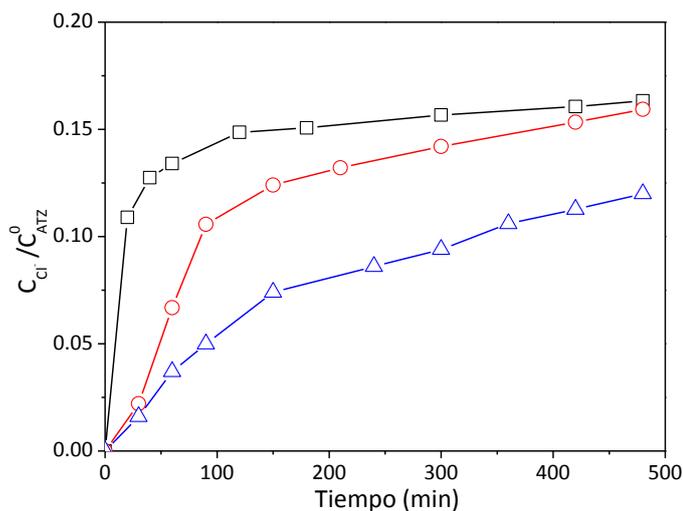
Cabe aclarar, que en base a los trabajos publicados sobre las posibles vías de degradación de la atrazina (Pelizzetti *et al.*, 1990; Arnold *et al.*, 1995; Minero *et al.*, 1996; Chan y Chu, 2005; y Balci *et al.*, 2009) se sabe de la existencia de intermediarios previos a la aparición del ácido cianúrico. Sin embargo, no obstante la detección experimental de otros picos cromatográficos;

simultáneos a los correspondientes a la atrazina y el ácido cianúrico y probablemente pertenecientes a alguno de los intermediarios de degradación mencionados por estos autores; los mismos no pudieron ser identificados debido tanto a la baja señal como a la gran inestabilidad presentada. Por el contrario el ácido cianúrico, fue el único intermediario que presentó una estabilidad considerable lo cual permitió tanto identificarlo como cuantificarlo.

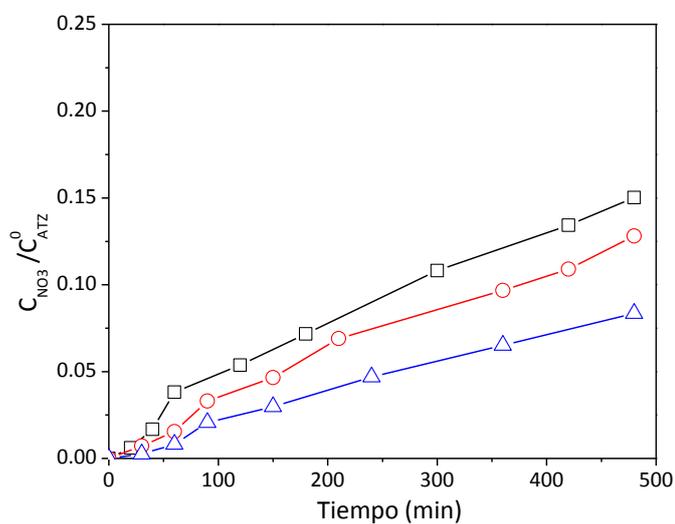
El cloruro se generó rápidamente en todos los casos (Figura III. 11a), lo cual concuerda con la bibliografía del tema respecto a un proceso de rápida decloración de la molécula. Además, la cantidad total de cloruro originado al final de los experimentos corresponde prácticamente al total del cloro contenido en la molécula de atrazina, lo que permite afirmar que el carbono orgánico total remanente, una vez finalizadas las experiencias, no es debido a compuesto clorados (Hincapié Pérez *et al.*, 2006).

En la Figura III. 11b se muestran las concentraciones de los nitratos generados durante el proceso de degradación para corridas foto-Fenton. Es sabido que cuando los contaminantes orgánicos contienen heteroátomos, la mineralización de los mismos da lugar a la formación de ácidos inorgánicos (HCl, HNO₃, NH₄⁺, H₂SO₄, etc.). Los compuestos que contienen nitrógeno forman o únicamente HNO₃ (Kavitha y Planivelu, 2005) o una mezcla de NH₄⁺ y HNO₃ (Katsumata *et al.*, 2005). Sin embargo, en la actualidad aún no es bien conocida la influencia de la estructura del contaminante y las condiciones de reacción sobre la relación de concentraciones entre el amonio y el nitrato. Para este compuesto en particular, ante otro proceso, se ha generado tanto NO₃ como NH₄⁺ bajo una relación NH₄⁺/NO₃ = 0,69 (Low *et al.*, 1991), por lo que en este caso se espera encontrar una relación similar. Se sabe además que, debido a la estabilidad del anillo triazínico, así como solo se puede alcanzar 3/8 del TOC inicial, el mismo comportamiento ocurre con el nitrógeno, es decir sólo 3 de los 5 nitrógenos que posee la molécula de atrazina pueden ser degradados mediante estas técnicas de oxidación. Esto significa que la degradación máxima del nitrógeno para la atrazina sólo alcanza 3/5 del nitrógeno inicial. No obstante estos datos, el balance de masa del nitrógeno en la degradación

de atrazina, no pudo ser claramente establecido. Este problema ha sido frecuentemente observado en procesos similares. El mismo puede indicar que otro/s compuesto/s que contiene/n nitrógeno puede/n estar presente/s en la solución o se ha/han evaporado durante el proceso (Hincapié Pérez *et al.*, 2005 y 2006).



a)



b)

Figura III. 11. Concentración relativa de iones inorgánicos en función del tiempo para una corrida típica foto-Fenton con $C_{Fe^{3+}}^0 = 5$ ppm y $R=35$ (— Δ —); $C_{Fe^{3+}}^0 = 25$ ppm y $R=175$ (— \circ —); y $C_{Fe^{3+}}^0 = 15$ ppm y $R = 350$ (— \square —). a) Cloruros y b) Nitratos.

Cabe mencionar que si bien el comportamiento de los iones inorgánicos en el caso de las corridas realizadas en condiciones no irradiadas (Fenton) fue algo similar al obtenido durante las reacciones foto-Fenton, la parición de los mismos se dio de manera más lenta.

III. 3. Conclusiones

Como los procesos Fenton y foto-Fenton han demostrado ser eficientes para degradar atrazina en muestras de agua, en este capítulo se realizó un estudio del efecto de diferentes variables sobre la degradación de atrazina para alcanzar la máxima velocidad de degradación del contaminante.

Los resultados obtenidos mostraron que tanto para experiencias irradiadas como no irradiadas, un incremento de la concentración de H_2O_2 produjo un aumento muy significativo de la conversión. En cambio, el aumentar la concentración de la sal férrica sólo aumentó moderadamente la conversión.

Además, el sistema foto-Fenton a bajas concentraciones de H_2O_2 , produjo una conversión de contaminante mayor a la obtenida con el sistema Fenton, ante idénticas condiciones iniciales. Sin embargo, para valores más altos de R, éste aumento en la conversión fue prácticamente despreciable.

En base a esto, se puede enunciar que ante condiciones de una relación molar inicial de H_2O_2 /atrazina alta ($R=350$) y una concentración de hierro inicial (25 ppm), un tratamiento Fenton podría ser suficiente para degradar el contaminante; y no sería necesario recurrir a un proceso foto-Fenton, siendo que éste conlleva a un gasto adicional en energía eléctrica para el funcionamiento de la fuente de radiación. Sin embargo, para tomar esta determinación sería

necesario realizar un estudio de costes, debido a que esta cantidad de reactivos no solo conlleva a un gasto adicional, sino que además requiere la realización de un paso de separación posterior tanto de los precipitados del hierro al final de la oxidación como del exceso de peróxido de hidrógeno indeseable (Lapertot *et al.*, 2006; García Montaña *et al.*, 2008), ante la posibilidad de emplear el proceso Fenton como un pre-tratamiento de un tratamiento biológico tradicional. En estos casos es necesario identificar las concentraciones tanto de hierro como de peróxido de hidrógeno compatibles con el proceso biológico posterior, sin disminuir el rendimiento del sistema Fenton o foto-Fenton.

Estos datos experimentales fueron empleados para el desarrollo de un modelo cinético que represente el efecto de las concentraciones del contaminante, del H₂O₂ y del hierro, sobre la velocidad de reacción de los procesos Fenton y foto-Fenton, como se verá en el próximo capítulo.

Es interesante mencionar, además, que se pudo detectar la presencia de intermediarios estables que no permitieron alcanzar la mineralización total del compuesto, es decir que se trata de un caso particular raramente observado con este tipo de procesos (Hincapie *et al.*, 2005 y 2006). Esto se evidenció, principalmente, por una concentración de carbono orgánico total remanente. Además, se identificó al ácido cianúrico como el producto final de la degradación de la atrazina (Ernst y Rehm, 1995), compuesto éste de menor toxicidad y más fácilmente biodegradable (Minero *et al.*, 1996; Hiskia *et al.*, 2001 y Lapertot *et al.*, 2006).

CAPÍTULO IV

EFICIENCIAS CUÁNTICAS DE DEGRADACIÓN Y MINERALIZACIÓN

En este capítulo, con el fin de evaluar tanto la eficiencia de la degradación como la eficiencia de mineralización del herbicida, y poder comparar los resultados experimentales, se calcularon (i) las eficiencias cuánticas aparentes y absolutas de degradación y (ii) las eficiencias cuánticas aparentes y absolutas de mineralización; bajo las diferentes condiciones experimentales estudiadas en el capítulo anterior.

IV. 1. Estudio de las eficiencias de degradación

A fin de evaluar la eficiencia del proceso y comparar los resultados experimentales obtenidos bajo el estudio de diferentes condiciones iniciales, en trabajos anteriores se han definido diferentes parámetros (Satuf *et al.*, 2007). Dentro de éstos, para las experiencias donde la fuente de energía utilizada es policromática, se puede citar a la eficiencia cuántica (η). Éste parámetro presenta variaciones según el tipo de proceso empleado (homogéneo o heterogéneo), las condiciones de operación de los experimentos y la naturaleza de la reacción considerada. La eficiencia cuántica (η) puede dividirse a su vez en:

- (i) Eficiencia cuántica aparente, η_{app} (o también llamada eficiencia fotónica) y
- (ii) Eficiencia cuántica absoluta, η_{abs} (o también llamada eficiencia cuántica).

En este estudio se evaluaron ambas eficiencias tanto para la degradación como para la mineralización de la atrazina en agua.

IV. 1. I. Eficiencias Cuánticas de degradación de atrazina

IV. 1. I. 1. Eficiencias cuánticas de degradación aparente (o Eficiencia fotónica)

La eficiencia cuántica aparente se puede definir como la relación entre el número de moléculas reaccionantes degradadas durante un determinado período de tiempo t , y el total de los fotones que llegan a la pared del reactor durante el mismo período de tiempo. De esta forma, la eficiencia aparente de degradación de la atrazina ($\eta_{ATZ,app}$), se puede expresar como (Salaices *et al.*, 2002):

$$\eta_{ATZ,app} = \frac{\{Velocidad\ de\ reacción\ de\ la\ atrazina\}}{\{Velocidad\ de\ fotones\ que\ inciden\ sobre\ la\ pared\ del\ reactor\}} \quad (IV. 1)$$

Bajo las condiciones de este sistema reaccionante, esta ecuación se pueden expresar como:

$$\eta_{ATZ,app} = \frac{(C_{ATZ,t_0} - C_{ATZ,t_f}) V_T}{\langle q_W(x) \rangle_{A_W} A_W (t_f - t_0)} \quad (IV. 2)$$

donde $(t_f - t_0)$ es el período de tiempo de la corrida experimental considerado para calcular la eficiencia, V_T es el volumen total del sistema, C_{ATZ} es la concentración molar de atrazina, $\langle q_W(x) \rangle_{A_W}$ es el flujo de radiación incidente promediado en el área de las ventanas del reactor (A_W). Además, la expresión $(C_{ATZ,t_0} - C_{ATZ,t_f}) / (t_f - t_0)$ en la ecuación representa la velocidad de oxidación de atrazina.

IV. 1. 1. 2. Eficiencias cuánticas de degradación absoluta (o Eficiencia cuántica)

De manera similar, la eficiencia cuántica absoluta se define como la relación entre el número de moléculas reaccionantes degradadas durante un período de tiempo determinado t y el número de fotones absorbidos por las especies a ser activadas, en el rango de longitudes de onda empleado, durante el mismo período de tiempo (Cabrera et al., 1994 y Salaices et al., 2002). De esta forma la eficiencia cuántica absoluta para la atrazina ($\eta_{ATZ,abs}$) se puede definir como

$$\eta_{ATZ,abs} = \frac{\{Velocidad\ de\ reacción\ de\ la\ atrazina\}}{\{Velocidad\ de\ absorción\ de\ fotones\ por\ las\ especies\ que\ se\ activan\}} \quad (IV. 3)$$

Bajo las condiciones de este sistema reaccionante, la ecuación (IV. 3) se pueden expresar como:

$$\eta_{ATZ,abs} = \frac{(C_{ATZ,t_0} - C_{ATZ,t_f}) V_T}{\langle \sum_{\lambda} e_{\lambda}^a(x) \rangle_{V_R} V_R (t_f - t_0)} \quad (IV. 4)$$

Donde, al igual que en la ecuación (IV. 2), $(t_f - t_0)$ es el período de tiempo de la corrida experimental considerado para calcular la eficiencia, V_T es el volumen total del sistema, C_{ATZ} es la concentración molar de atrazina y $\langle \sum_{\lambda} e_{\lambda}^a(x) \rangle_{V_R}$ es la Velocidad volumétrica local de absorción de fotones (LVRPA, por sus siglas en ingles, Local Volumetric Rate of Photon Absorption) promediada en el volumen total del reactor (V_R). En ésta la expresión $(C_{ATZ,t_0} - C_{ATZ,t_f}) / (t_f - t_0)$ también representa la velocidad de oxidación de atrazina.

IV. 1. II. Eficiencias Cuánticas de mineralización de atrazina

Con el propósito de considerar además la mineralización completa del herbicida comercial, se evaluó la conversión del carbono orgánico total (TOC, por sus siglas en ingles). De esta manera se pudieron calcular las eficiencias cuánticas de mineralización (η_{TOC}), las que se pueden expresar como (Satuf *et al.*, 2007):

$$\eta_{TOC,app} = \frac{\{\text{Velocidad de TOC convertido}\}}{\{\text{velocidad de fotones que inciden sobre la pared del reactor}\}} \quad (IV. 5)$$

Y

$$\eta_{TOC,abs} = \frac{\{\text{Velocidad de TOC convertido}\}}{\{\text{Velocidad de absorción de fotones por las especies que se activan}\}} \quad (IV. 6)$$

Nuevamente, bajo las condiciones de éste sistema de reacción, las ecuaciones (IV. 5) y (IV. 6) se pueden expresar de la siguiente manera:

$$\eta_{TOC,app} = \frac{(TOC_{t_0} - TOC_{t_f}) V_T}{\langle q_W(x) \rangle_{A_W} A_W (t_f - t_0)} \quad (IV. 7)$$

Y

$$\eta_{TOC,abs} = \frac{(TOC_{t_0} - TOC_{t_f}) V_T}{\langle \sum_{\lambda} e_{\lambda}^a(x) \rangle_{V_R} V_R (t_f - t_0)} \quad (IV. 8)$$

donde TOC representa la concentración del carbono orgánico total en función del tiempo de reacción.

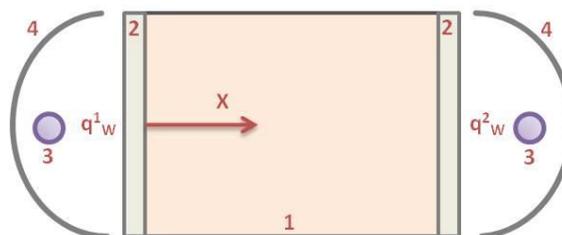
IV. 1. III. *Velocidad volumétrica local de absorción de fotones*

Como se puede observar en las ecuaciones (IV. 2) y (IV. 7), para determinar las eficiencias cuánticas aparentes es necesario calcular el flujo de radiación incidente en las paredes del reactor. De manera similar, para calcular las eficiencias cuánticas absolutas [ecuaciones (IV. 4) y (IV. 8)] es necesario conocer la velocidad volumétrica local de absorción de fotones (LVRPA) promediada en el volumen del reactor, para lo que es necesario conocer el campo de radiación en el interior del fotorreactor.

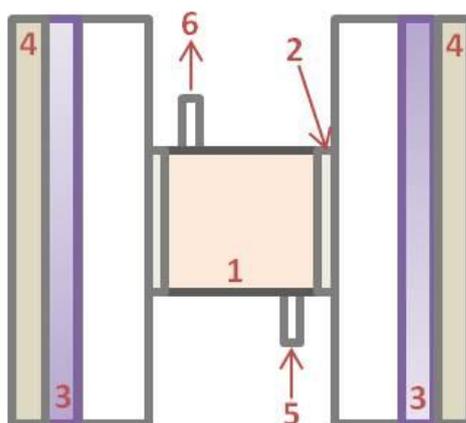
La velocidad de reacción de fotorreducción del ion férrico es proporcional a la velocidad volumétrica local de absorción de fotones (LVRPA). Por lo tanto, es necesario obtener la dependencia de esta variable con respecto a la posición dentro del fotorreactor y la concentración de la especie absorbente: el complejo $Fe(OH)^{2+}$.

Para poder obtener la LVRPA, en primer lugar se debe definir la geometría del sistema reactor fotoquímico - fuente de radiación - reflector. El reactor fotoquímico que se utiliza para llevar a

cabo la verificación experimental, como se mencionó en la sección III. 1. I. 2. , es de caras planas paralelas, de sección transversal circular e irradiado en ambas caras por medio de dos lámparas tubulares colocadas en el foco axial de dos reflectores parabólicos. En la Figura IV. 1 se esquematiza el sistema reactor fotoquímico - fuente de radiación - reflector.



a)



b)

Figura IV. 1. Esquema del Sistema Reactor Fotoquímico - Fuente de Radiación - Reflector.

Referencias: 1- Reactor, 2- Ventana de Cuarzo, 3-Lámparas, 4- Reflectores parabólicos,

5- Entrada del reactor y 6- salida del reactor. a) Vista superior y b) Vista lateral.

Alfano y colaboradores (1985), propusieron y validaron experimentalmente un modelo tridimensional para el campo de radiación para resolver la distribución espacial de los fotones absorbidos en un fotorreactor de emisión similar al utilizado en este trabajo. Estos autores encontraron que, para determinadas características ópticas y geométricas del reactor, las

variaciones del campo de radiación con las coordenadas radial y angular no son significativas frente a la variación axial. Sobre la base de estos resultados, se utilizó un modelo unidimensional para calcular la LVRPA espectral en función de la coordenada longitudinal (x) y del tiempo de reacción (t) (Rossetti *et al.*, 2002). De esta manera:

$$e_{\lambda}^a(x, t) = \kappa_{\lambda}(t) q_W f_{\lambda} \exp[-\kappa_{T,\lambda}(t)x] \quad (\text{IV. 9})$$

donde q_W representa el flujo de radiación neto en las paredes del reactor, f_{λ} es la distribución espectral normalizada de la potencia de salida de la lámpara (que es provista por el fabricante), κ_{λ} es el coeficiente monocromático de absorción de las especies reactivas, y $\kappa_{T,\lambda}$ es el coeficiente monocromático de absorción total de la solución. El coeficiente volumétrico de absorción de las especies reactivas viene dado por,

$$\kappa_{\lambda}(t) = \alpha_{Fe(OH)^{2+},\lambda} C_{Fe(OH)^{2+}}(t) \quad (\text{IV. 10})$$

donde $\alpha_{Fe(OH)^{2+},\lambda}$ es el coeficiente de absorptividad molar y $C_{Fe(OH)^{2+}}$ es la concentración molar de la especie reactiva $[Fe(OH)^{2+}]$. Según Faust y Hoigné (1990), el complejo de hierro $Fe(OH)^{2+}$ es la especie predominante en las soluciones acuosas de Fe^{3+} a pH = 3, y conociendo que la absorción de la radiación a longitudes de onda mayores a los 300 nm de las otras especies presentes en solución, tales como el ión ferroso (Fe^{2+}) y el peróxido de hidrógeno (H_2O_2), son despreciables; el coeficiente monocromático de absorción total se puede definir como,

$$\kappa_{T,\lambda} = \sum \alpha_{i,\lambda} C_i(t) \cong \alpha_{Fe(OH)^{2+},\lambda} C_{Fe(OH)^{2+}}(t) \quad (\text{IV. 11})$$

Faust y Hoigné (1990) obtuvieron además los valores de la absorptividad molar de la especie absorbente, $\alpha_{Fe(OH)^{2+},\lambda}$ en función de la longitud de onda (Tabla IV. 1). Se debe notar que, para las condiciones de operación utilizadas, se considera la concentración del complejo de

hierro constante durante la reacción; consecuentemente, no existe funcionalidad del coeficiente de absorción con el tiempo.

Tabla IV. 1. Valores de la absorptividad molar de la especie absorbente $\text{Fe}(\text{OH})^{2+}$.

λ (nm)	$\alpha_{\text{Fe}(\text{OH})^{2+}}$ ^a ($\text{m}^2 \text{mol}^{-1}$)
300	457,4
310	425,9
320	353,4
330	270,5
340	192,3
350	128,9
360	81,7
370	48,4
380	27,6
390	15,0
400	8,1
410	4,6
420	2,3

^a Valores tomados de Faust y Hoigné (1990).

Nótese que, en el caso de un reactor de placa plana de una sección transversal circular irradiada desde ambos lados, se puede plantear una ecuación similar para el campo de radiación provocado por cada una de las lámparas. De esta manera se tiene:

$$e_{\lambda}^{\alpha}(x, t) = \kappa_{\lambda}(t) q_W f_{\lambda} \exp[-\kappa_{T,\lambda}(t)x] \quad (IV. 12)$$

y

$$e_{\lambda}^{\alpha}(x, t) = \kappa_{\lambda}(t) q_W f_{\lambda} \exp[-\kappa_{T,\lambda}(t)(L_R - x)] \quad (IV. 13)$$

Donde L_R representa la longitud del reactor, cm. Considerando que la emisión de las lámparas son iguales, la expresión de la LVRPA es la suma de ambos campos de radiación (ecuaciones IV. 12 y IV. 13). Entonces, cuando las ecuaciones (IV. 10 - 13) se sustituyen en la ecuación (IV. 9), se tiene

$$e_{\lambda}^{\alpha}(x, t) = \alpha_{Fe(OH)^{2+},\lambda} C_{Fe(OH)^{2+}}(t) q_W f_{\lambda} \{ \exp[-\alpha_{Fe(OH)^{2+},\lambda} C_{Fe(OH)^{2+}}(t)x] + \exp[-\alpha_{Fe(OH)^{2+},\lambda} C_{Fe(OH)^{2+}}(t)(L_R - x)] \} \quad (IV. 14)$$

Como la radiación incidente es policromática, se integra la LVRPA sobre el intervalo de longitudes de onda de interés. Este intervalo corresponde a la región espectral donde coinciden la emisión de la fuente de radiación y la absorción del complejo de hierro.

$$\int_{\lambda_{min}}^{\lambda_{max}} e_{\lambda}^{\alpha}(x, t) d\lambda \cong \sum_{\lambda} e_{\lambda}^{\alpha}(x, t) \quad (IV. 15)$$

Finalmente, la LVRPA promediada en el volumen del reactor queda expresada como

$$\langle \sum_{\lambda} e_{\lambda}^{\alpha}(x, t) \rangle = \sum_{\lambda} \frac{2 q_W f_{\lambda}}{L_R} \left[1 - e^{(-\alpha_{Fe(OH)^{2+},\lambda} C_{Fe(OH)^{2+}}(t) L_R)} \right] \quad (IV. 16)$$

IV. 2. Resultados

El conjunto de operaciones experimentales, planificado de acuerdo al diseño factorial de dos niveles mencionado anteriormente, se realizó utilizando diferentes relaciones de concentración inicial de peróxido de hidrógeno / atrazina (R) y la concentración de hierro férrico inicial ($C_{Fe^{3+}}^0$). La concentración inicial de atrazina se mantuvo constante en $6,95 \times 10^{-5}$ M (equivalente a 15 mg L^{-1}).

El flujo neto de radiación en las paredes del reactor (q_w) se midió utilizando una técnica actinométrica con ferrioxalato de potasio (Murov *et al.*, 1993). El mismo método se utilizó para corroborar que el flujo de radiación de ambos lados del reactor tome valores similares. Este flujo neto de radiación en las paredes del reactor fue de $8,63 \times 10^{-9} \text{ Einstein cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$.

Cabe destacar que el hecho de que la atrazina no es totalmente mineralizada es bien conocido (Hincapié *et al.*, 2006 y Maldonado *et al.*, 2007). Estos autores se refieren a la formación final de compuestos muy recalcitrantes, quedando remanente un $\text{TOC} = 3/8$ del contenido en la molécula original de atrazina (Pelizzetti *et al.*, 1990 y Konstantinou y Albanis, 2003). Así, según la expresión: $(\text{TOC}_{t_0} - \text{TOC}_{t_f}) / \text{TOC}_{t_0} = (1 - 3/8) = 0,625$, el valor máximo de la mineralización que se puede alcanzar es de un 62,5%.

Basándose en este hecho, se consideró que las ecuaciones (IV. 7) y (IV. 8) deben tener en cuenta este TOC residual del $3/8$ del inicial. En consecuencia, las eficiencias cuánticas relativas de mineralización, η_{TOC}^* , se pueden definir como

$$\eta_{TOC,app}^* = \frac{\eta_{TOC,app}}{\eta_{TOC,app,3/8}} \times 100$$

(IV. 17)

Y

$$\eta_{TOC,abs}^* = \frac{\eta_{TOC,abs}}{\eta_{TOC,abs,3/8}} \times 100 \quad (IV. 18)$$

respectivamente, donde $\eta_{TOC,app,3/8}$ Y $\eta_{TOC,abs,3/8}$ se determinaron en $1,537 \times 10^{-2}$ mol Einstein⁻¹ y $3,643 \times 10^{-2}$ mol Einstein⁻¹, respectivamente.

En la Tabla IV. 2, se muestran expresados en porcentajes los valores de $\eta_{ATZ,app}$ Y $\eta_{ATZ,abs}$ calculados a partir de las ecuaciones (IV. 2) y (IV. 4), respectivamente. Además se muestran las eficiencias cuánticas relativas (aparentes y absolutas) del proceso de mineralización, calculadas a partir de las ecuaciones (IV. 17) y (IV. 18) respectivamente. Cabe aclarar que las eficiencias de degradación de atrazina fueron calculadas a un tiempo de reacción de 60 min minutos mientras que las eficiencias cuánticas relativas de mineralización se tomaron a un tiempo de reacción de 240 minutos, el porqué de esta diferencia se explica en detalle posteriormente.

Se puede observar que, para valores de $R = 35$, la velocidad de degradación de atrazina fue baja, sin embargo se produjo un aumento significativo de la conversión de atrazina a medida que se incrementó R de 35 a 350. Cuando la concentración inicial del ion férrico se incrementó de 8,95 a $44,8 \times 10^{-5}$ M (o de 5 a 25 mg L⁻¹) ante un valor constante de R , se observó un incremento en $\eta_{ATZ,app}$ y una disminución de $\eta_{ATZ,abs}$. Cabe señalar que en esta última eficiencia el aumento de la LVPRA promediada en el volumen del reactor (denominador de la ecuación IV. 4) es mayor que el ligero aumento observado en la velocidad de degradación de atrazina (numerador de la ecuación IV. 4). En consecuencia, cuando la concentración inicial de hierro se incrementa, tanto el numerador como el denominador de la ecuación IV. 4 se incrementaron; sin embargo el denominador aumenta más rápidamente.

A partir de los resultados resumidos en la Tabla IV. 2, se puede observar también que las eficiencias cuánticas absolutas para la degradación de atrazina se encuentran en un intervalo del 21 – 58 %, siendo estos valores de 3 a 5 veces mayores que los obtenidos para las

eficiencias cuánticas aparentes, este comportamiento concuerda con la definición de ambas eficiencias.

Tabla IV. 2. Eficiencias cuánticas de degradación y mineralización de atrazina comercial.

R	$C_{Fe^{3+}}^0$ $\times 10^8$ (mol cm ⁻³)	$\Delta C_{ATZ}^{(1)}$ $\times 10^8$ (mol cm ⁻³)	$\Delta TOC^{(2)}$ $\times 10^9$ (mol cm ⁻³)	$\langle e_{\lambda}^a(x) \rangle_{VR}$ $\times 10^{10}$ (Einstein cm ⁻³ s ⁻¹)	Eficiencias cuánticas de degradación		Eficiencias cuánticas de mineralización	
					$\eta_{ATZ,app}$ (%)	$\eta_{ATZ,abs}$ (%)	$\eta_{TOC,app}^*$ (%)	$\eta_{TOC,abs}^*$ (%)
35	8,95	1,84	1,37	7,76	5,86	28,28	7,07	14,40
35	26,9	2,54	2,52	13,7	8,07	22,06	13,02	15,01
35	44,8	2,85	4,54	15,8	9,06	21,47	23,42	23,46
175	8,95	2,69	2,62	7,76	8,54	41,26	13,53	27,58
175	26,9	3,80	5,16	13,7	12,08	33,02	26,64	30,72
175	44,8	4,38	6,74	15,8	13,91	32,98	34,85	34,89
350	8,95	3,76	3,81	7,76	11,94	57,65	19,71	40,16
350	26,9	5,21	8,56	13,7	16,54	45,23	44,21	50,98
350	44,8	5,88	12,4	15,8	18,69	44,31	63,64	63,80

$$^{(1)} \Delta C_{ATZ} = C_{ATZ,t_0} - C_{ATZ,t_f}$$

$$^{(2)} \Delta TOC = TOC_{t_0} - TOC_{t_f}$$

Por otra parte, analizando los efectos de la variación de R y $C_{Fe^{3+}}^0$ en la degradación del TOC se puede ver que se observaron cambios importantes en la mineralización de atrazina cuando se

aumentó $C_{Fe^{3+}}^0$ entre 8,95 y $44,8 \times 10^{-5}$ M y R entre 35 y 350. Además se puede ver que a medida que se incrementó la relación molar de peróxido de hidrógeno/atrazina se incrementaron tanto $\eta_{TOC,app}^*$ como $\eta_{TOC,abs}^*$.

En las Figuras IV. 2 y IV. 3 se presentan gráficas 3D de la eficiencia cuántica de degradación de atrazina después de un tiempo de reacción $t = 60$ min, y de las eficiencias cuánticas relativas de mineralización después de un tiempo de reacción $t = 240$ min, en función de R y $C_{Fe^{3+}}^0$ respectivamente. Los resultados de las eficiencias cuánticas aparente y absoluta para la degradación de atrazina se representan en las Figuras IV. 2a y IV. 2b, respectivamente; mientras que los resultados correspondientes de las eficiencias de mineralización TOC se muestran en las Figuras IV. 3a y IV. 3b.

Como se puede observar, los η_{TOC} muestran grandes variaciones relativas de la cantidad de TOC convertido cuando se compara con los cambios de las velocidades de reacción atrazina presentados por η_{ATZ} . Este hecho puede explicarse debido a que, como se mencionó anteriormente, la degradación completa de la atrazina se logró en aproximadamente 60 minutos (Figura IV. 2), mientras que una conversión importante del carbono orgánico total (TOC) sólo se alcanzó después de 240 minutos (Figura IV. 3).

Cabe aclarar que, al igual que en el capítulo anterior, estas superficies fueron calculadas mediante la obtención de un polinomio de segundo grado en base a un fiteo.

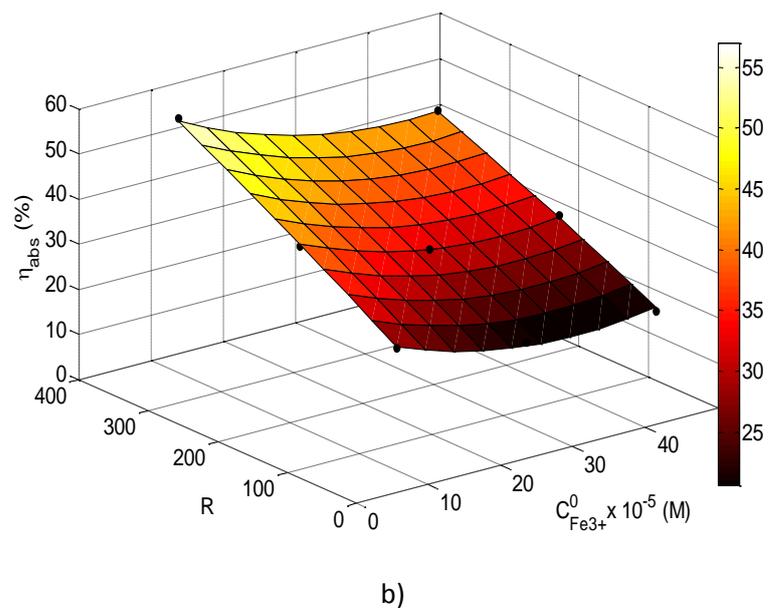
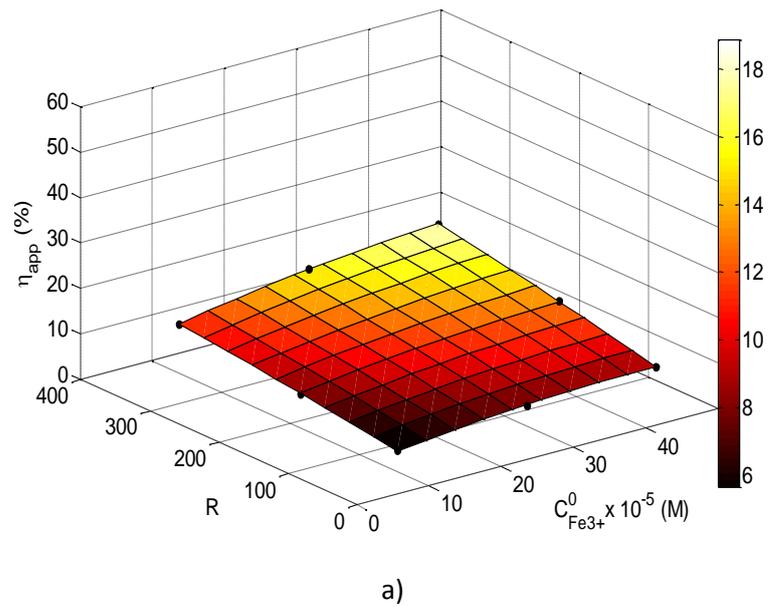


Figura IV. 2. Eficiencias cuánticas de degradación de atrazina. a) Eficiencia cuántica aparente y
b) Eficiencia cuántica absoluta.

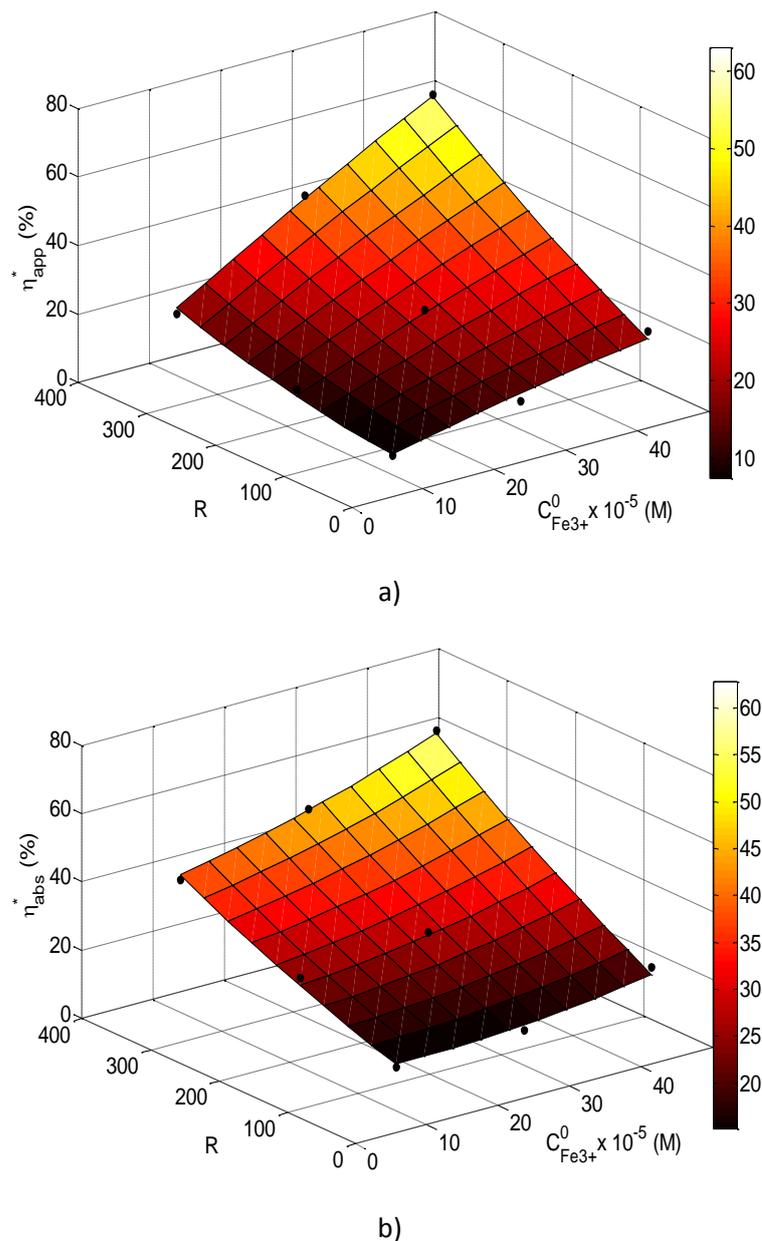


Figura IV. 3. Eficiencias cuánticas de mineralización de atrazina. a) Eficiencia cuántica aparente y b) Eficiencia cuántica absoluta.

Como se mencionó anteriormente, la atrazina no es completamente mineralizada por el proceso de foto-Fenton debido a la estabilidad conocida del anillo triazínico (Hincapié *et al.*, 2006 y Maldonado *et al.*, 2007). En este trabajo se ha obtenido una reducción de TOC de 40% a través de la reacción foto-Fenton.

IV. 3. Conclusiones

Se obtuvieron las eficiencias cuánticas de la degradación foto-Fenton y la mineralización de atrazina, en un reactor discontinuo bien agitado con reciclo. Se evaluó la influencia de la concentración inicial de hierro férrico y de peróxido de hidrógeno sobre la degradación y los procesos de mineralización. Para cada caso, se calcularon y compararon las eficiencias cuánticas aparente y absoluta.

Se ha encontrado que cuando se incrementaron las concentraciones iniciales de la sal férrica ($C_{Fe^{3+}}^0$) y del peróxido de hidrógeno, se obtuvieron los valores más altos de $\eta_{ATZ,app}$. En cambio, la $\eta_{ATZ,abs}$ aumentó cuando la relación molar peróxido de hidrógeno/atrazina (R) aumentó y la concentración de hierro férrico disminuyó. Este comportamiento se debe a que $\eta_{ATZ,abs}$ depende fuertemente de la concentración de la sal férrica inicial, a diferencia de $\eta_{ATZ,app}$, que no varía cuando se incrementa la concentración de hierro. Así, en $\eta_{ATZ,abs}$ el aumento de la LVRPA promediado sobre el volumen del reactor (e_{λ}^a), que es proporcional al incremento de la concentración de hierro, es mayor que el ligero aumento de la tasa de degradación de atrazina. En consecuencia, se encontró que la eficiencia cuántica absoluta para la atrazina es más sensible a los cambios en la concentración de hierro férrico inicial que la eficiencia cuántica aparente.

Por otro lado, las eficiencias cuánticas aparente y absoluta para la mineralización mostraron una mayor sensibilidad respecto a las eficiencias cuánticas aparente y absoluta para la degradación de atrazina. Dos factores pueden ser utilizados para explicar este comportamiento: (i) los tiempos de reacción considerados para las eficiencias de degradación y mineralización son bastante diferentes y (ii) la eficiencia cuántica de mineralización se

informó como una eficiencia "relativa", tomando como base la eficiencia máxima que puede alcanzarse de TOC.

Es importante volver a aclarar que la atrazina es resistente a una mineralización completa por la reacción de foto-Fenton, a menudo observada para muchos otros compuestos. No obstante, se alcanzó una conversión de TOC del 40%, siendo 62,5% del valor máximo que puede alcanzarse debido a la estabilidad del anillo triazínico. El producto final de la degradación, el ácido cianúrico, presenta mayor biodegradabilidad (Pelizzetti *et al.*, 1990) y una menor toxicidad (Chan *et al.*, 2004 y Lapertot *et al.*, 2006); en consecuencia, este compuesto se podría eliminar posteriormente utilizando un tratamiento biológico.

CAPÍTULO V

**MODELO CINÉTICO DE DEGRADACIÓN
DE ATRAZINA MEDIANTE EL PROCESO
DE FENTON Y FOTO-FENTON**

En este capítulo se modela y verifica experimentalmente la degradación de un herbicida comercial en medio acuoso, por medio de la reacción de Fenton y foto-Fenton.

Se desarrolla en primera instancia un modelo cinético para la degradación de atrazina, basado en un mecanismo de reacción derivado de información bibliográfica. De éste se logran deducir las expresiones de la evolución del consumo de atrazina en el tiempo, como así también las expresiones de la evolución de los principales reactivos del proceso (el peróxido de hidrógeno y la sal de hierro). Se plantean además los balances de materia que ocurren dentro del fotorreactor empleado y se obtienen las concentraciones de los reactivos en función del tiempo.

Finalmente, los parámetros cinéticos del modelo propuesto que describe la degradación del contaminante, fueron estimados a partir de datos experimentales mediante el empleo de un programa computacional, al que se le introdujo un algoritmo de optimización.

Aquí se describen los experimentos realizados, y se comparan las predicciones del modelo desarrollado con los resultados obtenidos experimentalmente.

V. 1. Modelo del reactor

El balance de materia para la atrazina (ATZ), el peróxido de hidrógeno (H₂O₂) y el hierro (Fe²⁺ y Fe³⁺) en el fotorreactor se expresa a través del sistema de ecuaciones diferenciales ordinarias de primer orden y las correspondientes condiciones iniciales que se muestran a continuación:

$$\frac{d\mathbf{C}}{dt} = \langle \mathbf{R}(x, t) \rangle_{V_R} + \frac{(V - V_R)}{V} \mathbf{R}^T(t) \quad (\text{V. 1})$$

siendo la condición inicial:

$$\mathbf{C}(t_0) = \mathbf{C}^0$$

Las condiciones de operación se pueden resumir en:

- (i) Sistema isotérmico,
- (ii) un reactor de volumen mucho menor al tanque ($V_R \ll V_T$),
- (iii) alta velocidad del flujo de recirculación y
- (iv) condición de mezclado perfecto en todo el sistema.

Es decir, de un balance de materia general para este sistema, resulta (en el Apéndice A se desarrolla con detalle la obtención de estas expresiones):

$$\frac{dC_i(t)}{dt} = \frac{V_R}{V} \langle R_i(x, t) \rangle_{V_R} + \frac{(V - V_R)}{V} R_i^T(t) \quad (\text{V. 2})$$

Donde $C_i(t)$ representa la concentración del compuesto i , V_R es el volumen de líquido en el reactor y V es el volumen de líquido en todo el sistema.

Notar que, el primer término del lado derecho de la ecuación representa la degradación producida tanto por la reacción activada por la radiación como por la reacción térmica (reacción foto-Fenton) que tiene lugar en el volumen de líquido irradiado; y el segundo término del lado derecho de la ecuación representa únicamente la reacción térmica que ocurre en el volumen de líquido no irradiado (reacción Fenton). Las velocidades de reacción requeridas, es decir $\langle R_i(x,t) \rangle_{V_R}$ y $R_i^T(t)$ se obtienen del modelo cinético.

V. 2. Modelo cinético

V. 2. 1. Mecanismo de reacción

Como se mencionó anteriormente, el sistema Fenton está formado por una mezcla de peróxido de hidrógeno (H_2O_2) e ión ferroso, el cual inicia y cataliza la descomposición del H_2O_2 . Los principales mecanismos de reacción que aparecen en la bibliografía se basan en reacciones que involucran la generación de radicales hidroxilos ($\bullet OH$), mediante una gran y compleja serie de reacciones (Walling y Goosen, 1973; De Laat y Gallard, 1999; Gallard *et al.*, 1999; Gallard y De Laat, 2001 y De Laat *et al.*, 2004). Estos radicales se sabe que reaccionan de forma conocida con los compuestos orgánicos, principalmente mediante la abstracción de hidrógeno de los enlaces C-H, N-H u O-H, su adición a enlaces C=C, la adición electrofílica, por transferencia de electrones, o adición a anillos aromáticos (Legrini *et al.*, 1993). Esta serie de reacciones, da lugar a la mineralización de los compuestos orgánicos a dióxido de carbono, agua e iones inorgánicos.

En este caso particular hemos propuesto, para la degradación Fenton y foto-Fenton de la atrazina en agua, un modelo cinético basado en un esquema de reacción reportado por

Walling y Goosen (1973), De Laat y Gallard (1999), De Laat *et al.* (1999) y Gallard y De Laat (2000). En la Tabla V. 1 se presenta el esquema de reacción propuesto.

Tabla V. 1. Esquema de reacción para la degradación de atrazina.

Nº	Reacción	Constantes
V. 0	$\text{Fe}^{3+} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Fe}^{2+} + \cdot\text{OH} + \text{H}^+$	$\Phi_{\text{Fe(II)},\lambda}$
V. 1	$\text{Fe}^{3+} + \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{Fe}^{2+} + \text{H}^+ + \text{HO}\cdot_2$	k_1
V. 2	$\text{Fe}^{2+} + \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{Fe}^{3+} + \text{OH}^- + \cdot\text{OH}$	k_2
V. 3	$\text{H}_2\text{O}_2 + \cdot\text{OH} \rightarrow \text{HO}\cdot_2 + \text{H}_2\text{O}$	k_3
V. 4	$\text{Fe}^{2+} + \cdot\text{OH} \rightarrow \text{Fe}^{3+} + \text{OH}^-$	k_4
V. 5	$\text{H}_2\text{O}_2 + \text{HO}\cdot_2 \rightarrow \cdot\text{OH} + \text{H}_2\text{O} + \text{O}_2$	k_5
V. 6	$2\cdot\text{OH} \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2$	k_6
V. 7	$2\text{HO}\cdot_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2 + \text{O}_2$	k_7
V. 8	$\text{HO}\cdot_2 + \cdot\text{OH} \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{O}_2$	k_8
V. 9	$\text{Fe}^{3+} + \text{HO}\cdot_2 \rightarrow \text{Fe}^{2+} + \text{H}^+ + \text{O}_2$	k_9
V. 10	$\text{Fe}^{2+} + \text{HO}\cdot_2 + \text{H}^+ \rightarrow \text{Fe}^{3+} + \text{H}_2\text{O}_2$	k_{10}
V. 11	$\text{ATZ} + \cdot\text{OH} \rightarrow \text{Intermediarios} + \text{Cl}^- + \text{NO}_3^- + \text{Prod.}$	k_{11}

Un mecanismo tradicional para la reacción Fenton se puede representar mediante las reacciones elementales V. 1 a la V. 10. Siendo la última etapa del mecanismo la correspondiente a la degradación de la atrazina debido al ataque de los radicales $\cdot\text{OH}$ (reacción V. 11).

La etapa de iniciación, además de tener en cuenta la reacción de fotorreducción del ion férrico, involucra la descomposición del peróxido de hidrógeno por los iones férrico. En la etapa de

propagación intervienen las reacciones del peróxido de hidrógeno con los radicales hidroxilo e hidroperóxido; además de la descomposición del peróxido de hidrógeno por el ión ferroso y la regeneración de ión férrico por la oxidación de ión ferroso vía radical hidroxilo. En la etapa de terminación se tienen en cuenta las reacciones que se pueden producir entre los distintos radicales. Y finalmente la etapa de descomposición se incluye la degradación de la atrazina y también las reacciones del radical hidroperoxilo y los iones férrico y ferroso.

Los radicales ($\bullet\text{OH}$) necesarios para la oxidación del contaminante se generan en la primera reacción del esquema; sin embargo las reacción V. 3 y V. 4 actúan de manera competitiva con la reacción de degradación de la atrazina, debido a que tanto el peróxido de hidrógeno (reacción V. 3) como el ión ferroso (reacción V. 4) son captadores de este radical.

A $\text{pH} < 3$, la reacción es autocatalítica, ya que el Fe^{3+} descompone H_2O_2 en O_2 y H_2O (Pignatello *et al.*, 1992 y 1999, Safarzadeh-Amiri *et al.*, 1996 y 1997). Es importante destacar que la reacción V. 1 es varios órdenes de magnitud más lenta que la reacción V. 2, con lo que la primera se convierte en la etapa limitante de la velocidad de degradación de un contaminante orgánico. Sin embargo, existen otros caminos de reducción del Fe^{3+} a Fe^{2+} ; por ejemplo, irradiar la solución aumenta la velocidad de descomposición debido al incremento de los radicales hidroxilo y de Fe^{2+} en el sistema de reacción a través de la etapa irradiada (reacción V. 0). En esta etapa el ion férrico, en solución acuosa y en condiciones de pH ácido (2,8 - 3), forma el complejo $\text{Fe}(\text{OH})^{2+}$ (Figura V. 1). Este complejo al absorber radiación tanto ultravioleta como visible se fotorreduce, con lo cual se aumenta la concentración de radicales hidroxilos en el medio reaccionante, beneficiando de esta forma el poder oxidativo de la reacción Fenton (Faust y Hoigné, 1990) y aumentando la velocidad de destrucción del contaminante (Bauer, 1994; Bolton *et al.*, 1996).

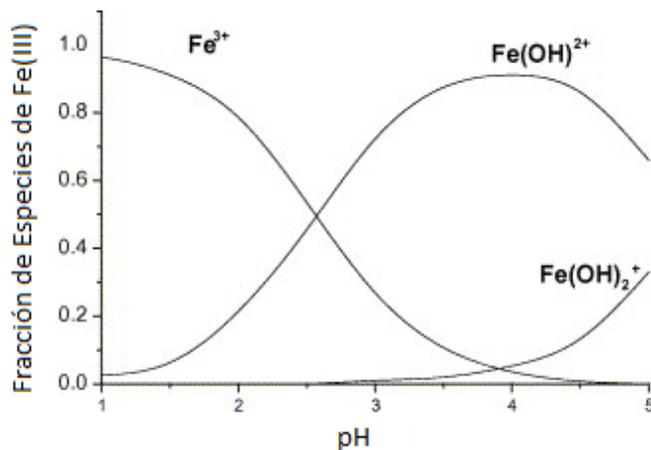


Figura V. 1. Curva de distribución de las especies Fe^{3+} , Fe(OH)^{2+} y Fe(OH)_2^+ a distintos pH (Faust y Hoigné, 1990).

La generación del radical hidroxilo produce una cantidad estequiométrica de Fe^{3+} que más tarde precipita en forma de hidróxidos férricos insolubles a medida que el pH aumenta de fuertemente ácido a neutro. Es importante tener en cuenta este efecto en el proceso, debido a que desfavorece la velocidad de la reacción al generar especies menos reactivas (Pignatello *et al.*, 2006). Cabe aclarar que, si bien la aparición de estos precipitados se debe fuertemente al aumento del pH, también se pueden deber al aumento de la concentración de hierro y de la temperatura del medio (Sapieszko *et al.*, 1977 y Farias *et al.*, 2009).

Ante esto, algunos autores expresan como una alternativa el trabajar con concentraciones de hierro en la que se produzca un comportamiento cíclico del compuesto por medio de las reacciones V. 1 y V. 2; lo que comúnmente se denomina comportamiento catalítico del hierro (Farias *et al.*, 2009). Además, de esta forma se favorece el proceso debido a que la reacción V. 4 captadora, como se mencionó, de radicales hidroxilo por el Fe^{2+} se vuelve despreciable (Pignatello *et al.*, 2006).

Cabe destacar que, como se mencionó en el Capítulo III, en distintos estudios de degradación Fenton y foto-Fenton de la atrazina ha resultado dificultosa la determinación de todos los compuestos intermediarios formados. Esto se debe a la alta velocidad de degradación, a la

generación de compuestos en cantidades muy pequeñas e inestables y a la gran cantidad de alternativas de ataque.

V. 2. II. Velocidades de reacción

Las expresiones matemáticas de las velocidades de reacción resultan al aplicar las siguientes hipótesis:

- aproximación de estado pseudo estacionario (EE) aplicada a los radicales $\bullet\text{OH}$ y $\text{HO}_2\bullet$;
- las reacciones de terminación radical – radical son despreciadas respecto a las reacciones de propagación;
- el oxígeno se encuentra en exceso.
- la reacción V. 5 es despreciada, debido a que esta reacción es extremadamente lenta comparada con otras reacciones en las que los radicales hidroperóxidos ($\text{HO}_2\bullet$), están involucrados (Pignatello *et al.*, 2006).

A partir del esquema de reacción propuesto, las velocidades de reacción para la atrazina (ATZ), el peróxido de hidrógeno (H_2O_2) y el hierro (Fe^{2+} y Fe^{3+}), pueden representarse como

$$R_{ATZ}(x, t) = -k_{11}C_{ATZ} C_{OH} \quad (\text{V. 3})$$

$$R_{H_2O_2}(x, t) = -k_1C_{H_2O_2}C_{Fe^{3+}} - k_2C_{H_2O_2}C_{Fe^{2+}} - k_3C_{H_2O_2}C_{OH} + k_{10}C_{Fe^{2+}}C_{HO_2} \quad (\text{V. 4})$$

$$R_{Fe^{2+}}(x, t) = \Phi_{Fe^{2+}, \lambda} \sum_{\lambda} e_{\lambda}^{\alpha}(x, t) + k_1C_{H_2O_2}C_{Fe^{3+}} - k_2C_{H_2O_2}C_{Fe^{2+}} - k_4C_{Fe^{2+}}C_{OH} + k_9C_{Fe^{3+}}C_{HO_2} - k_{10}C_{Fe^{2+}}C_{HO_2} \quad (\text{V. 5})$$

$$R_{Fe^{3+}}(x, t) = -R_{Fe^{2+}}(x, t) \quad (\text{V. 6})$$

De aplicar las suposiciones mencionadas se obtienen las siguientes expresiones de las velocidades de reacción (en el Apéndice B se desarrolla con detalle la obtención de estas expresiones).

$$R_{ATZ}(x, t) = -\frac{1}{\alpha} \left(k_2 C_{H_2O_2} C_{Fe^{2+}} + \Phi_{Fe^{2+}, \lambda} \sum_{\lambda} e_{\lambda}^{\alpha}(x, t) \right) \quad (V. 7)$$

$$R_{H_2O_2}(x, t) = \left(-\frac{1}{\beta} \right) k_1 C_{H_2O_2} C_{Fe^{3+}} - \left(1 + \frac{\alpha'}{\alpha\beta} \right) k_2 C_{H_2O_2} C_{Fe^{2+}} - \left(\frac{\alpha'}{\alpha\beta} \right) \Phi_{Fe^{2+}, \lambda} \sum_{\lambda} e_{\lambda}^{\alpha}(x, t) \quad (V. 8)$$

$$R_{Fe^{2+}}(x, t) = \Phi_{Fe^{2+}, \lambda} \sum_{\lambda} e_{\lambda}^{\alpha}(x, t) \left(\frac{1}{\alpha} \right) \left(\frac{2\alpha'}{\beta} + 1 \right) + k_1 C_{Fe^{3+}} C_{H_2O_2} \left(\frac{2}{\beta} \right) + k_2 C_{Fe^{2+}} C_{H_2O_2} \left(\frac{1}{\alpha} \right) \left(\frac{2\alpha'}{\beta} - 2\alpha + 1 \right) \quad (V. 9)$$

$$R_{Fe^{3+}}(x, t) = -\Phi_{Fe^{2+}, \lambda} \sum_{\lambda} e_{\lambda}^{\alpha}(x, t) \left(\frac{1}{\alpha} \right) \left(\frac{2\alpha'}{\beta} + 1 \right) - k_1 C_{Fe^{3+}} C_{H_2O_2} \left(\frac{2}{\beta} \right) - k_2 C_{Fe^{2+}} C_{H_2O_2} \left(\frac{1}{\alpha} \right) \left(\frac{2\alpha'}{\beta} - 2\alpha + 1 \right) \quad (V. 10)$$

Donde

$$\alpha' = \frac{k_3 C_{H_2O_2}}{k_{11} C_{ATZ}} \quad (V. 11)$$

$$\alpha'' = \frac{k_4 C_{Fe^{2+}}}{k_{11} C_{ATZ}} \quad (V. 12)$$

$$\alpha = \alpha' + \alpha'' + 1 = \frac{k_3 C_{H_2O_2}}{k_{11} C_{ATZ}} + \frac{k_4 C_{Fe^{2+}}}{k_{11} C_{ATZ}} + 1 \quad (V. 13)$$

$$\beta = 1 + \frac{k_{10}C_{Fe^{2+}}}{k_9C_{Fe^{3+}}} \quad (V. 14)$$

En las ecuaciones (V. 7 - 10), $\Phi_{Fe^{2+},\lambda}$ es el rendimiento cuántico primario promediado en las longitudes de onda (λ), $e_\lambda^a(x, t)$ es la velocidad volumétrica local espectral de absorción de fotones (LVRPA), k_i son los parámetros cinéticos, y C_{ATZ} , $C_{H_2O_2}$, $C_{Fe^{2+}}$ y $C_{Fe^{3+}}$ son las concentraciones de la atrazina, del peróxido de hidrógeno y del catión ferroso y férrico, respectivamente.

Debe notarse que estas expresiones se pueden escribir en forma matricial de la siguiente forma

$$\mathbf{R}(x, t) = \mathbf{R}^T(t) + \Phi_{Fe^{2+},\lambda} \sum_{\lambda} e_\lambda^a(x, t) \mathbf{A}(t) \quad (V. 15)$$

Donde

$$\begin{bmatrix} R_{ATZ}(x, t) \\ R_{H_2O_2}(x, t) \\ R_{Fe^{2+}}(x, t) \end{bmatrix} = \left\{ \begin{bmatrix} R_{ATZ}^T(t) \\ R_{H_2O_2}^T(t) \\ R_{Fe^{2+}}^T(t) \end{bmatrix} + \Phi_{Fe^{2+},\lambda} \sum_{\lambda} e_\lambda^a(x, t) \begin{bmatrix} -\frac{1}{\alpha} \\ -\left(\frac{\alpha'}{\alpha\beta}\right) \\ \left(\frac{1}{\alpha}\right)\left(\frac{2\alpha'}{\beta} + 1\right) \end{bmatrix} \right\} \quad (V. 16)$$

y la expresión matemática de la velocidad de degradación Fenton u oscura ($R_i^T(t)$), resulta

$$\begin{bmatrix} R_{ATZ}^T(t) \\ R_{H_2O_2}^T(t) \\ R_{Fe^{2+}}^T(t) \end{bmatrix} = C_{H_2O_2} \left\{ k_1 C_{Fe^{3+}} \begin{bmatrix} 0 \\ -\frac{1}{\beta} \\ \frac{2}{\beta} \end{bmatrix} + k_2 C_{Fe^{2+}} \begin{bmatrix} -\frac{1}{\alpha} \\ -\left(1 + \frac{\alpha'}{\alpha\beta}\right) \\ \left(\frac{1}{\alpha}\right)\left(\frac{2\alpha'}{\beta} - 2\alpha + 1\right) \end{bmatrix} \right\} \quad (V. 17)$$

Mediante el procedimiento descrito, se obtuvieron las ecuaciones cinética que expresan la velocidad de degradación de atrazina y de reacción de los reactivos que intervienen en el

proceso Fenton y foto-Fenton: ecuaciones (V. 15, V.16 y V. 17). Ahora bien, de reemplazar estas ecuaciones obtenidas en la expresión del balance de materia (V. 2), se tiene

$$\frac{dC(t)}{dt} = \frac{V_R}{V} \langle \mathbf{R}(x, t) \rangle_{V_R} + \frac{(V - V_R)}{V} \mathbf{R}^T(t) \quad (\text{V. 18})$$

Es decir

$$\frac{dC(t)}{dt} = \frac{V_R}{V} \left[\mathbf{R}^T(t) + \Phi_{Fe^{2+}, \lambda} \left\langle \sum_{\lambda} e_{\lambda}^{\alpha}(x, t) \right\rangle_{V_R} \Lambda(t) \right] + \frac{(V - V_R)}{V} \mathbf{R}^T(t) \quad (\text{V. 19})$$

En cada caso se tiene

$$\begin{aligned} \frac{dC_{ATZ}}{dt} = & \frac{V_R}{V} \left\langle \left(-\frac{1}{\alpha} \right) \left(k_2 C_{H_2O_2} C_{Fe^{2+}} + \Phi_{Fe^{2+}, \lambda} \sum_{\lambda} e_{\lambda}^{\alpha}(x, t) \right) \right\rangle \\ & + \frac{(V - V_R)}{V} \left(-\frac{1}{\alpha} \right) (k_2 C_{H_2O_2} C_{Fe^{2+}}) \end{aligned} \quad (\text{V. 20})$$

$$\begin{aligned} \frac{dC_{H_2O_2}}{dt} = & \frac{V_R}{V} \left\langle \left(-\frac{1}{\beta} \right) k_1 C_{H_2O_2} C_{Fe^{3+}} - \left(1 + \frac{\alpha'}{\alpha\beta} \right) k_2 C_{H_2O_2} C_{Fe^{2+}} - \left(\frac{\alpha'}{\alpha\beta} \right) \Phi_{Fe^{2+}, \lambda} \sum_{\lambda} e_{\lambda}^{\alpha}(x, t) \right\rangle_{V_R} \\ & + \frac{(V - V_R)}{V} \left[\left(-\frac{1}{\beta} \right) k_1 C_{H_2O_2} C_{Fe^{3+}} - \left(1 + \frac{\alpha'}{\alpha\beta} \right) k_2 C_{H_2O_2} C_{Fe^{2+}} \right] \end{aligned} \quad (\text{V. 21})$$

$$\begin{aligned} \frac{dC_{Fe(II)}}{dt} = & \frac{V_R}{V} \left\langle k_1 \cdot C_{Fe^{3+}} \cdot C_{H_2O_2} \cdot \left(\frac{2}{\beta} \right) + k_2 \cdot C_{Fe^{2+}} \cdot C_{H_2O_2} \cdot \left(\frac{1}{\alpha} \right) \cdot \left(\frac{2\alpha'}{\beta} - 2\alpha + 1 \right) + \left(\frac{1}{\alpha} \right) \right. \\ & \cdot \left(\frac{2\alpha'}{\beta} + 1 \right) \cdot \Phi_{Fe^{2+}, \lambda} \cdot \sum_{\lambda} e_{\lambda}^{\alpha}(x, t) \right\rangle_{V_R} \\ & + \frac{(V - V_R)}{V} \left[k_1 \cdot C_{Fe^{3+}} \cdot C_{H_2O_2} \cdot \left(\frac{2}{\beta} \right) + k_2 \cdot C_{Fe^{2+}} \cdot C_{H_2O_2} \cdot \left(\frac{1}{\alpha} \right) \right. \\ & \cdot \left. \left(\frac{2\alpha'}{\beta} - 2\alpha + 1 \right) \right] \end{aligned} \quad (\text{V. 22})$$

En la Tabla V.2 se presentan los valores de las constantes cinéticas, extraídas de referencias bibliográficas (Walling y Goosen, 1973; Buxton *et al.*, 1988):

Tabla V. 2. Valores de las Constantes Cinéticas.

Constantes	(M ⁻¹ s ⁻¹) ^a
$\Phi_{\text{Fe(II)},\lambda}$	0,21**
k_1	$2,00 \times 10^{-3}$
k_2	5.30×10^1
k_3	2.70×10^7
k_4	$3,2 \times 10^8$ *
k_9	$2,88 \times 10^4$
k_{10}	$1,20 \times 10^6$

* De Laet y Gallard, 1999.

** Farias *et al.*, 2010.

V. 3. Procedimiento experimental

Como se presentó en el Capítulo III, el reactor escala laboratorio empleado para realizar el estudio cinético fue un reactor de placas planas y sección circular, el cual se irradió a ambos lados con lámparas tubulares fluorescentes de luz UV. Las variables de operación estudiadas fueron la concentración inicial de la sal férrica ($C_{\text{Fe}^{3+}}^0$), la relación de concentraciones iniciales de peróxido de hidrógeno / atrazina (R) y el nivel de radiación (con y sin). El procedimiento experimental y el análisis de las muestras del reactor en esta etapa es el mismo que el enunciado en la sección 1 del capítulo III. Un esquema de las condiciones en las cuales se trabajó se resume en la Tabla V. 3. Asimismo, cabe mencionar que para evaluar la reproducibilidad de las experiencias se realizaron corridas por duplicado.

Tabla V. 3. Rango de aplicación de las variables de operación estudiadas.

Parámetros	Rango
$C_{\text{Fe}^{3+}}^0$	5 - 25 mg L ⁻¹
R	35 – 350
Radiación	0 – 1*

* 0 corresponde a condiciones sin radiación (Fenton) y 1 corresponde a condiciones con radiación (foto-Fenton).

Las concentraciones de atrazina y de los principales intermediarios de reacción fueron monitoreadas por HPLC. Se realizaron conjuntamente determinaciones de la concentración de hierro (Fe^{2+} y total) empleando el método colorimétrico de la 1,10-fenantrolina y de la concentración de peróxido de hidrógeno utilizando una técnica iodométrica modificada.

V. 4. Estimación de los Parámetros Cinéticos

Utilizando los resultados experimentales de la sección anterior, se aplicó un método de estimación de parámetros de regresión para obtener las constantes cinéticas del modelo desarrollado en la sección V. 2.

Esta estimación de parámetros del modelo cinético y la solución numérica de las ecuaciones diferenciales, obtenidas de introducir las velocidades de reacción de la atrazina, el peróxido de hidrógeno y el hierro en los correspondientes balances de materia (ecuaciones V. 20 – V. 22), se realizó empleando un método de optimización no lineal, basado en el algoritmo de Levenberg-Marquardt, asociado con una herramienta ODE45 (Método de Runge-Kutta de cuarto orden), partiendo de valores propuestos de los parámetros cinéticos. Específicamente, el software desarrollado tiene como propósito principal calcular los valores de las constantes que minimizan la función objetivo, conformada por la sumatoria de las diferencias cuadráticas

entre las mediciones experimentales y las predicciones del modelo obtenidas como resultado de la simulación numérica, para diferentes tiempos de reacción. Específicamente, este algoritmo de optimización proporciona una solución numérica al problema matemático, calculando los valores de las constantes cinéticas que minimizan las diferencias entre las predicciones del modelo y las medidas experimentales. Las constantes a estimarse fueron k_{11} , k_2 y k_3 , posteriormente se explica en detalle el porqué de esta elección. En la Figura IV.2 se puede ver un resumen de la metodología empleada para la estimación de estos parámetros cinéticos del modelo.



Figura V. 2. Diagrama de flujo de la metodología empleada para la estimación de los parámetros cinéticos.

Para la resolución de estas expresiones cinéticas se necesitó previamente conocer:

- El campo de radiación en el reactor, el cual se determinó mediante la obtención del flujo neto de radiación que alcanza las paredes del reactor. En el Apéndice C se puede ver el detalle de la obtención de este parámetro, el cual arrojó un valor de $8,63 \times 10^{-9}$ Einstein $\text{cm}^{-2} \text{s}^{-1}$.

- Las absorptividades espectrales del complejo de hierro $\text{Fe}(\text{OH})^{2+}$, las que como se mencionó en la sección III. 2. III se obtuvieron de Faust y Hoigné (1990).
- El rendimiento cuántico primario promedio ($\Phi_{\text{Fe}^{2+},\lambda}$) el cual fue de 0,21 mol Einstein⁻¹ (Farias *et al.*, 2010).
- La distribución espectral normalizada de la potencia de salida de la lámpara es provista por el fabricante; la misma se puede ver en la Tabla C. 1 del Apéndice C.

Como resultado de las primeras estimaciones de parámetros realizadas se pudo concluir que, en particular bajo las condiciones experimentales adoptadas, la variación percibida de la concentración del ión ferroso fue casi despreciable, por lo que la misma se tomó como constante y la ecuación V. 22 no se consideró en el sistema de ecuaciones a resolver para realizar la estimación final de parámetros.

Una vez que los datos del sistema experimental han sido correlacionados por el modelo cinético (cabe mencionar que en el mismo se introdujeron tanto los datos experimentales de las corridas Fenton como de las corridas foto-Fenton), el software presenta como resultado de la simulación numérica, los valores de concentración de atrazina y peróxido de hidrógeno para diferentes tiempos de reacción.

Para la obtención del mejor ajuste a este tratamiento cinético de los datos experimentales, se desarrolló además un análisis estadístico del error cuadrático medio (RMSE, por sus siglas en inglés), o raíz del promedio del cuadrado de los residuos. Se adoptó un factor de peso (F) en la función objetivo para los datos experimentales correspondientes a la concentración de atrazina y de peróxido de hidrógeno. Este factor se obtuvo considerando un valor F (a determinar) para la concentración de atrazina, y un valor (1-F) para la concentración de peróxido de hidrógeno.

El RMSE nos da una medida de la magnitud del error de la regresión o de la desviación estándar global; es decir, el error medio cuadrático de las diferencias en promedio entre los

valores experimentales y los obtenidos por el modelo. La fórmula empleada para el cálculo es la siguiente (Pielke, 1984):

$$RMSE = \sqrt{\frac{1}{N} \sum_{i=1}^N (C_{i,Exp} - C_{i,Mod})^2}$$

(V. 23)

donde N es el número total de valores analizados, $C_{i,Exp}$ son las concentraciones tanto de atrazina como de peróxido de hidrógeno experimentales para las corridas con Fenton y foto-Fenton, y $C_{i,Mod}$ son las concentraciones tanto de atrazina como de peróxido de hidrógeno teóricas. Los resultados obtenidos del RMSE para cada una de las relaciones de peso analizadas se pueden ver en la Tabla D. 1 del Apéndice D.

Otro parámetro estadístico que nos describe una información similar es el error absoluto medio (MAE, por sus siglas en ingles), o promedio del valor absoluto de los residuos, que se define como (Stauffer y Seaman 1990):

$$MAE = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N |(C_{i,Exp} - C_{i,Mod})|$$

(V. 24)

En la Tabla V. 4 se resumen los valores de RMSE y MAE expresados porcentualmente para la mejor relación de pesos encontrada. Los resultados obtenidos de este análisis concuerdan además con un análisis de regresión de la varianza, realizado a las curvas de calibración obtenidas de cada una de las técnicas analíticas aplicadas para la determinación de estas concentraciones. Estos resultados se pueden ver en el Apéndice E, donde se observa que la determinación de la concentración de peróxido de hidrógeno es analíticamente más precisa que la determinación de la concentración de atrazina.

Tabla V. 4. Raíz cuadrada del error cuadrático medio (RMSE) y error medio absoluto (MAE), para cada variable en estudio.

Datos	Factor de peso	Fenton		Foto-Fenton	
		RMSE	MAE	RMSE	MAE
		%	%	%	%
ATZ	0,40	1,17	0,87	1,09	0,77
H ₂ O ₂	0,60	1,56	1,05	1,54	1,24
ATZ + H ₂ O ₂	1,00	1,38	0,96	1,34	1,00

Cabe señalar además que, las constantes k_2 y k_3 fueron estimadas junto con la constante k_{11} con el programa de estimación de parámetros, con el objetivo de obtener un ajuste más representativo a este caso de estudio. Esta elección se realizó mediante un análisis de sensibilidad de cada una de las constantes involucradas en el proceso con el fin de determinar la influencia de cada una sobre la estimación. k_2 y k_3 fueron las constantes que presentaron mayor sensibilidad y, en consecuencia, estimar las mismas permitió obtener un mejor ajuste. Los valores de los tres parámetros cinéticos estimados, con los correspondientes intervalos de confianza, se presentan en la Tabla V. 5. El valor obtenido de la constante k_{11} es del mismo orden que algunos de los valores reportados en la bibliografía para la degradación de este tipo de moléculas (Litter, 2005b), mientras que los valores de k_2 y k_3 no se alejan considerablemente de los valores reportados en Walling y Goosen, 1973.

Tabla V. 5. Parámetros del modelo cinético estimados con un 95% de nivel de confianza, que fueron utilizados para la simulación.

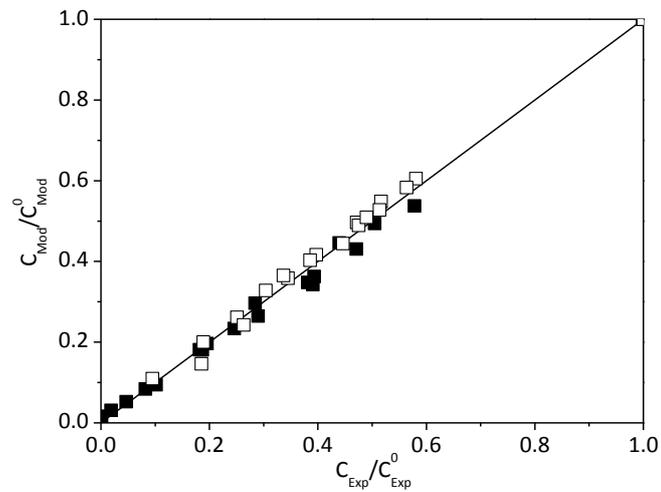
Parámetro	Valor	Intervalo de confianza (95 %)	Unidades
k2	$1,725 \times 10^3$	$\pm 0,016 \times 10^3$	$M^{-1} s^{-1}$
k3	$6,332 \times 10^8$	$\pm 0,025 \times 10^8$	$M^{-1} s^{-1}$
k11	$1,177 \times 10^{10}$	$\pm 0,003 \times 10^{10}$	$M^{-1} s^{-1}$

En la Figura V. 3 se presenta el ajuste entre los valores relativos de concentración experimental (C_{Exp}) y los valores predichos por el modelo cinético (C_{Mod}), tanto para la atrazina como para el peróxido de hidrógeno. De acuerdo con el comportamiento del modelo, se puede observar que hay un buen ajuste tanto con los datos de degradación de atrazina como de consumo de peróxido de hidrógeno.

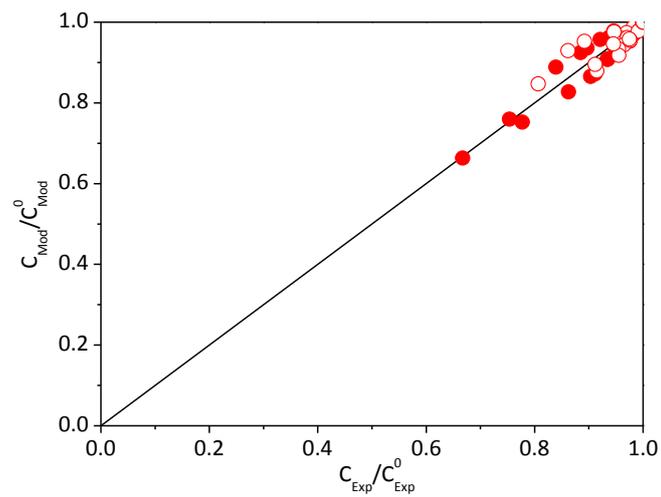
Una vez obtenido los parámetros cinéticos, con el objetivo de volver a considerar el comportamiento de las concentraciones de Fe^{2+} y Fe^{3+} , se incorporó la ecuación V. 22 en el sistema y se obtuvo una simulación numérica de los valores de concentración de Fe^{2+} y Fe^{3+} para diferentes tiempos de reacción. Cabe aclarar que la concentración del ión férrico como función del tiempo se obtuvo con la diferencia entre la concentración inicial del ión férrico ($C_{Fe^{3+}}^0$) y la concentración instantánea del ión ferroso ($C_{Fe^{2+}}$):

$$C_{Fe^{3+}} = C_{Fe^{3+}}^0 - C_{Fe^{2+}}$$

(IV. 25)



a)



b)

Figura V. 3. Ajuste entre los valores relativos de concentración experimental y los predichos por el Modelo para a) Atrazina (\square , \blacksquare), para experimentos Fenton (\square) y foto-Fenton (\blacksquare); y b) Peróxido de hidrógeno (\circ , \bullet), para experimentos Fenton (\circ) y foto-Fenton (\bullet).

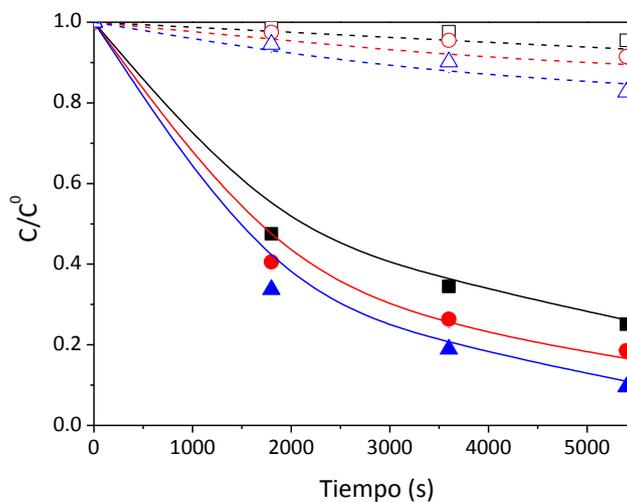
V. 5. Resultados del Modelo

Las predicciones del modelo y los resultados experimentales de las concentraciones de la atrazina y del peróxido de hidrógeno en función del tiempo, para las reacciones Fenton y foto-Fenton, se analizan y comparan para distintas concentraciones iniciales de hierro, para distintas relaciones molares iniciales de peróxido de hidrógeno / atrazina y para distintos niveles de radiación.

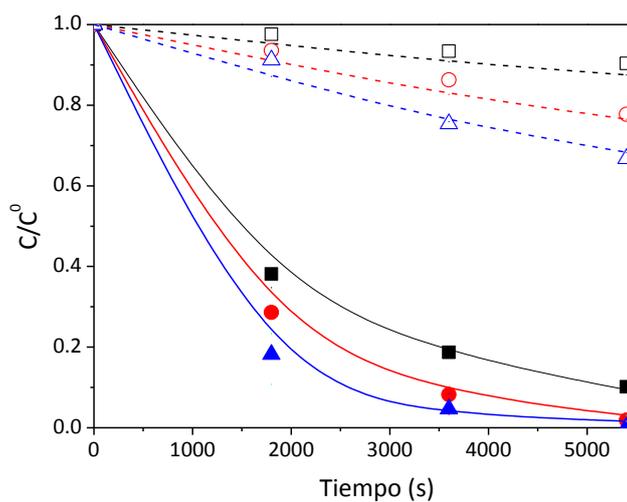
V. 5. 1. Efecto de la concentración de hierro

Gracias a las experiencias realizadas a igual nivel de radiación y concentración molar de peróxido de hidrógeno respecto de la atrazina, se pudo observar el efecto de las diferentes concentraciones iniciales de hierro (III) sobre las velocidades de degradación del herbicida. En la Figura V. 4a se presentan las predicciones del modelo y los datos experimentales de la evolución de la concentración relativa de atrazina en función del tiempo para corridas realizadas a distintas concentraciones iniciales de hierro (III) (5 y 15 ppm), para condiciones sin radiación (reacción Fenton) y $R=350$. En la Figura V. 4b se muestran corridas análogas pero trabajando con experiencias foto-Fenton. Los símbolos corresponden a los valores experimentales y las líneas a los resultados del modelo.

En la Figura V. 5 se presentan los resultados obtenidos para $R = 35$, en corridas foto-Fenton, para distintas concentraciones iniciales de hierro (III) (5 y 25 ppm).



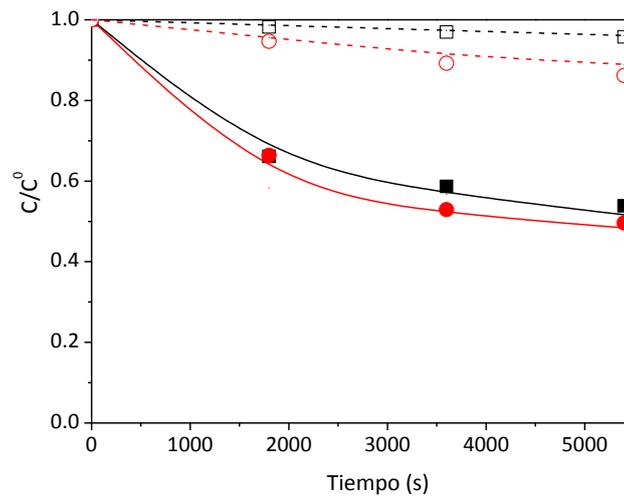
a)



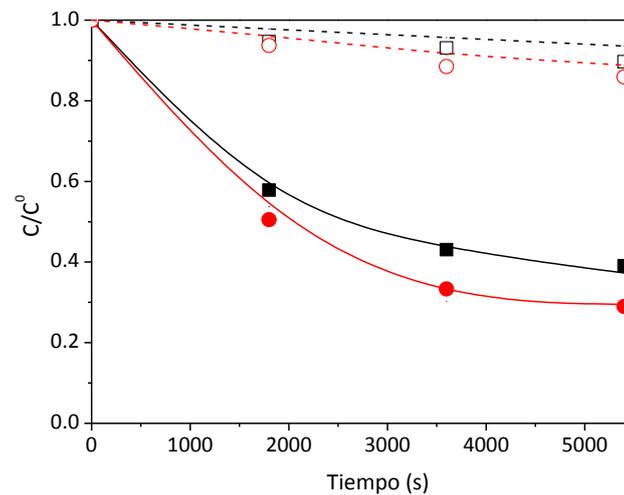
b)

Figura V. 4. Evolución de las concentraciones relativa, experimentales y teóricas, de atrazina y peróxido de hidrógeno en función del tiempo para $C_{ATZ}^0 = 15$ ppm, $pH = 3$, $R=350$, con $C_{Fe^{3+}}^0 = 5$ ppm (■, □), 15 ppm (●, ○) y 25 ppm (▲, △). Atrazina (—) y peróxido de hidrógeno (---).

Reacción Fenton b) Reacción foto-Fenton.



a)



b)

Figura V. 5. Concentración relativa, experimentales y teóricas en función del tiempo, para $R = 35$ para $C_{Fe^{3+}}^0 = 5$ ppm (■, □) y $C_{Fe^{3+}}^0 = 25$ ppm (●, ○). Atrazina (—), peróxido de hidrógeno (---)

a) Fenton y b) Foto-Fenton.

Bajo las condiciones de operación adoptadas, se puede observar que el aumento de la concentración de hierro (III) predice una conversión del herbicida mayor, tanto para la reacción foto-Fenton como la reacción Fenton. Este comportamiento menguó cuando se trabajó a bajos valores de la relación molar inicial de la concentración de peróxido de

hidrógeno/atrazina ($R=35$) donde la diferencia en la conversión obtenida fue casi insignificante para las distintas concentraciones de hierro inicial.

En las Figura V. 6, se muestra el típico comportamiento obtenido durante las corridas, de las concentraciones del ión férrico y ferroso como función del tiempo.

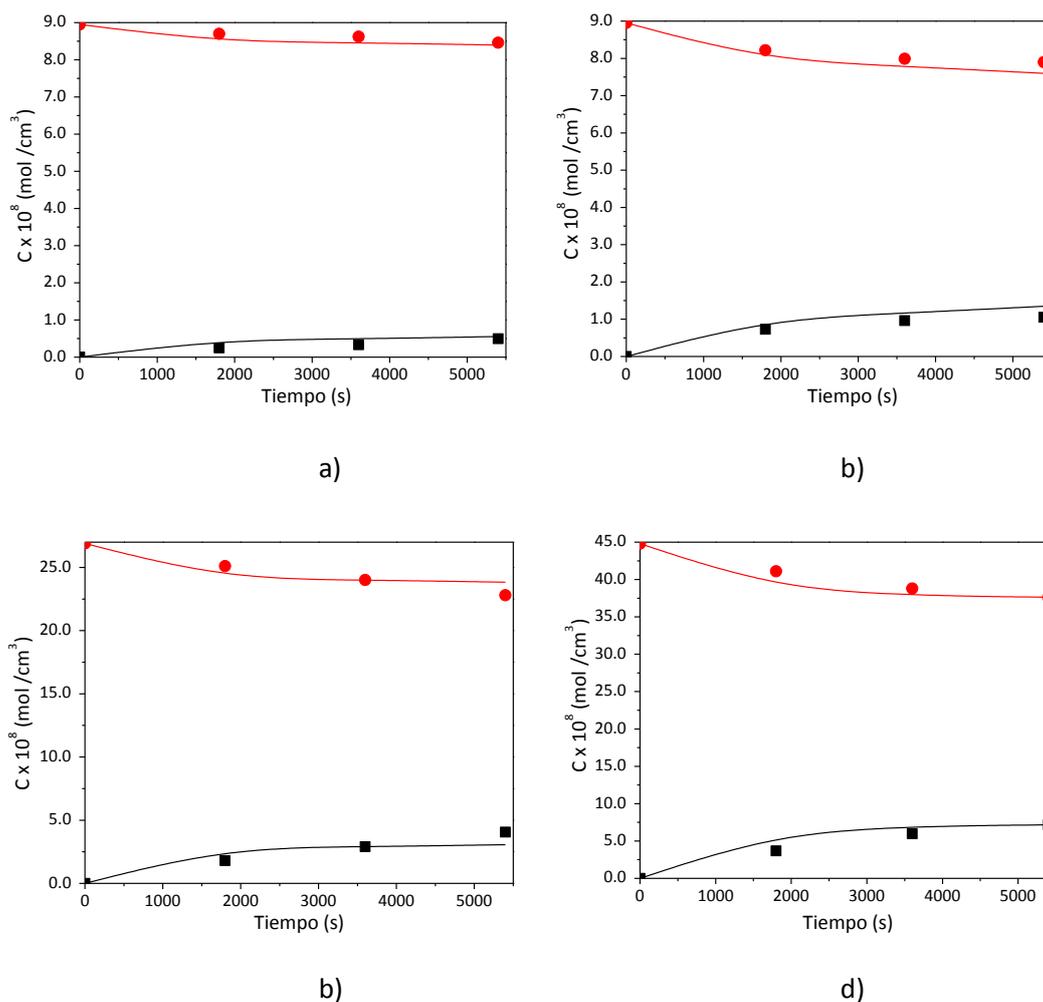


Figura V. 6. Concentración experimentales y teóricas de Fe²⁺ y Fe³⁺ en función del tiempo para reacción foto-Fenton para a) $R=35$ y $C_{Fe^{3+}}^0 = 5$ ppm, b) $R=175$ y $C_{Fe^{3+}}^0 = 5$ ppm, c) $R=350$ y $C_{Fe^{3+}}^0 = 15$ ppm, d) $R=350$ y $C_{Fe^{3+}}^0 = 25$ ppm. Ión Ferroso (■), Ión férrico (●).

V. 5. II. Efecto de la concentración de peróxido de hidrógeno

A continuación se presentan los resultados de las corridas realizadas a igual concentración inicial de hierro (III) y nivel de radiación, para distintos valores de R, realizadas con el objetivo de observar el efecto de las diferentes concentraciones iniciales de peróxido de hidrogeno sobre las velocidades de degradación del herbicida. En la Figura V. 7 se presentan las concentraciones de atrazina en función del tiempo para distintas concentraciones de la relación molar peróxido de hidrógeno / atrazina ($R = 35, 175$ y 350), ante condiciones no irradiadas (Fenton) e irradiadas (reacción foto-Fenton) y una misma concentración inicial de hierro (III) (5 ppm). Nuevamente, como en los casos anteriores, las líneas corresponden a las predicciones del modelo teórico desarrollado, mientras que los símbolos representan los valores obtenidos experimentalmente.

Estas condiciones de operación permitieron percibir que, a medida que se aumentó la relación molar de concentraciones iniciales de peróxido de hidrógeno / atrazina, ante idénticas condiciones iniciales de la sal de hierro, se obtuvo una mejor conversión del herbicida. Este comportamiento se percibe tanto para la reacción Fenton como para las experiencias realizadas en condiciones de foto-Fenton.

Cabe señalar que para todos los casos donde se trabajó con $R = 35$, relación que corresponde al requerimiento estequiométrico de la reacción, las conversiones de atrazina producidas tanto por la reacción Fenton como por la reacción foto-Fenton son relativamente bajas. Un incremento de R de 35 a 350 produce un aumento significativo de la conversión tanto Fenton como foto-Fenton. Para estos parámetros estudiados no se observó la conocida disminución de la conversión del contaminante para altas concentraciones de H_2O_2 (Farias *et al.*, 2010).

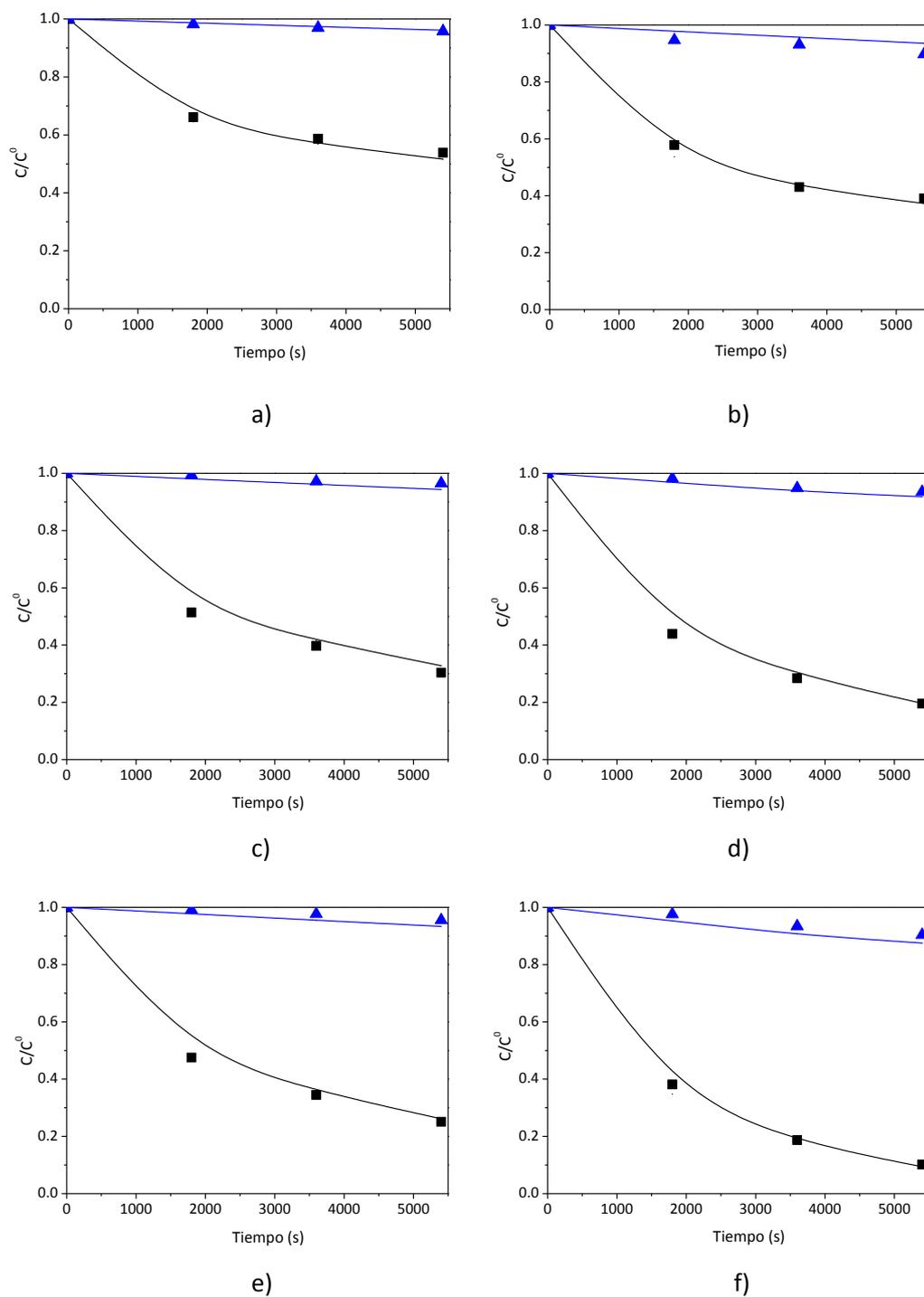


Figura V. 7. Concentración relativas experimentales y teóricas de atrazina y peróxido de hidrógeno en función del tiempo para reacción foto-Fenton, $C_{Fe^{3+}}^0 = 5$ ppm. Atrazina (■), peróxido de hidrógeno (▲) para a) y b) $R = 35$, c) y d) $R = 175$ y e) y f) $R = 350$. Fenton a), c) y d) y Foto-Fenton b), d) y f).

V. 5. III. Efecto del nivel de radiación

Finalmente, se estudió el efecto de la radiación sobre la velocidad de descomposición del herbicida, por lo que se realizaron corridas manteniendo constante tanto la concentración inicial del hierro (III) como la relación de concentraciones molares iniciales de peróxido de hidrógeno / atrazina. En la Figura V. 8 se muestran las predicciones del modelo y los datos experimentales de concentraciones relativas de atrazina y peróxido de hidrógeno en experimentos oscuros e irradiados, para una concentración inicial del ión férrico de 25 ppm y dos relaciones molares iniciales de peróxido de hidrógeno / atrazina ($R = 35$ y 350).

Como se mencionó para condiciones de $R = 35$, la conversión de atrazina producida por la reacción de Fenton es relativamente baja (Figura V. 8a). La misma mejora cuando a estas condiciones se le adiciona radiación (reacción foto-Fenton) (Figura V. 8b). Es decir, que en este caso el sistema foto-Fenton predice una conversión más rápida del contaminante que el sistema Fenton. Sin embargo, a medida que se aumenta el valor de $R = 35$ a $R = 350$, para idénticas condiciones iniciales de la sal de hierro, esta mejora de la conversión se reduce.

Cabe mencionar que el contenido de peróxido de hidrógeno en la mayoría de los casos presenta un consumo relativamente pequeño. Únicamente, se aprecia un consumo mayor del mismo en aquellas corridas donde se obtuvo a su vez las velocidades más rápidas de degradación del herbicida.

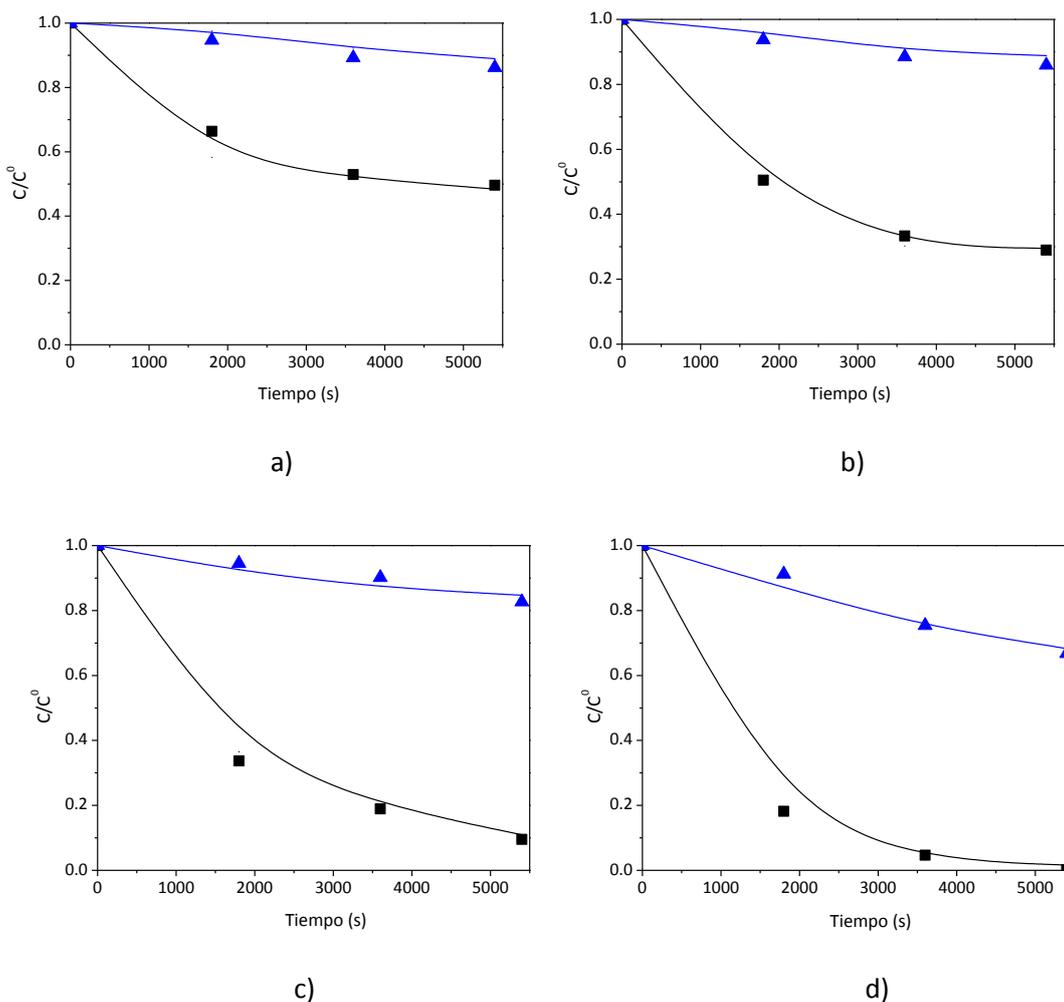


Figura V. 8. Concentraciones relativas experimentales y teóricas de atrazina y peróxido de hidrógeno en función del tiempo para $C_{Fe^{3+}}^0 = 25$ ppm. Atrazina (■) y peróxido de hidrógeno (▲). Para R=35, a) Reacción Fenton y b) Reacción Foto-Fenton; y para R=350, c) Reacción Fenton, y d) Reacción foto-Fenton.

En la Figura V. 9 se muestran las mejores conversiones obtenidas de atrazina tanto para las corridas Fenton como para las foto-Fenton ($R=350$ y $C_{Fe^{3+}}^0 = 25$ ppm). En la misma se incluyen además los resultados obtenidos para las corridas Fenton como foto-Fenton para $R = 175$ y $C_{Fe^{3+}}^0 = 15$ ppm. Esta comparación de distintas condiciones de operación permite percibir que, para el caso de las corridas foto-Fenton, estos resultados obtenidos a $R=350$ y $C_{Fe^{3+}}^0 = 25$ ppm

no difieren de forma significativa de los obtenidos en la corrida con $R = 175$ y $C_{\text{Fe}^{3+}}^0 = 15$ ppm a diferencia de lo que ocurre en las corridas Fenton.

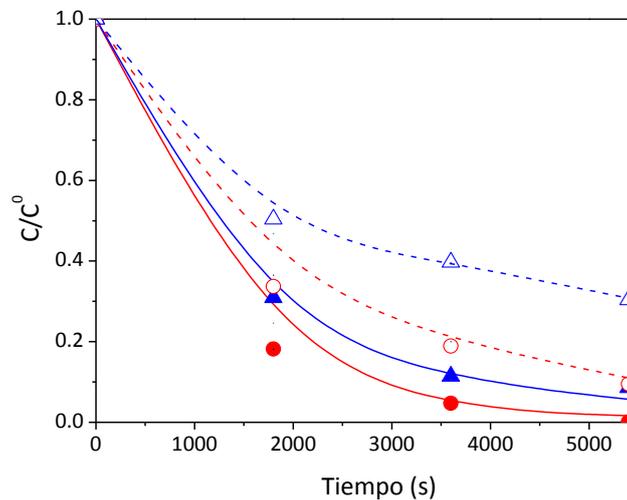


Figura V. 9. Concentraciones relativas experimentales y teóricas de atrazina en función del tiempo para $C_{\text{Fe}^{3+}}^0 = 15$ ppm (\blacktriangle , \triangle) y 25 ppm (\bullet , \circ). $R=175$ (\circ , \triangle) y 350 (\bullet , \blacktriangle). Fenton (---) y foto-Fenton (—).

V. 6. Conclusiones

Los parámetros cinéticos obtenidos permitieron obtener un buen acuerdo entre las predicciones del modelo propuesto y los resultados experimentales de las concentraciones de atrazina y peróxido de hidrógeno, y explicar el comportamiento de la degradación del herbicida atrazina en agua mediante las reacciones de Fenton y foto-Fenton.

Se obtuvo buen ajuste al desarrollar un análisis estadístico del error cuadrático medio (RMSE) de las simulaciones, adoptando distintos factores de peso para los datos experimentales correspondientes a la concentración de atrazina y de peróxido de hidrógeno. Para todas las condiciones de operación estudiadas, el mayor valor obtenido del RMSE ha sido de 1,38%.

Las condiciones en las que se obtuvo la mejor conversión de atrazina, tanto para las corridas Fenton como para las foto-Fenton, son las correspondientes a los casos con mayor relación molar de la concentración de peróxido de hidrógeno respecto de la concentración de atrazina ($R=350$) y mayor concentración de la sal de hierro (III) (25 ppm) utilizada. Sin embargo, para el caso de las corridas foto-Fenton, estos resultados no difieren de forma significativa de los obtenidos en las corridas con $R = 175$ y $C_{Fe^{3+}}^0 = 15$ ppm. Es decir, si bien el aumento tanto de la concentración de peróxido de hidrógeno como de la sal de hierro aumenta la velocidad de degradación de atrazina, este aumento no fue significativo como para justificar su implementación.

Los datos experimentales y los valores teóricos demostraron que la radiación UV incrementa la efectividad del proceso Fenton cuando se trabaja con concentraciones de peróxido de hidrógeno bajas. Se observó que para el caso de $R = 35$, el aumento de la conversión a los 90 minutos de reacción es de aproximadamente un 20%. Sin embargo, para condiciones de una concentración de peróxido de hidrógeno más alta ($R = 350$), este efecto es menos importante (aproximadamente 10%).

De esta forma, según los resultados obtenidos, se ha demostrado que tanto el proceso Fenton como foto-Fenton resultan eficientes para la degradación de este contaminante en agua.

Un tratamiento Fenton sería suficiente para degradar los contaminantes ante condiciones de alta concentración de reactivos. Sin embargo se presenta una desventaja, por ejemplo, al tener que alcalinizar las aguas al final del proceso; la alta concentración de hierro generaría un barro que obligaría a su posterior gestión para eliminar el remanente. Es por ello que se vuelve una ventaja trabajar con concentraciones de reactivos mínimas.

El tratamiento foto-Fenton, arrojó una buena velocidad de degradación del contaminante incluso ante bajas concentraciones de reactivos. Cabe aclarar que, si bien trabajar con un proceso foto-Fenton conlleva a un gasto adicional de energía eléctrica, entre las ventajas más interesantes que presenta este proceso, se destaca la posibilidad de utilizar radiación solar, lo que abarataría significativamente el tratamiento.

CAPÍTULO VI

**TRATAMIENTO BIOLÓGICO POSTERIOR
AL PROCESO FENTON Y FOTO FENTON**

Una vez determinada la combinación de reactivos óptima para la degradación del herbicida atrazina mediante los procesos de Fenton y foto-Fenton, se procede al desarrollo de otro de los objetivos de esta tesis doctoral, consistente en un tratamiento biológico, posterior a la oxidación química, para degradar los intermediarios generados y obtener la mineralización del contaminante. Se evaluó la factibilidad de degradación del ácido cianúrico mediante dos alternativas de sistemas de tratamiento biológico: uno aeróbico y otro anaeróbico. La degradación de este componente altamente estable permitiría reducir los costos de operación que acarrearía la oxidación completa de este contaminante mediante fotocatalisis homogénea.

VI. 1. Intermediario final de degradación

Como se mencionó en los capítulos anteriores, la degradación del herbicida atrazina deriva en un intermediario de reacción de gran estabilidad, el ácido cianúrico. El estudio de éste compuesto resulta de gran interés debido a que existen trabajos en los que se asegura que la atrazina no es posible de ser degradada más allá del ácido cianúrico mediante procesos fotoquímicos (Héquet *et al.*, 2001; Hiskia *et al.*, 2001; Hincapié *et al.*, 2006 y Malato *et al.*, 2009). En este capítulo se estudia la factibilidad de degradación del ácido cianúrico mediante procesos de tipo biológicos.

VI. 1. 1. Características del contaminante

El ácido cianúrico pertenece al grupo de las triazinas que, como ya se ha mencionado, son compuestos conformados por un anillo heterocíclico de seis miembros compuesto por tres nitrógenos que remplazan las unidades de hidrógeno-carbono en la estructura del anillo bencénico. Existen tres isómeros los cuales indican la posición en la cual las unidades de C-H han sido reemplazadas por nitrógenos (1,2,3-triazina, 1,2,4-triazina, y 1,3,5-triazina). El isómero simétrico 1,3,5-triazina o ácido cianúrico es el más común y es el derivado de la atrazina.

Éste es también conocido como 2,4,6-triol-s-triazina, ácido isocianúrico o 2,4,6(1H,3H,5H)-Triona de 1,3,5-triazina. Un mayor detalle de las características de éste compuesto se puede encontrar en la Tabla VI. 1.

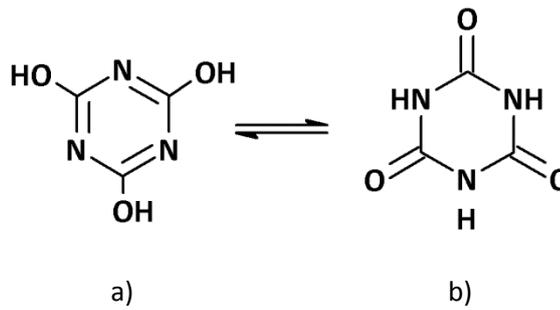


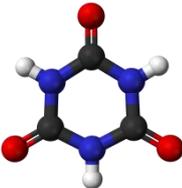
Figura VI. 1. Estructura química del ácido cianúrico. a) Enol y b) ceto.

El ácido cianúrico puede existir en cualquiera de las dos estructuras que se muestra en la Figura VI. 1; la forma ceto predomina en sólidos, mientras que la forma enol predomina en solución. La forma ceto se conoce técnicamente como ácido isocianúrico mientras que la forma enol es simplemente ácido cianúrico; no obstante ambas formas se denominan colectivamente como el ácido cianúrico.

La toxicidad de éste compuesto en organismos acuáticos es relativamente baja. El NOEC (nivel sin efecto observado), que representa la dosis máxima o concentración ambiental que un organismo puede tolerar durante un período específico sin mostrar ningún efecto y por encima de la cual se detectan efectos adversos, para el ácido cianúrico es superior a 32 mg L^{-1} ante reproducción de *Daphnia magna*. El EC_{50} (concentración efectiva media); es decir, la concentración estadísticamente derivada de un tóxico que, según se puede pronosticar, causará un efecto no letal definido en 50% de una población dada de organismos, bajo condiciones definidas en un período de tiempo definido; para inmovilización de *Daphnia magna* es de 1000 mg L^{-1} en 48 h (OECD SIDS, 1999). La CL_{50} (concentración letal media); que es una medida estándar de toxicidad que se refiere a la concentración en la cual un compuesto mata la mitad de la población de prueba en un periodo de tiempo definido; en pruebas con peces (*Oryzias latipes*), tanto a las 96 h como a los 14 días, las concentraciones de ácido cianúrico son superiores a 100 mg L^{-1} , (OECD SIDS, 1999). En pruebas con algas (*Selenastrum*

capricornutum) el EC_{50} a las 72 h fue de 620 mg L^{-1} y el NOEC a las 72 h fue de 62 mg L^{-1} (OECD SIDS, 1999).

Tabla VI. 1. Características generales del ácido cianúrico.

Ácido Cianúrico	
Estructura molecular 3D	
Nombre IUPAC	2,4,6(1H,3H,5H)-Triona de 1,3,5-triazina
Fórmula molecular	$C_3N_3(OH)_3$
Masa molar	$129,09 \text{ g mol}^{-1}$
Número CAS	108-80-5
Densidad	$2,5 \text{ g cm}^{-3}$
Solubilidad en agua (25°C)	0,27 mg/100 mL
Aspecto	Inodoro, polvo cristalino blanco, higroscópico.
uso	Este químico se utiliza para producir: cloruro de isocianúrica, recubrimientos, pinturas, bactericidas, desinfectantes, blanqueadores y herbicidas selectivos de uso agrícolas.
Escala de toxicidad	Poco peligroso en el uso normal, Clase III

El ácido cianúrico está considerado como ligeramente irritante de los ojos pero no causa daños en la piel (Hammond *et al.*, 1986). Se ha probado que el ácido cianúrico en combinación con melanina genera fallas renales en gatos y perros, cuando los ingirieron en su alimento (Puschner *et al.*, 2007). Esto se evidenció en estudio reciente, donde se corroboró la utilización de estas sustancias para adulterar alimentos de mascotas con el objetivo de aumentar el contenido en nitrógeno y, por tanto, su aparente contenido de proteínas. Existen además otros casos a nivel mundial de adulteración de alimentos mediante estas sustancias con la finalidad de obtener ganancias; por ejemplo la sustitución con grasa vegetal en una marca de leche pasteurizada (Díaz *et al.*, 2002) y la presencia de melamina en leche lactante y derivados lácteos (Escobar *et al.*, 2010). El consumo de estas sustancias constituye un riesgo para la salud tanto humana como animal.

Es de gran interés estudiar la biodegradabilidad del ácido cianúrico, debido a que no sólo se obtiene como intermediario metabólico clave de los herbicidas triazínicos (Cook, 1981) sino que también se convierte fácilmente en el producto final descargado en efluentes domésticos. Sus derivados clorados (sodio o potasio dicloroisocianurato y ácido tricloroisocianúrico) son usados habitualmente en el tratamiento de aguas de piscinas y en detergentes para la limpieza de utensilios de cocina (Gardiner, 1972).

Generalmente las bacterias que metabolizan los sustratos que contienen un anillo s-triazina, liberan 3 moles de amoníaco vía el intermediario ácido cianúrico. Por un periodo de 25 años, varios estudios de la degradación de ácido cianúrico han establecido que éste es metabolizado en dos etapas, en las cuales se genera urea como intermediario; sin embargo, actualmente se sabe que también es posible que éste se metabolice y genere alofanato como intermediario (Cheng *et al.*, 2005).

Se han reportado varios géneros y especies de bacterias capaces de degradar el ácido cianúrico, como: *Homodendrum* sp. (Cook, 1987), *Klebsiella pneumoniae* (Cook y Alasdair, 1985; Eaton y Karns, 1991 y Karns y Eaton, 1997), *Pseudomonas* sp. (Cook y Alasdair, 1985;

Cook, 1987; Eaton y Karns, 1991 y Karns, 1999), *Sporothrix schenckii* (Cook, 1987), *Xanthobacter autotrophicus* (Saez *et al.*, 2006), *Acinetobacter* sp. y *Agrobacterium tumefaciens* (Galíndez *et al.*, 2009); levaduras como: *Lipomyces starkeyi* (Nishimura *et al.*, 2002); hongos como: *Penicillium* spp. (Cook, 1987), *Phanerochaete chrysosporium*, *Trametes versicolor* (Fragoeiro y Magan, 2005); así como también comunidades microbianas (Grigg *et al.*, 1997).

VI. 1. II. Estudios preliminares

En primera instancia se desarrollaron nuevas pruebas de fotodegradabilidad del ácido cianúrico ante los procesos de Fenton y Foto-Fenton. Esto se realizó con el objetivo de explorar con mayor detalle la difícil degradabilidad de este compuesto mediante procesos fotoquímicos, mencionada en bibliografía y verificada en el Capítulo III de la presente Tesis.

Para ello, se efectuaron experimentos preliminares utilizando el fotorreactor descrito en la sección III. 1. I. 2 y siguiendo tanto el procedimiento experimental como las técnicas analíticas descritas en el Capítulo III.

VI. 2. Estrategia experimental para el tratamiento biológico

En esta oportunidad se evaluó si microorganismos usualmente presentes en plantas de tratamiento biológico son capaces de degradar el ácido cianúrico.

En primera instancia los microorganismos que forman parte del estudio realizado en este trabajo son: *Proteus*, *Agrobacterium*, *Bacillus subtilis* y una levadura denominada *Saccharomyces cerevisiae* var. *Windsor.*, obtenida en forma comercial. Todos éstos fueron aislados, en el marco de distintos proyectos de investigación, de diferentes consorcios microbianos obtenidos de sistemas de tratamiento biológico aeróbios de industrias de la

región. Se ensayaron además bacterias liofilizadas, tomadas de un consorcio comercial bacteriano denominado Bi-Chem SM 700 de Sybrom Chemical, al igual que en el Capítulo II.

Posteriormente se evaluó el comportamiento de un consorcio de microorganismos anaerobios facultativos obtenido de un reactor UASB (por sus siglas en inglés, Upflow Anaerobic Sludge Blanket) de una industria cervecera sobre distintos sustratos dosados con ácido cianúrico. Para ello se inocularon efluentes sintéticos a base de glucosa y sales minerales con los distintos microorganismos a ser evaluados. Se efectuaron corridas a las que se les realizó un seguimiento en el tiempo del consumo de glucosa (GI), de la concentración de ácido cianúrico (ACN) y de la concentración de microorganismos (en base a la determinación de SST o a un recuento en cámara, según corresponda).

El principal objetivo fue tratar de identificar cuáles de estos microorganismos poseen la capacidad de degradar el ácido cianúrico en un tratamiento biológico posterior a la oxidación química de la atrazina ya estudiada.

VI. 2. 1. Experimentos con microorganismos aerobios

VI. 2. 1. 1. Reactor Biológico aerobio

Las corridas para los microorganismos aerobios se llevaron a cabo en un reactor operado en modo "Batch", diseñado a escala de laboratorio, como el descrito en la sección II. 1. III. 1. El oxígeno disuelto requerido por los microorganismos activos presentes para mantener su crecimiento de forma continua, fue proporcionado a través de difusores conectados a una bomba de aireación. Este dispositivo fue montado dentro de una estufa con el objetivo de poder controlar la temperatura del medio. En la Figura VI. 2 se puede ver una fotografía del dispositivo experimental utilizado.

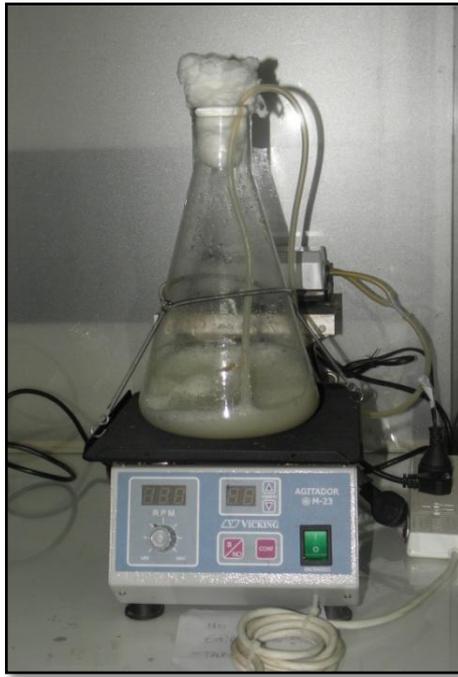


Figura VI. 2. Fotografía del reactor aeróbico utilizado en las experiencias.

VI. 2. 1. 2. *Reactivos*

El contaminante ensayado es el ácido cianúrico (2,4,6(1H,3H,5H)-Triona de 1,3,5-triazina, $C_3N_3(OH)_3$, 99 %, Sigma-Aldrich). En cada caso se utilizó una concentración de contaminante de 30 ppm, concentración esta resultante de la degradación de 50 ppm de atrazina.

El efluente sintético estudiado se generó con agua destilada, Glucosa Dextrosa (+) Anhidra como fuente orgánica ($C_6H_{12}O_6$, Cicarelli); y nutrientes en forma de sales minerales como Sulfato de Magnesio heptahidratado ($MgSO_4 \cdot 7H_2O$, Cicarelli), Fosfato Monobásico de Potasio Anhidro (KH_2PO_4 , Anedra) y sales de composición variada (N 12 p/p%; P 5 p/p%; K 14 p/p%; Ca 3,6 p/p%; Mg 1,2 p/p%; S 6 p/p%). El total de medio utilizado en cada ensayo fue de 300 mL. En la Tabla VI. 2 se reporta la cantidad adicionada de cada uno de los componentes del medio artificial.

Una vez preparado el medio se procedió a su esterilización mediante vapor a presión llevada a cabo en un autoclave, a una presión de 15 libras lo que permite alcanzar una temperatura de 121 °C. El tiempo de esterilización fue en todos los casos de 15 minutos.

Tabla VI. 2. Composición del medio artificial desarrollado para las corridas en aerobiosis.

Reactivos	Concentración
Glucosa	1.500 mg L ⁻¹
MgSO ₄ .7H ₂ O	2.000 mg L ⁻¹
KH ₂ PO ₄	2.000 mg L ⁻¹
Nutrientes varios	1.000 mg L ⁻¹

Todos los inóculo fueron debidamente aclimatados antes de cada experiencia. En el caso en que el inóculo se realizó con las bacterias liofilizadas la concentración del mismo fue de 4.000 mg L⁻¹, y se aclimató durante un periodo aproximado de 20 horas, en un medio de idénticas características al utilizado en cada corrida. Mientras que en el caso de las corridas realizadas con *Proteus*, *Agrobacterium*, *Bacillus subtilis* y *Saccharomyces cerevisiae var. Windsor.*, la concentración utilizada fue en cada caso de 1x10⁸ Microorganismos mL⁻¹, y el inóculo se preparó realizando una siembra de la suspensión de microorganismos en un caldo de cultivo y se inoculó a 35 - 37 °C hasta que alcance o exceda la turbidez del estándar (generalmente durante 24 - 48 horas). De este modo se logra que todos los microorganismos estén en fase logarítmica de crecimiento. Para alcanzar la concentración final deseada de estos inóculos se prepararon diluciones seriadas las que se compararon con los estándares de turbidez de Mc Farland.

VI. 2. 1. 3. *Procedimiento experimental*

El experimento comienza cuando al reactor con el medio artificial esterilizado, se le adiciona la solución previamente preparada de ácido cianúrico para alcanzar una concentración inicial de 30 mgL^{-1} y la cantidad deseada de inóculo. Luego se fija la temperatura de reacción, el pH y el oxígeno disuelto, los cuales fueron mantenidos constantes durante las experiencias mediante un control manual en un intervalo de tiempo de 2 horas. Se deja homogenizar y se procede a tomar la muestra 0 de la experiencia de reacción. Se continúa con la toma de muestra a iguales intervalos de tiempo (12 horas).

A cada una de las muestras se la dividió en 2 alícuotas; a la primer alícuota se le realizó un recuento de microorganismos con el objetivo de estimar la biomasa presente en el medio. La segunda alícuota fue filtrada con filtros de nylon de $0,22 \mu\text{m}$, para eliminar los posibles sólidos en suspensión presentes en la misma, y utilizada para la determinación de la concentración de Glucosa (GI) y la concentración de ácido cianúrico (ACN). Todas las muestras fueron tomadas y analizadas por duplicado, y se tomaron a diferentes niveles y posiciones del reactor.

El período total de duración la experiencia varió dependiendo del comportamiento de los microorganismos, por lo general no superó los 5 -7 días.

Siendo que muchos factores afectan el crecimiento de los microorganismos, se prestó especial importancia en mantener constante los principales parámetros de control fisicoquímico: la temperatura del medio ($32 - 35^\circ$), el pH ($6,5 - 7$) y el oxígeno disuelto (OD) ($3 - 5 \text{ mg L}^{-1}$). En todos los casos se aplicó además una agitación de 165 rpm, y se realizó en paralelo un ensayo “blanco” con el objetivo de obtener información del comportamiento de los microorganismos en el medio artificial desarrollado sin la presencia de ácido cianúrico.

Luego de cada corrida, se dejan el reactor y los frascos de las muestras durante 24 h con una solución de hipoclorito de sodio y posteriormente se enjuagan con agua destilada.

VI. 2. II. Experimentos con microorganismos anaerobios

Vale mencionar aquí que existen grandes ventajas de trabajar con reactores en anaerobiosis. En un tratamiento anaeróbico, las bacterias convierten los componentes orgánicos en biogás en un entorno sin oxígeno, es decir, no sólo eliminan los componentes contaminantes del efluente, reduciendo de esta manera los costes de vertido, sino que a la vez producen biogás, el que se puede utilizar posteriormente como combustible para generar energía, para la producción de vapor y procesos de secado.

VI. 2. II. 1. Reactor Biológico anaerobio

Las corridas en anaerobiosis se realizaron en un reactor especialmente diseñado para ello. Un esquema del dispositivo experimental utilizado se puede ver en la Figura VI. 3. El mismo cuenta con una válvula influente y una efluente, y una descarga superior de los gases generados durante el proceso de degradación en anaerobiosis (principalmente metano y en menor medida dióxido de carbono). El mismo se montó sobre un dispositivo de agitación para asegurar la permanente suspensión de microorganismos en el medio. Una fotografía del dispositivo se muestra en la Figura VI. 4.

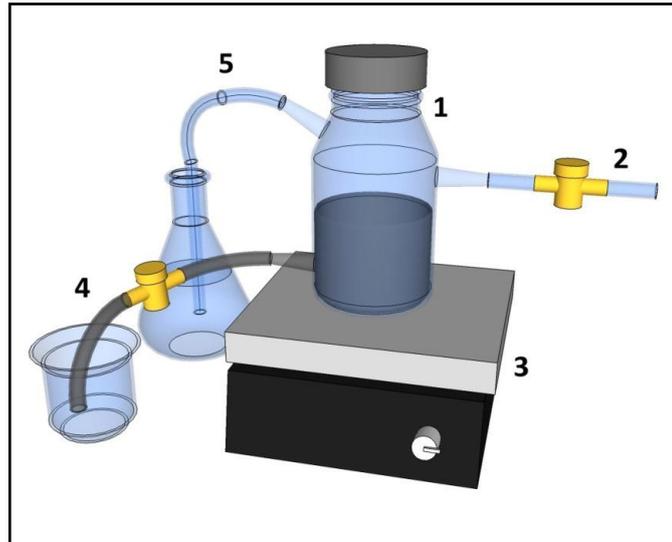


Figura VI. 3. Esquema del dispositivo experimental: 1) Reactor, 2) Canal de alimentación, 3) Agitador magnético, 4) Canal de toma de muestra, 5) Canal de extracción de gases.



Figura VI. 4. Fotografía del reactor anaeróbico utilizado en las experiencias.

VI. 2. II. 2. *Reactivos*

Nuevamente, el contaminante ensayado fue el ácido cianúrico (99 %, Sigma-Aldrich) y la concentración utilizada del mismo fue de 30 ppm.

Como inóculo se utilizó un consorcio de microorganismos anaeróbios facultativos obtenido de un barro real proveniente de un reactor UASB de una industria cervecera de la región. En cada corrida se utilizaron 100 mL del mismo.

Los efluentes en los que se ensayó este consorcio fueron dos:

- Un efluente real obtenido de una industria cervecera de la región y
- Un efluente artificial desarrollado simulando la composición de un efluente de una industria láctea.

Estos fueron seleccionados debido a que ambas industrias poseen una intensa actividad y son de gran importancia en la región. En particular, el efluente de las industrias cerveceras posee una alta carga orgánica, dentro de la cual los principales compuestos orgánicos presentes son azúcares, almidón soluble, etanol, ácidos grasos volátiles, etc. (Driessen y Yepeert, 1999 y Driessen y Vereijken, 2003). Para la realización de estas pruebas se pudo acceder a la obtención del efluente real de una industria de la región. Por otra parte, el efluente de una industria láctea consta básicamente de suero de leche, finos de queso y residuos de limpieza de la planta. En este caso se trabajó con un modelo de efluente de esta industria generado artificialmente a base de agua destilada, leche en polvo como fuente orgánica y nutrientes en forma de sales minerales como Fosfato Monobásico de Potasio Anhidro (KH_2PO_4 , Anedra) y sales de composición variada (N 12 p/p%; P 5 p/p%; K 14 p/p%; Ca 3,6 p/p%; Mg 1,2 p/p%; S 6 p/p%). El total de medio utilizado en cada ensayo fue nuevamente de 300 mL. En la Tabla VI. 3 se reporta la cantidad adicionada de cada uno de los componentes del medio artificial. El total de medio utilizado en cada ensayo fue de 300 mL.

Tabla VI. 3. Composición del medio artificial de industria láctea, desarrollado para las corridas en anaerobiosis.

Reactivos	Concentración
Leche en Polvo	720 mg L ⁻¹
KH ₂ PO ₄	2.000 mg L ⁻¹
Nutrientes varios	2.000 mg L ⁻¹

Una vez preparado este medio también se procedió a su esterilización mediante vapor a presión al igual que en el caso de los medios artificiales generados anteriormente.

VI. 2. II. 3. *Procedimiento experimental*

Al igual que en las corridas en condiciones de aerobiosis, el procedimiento experimental se inició incorporando la solución previamente preparada de ácido cianúrico al medio esterilizado para alcanzar una concentración inicial de 30 mgL⁻¹, luego se adiciona el inóculo y se deja homogeneizar por unos minutos. Mientras tanto se fija la temperatura y la agitación deseada, para luego proceder a tomar la primera muestra de la experiencia. Posteriormente, las muestras fueron tomadas cada 12 (doce) horas y al igual que en las corridas anteriores, fueron tomadas y evaluadas por duplicado.

En esta oportunidad, el tratamiento de las muestras fue distinto debido a la densidad que presentó el medio. Las mismas fueron en primera instancia centrifugadas a 5000 – 6000 rpm, para luego filtrar el sobrenadante con filtros de nylon de 0,22 µm y posteriormente ser dividida en dos alícuotas para determinarle la DQO y la concentración de ácido cianúrico.

La duración total de cada corrida, fue de 7 días y en este caso como parámetros de control fisicoquímico se mantuvieron constantes: la temperatura (28 - 30 °C), el pH (7 - 7,5) y la agitación (165 rpm) únicamente. También en este caso también se desarrollaron en paralelo

ensayos “blanco” para analizar el comportamiento de los microorganismos sin la presencia del contaminante.

Al igual que en el caso anterior, después de cada corrida, para asegurar la correcta limpieza del reactor y los frascos utilizados, se dejan durante 24 horas con una solución de hipoclorito de sodio y posteriormente se enjuagan con agua destilada.

VI. 3. Técnicas Analíticas

La concentración de Glucosa se determinó mediante el Método enzimático colorimétrico para la determinación de glucosa en suero o plasma (Wiener Laboratorio S.A.I.C.).

Para la determinación de las DQO se utilizó el método analítico incluido en el Standard Methods para el Análisis de Aguas y Aguas Residuales de la APHA-AWWA-WPCF, 19 edición, 1995, Técnica nº 5220-A.

El ácido cianúrico fue determinado mediante Cromatografía Líquida de Alta Resolución (HPLC-UV). Se siguió la metodología descrita por Pelizzetti *et al.* (1990). Se pasó por una columna C18 30 mL de Bromuro de DiDodecil Dimetil Amonio (DDDMAB) 10^{-2} M en 25% de ACN y 75% de H₂O, luego se lavó con 30 mL de agua a 1 mL min^{-1} . Posteriormente se acondicionó con tampón de fosfato (0,7920 g de K₂HPO₄ y 0,0685 g de KH₂PO₄) (5×10^{-3} M) pH = 7,7 a 1 mL min^{-1} hasta que la línea base se estabilizó, y se midió con este tampón como fase móvil a 1 mL min^{-1} a 220 nm.

El recuento de los microorganismos en cada caso se hizo por medio un método de recuento microscópico directo (RMD), el cual da resultados con mayor rapidez que cualquier otro método, debido a que no requiere período de incubación para que las células se metabolicen y multipliquen. En particular se utilizó el método de recuento en cámara de Neubauer.

VI. 4. Resultados Experimentales

En la Figura VI. 5 se presentan los resultados típicos obtenidos en las corridas realizadas con ácido cianúrico para las reacciones de Fenton y Foto-Fenton. Como se puede ver, ninguno de los procesos presentó una degradación significativa del ácido cianúrico luego de 5 horas de corrida.

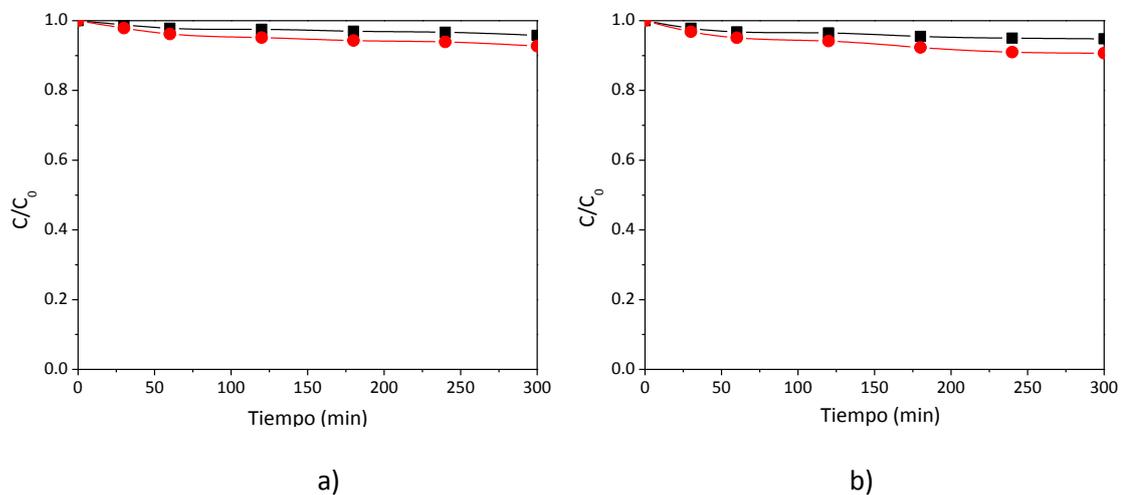


Figura VI. 5. Concentraciones experimentales de ácido cianúrico en función del tiempo.

Reacción Fenton (—■—), reacción Foto-Fenton (—●—). a) $C_{Fe^{3+}}^0 = 5$ ppm y $R=35$ y b) $C_{Fe^{3+}}^0 = 5$ ppm y $R = 175$.

VI. 4. I. Reactores aeróbios

Los ensayos con los microorganismos aerobios (*Proteus*, *Agrobacterium*, *Bacillus subtilis* y *Saccharomyces cerevisiae var. Windsor*) no arrojaron resultados satisfactorios en lo que a la degradación del contaminante respecta. En ninguno de los casos estudiados se registró una disminución significativa del ácido cianúrico. En general, durante el primer día de experiencia los microorganismos crecieron siguiendo un desarrollo exponencial esperable. Sin embargo,

gracias a los recuentos en cámara de Neubauer realizados, se pudo apreciar que luego del 3°-4° día de experiencia, se produjo una disminución de la concentración y la movilidad de los mismos. Únicamente en las corridas en las que se utilizaron bacterias liofilizadas como inóculo, se verificó un ligero incremento del número de microorganismos. En la Figura VI. 6 se muestra la evolución en el tiempo de la concentración relativa de ácido cianúrico y del consumo de glucosa. Obsérvese que debido a la extensa duración de las corridas, se debió reponer al medio sustrato cada 36 horas aproximadamente, para que los microorganismos puedan desarrollar su normal crecimiento y la fuente de carbono no se convierta en la limitante del proceso.

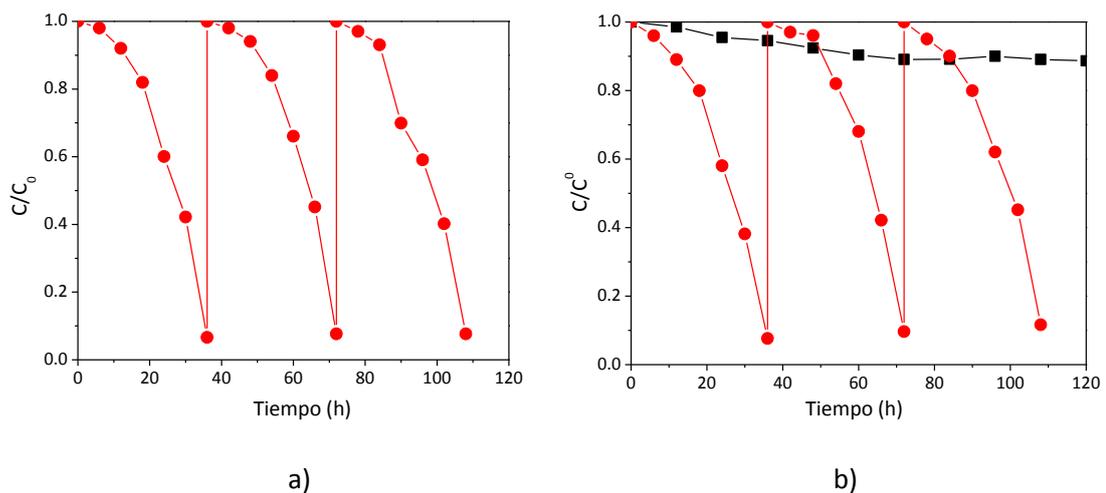


Figura VI. 6. Evolución en el tiempo de la concentración relativa de ácido cianúrico y del consumo de glucosa para la corrida realizada con bacterias liofilizadas. Ácido cianúrico (— ■ —) y Glucosa (— ● —). a) corrida blanco y b) corrida con presencia de ácido cianúrico.

VI. 4. II. Reactores anaerobios

En la Figura VI. 7 se muestran imágenes fotográficas del consorcio de microorganismos desarrollado en las corridas realizadas inoculando barros del UASB en el efluente real de una

industria cervecera. De manera similar, en la Figura VI. 8 se muestran fotografías del consorcio de microorganismos desarrollado en las corridas en las que el barro del UASB se inoculó en el símil de efluente lácteo.

En este caso los ensayos fueron exitosos. En la Figura VI. 9 se presenta la evolución de la concentración de ácido cianúrico y de la DQO en función del tiempo en condiciones de anaerobiosis, en el reactor inoculado con “barros” obtenido de un UASB y utilizando como sustrato el efluente real de una industria cervecera de la región.

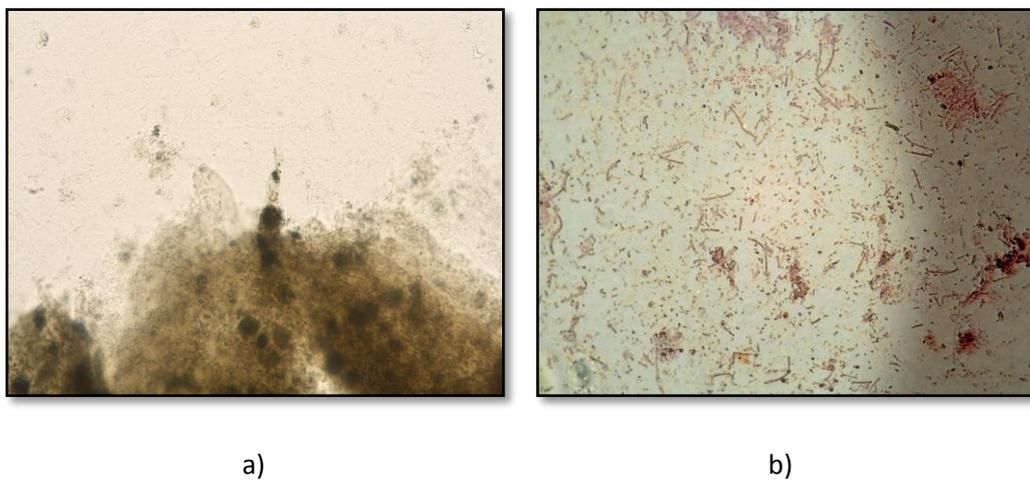


Figura VI. 7. Microfotografía óptica del “barro” proveniente de un reactor UASB, en el efluente obtenido de una industria cervecera. a) Gota fresca; b) Tinción diferencial de Gram.

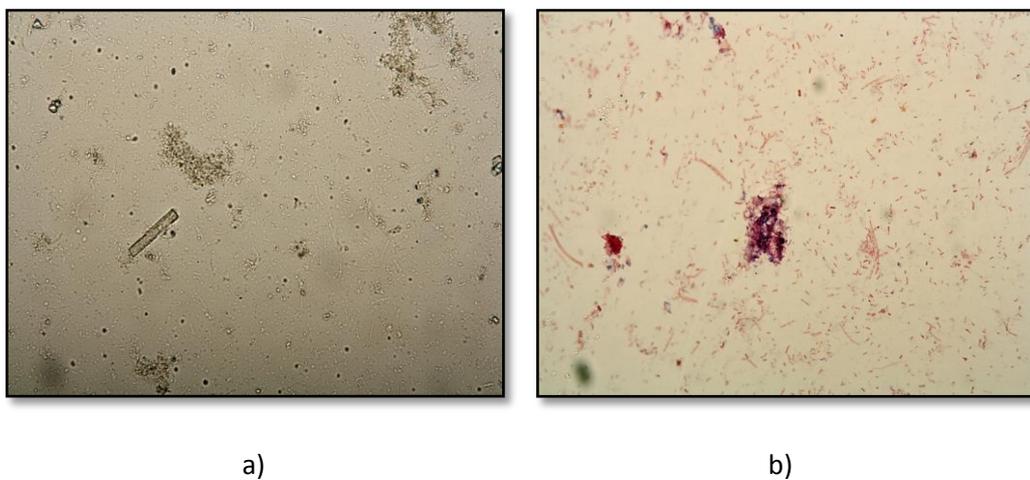


Figura VI.8. Microfotografía óptica del “barro” proveniente de un reactor UASB, en un medio artificial semejante al de una industria láctea. a) Gota fresca; b) Tinción diferencial de Gram.

Los ensayos utilizando el mismo inóculo con un medio artificial similar del efluente de una industria láctea también fueron positivos, tal como puede apreciarse en la Figura VI. 10.

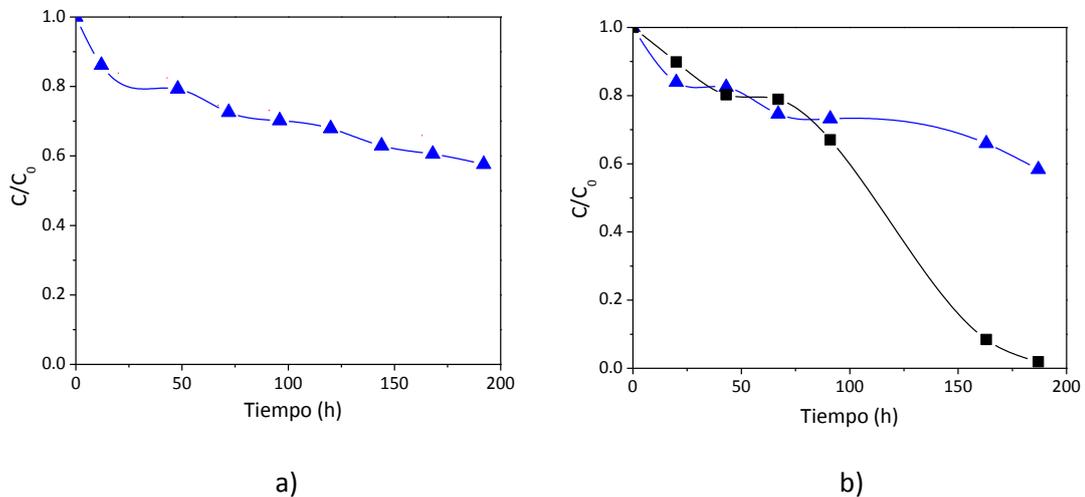


Figura VI. 9. Evolución en el tiempo de la concentración relativa de ácido cianúrico y DQO para la corrida realizada con barro de un UASB como inóculo y utilizando como sustrato el efluente real de una industria cervecera de la región. Ácido cianúrico (— ■ —) y DQO (—▲—). a) corrida blanco y b) corrida con presencia de ácido cianúrico.

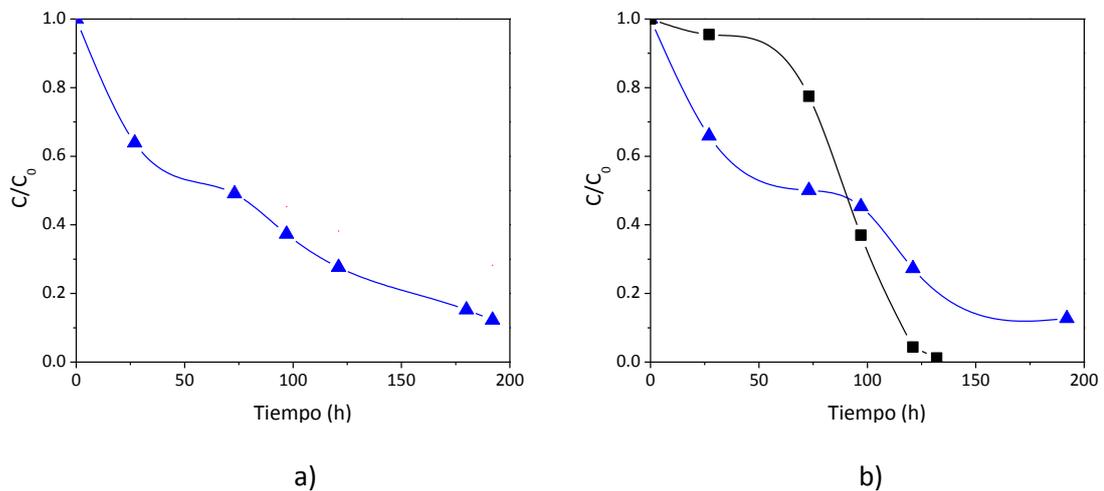


Figura VI. 10. Evolución en el tiempo de la concentración relativa de ácido cianúrico y DQO para la corrida realizada con barro de un UASB como inóculo y medio artificial semejante al de una industria láctea. Ácido cianúrico (— ■ —) y DQO (—▲—). a) corrida blanco y b) corrida con presencia de ácido cianúrico.

Cabe mencionar que, una vez obtenido estos resultados, con el objetivo de descartar la existencia de un posible efecto de adsorción del compuesto orgánico sobre los microorganismos del sistema, se realizaron pruebas sobre la biomasa utilizada. Las mismas consistieron en tomar muestras de la biomasa a distintos tiempos de las corridas, concentrarlas mediante centrifugado, secarlas en estufa hasta eliminarles por completo la humedad, y luego someterla a un lavado con agua destilada. Luego se determinó la existencia o no del contaminante en el sobrenadante. Este procedimiento se realizó simultáneamente a todas las corridas ensayadas y en ninguno de los casos se percibió la presencia de ácido cianúrico en el agua de lavado.

Por último cabe aclarar que, sabiendo que los tratamientos con microorganismos anaeróbicos presentan mayor sensibilidad a compuestos tóxicos que los tratamientos con microorganismos aerobios, en el Capítulo II los ensayos de degradación de atrazina con microorganismos anaerobios fueron descartados de la planificación debido a la toxicidad evidenciada de este herbicida. No obstante esto, una vez planteada la estrategia de utilización del barro de un reactor USAB como inóculo para la degradación de ácido cianúrico, se realizaron ensayos previos con el objetivo de descartar por completo la alternativa de degradación de la atrazina mediante este tipo de tratamiento. Como era de esperarse, estas pruebas arrojaron resultados negativos. La presencia de atrazina en el medio lentificó la acción de estos microorganismos hasta producir su inactivación.

VI. 5. Conclusiones

Durante las corridas preliminares se probó que ni el proceso de Fenton ni el de Foto-Fenton fueron capaces de degradar de manera significativa el ácido cianúrico.

Las corridas realizadas en condiciones de aerobiosis no arrojaron resultados satisfactorios respecto a la degradación del contaminante. Únicamente en las corridas con las bacterias liofilizadas como inóculo, hubo ciertos signos de decrecimiento de la concentración del ácido cianúrico, pero en tiempos de operación muy prolongados. Cabe mencionar además que, como era de esperarse debido a la relativamente baja toxicidad de este compuesto, en ninguno de los casos la presencia del mismo afectó el desempeño de los microorganismos sobre la degradación de la glucosa.

Lo contrario ocurrió en las corridas realizadas en condiciones de anaerobiosis, utilizando como inóculo el barro obtenido de un reactor UASB, donde los microorganismos sí fueron capaces de degradar el contaminante. Este comportamiento se verificó tanto para el efluente real proveniente de una industria cervecera como para el efluente artificial símil del efluente de una industria láctea. **En ambos casos se logró degradar entre un 95 y 98 % del ácido cianúrico adicionado.** Nuevamente se debe aclarar, que la evolución de la DQO en el tiempo obtenida para ambos efluentes, no presentó diferencias perceptibles con las de las respectivas corridas “Blanco”, lo que permite aseverar que el ácido cianúrico no afectó el comportamiento de los microorganismos.

CAPÍTULO VII

CONCLUSIONES

En esta Tesis se propusieron y estudiaron los fundamentos de alternativas tecnológicas para el tratamiento de aguas con presencia de contaminantes tóxicos o no biodegradables.

Se identificó y seleccionó un herbicida de uso frecuente que causó un impacto negativo sobre la actividad de los microorganismos presentes en sistemas de tratamiento biológicos.

Se estudiaron los efectos de las variables más importantes sobre los procesos Fenton y foto-Fenton para la degradación del herbicida comercial atrazina.

Se calcularon y evaluaron las eficiencias cuánticas de degradación y mineralización del herbicida bajo diferentes condiciones experimentales.

Se modeló y verificó experimentalmente la degradación de un herbicida comercial en medio acuoso, por medio de la reacción de Fenton y foto-Fenton.

Se estudió además un posterior tratamiento biológico para la degradación de los principales intermediarios de la reacción.

Se establecieron los fundamentos para la implementación de un método de tratamiento combinado entre un Proceso Avanzado de Oxidación y un Proceso Biológico.

A partir de la discusión de los resultados obtenidos en esta tesis doctoral y teniendo en cuenta sus objetivos, se pueden enumerar las siguientes conclusiones:

- De los resultados obtenidos en el capítulo II de este trabajo, se puede concluir que los efluentes que contengan herbicidas tales como 2,4-D, atrazina o Acetoclor, poseen una toxicidad que causa un impacto negativo sobre la actividad biológica (crecimiento y reproducción) de la biomasa aerobia, usualmente presente en sistemas de tratamiento biológicos, produciendo esto un descenso importante en la eficiencia de este tipo de procesos. Por lo cual, se concluye que este tipo de sustancias deben ser eliminadas o reducidas a compuestos más simples y de menor toxicidad, antes de ser enviadas a un tratamiento biológico.
- En el Capítulo III se ha realizado un estudio completo de la reacción Fenton y foto-Fenton aplicada a la descomposición de atrazina en agua, en un reactor discontinuo bien agitado con reciclo. Siguiendo la estrategia de utilización de un diseño de experimentos se propuso un grupo de corridas experimentales donde se evaluaron los efectos de la concentración inicial de la sal de hierro (III), la relación de concentraciones iniciales peróxido de hidrógeno / herbicida, y el nivel de radiación. Para ello se llevaron a cabo experiencias en un reactor fotoquímico de caras planas paralelas, de sección transversal circular e irradiado en ambas caras por medio de dos lámparas UV tubulares colocadas en el foco axial de dos reflectores parabólicos. Se determinaron las condiciones experimentales de los procesos con el objetivo de alcanzar la máxima degradación del herbicida. Los resultados obtenidos en este capítulo mostraron que tanto para experiencias irradiadas como no irradiadas, un incremento de la concentración de H_2O_2 produce un aumento muy significativo de la conversión. En cambio, el aumentar la concentración de la sal férrica solo se aumentó

moderadamente la conversión. Además, el sistema foto-Fenton a bajas concentraciones de H_2O_2 , mostró una conversión experimental del contaminante mayor a la obtenida con el sistema Fenton, ante idénticas condiciones iniciales. No obstante, para valores más altos de R, este aumento en la conversión fue prácticamente despreciable.

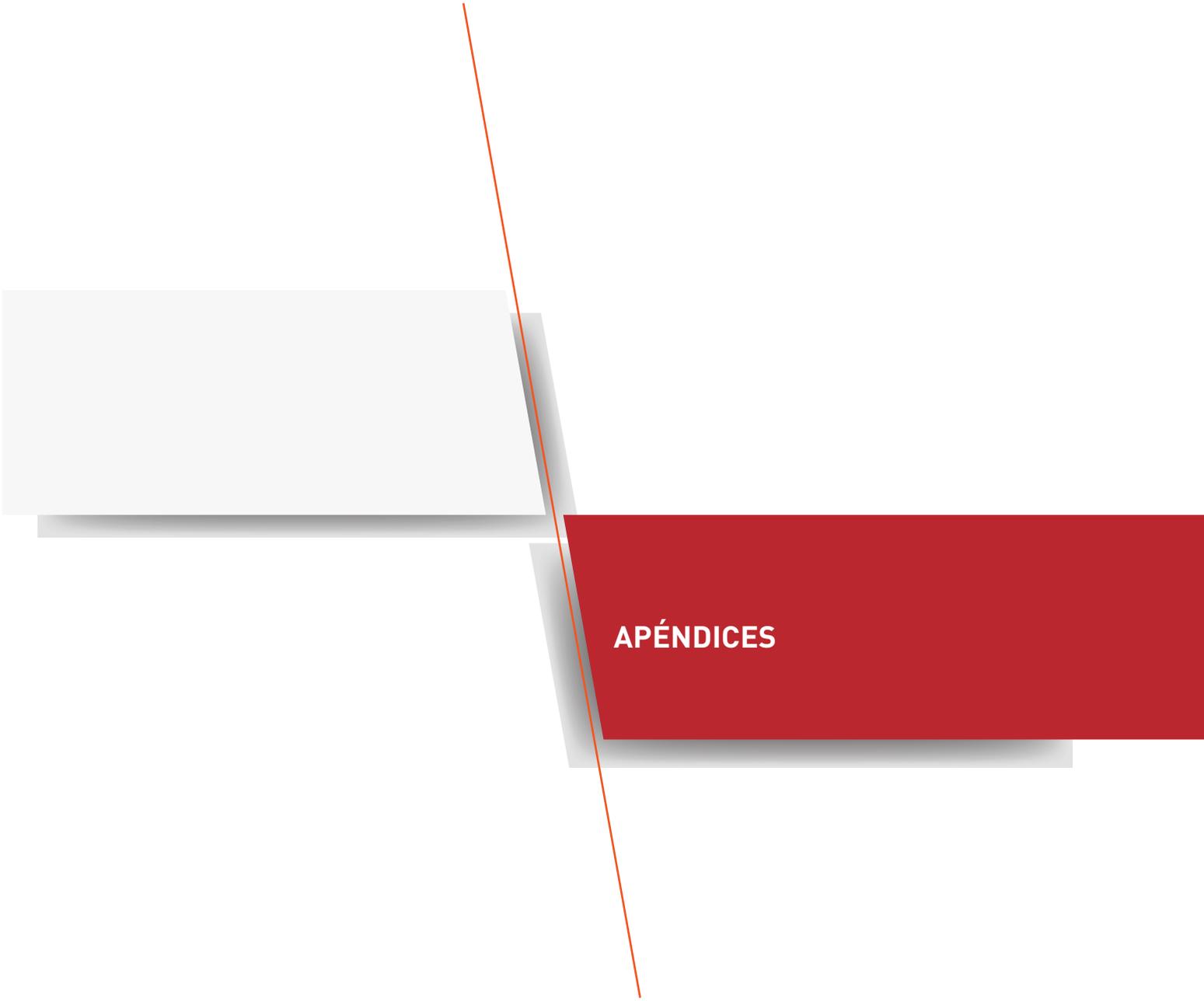
- Tanto el proceso Fenton como el foto-fenton resultaron eficientes para la degradación de la atrazina en agua. Con estos resultados se puede enunciar que un proceso Fenton bajo una condición de alta concentración de reactivos sería capaz de eliminar este contaminante. Sin embargo se presenta una desventaja, ya que esta condición no solo conlleva a un gasto económico adicional, sino que además estos reactivos se vuelven indeseables al final de la oxidación, principalmente en los casos en que se utiliza al Proceso Avanzado de Oxidación (PAO) como pre-tratamiento de un proceso biológico, lo que obliga a la ejecución de un paso de separación posterior, generando un gasto económico adicional. Para salvar esta desventaja es que se vuelve atractiva la posibilidad de trabajar con pequeñas concentraciones de reactivos. Por otro lado, el tratamiento foto-Fenton presentó también una buena velocidad de degradación del contaminante, con la diferencia de que este comportamiento se mantuvo incluso ante bajas concentraciones de reactivos. No obstante el gasto adicional de energía eléctrica necesario, este proceso se destaca por la posibilidad de utilizar radiación solar, lo que disminuiría significativamente el costo del tratamiento. Para la determinación de cuál es la mejor alternativa a aplicar es necesario no solo definir los objetivos concretos que ayudan a definir la eficiencia del proceso y proporcionan una base para la comparación de diferentes condiciones de operación y optimización; sino también realizar un estudio de costes para cada caso en particular.
- Es interesante mencionar además, que se pudo detectar la presencia de intermediarios estables que no permitieron alcanzar la mineralización total del herbicida atrazina,

observándose una concentración de TOC remanente. Además, se identificó al ácido cianúrico como el producto final de la degradación de la atrazina, compuesto éste de menor toxicidad y más fácilmente biodegradable.

- Con estos datos, en el capítulo IV se obtuvieron las eficiencias cuánticas de la degradación foto-Fenton y mineralización de atrazina. Para cada caso, se calcularon y compararon tanto la eficiencia cuántica aparente como la eficiencia cuántica absoluta. Se evaluó la influencia de los principales parámetros de operación (concentración inicial de hierro férrico y de peróxido de hidrógeno). Se ha encontrado que cuando las concentraciones iniciales de la sal férrica ($C_{Fe(III)}^0$) y del peróxido de hidrógeno se incrementaron, se obtuvieron los valores más altos de eficiencia aparente ($\eta_{ATZ,app}$). En cambio, la eficiencia absoluta ($\eta_{ATZ,abs}$) aumentó cuando la relación molar inicial de peróxido de hidrógeno / atrazina (R) aumentó y $C_{Fe(III)}^0$ disminuyó. Por otro lado, las eficiencias cuánticas aparente y absoluta para la mineralización mostraron una mayor sensibilidad respecto a las respectivas eficiencias para la degradación de atrazina.
- Posteriormente, se presentó un modelo cinético para la degradación del contaminante orgánico, utilizando la reacción de foto-Fenton. Estas expresiones, que incorporan explícitamente el efecto de la radiación, partiendo de un esquema de reacción propuesto en la bibliografía específica. En base a dicho modelo cinético se obtuvieron las expresiones de velocidad de reacción de los reactivos. Se aplicó un modelo de reactor mezcla perfecta para los balances de materia de cada especie involucrada. Posteriormente, los datos experimentales obtenidos en el capítulo III fueron empleados en el capítulo V en la determinación de los parámetros cinéticos del modelo propuesto que describe las concentraciones del contaminante, el peróxido de hidrógeno y la sal férrica durante el tratamiento Fenton y foto-Fenton. Se ha realizado una estimación paramétrica de la

constante de degradación de la atrazina. Utilizando este valor en el modelo computacional desarrollado, se logró un buen acuerdo entre los valores teóricos y los resultados experimentales, obteniéndose un error relativo bajo.

- En el capítulo VI se logró degradar el ácido cianúrico (principal intermediario de la reacción), compuesto difícilmente mineralizable debido a la gran estabilidad de su anillo. Se analizó la degradación de este contaminante mediante distintos sistemas de tratamiento (aeróbicos y anaeróbicos), y se probó que un sistema de tratamiento en condiciones de anaerobiosis resulta eficaz para alcanzar la mineralización de este compuesto.
- La oxidación parcial mediante los procesos Fenton o foto-Fenton del herbicida permiten incrementar la biodegradabilidad del mismo, de forma que se hace posible la combinación de este PAO con un posterior tratamiento biológico. Esta tesis presenta una metodología de combinación que vuelve al tratamiento más factible desde un punto de vista económico.
- En esta Tesis se ha desarrollado una metodología para permitir que aguas conteniendo contaminantes tóxicos o no biodegradables puedan ser tratadas mediante un Proceso Avanzado de Oxidación y posteriormente con un Proceso Biológico. Además, se propone que este PAO sea el proceso Fenton o foto-Fenton, en el que los fotones necesarios pueden ser aportados por radiación solar en fotorreactores específicamente diseñados para ello.



APÉNDICES

Deducción del Balance de Materia para la atrazina en el fotorreactor.

Para evaluar la dependencia de la concentración de los reactivos con el tiempo, se plantea el balance de materia para una especie genérica “i” en un sistema conformado por un reactor fotoquímico y un tanque agitado con reciclo, que opera en forma discontinua y a temperatura constante. La ecuación general de conservación de materia en sistemas de varios componentes, es la siguiente (Rossetti *et al.*, 2002):

$$\frac{\partial C_i(x, t)}{\partial t} + \nabla \cdot \underline{N}_i(x, t) = R_i(x, t) \quad (\text{A. 1})$$

La ecuación diferencial (A. 1) es válida en una única fase, es decir, solamente puede predecir reacciones homogéneas. Integrando la ecuación del balance de materia local para la especie “i” en el volumen total del sistema (V), y aplicando el Teorema de la Divergencia en el término correspondiente al flujo molar, resulta:

$$\int_V \frac{\partial C_i(x, t)}{\partial t} dV + \int_A \underline{N}_i(x, t) \cdot n dA = \int_V R_i(x, t) dV \quad (\text{A. 2})$$

Considerando que el sistema es cerrado (no existen entradas ni salidas de materia) y además que el flujo difusivo es nulo (mezcla perfecta), el término correspondiente al flujo molar de materia de la especie “i” es nulo.

La integral del primer término del lado izquierdo se puede dividir en dos términos: (i) para el volumen de líquido irradiado y (ii) para el volumen de líquido no irradiado. Por lo que, teniendo en cuenta que la velocidad de reacción de los reactivos en el proceso de foto-Fenton es térmica y fotoquímica, y sabiendo que: (i) en el reactor tiene lugar la reacción fotoquímica y

térmica, y (ii) en el resto del dispositivo se produce solamente la reacción térmica; el balance de materia para la especie “ i ”, se puede escribir como

$$\int_V \frac{\partial C_i(x, t)}{\partial t} dV + \int_{V-V_R} \frac{\partial C_i(x, t)}{\partial t} dV = \int_V R_i(x, t) dV + \int_{V-V_R} R_i^T(x, t) dV \quad (\text{A. 3})$$

donde V es el volumen total del sistema, V_R es el volumen del reactor y $V - V_R$ es el volumen del resto del dispositivo. Luego, aplicando el Teorema del Transporte a los términos a cada uno de los términos del lado izquierdo de la ecuación se tiene,

$$\int_V \frac{\partial C_i(x, t)}{\partial t} dV = \frac{d}{dt} \int_V C_i(x, t) dV \quad (\text{A. 4})$$

Posteriormente, aplicando el Teorema del Valor Medio se pueden definir las siguientes funciones promedios

$$\langle C_i(x, t) \rangle_{V_R} = \frac{1}{V_R} \int_{V_R} C_i(x, t) dV \quad (\text{A. 5})$$

$$\langle C_i(x, t) \rangle_{V-V_R} = \frac{1}{(V - V_R)} \int_{V-V_R} C_i(x, t) dV \quad (\text{A. 6})$$

$$\langle R_i(x, t) \rangle_{V_R} = \frac{1}{V_R} \int_{V_R} R_i(x, t) dV \quad (\text{A. 7})$$

$$\langle R_i(x, t) \rangle_{V-V_R} = \frac{1}{(V - V_R)} \int_{V-V_R} R_i^T(x, t) dV = R_i^T(t) \quad (\text{A. 8})$$

Cabe aclarar que, en la ecuación (A. 8) se considera que la velocidad de reacción térmica no es función de la posición.

Ahora reemplazando las expresiones (A. 4 – 8), en la ecuación (A. 3) y dividiendo por el volumen total V ,

$$\frac{d}{dt} \left[\frac{V_R}{V} \langle C_i(x, t) \rangle_{V_R} + \frac{(V - V_R)}{V} \langle C_i(x, t) \rangle_{V-V_R} \right] = \frac{V_R}{V} \langle R_i(x, t) \rangle_{V_R} + \frac{(V - V_R)}{V} R_i^T(t) \quad (\text{A. 9})$$

Si se considera además que el tanque se encuentra perfectamente mezclado, el promedio de la concentración C_i coincide con el valor puntual medio en el mismo espacio, es decir,

$$\frac{d}{dt} \langle C_i(x, t) \rangle_{V-V_R} = \frac{dC_i(t)}{dt} \Big|_{V-V_R} \quad (\text{A. 10})$$

Además, como $V_R \ll V$, es decir que el volumen del reactor es mucho menor que el del resto del sistema, entonces

$$\frac{V_R}{V} \langle C_i(x, t) \rangle_{V_R} \cong 0 \quad (\text{A. 11})$$

y

$$(V - V_R) \cong V \quad (\text{A. 12})$$

Por lo que se tiene

$$\frac{d}{dt} \left[\frac{V_R}{V} \langle C_i(x, t) \rangle_{V_R} + \frac{(V - V_R)}{V} \langle C_i(x, t) \rangle_{V-V_R} \right] \cong \frac{d}{dt} \left[\frac{(V - V_R)}{V} \langle C_i(t) \rangle \right] = \frac{dC_i(t)}{dt} \quad (\text{A. 13})$$

Finalmente, reemplazando (A. 13) en (A. 9) se tiene,

$$\frac{dC_i(t)}{dt} = \frac{V_R}{V} \langle R_i(x, t) \rangle_{V_R} + \frac{(V - V_R)}{V} R_i^T(t) \quad (\text{A. 14})$$

Por lo tanto, el balance de materia para la degradación de atrazina por medio de la reacción de foto-Fenton en un sistema discontinuo, está representado por la ecuación diferencial ordinaria no lineal y de primer orden (A. 14).

Notar que, el primer término del lado derecho de la ecuación representa la degradación producida tanto por la reacción foto-Fenton como por la reacción Fenton, que tiene lugar en el volumen de líquido irradiado (V_R); mientras que el segundo término del lado derecho de la ecuación representa únicamente la reacción térmica (reacción Fenton) que ocurre en el volumen de líquido no irradiado.

Obtención de las expresiones de velocidad de reacción.

Las expresiones matemáticas de las velocidades de reacción resultan al aplicar las hipótesis propuestas en el Capítulo IV para el modelo cinético.

En primer lugar, se obtienen las expresiones de velocidades de reacción de las especies, es decir, del ión ferroso y de los radicales hidroxilo e hidroperoxilo, despreciando los términos en donde aparece el producto de la concentración de dos radicales libres frente a los demás términos:

$$R_{Fe(II)}(x, t) = \Phi_{Fe(II),\lambda} \sum_{\lambda} e_{\lambda}^{\alpha}(x, t) + k_1 C_{H_2O_2} C_{Fe(III)} - k_2 C_{H_2O_2} C_{Fe(II)} - k_4 C_{Fe(II)} C_{OH\cdot} \\ + k_9 C_{Fe(III)} C_{HO_2\cdot} - k_{10} C_{Fe(II)} C_{HO_2\cdot} \quad (B. 1)$$

$$R_{OH\cdot}(x, t) = \Phi_{Fe(II),\lambda} \sum_{\lambda} e_{\lambda}^{\alpha}(x, t) + k_2 C_{H_2O_2} C_{Fe(II)} - k_3 C_{H_2O_2} C_{OH\cdot} - k_4 C_{Fe(II)} C_{OH\cdot} \\ - k_{11} C_{ATZ} C_{OH\cdot} \quad (B. 2)$$

$$R_{HO_2\cdot}(x, t) = k_1 C_{H_2O_2} C_{Fe(III)} + k_3 C_{H_2O_2} C_{OH\cdot} - k_9 C_{Fe(III)} C_{HO_2\cdot} - k_{10} C_{Fe(II)} C_{HO_2\cdot} \quad (B. 3)$$

donde Φ es el rendimiento cuántico primario promedio de la fotorreducción del ion férrico en el rango de longitudes de onda (λ), $e_{\lambda}^{\alpha}(x, t)$ la velocidad volumétrica local de absorción de fotones, k_i representan las constantes cinéticas de las reacciones involucradas en el mecanismo de reacción, $C_{H_2O_2}$ la concentración molar del peróxido de hidrógeno, C_{ATZ} es la concentración molar de la atrazina, $C_{Fe(III)}$ es la concentración molar del ión férrico, $C_{Fe(II)}$ es la concentración molar del ion ferroso, $C_{OH\cdot}$ es la concentración molar del radical hidroxilo y $C_{HO_2\cdot}$ es la concentración molar del radical hidroperoxilo.

Asumiendo la aproximación de estado estacionario (E.E.) para las especies OH^\cdot y HO_2^\cdot , se obtienen las siguientes ecuaciones:

$$\Phi_{Fe(II),\lambda} \sum_{\lambda} e_{\lambda}^a(x, t) + k_2 C_{H_2O_2} C_{Fe(II)} = (k_3 C_{H_2O_2} + k_4 C_{Fe(II)} + k_{11} C_{ATZ}) C_{OH^\cdot} \quad (B. 4)$$

$$k_1 C_{H_2O_2} C_{Fe(III)} + k_3 C_{H_2O_2} C_{OH^\cdot} = (k_9 C_{Fe(III)} + k_{10} C_{Fe(II)}) C_{HO_2^\cdot} \quad (B. 5)$$

Despejando de (B. 4) y (B. 5) se obtienen:

$$C_{OH^\cdot} = \frac{\Phi_{Fe(II),\lambda} \sum_{\lambda} e_{\lambda}^a(x, t) + k_2 C_{H_2O_2} C_{Fe(II)}}{(k_3 C_{H_2O_2} + k_4 C_{Fe(II)} + k_{11} C_{ATZ})} \quad (B. 6)$$

$$C_{HO_2^\cdot} = \frac{k_1 C_{H_2O_2} C_{Fe(III)} + k_3 C_{H_2O_2} C_{OH^\cdot}}{k_9 C_{Fe(III)} + k_{10} C_{Fe(II)}} \quad (B. 7)$$

respectivamente.

Multiplicando y dividiendo el denominador de (B. 6) por $k_{11} C_{ATZ}$:

$$C_{OH^\cdot} = \frac{\Phi_{Fe(II),\lambda} \sum_{\lambda} e_{\lambda}^a(x, t) + k_2 C_{H_2O_2} C_{Fe(II)}}{k_{11} C_{ATZ} \left(\frac{k_3 C_{H_2O_2}}{k_{11} C_{ATZ}} + \frac{k_4 C_{Fe(II)}}{k_{11} C_{ATZ}} + \frac{k_{11} C_{ATZ}}{k_{11} C_{ATZ}} \right)} \quad (B. 8)$$

Y llamando:

$$\alpha' = \frac{k_3 C_{H_2O_2}}{k_{11} C_{ATZ}} \quad (B. 9)$$

$$\alpha'' = \frac{k_4 C_{Fe(II)}}{k_{11} C_{ATZ}} \quad (B. 10)$$

Y

$$\alpha = \alpha' + \alpha'' + 1 = \frac{k_3 C_{H_2O_2}}{k_{11} C_{ATZ}} + \frac{k_4 C_{Fe(II)}}{k_{11} C_{ATZ}} + 1 \quad (B. 11)$$

Reemplazando (B. 9 – 11) en (B. 8), se llega a la expresión de la concentración del radical hidroxilo:

$$C_{OH\cdot} = \frac{\Phi_{Fe(II),\lambda} \sum_{\lambda} e_{\lambda}^a(x, t) + k_2 C_{H_2O_2} C_{Fe(II)}}{k_{11} C_{ATZ} \alpha} \quad (B. 12)$$

Ahora al multiplicar y dividir el denominador de (B. 7) por $k_9 C_{Fe(III)}$, se tiene

$$C_{HO_2\cdot} = \frac{k_1 C_{H_2O_2} C_{Fe(III)} + k_3 C_{H_2O_2} C_{OH\cdot}}{k_9 C_{Fe(III)} \left(\frac{k_9 C_{Fe(III)}}{k_9 C_{Fe(III)}} + \frac{k_{10} C_{Fe(II)}}{k_9 C_{Fe(III)}} \right)} \quad (B. 13)$$

Y llamando:

$$\beta = 1 + \frac{k_{10} C_{Fe(II)}}{k_9 C_{Fe(III)}} \quad (B. 14)$$

Reemplazando (B. 14) en (B. 13), se obtiene:

$$C_{HO_2\cdot} = \frac{k_1 C_{H_2O_2} C_{Fe(III)} + k_3 C_{H_2O_2} C_{OH\cdot}}{k_9 C_{Fe(III)} \beta} \quad (B. 15)$$

Así al reemplazar la ecuación (B. 12) en (B. 15), se llega a la expresión de la concentración del radical hidroperoxilo:

$$C_{HO_2\cdot} = \frac{1}{k_9 C_{Fe(III)} \beta} \left[k_1 C_{H_2O_2} C_{Fe(III)} + \frac{\alpha'}{\alpha} \left(\Phi_{Fe(II),\lambda} \sum_{\lambda} e_{\lambda}^a(x, t) + k_2 C_{H_2O_2} C_{Fe(II)} \right) \right] \quad (B. 16)$$

Luego, se plantean las expresiones de las velocidades de reacción para la atrazina, el peróxido de hidrógeno, el ión ferroso y el ión férrico:

$$R_{ATZ}(x, t) = -k_{11}C_{ATZ} C_{OH} \quad (B. 17)$$

$$R_{H_2O_2}(x, t) = -k_1C_{H_2O_2}C_{Fe(III)} - k_2C_{H_2O_2}C_{Fe(II)} - k_3C_{H_2O_2}C_{OH} + k_{10}C_{Fe(II)}C_{HO_2} \quad (B. 18)$$

$$R_{Fe(II)}(x, t) = \Phi_{Fe(II),\lambda} \sum_{\lambda} e_{\lambda}^{\alpha}(x, t) + k_1C_{H_2O_2}C_{Fe(III)} - k_2C_{H_2O_2}C_{Fe(II)} - k_4C_{Fe(II)}C_{OH} + k_9C_{Fe(III)}C_{HO_2} - k_{10}C_{Fe(II)}C_{HO_2} \quad (B. 19)$$

$$R_{Fe(III)}(x, t) = -R_{Fe(II)}(x, t) \quad (B. 20)$$

Reemplazando ahora las expresiones de las concentraciones obtenidas para el radical hidroxilo y el radical hidroperoxilo (ecuaciones (B. 12 y B. 16, respectivamente), en la ecuación (B. 17) la velocidad de reacción de la atrazina se puede escribir de la siguiente forma:

$$R_{ATZ}(x, t) = -\frac{1}{\alpha} \left(k_2C_{H_2O_2}C_{Fe(II)} + \Phi_{Fe(II),\lambda} \sum_{\lambda} e_{\lambda}^{\alpha}(x, t) \right) \quad (B. 21)$$

Aplicando el mismo procedimiento y trabajando las expresiones, se obtienen las velocidades de reacción del peróxido de hidrógeno y del ión ferroso, en función del campo de radiación y de las concentraciones de ión férrico y peróxido de hidrógeno, respectivamente:

$$R_{H_2O_2}(x, t) = \left(-\frac{1}{\beta} \right) k_1C_{H_2O_2}C_{Fe(III)} - \left(1 + \frac{\alpha'}{\alpha\beta} \right) k_2C_{H_2O_2}C_{Fe(II)} - \left(\frac{\alpha'}{\alpha\beta} \right) \Phi_{Fe(II),\lambda} \sum_{\lambda} e_{\lambda}^{\alpha}(x, t) \quad (B. 22)$$

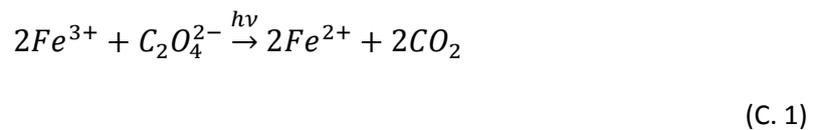
$$R_{Fe(II)}(x, t) = \Phi_{Fe(II), \lambda} \sum_{\lambda} e_{\lambda}^{\alpha}(x, t) \left(\frac{1}{\alpha}\right) \left(\frac{2\alpha'}{\beta} + 1\right) + k_1 C_{Fe(III)} C_{H_2O_2} \left(\frac{2}{\beta}\right) \\ + k_2 C_{Fe(II)} C_{H_2O_2} \left(\frac{1}{\alpha}\right) \left(\frac{2\alpha'}{\beta} - 2\alpha + 1\right)$$

(B. 23)

Evaluación del flujo de radiación en la ventana del reactor.

Para evaluar el flujo de radiación total ultravioleta en la ventana del fotorreactor, se recurre a técnicas actinométricas.

La actinometría es una técnica que consiste en utilizar una reacción fotoquímica simple con la capacidad de “titular” el número de fotones que pueden ser potencialmente absorbidos en un determinado dispositivo experimental (Zalazar *et al.*, 2005). En este caso se empleó la técnica con ferrioxalato de potasio en solución acuosa, cuya fotorreducción se expresa según la siguiente reacción global:



De esta forma, partiendo del balance de masa y considerando que la reacción sólo ocurre dentro del fotorreactor, se obtiene la expresión para el ión ferroso:

$$\frac{d\langle C_{Fe^{2+}} \rangle}{dt} = \frac{V_R}{V} \langle R_{Fe^{2+}} \rangle_{V_R} \quad (C. 2)$$

donde la velocidad de reacción promediada en el volumen del reactor se ha definido según:

$$\langle R_{Fe^{2+}} \rangle_{V_R} = \frac{1}{V_R} \int_{V_R} R_{Fe^{2+},\lambda}(x) dV = \frac{1}{L_R} \int_0^{L_R} R_{Fe^{2+},\lambda}(x) dx \quad (C. 3)$$

donde L_R representa la longitud del reactor.

Teniendo en cuenta que para este actinómetro la velocidad de reacción es de primer orden respecto a la LVRPA y de orden cero respecto a la concentración de los reactivos, entonces la velocidad de reacción puede calcularse como

$$R_{Fe^{2+}}(x) = \int_{\lambda} \Phi_{\lambda} e_{\lambda}^g(x) d\lambda \cong \sum_{\lambda} \Phi_{\lambda} e_{\lambda}^g(x) \quad (C. 4)$$

Reemplazando la ecuación C. 4 en la C. 3,

$$\langle R_{Fe^{2+}} \rangle_{V_R} = \frac{1}{L_R} \int_0^{L_R} \left(\sum_{\lambda} \Phi_{\lambda} e_{\lambda}^g(x) \right) dx \quad (C. 5)$$

Teniendo en cuenta ahora que el rendimiento cuántico es solo función de la longitud de onda, y reemplazando en la ecuación C. 2, se tiene:

$$\frac{d\langle C_{Fe^{2+}} \rangle}{dt} = \frac{V_R}{V} \frac{1}{L_R} \sum_{\lambda} \Phi_{\lambda} \int_0^{L_R} e_{\lambda}^g(x) dx \quad (C. 6)$$

Como se vió en la sección IV. 2. III.,

$$\int_0^{L_R} e_{\lambda}^g(x) dx = \kappa_{\lambda} q_{w,\lambda} \int_0^{L_R} \{ \exp(-\kappa_{\lambda} x) + \exp[-\kappa_{\lambda}(L_R - x)] \} dx \quad (C. 7)$$

Resolviendo analíticamente la integral y operando, se obtiene:

$$\int_0^{L_R} e_{\lambda}^g(x) dx = 2q_{w,\lambda} [1 - \exp(-\kappa_{\lambda} L_R)] \quad (C. 8)$$

Considerando que, para el actinómetro utilizado el término exponencial es despreciable frente a 1, y teniendo en cuenta el factor de distribución de potencia de la lámpara, el resultado de la integral es el siguiente:

$$\int_0^L e_{\lambda}^g(x) dx = 2q_{w,\lambda} = 2q_w f_{\lambda}$$

(C. 9)

De esta forma el balance de materia del actinómetro queda

$$\frac{d\langle C_{Fe^{2+}} \rangle}{dt} = \frac{V_R}{V} \frac{1}{L} 2q_w \sum_{\lambda} \Phi_{\lambda} f_{\lambda}$$

(C. 10)

Dentro del rango de operación empleado para este actinómetro, se ha verificado que la variación de la concentración del ion ferroso con respecto al tiempo es una constante.

Denominando m a dicha constante, resulta:

$$m = \frac{V_R}{V} \frac{1}{L} 2q_w \sum_{\lambda} \Phi_{\lambda} f_{\lambda}$$

(C. 11)

Finalmente, el flujo de radiación ultravioleta en la pared interior del reactor, viene dado por

$$q_w = \frac{mVL}{2V_R} \frac{1}{\sum_{\lambda} \Phi_{\lambda} f_{\lambda}}$$

(C. 12)

A partir de la expresión (C. 12) se determina el q_w proveniente de las lámparas policromáticas Philips Philips TL K 40W/09 N usadas en las experiencias realizadas en los Capítulos III y V.

En la Tabla C. 1 se presenta el valor del factor de distribución espectral de potencia (f_{λ}) de las lámparas, obtenido a partir de la información provista por el fabricante (Philips, 1977).

Tabla C. 1. Factor de Distribución Espectral de Potencia.

λ (nm)	f_{λ}
310 – 320	0,00885
320 – 330	0,04072
330 – 340	0,12516
340 – 350	0,21564
350 – 360	0,23373
360 – 370	0,18397
370 – 380	0,09844
380 – 390	0,04524
390 – 400	0,01809
400 – 410	0,02664
410 – 420	0,00352

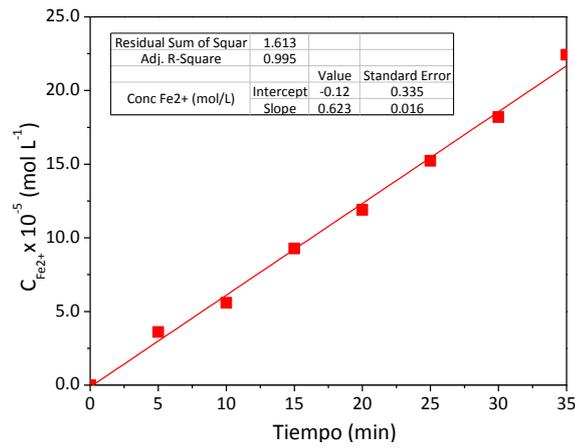
Los valores del rendimiento cuántico promedio en un rango de longitudes de onda para la fotorreducción del ferrioxalato de potasio se obtuvieron de bibliografía y se presentan en la Tabla C. 2 (Murov, 1993; Zalazar *et al.*, 2005). Finalmente, los resultados del flujo que ingresa al reactor se muestran en la Figura C. 1 y en la Tabla C. 3.

Tabla C. 2. Rendimiento Cuántico de la Fotorreducción del Ferrioxalato de Potasio.

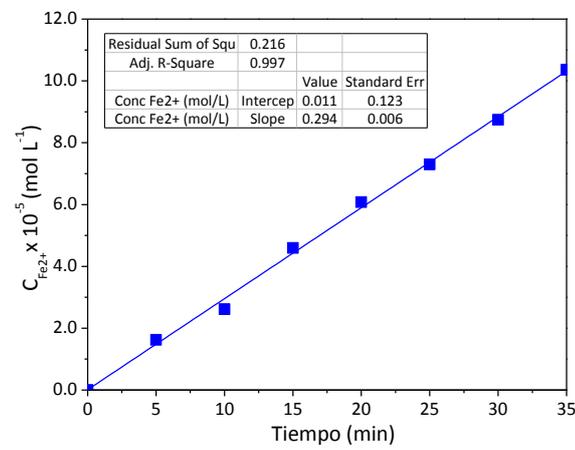
λ (nm)	$\Phi_{\text{Fe(II)},\lambda}$ (mol Ein-1)
310 – 320	1,240
320 – 330	1,235
330 – 340	1,225
340 – 350	1,215
350 – 360	1,205
360 – 370	1,195
370 – 380	1,180
380 – 390	1,165
390 – 400	1,155
400 – 410	1,140
410 – 420	1,120

Tabla C. 3. Flujo de radiación que ingresa al reactor.

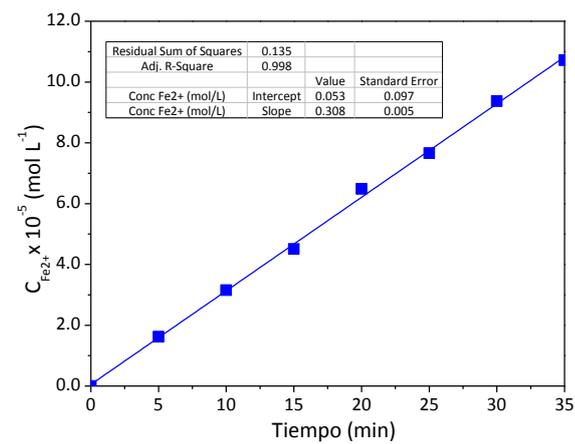
Lámpara	q_w Einstein $\text{cm}^{-2} \text{s}^{-1}$
Ambas Lámparas	$8,6257 \times 10^{-9}$
Izquierda	$4,0945 \times 10^{-9}$
Derecha	$4,2785 \times 10^{-9}$



a)



b)



c)

Figura C. 1. Concentración del ión ferroso en función del tiempo. a) Ambas lámparas encendidas, b) Lámpara Izquierda encendida y c) Lámpara derecha encendida.

Determinación del factor de peso para el ajuste cinético.

Para determinar el factor de peso (F) que arroje el mejor ajuste del tratamiento cinético de los datos experimentales, correspondientes a la concentración de atrazina y de peróxido de hidrógeno del Capítulo V, se realizó un análisis estadístico del error cuadrático medio (RMSE) de las simulaciones. Para ello se adoptó un factor de peso (F) para la concentración de atrazina y un valor (1-F) para la concentración de peróxido de hidrógeno. Los resultados obtenidos del RMSE expresado en términos porcentuales para cada una de los factores de peso analizados se pueden ver en la Tabla D. 1 y en la Figura D. 1.

Como se puede ver, el menor valor de RMSE (1,36 %) se obtuvo para un valor de F y 1-F de 0,4 y 0,6, respectivamente.

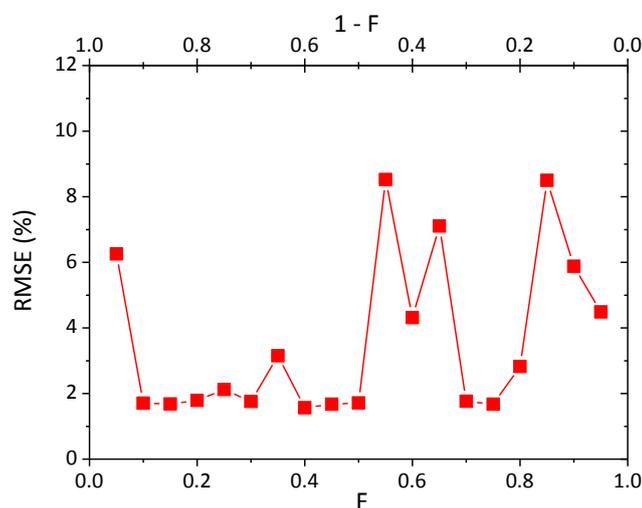


Figura D. 1. Raíz cuadrada del error cuadrático medio (RMSE) para los distintos factores de peso.

Tabla D. 1. Raíz cuadrada del error cuadrático medio (RMSE) para cada uno de los factores de peso analizados.

Atrazina	H₂O₂	RMSE
F	1 - F	%
0,05	0,95	6,26
0,10	0,90	1,70
0,15	0,85	1,68
0,20	0,80	1,79
0,25	0,75	2,12
0,30	0,70	1,76
0,35	0,65	3,15
0,40	0,60	1,57
0,45	0,55	1,67
0,50	0,50	1,71
0,55	0,45	8,53
0,60	0,40	4,31
0,65	0,35	7,10
0,70	0,30	1,76
0,75	0,25	1,68
0,80	0,20	2,82
0,85	0,15	8,50
0,90	0,10	5,88
0,95	0,05	4,49

Regresión y análisis de varianza para las determinaciones de atrazina y peróxido de hidrógeno.

Como se mencionó en el Capítulo III, la determinación de la concentración de atrazina se realizó mediante cromatografía líquida de alta resolución con detector de UV, mientras que la concentración de peróxido de hidrógeno se obtuvo utilizando una técnica iodométrica modificada (Allen *et al.*, 1952).

Para determinar cuál de estas determinaciones resultó analíticamente más precisa se recurrió a la realización de un análisis simple de la varianza (One-Way ANOVA, según sus siglas en inglés) de las regresiones de las curvas de calibración obtenidas con cada técnica analítica.

La Figura E. 1 muestra la curva de calibrado obtenida para la determinación de atrazina con sus correspondientes resultados estadísticos de regresión, mientras que en la Figura E. 2 se presentan los residuos obtenidos como resultado del análisis de la varianza realizado.

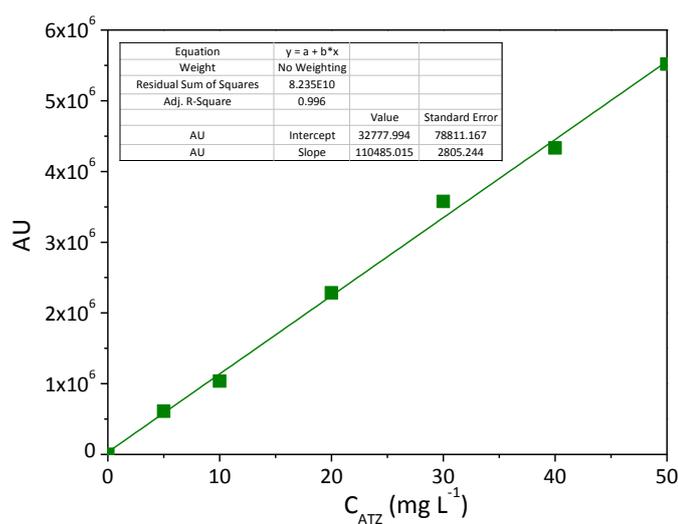


Figura E. 1. Curva de calibrado de la atrazina.

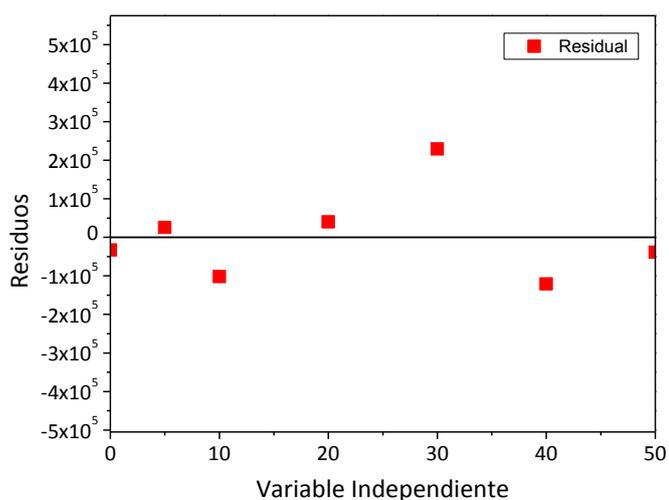


Figura E. 2. Residuos respecto a mediciones de unidades de área (AU).

De manera similar, se exhiben la curva de calibrado obtenida para la determinación de peróxido de hidrógeno y los resultados obtenidos del análisis de la varianza en la Figura E. 3 y Figura E. 4, respectivamente.

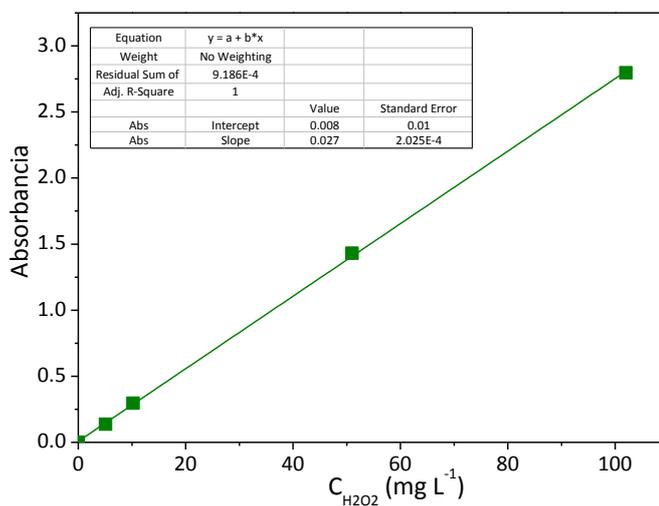


Figura E. 3. Curva de calibrado del peróxido de hidrógeno.

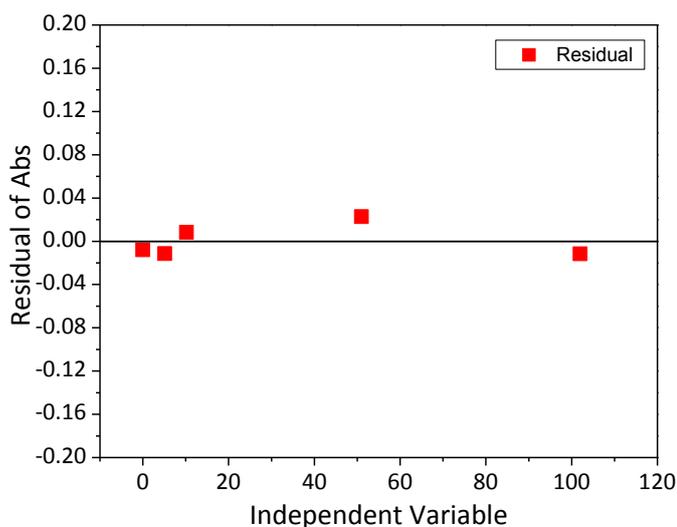
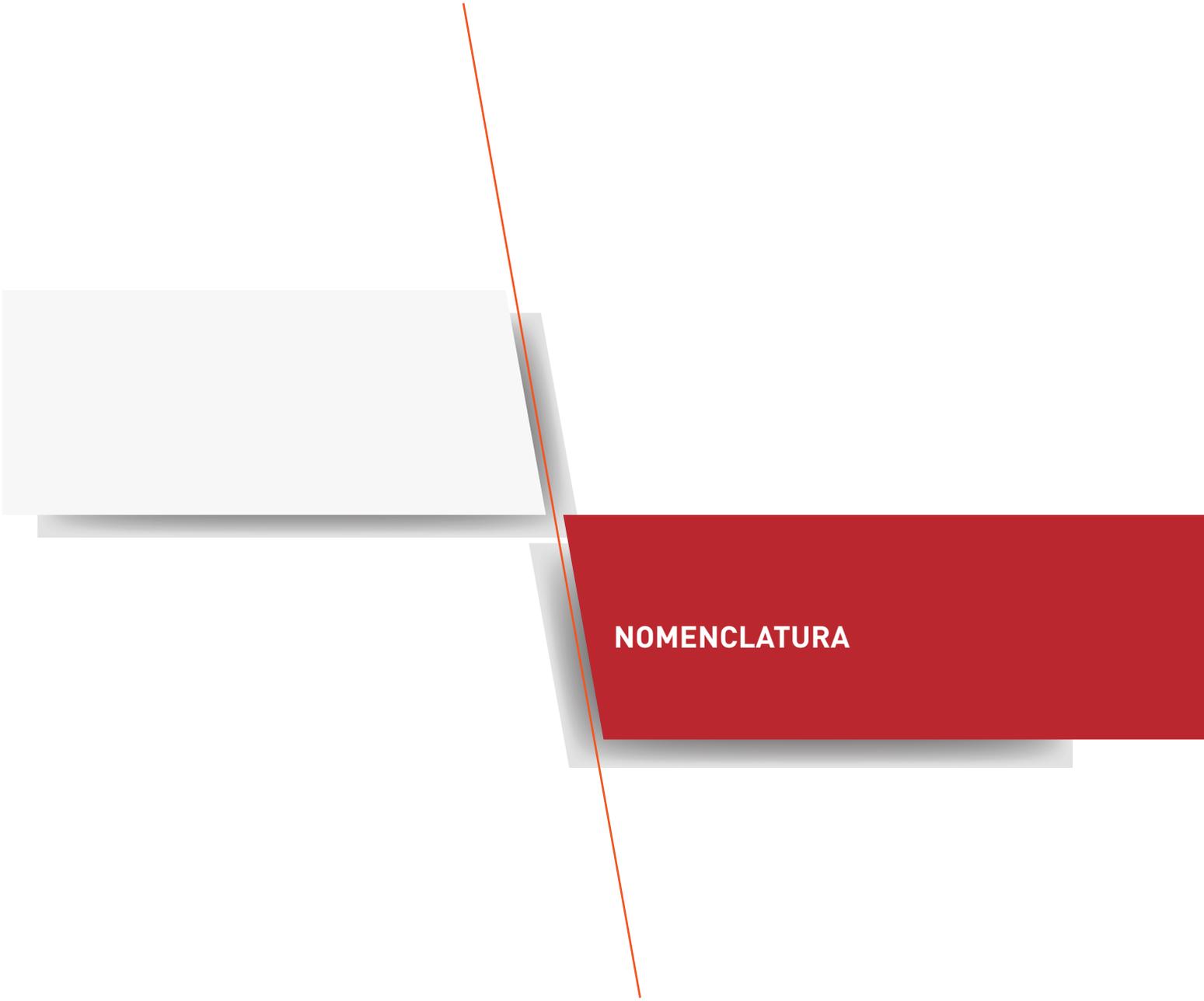


Figura E. 4. Residuos respecto a mediciones de absorbancia (Abs).

El coeficiente de correlación obtenido para la atrazina fue de 0.9985 mientras que para el peróxido de hidrógeno el mismo fue de 0.9999. En casos ambos se puede decir que existió una relación estadísticamente significativa entre las variables, con un nivel de confianza del 99%.

De considerar los resultados obtenidos se pudo inferir que el método aplicado para la determinación de la concentración de peróxido de hidrógeno es más preciso que el método aplicado para la determinación de la concentración de atrazina. Esto se percibe principalmente al analizar gráficamente la desviación de los residuos (Figuras E. 2 y E. 4).



NOMENCLATURA

NOMENCLATURA

A	Área, cm^2
Abs	Absorbancia.
AU	Unidades de área.
C	concentración molar, mol cm^{-3} .
CI	Cromatografía iónica.
C _{ing}	concentración de Carbono Inorgánico, mg L^{-1} .
CIM	Concentración Mínima Inhibitoria, $\mu\text{g mL}^{-1}$.
CL ₅₀	concentración letal media, mg L^{-1} .
CT	carbono total.
DBO	demanda bioquímica de oxígeno, $\text{mg O}_2 \text{L}^{-1}$.
DBO ₅	demanda bioquímica de oxígeno a los 5 días, $\text{mg O}_2 \text{L}^{-1}$.
DQO	demanda química de oxígeno, $\text{mg O}_2 \text{L}^{-1}$.
e^a	velocidad volumétrica local de absorción de fotones (LVRPA), $\text{einstein cm}^{-3} \text{s}^{-1}$.
EE	modelo de estado pseudo-estacionario.
EC ₅₀	concentración efectiva media, mg L^{-1} .
f	distribución espectral normalizada de la potencia de salida de la lámpara.
F	factor de peso.
GI	concentración de Glucosa, mg GI L^{-1} .
K _s	constante de saturación media, mg GI L^{-1} .
k_s	tasa específica de consumo de sustrato, $\text{L mg VSS}^{-1} \text{h}^{-1}$.
k'_s	tasa de consumo de sustrato modificada, h^{-1} .
k_x	tasa específica de crecimiento de biomasa, $\text{L mgGI}^{-1} \text{h}^{-1}$.
k	constante cinética, $\text{cm}^2 \text{mol}^{-1} \text{s}^{-1}$.
L	longitud del reactor, cm.

MAE	error absoluto medio.
N	número total de valores analizados.
NOEC	nivel sin efecto observado, mg L^{-1} .
OD	oxígeno disuelto, mg L^{-1} .
q_w	flujo neto de radiación en la pared del reactor, $\text{Einstein cm}^{-2} \text{s}^{-1}$.
R	relación molar peróxido de hidrógeno atrazina, adimensional.
R	velocidad de reacción, $\text{mol cm}^{-3} \text{s}^{-1}$.
RMSE	error cuadrático medio, adimensional.
S	concentración de sustrato, mg GI L^{-1} .
SSV	concentración de Sólidos Suspendedos Volátiles, mg L^{-1} .
SST	concentración de Sólidos Suspendedos Totales, mg L^{-1} .
TOC	concentración de Carbono Orgánico total, mg L^{-1} .
r_x	velocidad específica de crecimiento de los microorganismos, $\text{mg VSS L}^{-1} \text{h}^{-1}$.
r_s	velocidad específica de consumo de glucosa por los microorganismos, $\text{mgGI L}^{-1} \text{h}^{-1}$.
t	tiempo; h, min o s.
V	volumen, cm^3 .
x	coordenada longitudinal.
X	concentración de biomasa o microorganismos, mg VSS L^{-1} .
\bar{X}	concentración de biomasa media, mg VSS L^{-1} .
$Y_{x/s}$	rendimiento de biomasa a partir del sustrato, mg VSS mg GI^{-1} .

Letras Griegas

α	absortividad molar, $\text{cm}^2 \text{mol}^{-1}$.
α	función definida en la ecuación (V. 13), adimensional.
α'	función definida en la ecuación (V. 11), adimensional.

α''	función definida en la ecuación (V. 12), adimensional.
β	función definida en la ecuación (V. 14), adimensional.
Λ	función de velocidad de reacción definida en la ecuación (V. 15).
Φ	rendimiento cuántico primario, mol Einstein ⁻¹ .
κ	coeficiente monocromático de absorción de las especies reactivas, cm ⁻¹ .
λ	longitud de onda de la radiación, nm.
μ	tasa específica de crecimiento de los microorganismos, h ⁻¹ .
μ_{max}	representa la máxima tasa de crecimiento de biomasa, h ⁻¹ .
η	eficiencia cuántica, mol Einstein ⁻¹ .

Subíndices

2,4-D	referido al 2,4 –Diclofenoxiacético.
<i>Abs</i>	referido a absoluta.
<i>ACT</i>	referido al acetoclor.
<i>App</i>	referido a aparente
<i>At</i>	referido a la atrazina.
<i>ATZ</i>	referido a la eficiencia cuántica de degradación.
<i>Exp</i>	experimental
<i>f</i>	final
Fe^{2+}	referido al ión ferroso.
Fe^{3+}	referido al ión férrico.
$Fe(OH)^{2+}$	referido a hidróxido de hierro (II).
H_2O_2	referido al peróxido de hidrógeno.
<i>Mod</i>	modelo

Nomenclatura

- R* referido al reactor.
- TOC* referido a la eficiencia cuántica de mineralización.
- T* referido a total.
- w* referido a la ventana del reactor.
- λ indica dependencia con la longitud de onda

Superíndices

- 0* indica condición inicial.
- T* indica propiedad térmica.
- ** referido a eficiencias cuánticas relativas de mineralización.

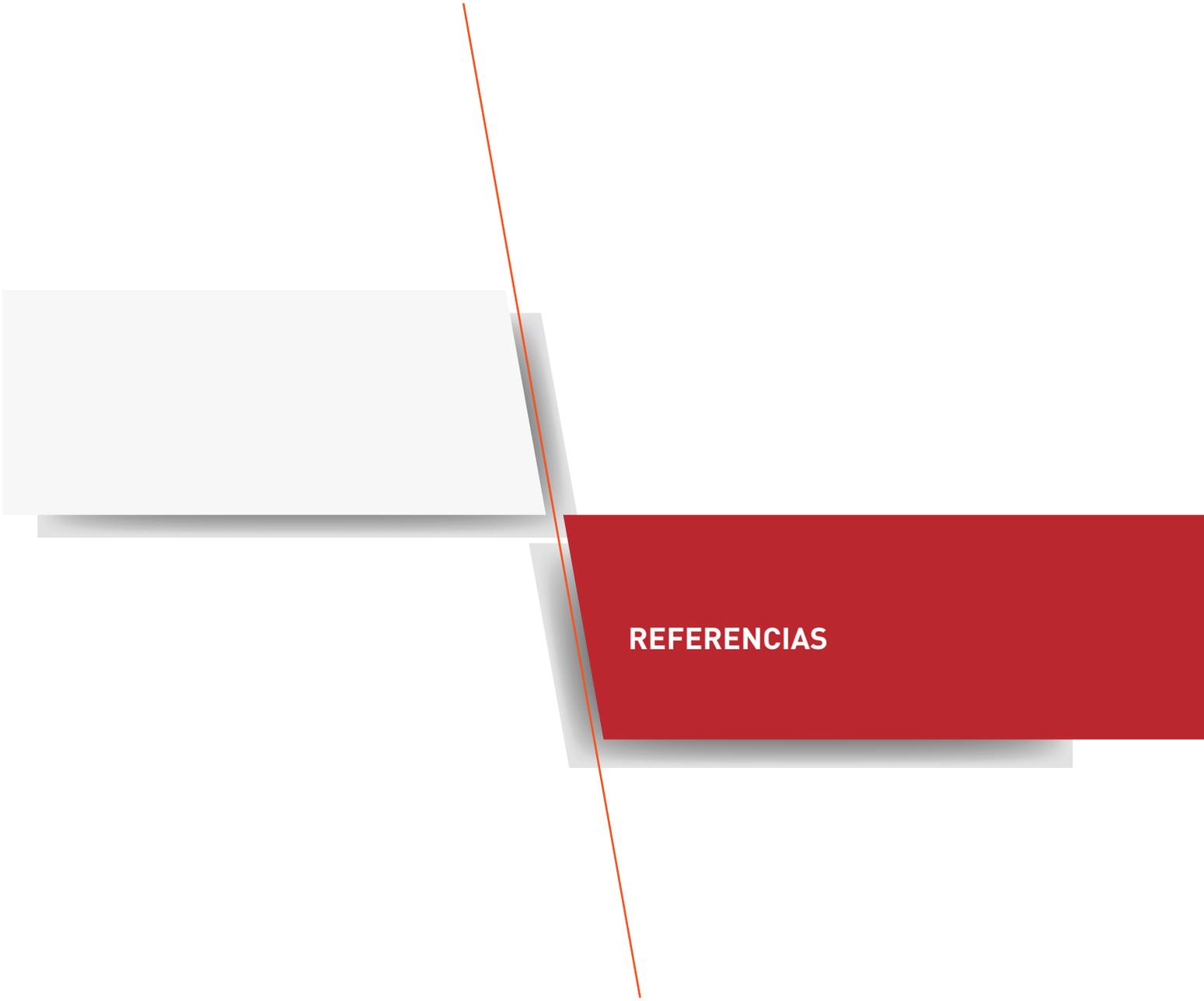


**PUBLICACIONES EN REVISTAS
CIENTÍFICAS INTERNACIONALES**

TRABAJOS PUBLICADOS

Los resultados de algunas de las investigaciones presentadas en esta tesis doctoral se han plasmado en artículos publicados en revistas científicas internacionales, como se detalla a continuación:

- Benzaquén T. B., Isla M. A. and Alfano O. M. (2012). **“QUANTUM EFFICIENCIES OF THE PHOTO-FENTON DEGRADATION OF ATRAZINE IN WATER”**. *Water Science and Technology*. Vol. 66 No 10 pp 2209 – 2216.
- Benzaquén T. B., Benzzo M. T., Isla M. A. and Alfano O. M. (2013). **“IMPACT OF SOME HERBICIDES ON THE BIOMASS ACTIVITY IN BIOLOGICAL TREATMENT PLANTS AND BIODEGRADABILITY ENHANCEMENT BY A PHOTO FENTON PROCESS”**. *Water Science and Technology*. Vol. 67 No 1 pp 210 – 216.



REFERENCIAS

REFERENCIAS

- Adams C.D., Scanlon P.A., Secrist N.D. (1994). Oxidation and biodegradability enhancement of 1,4-Dioxane using hydrogen peroxide and ozone. *Environmental Science and Technology*, 28 (11), 1812-1818.
- Andreozzi R., D'Apuzzo A., Marotta R. (2000). A kinetic model for the degradation of benzothiazole by Fe³⁺-photo-assisted Fenton process in a completely mixed batch reactor. *Journal of Hazardous Materials*, B80, 241.
- Alfano O. M., Romero R. L., Cassano A. E. (1985). A cylindrical photoreactor irradiated from the bottom—I. Radiation flux density generated by a tubular source and a parabolic reflector. *Chemical Engineering Science*, 40 (11), 2119 - 2127.
- Allen A.O., Hochanadel J.A., Ghormley J.A., Davis T.W. (1952). Decomposition of water and aqueous solutions under mixed fast neutron and gamma radiation. *Journal of Physical Chemistry*, 56, 575.
- APHA, AWWA, WEF, 1995. Standard Methods for the examination of Water and Waste Water. 19h Edición.
- Arslan I., Balcioglu I. A., Bahnemann D.W. (2000). Advanced chemical oxidation of reactive dyes in simulated dyehouse effluents by ferrioxalate-Fenton/UV-A and TiO₂/UV-A processes. *Dyes and Pigments*, 47, 207.
- ATSDR. Atrazine. Disponible en: <http://www.atsdr.cdc.gov/substances/toxsubstance.asp?toxid=59>. Consulta Julio 2011.
- Arnold S. M., W. J. Hickey, and Harris, R. F.; (1995). Degradation of Atrazine by Fenton's Reagent: Condition Optimization and Product. *Environmental Science and Technology*. 29, 2083-2089.

- Bacardit, J., García-Molina, V., Bayarri, B., Giménez, J., Chamarro, E., Sans, C., Esplugas, S. (2007). Coupled photochemical-biological system to treat biorecalcitrant wastewater. *Water Science and Technology*, 55 (12), 95-100.
- Balague C. E., Ruiz C. S. and Rey R.,(2002). Effect of herbicide 2,4-dichlorophenoxyacetic acid on uropathogenic *Escherichia coli* virulence factors. *Toxicology*, 177 (2-3), 143–155.
- Balci B., Oturan N., Cherrier R.; (2009). Degradation of atrazine in aqueous medium by electrocatalytically generated hydroxyl radicals. A kinetic and mechanistic study. *Water research*, 43, 1924 – 1934.
- Ballesteros Martín, M.M., Sánchez Pérez, J.A., García Sánchez, J.L., Montes de Oca, L., Casas López, J.L., Oller, I., Malato Rodríguez, S. (2008a). Degradation of alachlor and pyrimethanil by combined photo-Fenton and biological oxidation. *Journal of Hazardous Materials*. 155, 1-2, 342-349.
- Ballesteros Martín, M.M., Sánchez Pérez, J.A., Acién Fernández, F.G., Casas López, J.L., García-Ripoll, A.M., Arques, A., Oller, I., Malato Rodríguez, S. (2008b). Combined photo-Fenton and biological oxidation for pesticide degradation: Effect of photo-treated intermediates on biodegradation kinetics. *Chemosphere*, 70, 8, 1476-1483.
- Ballesteros Martín, M.M., Sánchez Pérez, J.A., Casas López, J.L., Oller, I., Malato Rodríguez, S. (2009a). Degradation of a four-pesticide mixture by combined photo-Fenton and biological oxidation. *Water Research*, 43, 3, 653-660.
- Ballesteros Martín, M.M., Sánchez Pérez, J.A., García Sánchez, J.L., Casas López, J.L., Malato Rodríguez, S. (2009b). Effect of pesticide concentration on the degradation process by combined solar photo-Fenton and biological treatment. *Water Research*, 43, 15, 3838-3848.
- Bandala, E.R. & Estrada, C. (2007). Comparison of solar collection geometries for application to photocatalytic degradation of organic contaminants. *Journal of Solar Energy Engineering* 129, 22-26. ISSN 0199-6231.

- Barreiro J. C., Duffles Capelato M., Martin-Neto L., Bruun Hansen H. C.; (2007). Oxidative decomposition of atrazine by a Fenton-like reaction in a H₂O₂/ferrihydrite system. *Water research*, 41, 55 – 62.
- Barrett M., (1996). Environmental impact of pesticides in groundwater. In: M.T. Meyer and E.M. Thurman, Editors, *Herbicide Metabolites in Surface Water and Groundwater*, American Chemical Society, Washington, DC, 212.
- Bauer R., (1994). Applicability of Solar Irradiation for Photochemical Wastewater Treatment, *Chemosphere*, 29, 1225-1233.
- Bejarano F., Harikrishan V. R., Usha S., (2007). 2,4-D, Respuestas a preguntas frecuentes. Razones para su prohibición mundial. IPEN – RAP-AL. México.
- Bigda, R. J., (1995). "Consider Fenton's Chemistry for Wastewater Treatment," *Chemical Engineering Progress*, 91 (12), 62-66.
- Blanco, J. y Malato, S. (1996). Tecnología de Fotocatálisis Solar. Cuadernos Monográficos 31. Instituto de Estudios Almerienses de la Diputación de Almería. Almería, España.
- Bolton J. R., M. Ravel, S. R. Cater, A. Safarzadeh-Amiri, (1996). Homogeneous Solar Photodegradation of Contaminants in Water. *Solar Engineering, ASME*, 53-60.
- Braun A. M., Pintori I. G., Popp H. P., Wakahata Y., Wörner M. (2004). Technical development of UV-C- and VUV-photochemically induced oxidative degradation processes. *Water Sci Technol.* 49(4):235-40.
- Bulacio L. G., Sain O. L., Martinez S., (2001). Fitosanitarios, riesgos y toxicidad. UNR Editora, ISBN n° 950-673-281-7, 108.
- Celis E., Elefsiniotis P., Singhal N. (2008). Biodegradation of agricultural herbicides in sequencing batch reactors under aerobic or anaerobic conditions. *Water Research*, 42 (12), 3218–3224.

- Cabrera, M., Alfano, O., and Cassano, A. (1994). Novel reactor for photocatalytic kinetic studies. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 33(12), 3031–3042.
- Casafe, Cámara de Sanidad Agropecuaria y Fertilizantes (2004-2007). Programa AgroLimpio. <http://www.casafe.org/agrolimpio/agrolimpio.htm>.
- Chan, C. Y., Tao, S., Dawson, R. & Wong, P. K. (2004). Treatment of atrazine by integrating photocatalytic and biological processes. *Environmental Pollution* 131 (1), 45–54.
- Chan K.H. y Chu W.; (2005). Model applications and mechanism study on the degradation of atrazine by Fenton's system. *Journal of Hazardous Materials* B118, 227–237.
- Chan, K. H. & Chu, W. (2006). Model Applications and Intermediates Quantification of Atrazine Degradation by UV-Enhanced Fenton Process. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 54 (5), 1804–1813.
- Chen R. y Pignatello J.J. (1997). Role of quinone intermediates as electron shuttles in Fenton and photoassisted Fenton oxidations of aromatic compounds. *Environmental Science and Technology*, 31, 2399.
- Chen, C. Y., Wu, P.-S., Chung, Y. C., (2009). Coupled biological and photo-Fenton pretreatment system for the removal of di-(2-ethylhexyl) phthalate (DEHP) from water. *Bioresource Technology*, 100, 19, 4531-4534.
- Cirelli Fernández A. y Du Mortier C., (2005). Evolución de la condición del agua para consumo humano en Latinoamérica. Capítulo 1 en Blesa, M. A., Blanco Gálvez, J. Tecnologías solares para la desinfección y descontaminación del agua. Ed. UNSAM, Argentina.
- Cook, A. M. & Hütter, A. (1981). S-Triazine as nitrogen sources for bacteria. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 29: 1135-1143.
- Cook, M., Beilstein, P., Grossenbacher, H. & Hütter R. (1985). Ring cleavage and degradative pathway of cyanuric acid in bacteria. *Biochemical Journal*. 231: 25-30.
- Cook, A. M. (1987). Biodegradation of s-triazine xenobiotics. *FEMS Microbiology. Rev.* 46: 93-116.

- Dagnac T., Jeannot R., Mouvet C., Baran N., (2002) Determination of oxanilic and sulfonic acid metabolites of acetochlor in soils by liquid chromatography–electrospray ionization mass spectrometry, *Journal of Chromatography A*, (957), 69–77.
- De Laat J. y Gallard H. (1999). Catalytic decomposition of hydrogen peroxide by Fe(III) in homogeneous aqueous solution: Mechanism and kinetic modeling. *Environmental Science Technology*, 33, 2726-2732.
- De Laat J., Gallard H., Ancelin S. and Legube B. (1999). Comparative study of the oxidation of atrazine and acetone by H₂O₂ /UV, Fe(II)/UV, Fe(III)/H₂O₂ /UV AND Fe(II) or Fe(III)/H₂O₂. *Chemosphere*, 39 (15), 2693-2706.
- De Laat J., Truong G., Legube B. (2004). A comparative study of the effects of chloride, sulfate and nitrate ions on the rates of decomposition of H₂O₂ and organic compound by Fe(II) / H₂O₂ and Fe(III) / H₂O₂. *Chemosphere*, 55, 715.
- Díaz G, Gutiérrez R, Pérez N, Vega S, González M, Prado G, et al. (2002). Detección de adulteraciones en la grasa de leche pasteurizada mexicana. *Revista de Salud Animal*; 24 (1), 54-9.
- Dillert R., Huppertz J., Renwanz A., Siebers U., Bahnemann D. (1999). Light-induced degradation of nitroaromatic compounds in aqueous systems: comparison between titanium dioxide photocatalysis and photo-Fenton reactions. *Journal of Advanced Oxidation Technologies*, 4, 85.
- Donaldson D., Kiely T., Grube A., (2002). Pesticides Industry Sales and Usage, 1998 and 1999 Market Estimates. US EPA, Washington, DC. EPA-733-R-02-001, 34.
- Driessen W, Ypeert P., (1999). Anaerobic treatment of low, medium and high strength effluent in the agro-industry. *Water Science and Technology*, 40, 221-228.
- Driessen W, Vereijken T., (2003). Recent developments in biological treatment of brewery effluent. In: The Institute and Guild of Brewing Convention. Livingstone, Zambia.

- Duesterberg C.K., Cooper W.J., Waite T.D. (2005). Fenton-mediated oxidation in the presence and absence of oxygen. *Environmental Science Technology*, 39, 5052.
- Du Y., Suc Y., Lei L., Zhang X., (2009). Role of oxygen in the degradation of atrazine by UV/Fe(III) process. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 208, 7–12.
- Eaton, R. W. & Karns, J. S. (1991). Cloning and comparison of the DNA encoding ammelide aminohydrolase and cyanuric acid amidohydrolase from three s-triazine-degrading bacterial strains. *Journal of Bacteriology*. 173: 1363-1366.
- Ernst, C. y Rehm, H. J., (1995). Development of a continuous system for the degradation of a cyanuric acid by adsorbed *Pseudomonas* sp. NRRL B-12228. *Applied Microbiology and Biotechnology*, 43, 150-155.
- Escobar A., Faure R., Sosa D., Ponce P., Vega S. (2010). Melamina. Un problema potencial para la salud animal y humana como adulterante en los alimentos con énfasis en la leche. *Revista de Salud Animal*. Vol. 32 No. 1, 22-31
- FAO. (2001). FAOSTAT. FAO Statistical Databases. Food and Agricultural Organisation of the United Nations, Rome.
- FAO. (2004). FAOSTAT. Forestry database. Food and Agriculture Organization, ROME. <http://faostat.fao.org>.
- Farias J., Rossetti G.H., Albizzati E.D., Alfano O.M. (2007). Solar degradation of formic acid: temperature effects on the photo-Fenton reaction. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 46, 7580.
- Farias J., Rossetti G.H., Albizzati E.D., Alfano O.M. (2008). Reactor solar para descontaminación de aguas. Patente – 080103697.
- Farias J., Albizzati E.D., Alfano O.M. (2009). Kinetic study of the photo-Fenton degradation of formic acid. Effects of temperature and iron concentration. *Catálisis Today*, 144, 117–123.

- Farias, J.; Albizzati, E. D.; Alfano, O. M. (2010). New pilot-plant photo-Fenton solar reactor for water decontamination. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 49, 1265.
- Faust, B.C., and Hoigne, J. (1990). Photolysis of Fe(III)-hydroxy complexes as sources of OH radicals in clouds, fog and rain. *Atmospheric Environment*, 24A(1), 79-89.
- Finegold, S.; Baron, E. Bailey/Scott (1991) Diagnostico Microbiológico. 7ª edición. Ed. Médica Panamericana. Buenos Aires.
- Fragoero, S. & Magan, S. (2005). Enzymatic activity, osmotic stress and degradation of pesticide mixtures in soil extract liquid broth inoculated with *Phanaerochaete chrysosporium* and *Trametes versicolor*. *Environmental Microbiology*. 7:348-355.
- Fung P.C.; Huang Q.; Tsui S.M.; Poon C.S. (1999). Treatability study of organic and colour removal in desizing/dyeing wastewater by UV/US system combined with hydrogen peroxide. *Water Science and Technology*, 40, 1, 153-160(8).
- Galíndez, S. P., Llamas, M. A., Ruiz, N., Juárez, C., Mondragón, M. E., Ahuatzí, D. & Galíndez, J. (2009). Cyanuric acid biodegradation by a mixed bacterial culture of *Agrobacterium tumefaciens* and *Acinetobacter* sp. in a packed bed biofilm reactor. *Journal of Industrial Microbiology and Biotechnology* . 36:275-284.
- Gallard, H. y De Laat, J. (2000). Kinetic modelling of Fe(III) / H₂O₂ oxidation reactions in dilute aqueous solution using atrazine as a model organic compound. *Water Research.*, 34, 3107.
- Gallard, H. y De Laat, J., (2001). Kinetics of oxidation of chlorobenzenes and phenyl-ureas by Fe(II) / H₂O₂. Evidence of reduction and oxidation reactions of intermediates by Fe(II) or Fe(III). *Chemosphere*, 42, 405.
- García-Montaña J., Pérez-Estrada L., Oller I., Maldonado M., Torrades F., Peral J. (2008). Pilot plant scale reactive dyes degradation by solar Photo-Fenton and biological processes. *J. Photochemical and Photobiology. A: Chemical.*, 195, 205.

- Gardiner, J.; (1972). Chloroisocyanurates in the treatment of swimming pool water. *Water Res.* 7: 823-833.
- Gernjak, W.; (2006). Solar photo-Fenton treatment of EU priority substances. Process parameters and control strategies. Tesis Doctoral. Universität für Bodenkultur Wien, Vienna.
- Gogate P.R., Pandit A.B. (2004). A review of imperative technologies for wastewater treatment II: hybrid methods. *Advances in Environmental Research*, 8, 553-597.
- González M. C., Braun A. M., Bianco Prevot A., Pelizzetti E., (1994). Vacuum-ultraviolet (VUV) photolysis of water: Mineralization of atrazine. *Chemosphere*, 28, 2121-2127.
- González, M.C., Braun, A.M., (1995). VUV photolysis of aqueous solutions of nitrate and nitrite. *Research on Chemical Intermediates*; 21, 837±859
- Gordon, R.; (1973) The genus *Bacillus* in "C.R.C. Handbook of microbiology ". Edited by A.Y. Laskin and Lechevalier. C.R.C. Press, (Cleveland, Ohio, USA) I, pág. 71-88.
- Grigg, B. C., Bischoff, M. y Turco, R. F.; (1997). Contaminant effects on degradation of triazine herbicides by a mixed microbial culture. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*. 45, 995-1000.
- Hammond, B. G., Barbee, S. J., Inoue, T., Ishida, N., Levinskas, G. J., Stevens, M. W., Wheeler, A. G. & Gascieri, T.; (1986). A review of toxicology studies on cyanurate and its chlorinated derivatives. *Environmental Health Perspectives.*, 69, 287-291.
- Hammerly J.A.; (2003). Medioambiente y normas ambientales, Centro de ediciones técnicas del CIE, Prov. de Santa Fe.
- Hayes, T. B., Khoury, V., Narayan, A., Nazir, M., Park, A., Brown, T., Adame, L., Chan, E., Buchholz, D., Stueve, T., Gallipeau, S.; (2010). Atrazine induces complete feminization and chemical castration in male African clawed frogs (*Xenopus laevis*). *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*; 107(10):4612-7.

- Hincapié M., Maldonado M. I., Oller I., Gernjak W., Sánchez-Pérez J.A., Ballesteros M., Malato S. (2005). Solar photocatalytic degradation and detoxification of EU priority substances. *Catalysis Today*, 101, 203-210.
- Hincapié M., Peñuela, G., Maldonado, M., Malato, O., Fernández-Ibáñez, P., Oller, I., Gernjak, W., Malato, S. (2006). Degradation of pesticides in water using solar advanced oxidation processes. *Applied Catalysis B: Environmental*, 64(3-4),272-281.
- Hiskia A., Ecke M., Troupis A., Kokorakis A., Hennig H., Papaconstantinou E., (2001). Sonolytic, photolytic, and photocatalytic decomposition of atrazine in the presence of polyoxometalates. *Environmental Science Technoogy.*, 35, 2358-2364.
- Henze M., Harremoes P., La Cour Jansen J., Arvin E., (2000). Wastewater Treatment: Biological and Chemical Processes. 3a ed Berlin: Springer-Verlag.
- Héquet V., Gonzalez C. and Le Cloirec P. (2001). Photochemical processes for atrazine degradation: Methodological approach. *Water Research*. Vol. 35, No. 18, pp. 4253–4260.
- Huston P.L. y Pignatello J.J. (1996). Reduction of perchloroalkanes by ferrioxalate-generated carboxylate radical preceding mineralization by the photo-Fenton reaction. *Environmental Science Technoogy*, 30, 3457.
- Huston, P. L. y Pignatello J. J., (1999). Degradation of selected pesticide active ingredients and commercial formulations in water by the photo-assited Fenton reaction. *Water Research*. 33, 1238-1246.
- IARC. Atrazine. Disponible en: <http://monographs.iarc.fr/ENG/Monographs/vol73/mono73-8.pdf>. Consulta Julio 2011.
- Jensen, H.L. and Abdel-Ghaffar, A.S. (1969). Cyanuric acid as nitrogen source for micro-organisms. *Archiv für Mikrobiologie*, vol 67, Issue 1, 1-5.

- Karns, J. S. & Eaton R.W. (1997). Genes encoding s-triazine degradation are plasmid-borne in *Klebsiella pneumoniae* strain 99. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*. 45: 1017-1022.
- Karns, S. J. (1999). Gene sequence and properties of an s-triazine ring-cleavage enzyme from *Pseudomonas* sp. strain NRRLB-12227. *Applied and Environmental Microbiology*., 65, 3512-3517.
- Katsumata H., Kaneco S., Suzuki T., Ohta K., and Yobiko Y. (2005). Degradation of linuron in aqueous solution by the photo-Fenton reaction. *Journal of Chemical Engineering*, 108, 269-276.
- Katsumata H., Kaneco S., Suzuki T., Ohta K., Yobico Y. (2006). Photo-Fenton degradation of alachlor in the presence of citrate solution. *Journal of Photochemistry and Photobiology, A: Chemistry*, 180, 38.
- Kavitha V., and Palanivelu K. (2005). Degradation of nitrophenols by Fenton and photo-Fenton processes. *Journal of Photochemistry and Photobiology, A: Chemistry*, 170, 83-95.
- Kegley S.E., Hill B.R., Orme S., Choi A. H., 2004. Pesticide Action Network (PAN) North America, *Pesticides database. Pesticides News*, 65, 20-21.
- Kiely, Gerard, (2001). "Ingeniería Ambiental: Fundamentos, Entornos , Tecnologías y Sistemas de Gestión". McGraw-Hill, Madrid.
- Kirk A.D. y Namasivayam C. (1983). Errors in ferrioxalate actinometry. *Anal. Chem.*, 55, 2428.
- Koneman, E.; Allen, S.; Janda, W.; Schreckenberger, P. y Washington, C. (1997). *Diagnostic Microbiology*. 5ª Edition. Ed. Lippincott.
- Konstantinou, I.K. and Albanis, T.A., (2003). Photocatalytic transformation of pesticides in aqueous titanium dioxide suspensions using artificial and solar light: intermediates and degradation pathways. *Applied Catalysis B: Environmental*, 42, 319–335.

- Lapertot M, Pulgarin C, Fernandez-Ibañez, Maldonado M. I., etc, (2006). Enhancing biodegradability of priority substances (pesticides) by solar photo Fenton. *Water Research*, 40, 1086–1094.
- Lengyel and Földényi, (2003). Acetochlor as a soil pollutant. *Environmental Science and Pollution Research*, 10 (1), 13-18.
- Litter M., (2005a). Tecnologías avanzadas de oxidación: Tecnologías solares. Capítulo 5 en Blesa, M. A., Blanco Gálvez, J., (2005). Tecnologías solares para la desinfección y descontaminación del agua. Ed. UNSAM, Argentina.
- Litter M., (2005b) Introduction to Photochemical Advanced Oxidation Processes for Water Treatment, Hdb Env Chem Vol. 2 Part M, 325-366. Springer-Verlag Berlin Heidelberg.
- Low G.K.-C., McEvoy S.R., Matthews R.W., (1991). Formation of nitrate and ammonium ions in titanium dioxide mediated photocatalytic degradation of organic compounds containing nitrogen atoms. *Environmental Science Technology*. 25 460.
- Maldonado, M.I., Passarinho, P.C., Oller, I., Gernjak, W., Fernández, P., Blanco, J., Malato, S.; (2007). Photocatalytic degradation of EU priority substances: A comparison between TiO₂ and Fenton plus photo-Fenton in a solar pilot plant. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 185 (2-3), 354-363.
- Mantzavinos D., Psillakis E., (2004). Review. Enhancement of biodegradability of industrial wastewaters by chemical oxidation pre-treatment. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 79, 431-454.
- Mac Faddin, J.; (1980) Pruebas bioquímicas para la identificación de bacterias de importancia clínica. Ed. Médica Panamericana. Buenos Aires.
- Metcalf and Eddy (1998). Ingeniería de Aguas Residuales. Mc Graw-Hill.
- Metcalf and Eddy (2000). Ingeniería de Aguas Residuales: Tratamiento, Vertido y Reutilización. Mc Graw-Hill, 3era ed Madrid.

- Minero, C., Pelizzetti E., Malato S. and Blanco J.; (1996). Large solar plant photocatalytic water decontamination: degradation of atrazine. *Solar Energy*, 56, 5, 411-419.
- Monod J.; (1949). The growth of bacterial cultures. *Annual Review of Microbiology*. 3, 371–394.
- Muñoz R., Guieysee B.; (2006). Algal-bacterial processes for the treatment of hazardous contaminants: A review. *Water Research*, (40), 2799-2815.
- Murov, S. L., Carmichael, I., & Hug, G. L.; (1993). *Handbook of photochemistry* (2nd ed). New York: Marcel Dekker.
- Murray, P.; Baron, E.; Pfaller, M.; Tenover, F. y Tenover, R.; (1999). *Manual of Clinical Microbiology*. 7th edition. Ed. ASM Press. Washington, D.C.
- Myśków W, Lasota T, Stachyra A.; (1983). Cyanuric acid--a s-triazine derivative as a nitrogen source for some soil microorganisms. *Acta Microbiol Pol.*; 32(2):177-83.
- Nishimura, K., Yamamoto, M., Nakagomi, T., Takiguchi, Y., Naganuma, T. & Uzuka, Y.; (2002). Biodegradation of triazine herbicides on polyvinylalcohol gel plates by the soil yeast *Lipomyces starkeyi*. *Appl. Microbiol. Biotechnol.* 58:848-852.
- OECD SIDS; (1999) Isocyanuric acid cas No. 108-08-5. France.
- Oller I, Malata S., Sanchez-Peréz J. A., Maldonado M.I., Gassó R. (2007a) Detoxification of wastewater containing five common pesticides by solar AOPs-biological coupled system. *Catalysis Today*, 129: 69-78.
- Oller I, Malata S., Sanchez-Peréz J. A., Gernjak W., Maldonado M.I., Pérez-Estrada L. A, Pulgarín C. (2007b). A combined solar photocatalytic-biological field system for the mineralization of an industrial pollutant at pilot scale. *Catalysis Today*, 122: 150-159.
- Organización Mundial de la Salud (OMS). 1996. The WHO Recommended Classification of Pesticides by Hazard and Guidelines to Classification 1996-1997. International Programme on Chemical Safety (IPCS), OMS/PCS/96.3. Ginebra: OMS.

- Parra S., Sarria V., Malato S., Péringer P., Pulgarín C.; (2000). Photochemical vs. coupled photochemical-biological flow system for the treatment of two biorecalcitrant herbicides: metobromuron and isoproturon. *Applied Catalysis B: Environment*, (27), 153- 168.
- Pelizzetti, E., Maurino, V., Minero, C., Carlin, V., Pramauro, E., Zerbinati, O., Tosato, M.L.; (1990). Photocatalytic degradation of atrazine and other s-triazine herbicides. *Environmental Science and Technology*, 24 (10), 1559-1565.
- Pignatello J. J.; (1992). Dark and photoassisted Fe³⁺-catalyzed degradation of chlorophenoxy herbicides by hydrogen peroxide. *Environmental Science and Technology*., 26, 944.
- Pignatello, J. J. y Huang, L. Q.; (1993). Degradation of polychlorinated dibenzo-p-dioxin and dibenzofuran contaminants in 2,4,5-T by photoassisted ironcatalyzed hydrogen peroxide. *Water Research*. 27, 12, 1731-1736.
- Pignatello, J. J. y Chapa, G.; (1994). Degradation of PCBs by ferric ion, hydrogen peroxide and UV light. *Environmental Toxicology and Chemistry*. 13, 3, 423-427.
- Pignatello, J. y Sun, Y.; (1995). Complete oxidation of metolachlor and methyl parathion in water by the photoassisted Fenton reaction. *Water Research*., 29, 1837.
- Pignatello, J.J., Liu, D. y Huston, P.; (1999). Evidence for an additional oxidant in the photoassisted Fenton reaction. *Environmental Science and Technology*., 33, 1832-1839.
- Pignatello, J.J., Oliveros, E., MacKay, A.; (2006). Advanced oxidation processes for organic contaminant destruction based on the Fenton reaction and related chemistry. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 36, 1.
- Pulgarín, C. y Kiwi, J.; (1996). Overview on Photocatalytic and Electrocatalytic Pretreatment of Industrial Non Biodegradable Pollutants and Pesticides. *Chimia*, 50, 3, 50-55.
- Pulgarín, C., Invernizzi, M., Parra, S., Sarria, V., Polaina, R., Péringer, P., (1999). Strategy for the coupling of photochemical and biological flow reactions useful in mineralization of biocalcitrant industrial pollutants. *Catalysis Today*, (54), 341-352.

- Pupo Nogueira, R.F. y Guimarães, J.R.; (2000). Photodegradation of dichloroacetic acid and 2,4-Dichlorophenol by ferrioxalate/H₂O₂ system. *Water Research*. 34, 895.
- Puschner, B., Poppenga, R. H., Lowenstine, J. L., Filigenzi, S. M. & Pesavento P.; (2007). Assessment of melamine and cyanuric acid toxicity in cats. *Journal of Veterinary Diagnostic Investigation*. 19:616-24.
- Rossetti, G. H., Albizzati, E. D., and Alfano, O. M. (2002). Decomposition of Formic Acid in a Water Solution Employing the Photo-Fenton Reaction. *Industrial & Engineering Chemistry Research*. 41(6), 1436-1444.
- Ruppert, G., Hofstadler, K., Bauer, R., Heisler, G. (1993). Heterogeneous and homogeneous photoassisted wastewater treatment. *Journal of Chemical Sciences*. 105, 6, 393-397.
- Saez, F., Pozo, C., Gomez, M. A., Martínez, M. V., Rodelas, B. & Gonzalez, J. (2006). Growth and denitrifying activity of *Xanthobacter autotrophicus* CECT 7064 in the presence of selecter pesticides. *Appl. Microbiol. Biotechnol*. 71: 563-567.
- Safarzadeh-Amiri, A., Bolton, J.R. y Cater, S.R., J. (1996). Ferrioxalate-mediated solar degradation of organic contaminants in water. *Solar Energy*, 56, 5, 439-443.
- Safarzadeh-Amiri, A., Bolton, J.R. y Cater, S.R.; (1997). Ferrioxalate-mediated photodegradation of organic pollutants in contaminated water. *Water. Research.*, 31, 787-798.
- Salaices, M.; Serrano, B.; de Lasa, H. I. (2002). Experimental Evaluation of Photon Absorption in an Aqueous TiO₂ Slurry Reactor. *Chemical Engineering Journal*. 90(3), 219.
- Sapieszko, R. S., Patel, R. C., Matijevic, E. (1977). Ferric hydrous oxides sols. 2. Thermodynamics of aqueous hydroxo and sulfato ferric complexes. *Journal of Physical Chemistry*, 81, 1061.
- Sarria, V., S. Parra, N. Adler, P. Péringer, N. Benitez, C. Pulgarin; (2002). Recent developments in the coupling of photoassisted and aerobic biological processes for the treatment of biorecalcitrant compounds. *Catalysis Today*, 76, 301-315.

- Satuf, M. L., Brandi, R. J., Cassano, A. E., Alfano, O. M.; (2007). Quantum Efficiencies of 4-Chlorophenol Photocatalytic Degradation and Mineralization in a Well-Mixed Slurry Reactor. *Industrial Engineering Chemical Research*, 46(1), 43-51.
- Scott, J.P. y Ollis, D. F.; (1995). Integration of chemical and biological oxidation processes for water treatment: review and recommendations. *Environmental Progress*, 14, 2, 88-103, (1995).
- Skoog D. A. (2000). Principios de Análisis Instrumental. McGraw-Hill D.L., 5ª ed. Madrid.
- Sneath, P.; Mair, N.; Sharpe, M. y Holt, J. (1986). Bergey's Manual of Sistematic Bacteriology. Ed. Williams & Wilkins. Batimore.
- Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater (1995). 19th edn, American Public Health Association/American Water Works Association/Water Environment Federation, Washington DC, USA.
- Speitel G.E. Jr., Symons J.M., Diehl A.C., Sorensen H.W., Cipparone L.A. (1993). Effect of ozone dosage and subsequent biodegradation on removal of DBP precursors. *Journal of AWWA*, 85 (5), 86-95.
- Sun, Y. y Pignatello, J. J. (1993a). Photochemical reactions in the total mineralization of 2,4-D by $\text{Fe}^{3+} / \text{H}_2\text{O}_2 / \text{UV}$. *Environmental Science Technoogy.*, 27, 304-310.
- Sun, Y. y Pignatello J. J. (1993b). "Organic intermediates in the degradation of 2,4-dochlorophenoxyacetic acid by $\text{Fe}^{3+} / \text{H}_2\text{O}_2$ and $\text{Fe}^{3+} / \text{H}_2\text{O}_2 / \text{UV}$ ". *Journal of Agricultural and Food Chemistry.*, 41, 1139.
- Takahashi N., Nakai T., Satoh Y., Katoh Y. (1994). Variation of biodegradability of itrogenous organic comounds by ozonation. *Water Research*, 28 (7), 1563-1570.
- US Environmental Protection Agency (USEPA), (2001). Memorandum: Atrazine. HED Product and Residue Chemistry Chapters. Office of Prevention. *Pesticides and Toxic Substances*, Washington, D.C.

- Walling, C. y Goosen, A. (1973). Mechanism of the ferric ion catalyzed decomposition of hydrogen peroxide. Effect of organic substrates. *Journal of the American Chemical Society* ; 95; 2987-2991.
- Walton, H. F. (1983). Análisis químico e instrumental moderno. Reverté D. L., Barcelona.
- Wataru N., Eiji S., Mitsumasa O. (1997). Improvement of biodegradation of organic substance by addition of phosphorus in biological activated carbón. *Water Science and Technology*, 36 (12), 251–257.
- WHO, (1998). 2,4-Dichlorophenoxyacetic Acid (2,4-D) in Drinking-water. Background document for development of WHO Guidelines for Drinking-water Quality, 2nd edn, Geneva.
- Ye, C., (2003). Environmental behavior of the herbicide acetochlor in soil, Bull. *Environmental Contamination and Toxicology*, 71, 919–923.
- Zalazar C.S., Labas M.D., Martín C.A., Brandi R.J., Alfano O.M., Cassano A.E. (2005). The extended use of actinometry in the interpretation of photochemical reaction engineering data. *Chemical Engineering Journal*, 109, 67.